

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

Gabriel de Freitas Martins

Compostos orgânicos voláteis (VOCs): caracterização e alternativas de remediação

São Carlos
2022

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

Gabriel de Freitas Martins

Compostos orgânicos voláteis (VOCs): caracterização e alternativas de remediação

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química da Universidade federal de São
Carlos, como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em
Química.

São Carlos, 20 de abril de 2022.

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ/CCET

Rod. Washington Luis km 235 – SP-310, s/n – Bairro Monjolinho, São Carlos/SP,

CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 – <https://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 25/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha de Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

GABRIEL DE FREITAS MARTINS

**COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOCs): CARACTERIZAÇÃO E
ALTERNATIVAS DE REMEDIAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 09 de maio de 2022

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientadora	Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban
Membro da Banca 1	Dr. Guilherme Martins Grosseli
Membro da Banca 2	M.Sc. Jnatas Schadeck Carvalho



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 27/09/2022, às 11:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0829343** e o código CRC **A794F934**.

Referência: Caso responda a este documento, indicarexpressamente o Processo nº 23112.035496/2022-94

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

SEI nº 0829343

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, família, amigos e a minha orientadora.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Fátima e Vagner, que sempre me deram oportunidade de uma boa educação e estiveram me incentivando a buscá-la, sempre me orientando a seguir o melhor caminho e sonhar alto com uma universidade pública, sempre acreditando que eu conseguiria alcançar o meu objetivo de me tornar um químico.

À minha orientadora Roberta Cerasi Urban, por sempre estar disponível a me ajudar, com paciência e atenção, sanando todas as minhas dúvidas.

Aos proprietários da empresa Centerlab Ambiental por me propiciarem a oportunidade de aprender com o estágio.

Aos meus colegas de estágio, Tatiel e Guthemberg, por sempre estarem dispostos a me ensinar e por me tratarem tão bem.

Aos meus familiares que estiveram presentes, me apoiando e torcendo por mim nessa trajetória.

Aos meus amigos tanto de Araraquara quanto de São Carlos que sempre estiveram presentes.

RESUMO

Compostos orgânicos voláteis (VOCs) estão presentes no dia a dia do ser humano, os quais podem ser emitidos de forma biogênica ou antrópica. Estes são compostos que em condições ambientais apresentam alta volatilidade, com ponto de ebulição de 50 – 100°C até 250 – 260°C, alguns possuem potencial carcinogênico, além de em sua maioria reagirem com óxidos de nitrogênio, produzindo compostos carcinogênicos. A contaminação/poluição de ambientes aquáticos por VOCs ocorre por meio de resíduos de indústrias, domésticos e até plantações. Para as análises de VOCs, a etapa de preparo da amostra é muito importante, pois é necessário que ocorra pré concentração e algumas vezes isolamento. Existem diversas técnicas de preparo de amostras para análise de VOCs dentre estas a extração por solventes, a extração em fase sólida, e também transferência por *HeadSpace*. Posteriormente, as análises normalmente são realizadas por cromatografia. Já o método mais difundido de remoção de VOCs do meio aquático, é sua volatilização, que depende de diversas propriedades de cada VOC. A técnica mais amplamente utilizada é a da remoção por carvão ativado, porém para VOCs halogenados é necessária outra técnica, como a biodegradação. Conclui-se que técnicas previamente desenvolvidas, para extração, análise e remediação dos VOCs encontrados em águas, são eficientes, porém, ainda assim é necessário o estudo de novos métodos de extração, análise e remoção.

Palavras-chave: VOCs; Água; Análise; Extração; Remoção

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:esquema de análise TOX, adaptado de (CHEN et al., 2020).....	13
Figura 2: Aplicabilidade das técnicas mais utilizadas para extração e análise de VOCs, adaptado de (MARCZAK et al., 2006).....	16
Figura 3: Esquema da extração por membrana de suporte líquido, adaptada de (DASH, A.; MRA, P., 2013).	9
Figura 4: Esquema da extração por membrana de suporte líquido, adaptada de (SALGUEIRO-GONZÁLEZ et al., 2013).....	21
Figura 5: Esquema de extração por membrana (MMLLE), adaptado de (PEREIRA-COELHO et al., 2021)	21
Figura 6: Representação das colunas WCOT e SCOT, adaptadas de (NASCIMENTO,R. et al.2019).....	21

SUMÁRIO

1.	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	9
2.	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ÁGUA	11
3.	AMOSTRAGENS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ÁGUA	13
4.	ANÁLISES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ÁGUA	14
5.	MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DE AMOSTRAS AQUOSAS	26
6.	CONCLUSÕES	29
7.	BIBLIOGRAFIA	30

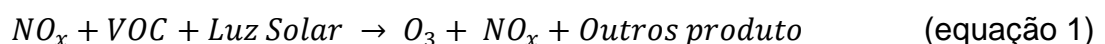
1. Compostos Orgânicos Voláteis

Compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds* - VOCs), são compostos constituídos por carbono, excluindo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbeto ou carbonatos metálicos e de amônio, os quais possuem alta pressão de vapor (102 kPa em 25 °C) em condições normais de temperatura e pressão, e conseqüentemente vaporizam significativamente nestas condições (pontos de ebulição de 50 °C – 100 °C até 240 °C – 260 °C) (EPA, [s.d.]). Além disso, esses compostos são lipofílicos e pouco reativos (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Os VOCs podem ser emitidos naturalmente, sendo referidos como biogênicos, ou antrópicos (BOUCHAALA, 2012). Os VOCs biogênicos desempenham várias funções biofísicas e biomecânicas nas células e microrganismos, e podem ser emitidos em grandes concentrações. Foi estimado que a taxa global de emissão de VOCs biogênicos é de cerca de 1,1 Tg/ano (BOUCHAALA, 2012). As principais fontes de emissões biogênicas são os pântanos, as florestas, os oceanos e os vulcões.(L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993)

Já os antrópicos apresentam um importante papel na indústria e na economia baseada em combustíveis fósseis (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993). Portanto, indústrias e veículos são importantes fontes de emissões destes compostos (BOUCHAALA, 2012). Outra fonte antrópica de VOCs é o plantio de arroz na Ásia, onde vastas quantidades de metano são emitidas para a atmosfera (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

A maioria dos VOCs reage fotoquimicamente com óxidos de nitrogênio, produzindo ozônio e outros produtos, dentre eles compostos com potencial carcinogênico (equação 1) (BOUCHAALA, 2012).



Além disso, muitos dos VOCs também são tóxicos para os seres humanos, sendo a toxicidade via exposição oral frequentemente menor que via inalação (BOUCHAALA, 2012). Após a exposição, esses compostos podem afetar os pulmões

e rins, e alguns compostos afetam o sistema nervoso (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Os efeitos agudos são irritações nos olhos, nariz e garganta, tonturas, dores de cabeça e perda de memória recente. Pessoas que passam parte de seus dias em prédios novos ou que estão sendo reformados muitas vezes apresentam estes sintomas. Estudos de campo demonstram concentrações de VOCs entre 1 e 2 mg/m³ nos chamados prédios doentes (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Os VOCs também são cancerígenos para humanos (Tabela 1), há evidências suficientes de carcinogenicidade em animais e evidências limitadas, sobre esses compostos tóxicos a animais, ou insuficientes de carcinogenicidade em humanos, e outros apresentam potencial mutagênico(Tabela 1) (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Tabela 1: Classificação dos VOCs, de acordo com a toxicidade. Adaptada de (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993)

Carcinogênicos (Humanos)	Carcinogênicos (Animais)	Mutagênicos
Benzeno	Cloreto de metileno	α -Pineno
Cloreto de Vinila	Tricloroetileno	Limoneno
Cloreto de Vinilideno	Tetracloroetileno	
	Clorofórmio	
	p-Diclorobenzeno	

Em estudo realizado em 1991, seis VOCs presentes no ar: Benzeno, Cloreto de Vinilideno, p- diclorobenzeno, clorofórmio, cloreto de metileno e tetracloroeto de carbono, excederam em 10 vezes ou mais o valor do risco à saúde humana unitário, o qual é um caso em um milhão de chance de desenvolver câncer. As fontes internas representam de 80 a 100% do risco total de desenvolvimento de câncer, associado a estes compostos (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

2. Compostos orgânicos voláteis em água

Os compostos orgânicos voláteis estão presentes em combustíveis, e são amplamente determinados em emissões atmosféricas provenientes de processos de combustão, em águas residuais de indústrias, e em resíduos da agricultura e domésticos. Por exemplo, grande parte da poluição por VOCs nos oceanos, é proveniente de acidentes em transporte de óleos e/ou despejos antrópicos. Além destas fontes, a atmosfera pode contribuir para a poluição dos oceanos por VOCs, dado que as massas de ar transportam estes compostos do continente em concentrações que acarretam a troca ar-água (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Os VOCs halogenados, de grande interesse, têm as mesmas fontes nos oceanos, já nos rios e águas residuais de municípios, uma importante fonte é o processo de cloração das águas (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Águas subterrâneas também vêm recebendo atenção, pois estão sendo contaminadas com VOCs, principalmente os halogenados, os quais podem afetar diretamente na qualidade da água potável (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Existem vários métodos de separação, conversão e quantificação destes VOCs, como listado na tabela 2. No entanto, as análises de VOCs específicos demandam tempo, e devido a isso foram desenvolvidas metodologias para análises das concentrações totais de VOCs em amostras de água (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Uma delas, é a análise de haletos orgânicos totais (TOXs). As análises de TOXs estão baseadas na adsorção dos compostos orgânicos presentes na água em carvão, seguido por combustão do carvão e titulação dos VOCs halogenados totais (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993). Nestas análises tem-se algumas etapas básicas, sendo elas, o pré tratamento da amostra, o tratamento com adsorvente, adsorção da amostra, enxague do composto adsorvente, combustão do eluente, lavagem do tubo, *off-gas trapping* e detecção de haletos (CHEN et al., 2020) (Figura 1).

Outra, é a análise de haletos orgânicos purgáveis (POXs), a qual é similar a TOX, porém os compostos orgânicos presentes na água são purgados para o carvão,

para então ser realizada a combustão e a titulação (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

As análises de TOX e POX permitem a obtenção das concentrações de compostos halogenados totais presentes nas amostras, mesmo em misturas e matrizes complexas. Entretanto, devido aos diversos VOCs, que apresentam quantidade, reatividade e toxicidade diferentes, a identificação individual de cada composto muitas vezes se faz necessária (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993). Sofisticados métodos analíticos vêm sendo desenvolvidos para estas determinações em baixas concentrações presentes em água natural, como já citado (Tabela 2) (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Tabela 2: Metodologias para determinação de VOCs em água (CHEN et al., 2020)

Métodos de separação	Métodos de conversão	Métodos de Quantificação
Adsorção por carbono ativado	Pirolise/ Combustão	Microcoulometria
Adsorção por resina e extração por solvente	Análise de ativação de Nêutrons	Espectroscopia raios gama (GRS)
Extração líquido-líquido	Digestão induzida por micro-ondas	Cromatografia Iônica
Purga por Gás	Fotólise UV	Espectroscopia de massas
Ultrafiltração	Oxidação química	Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)
Eletrodialise	Desalogenação reductiva	Espectroscopia de emissão ótica

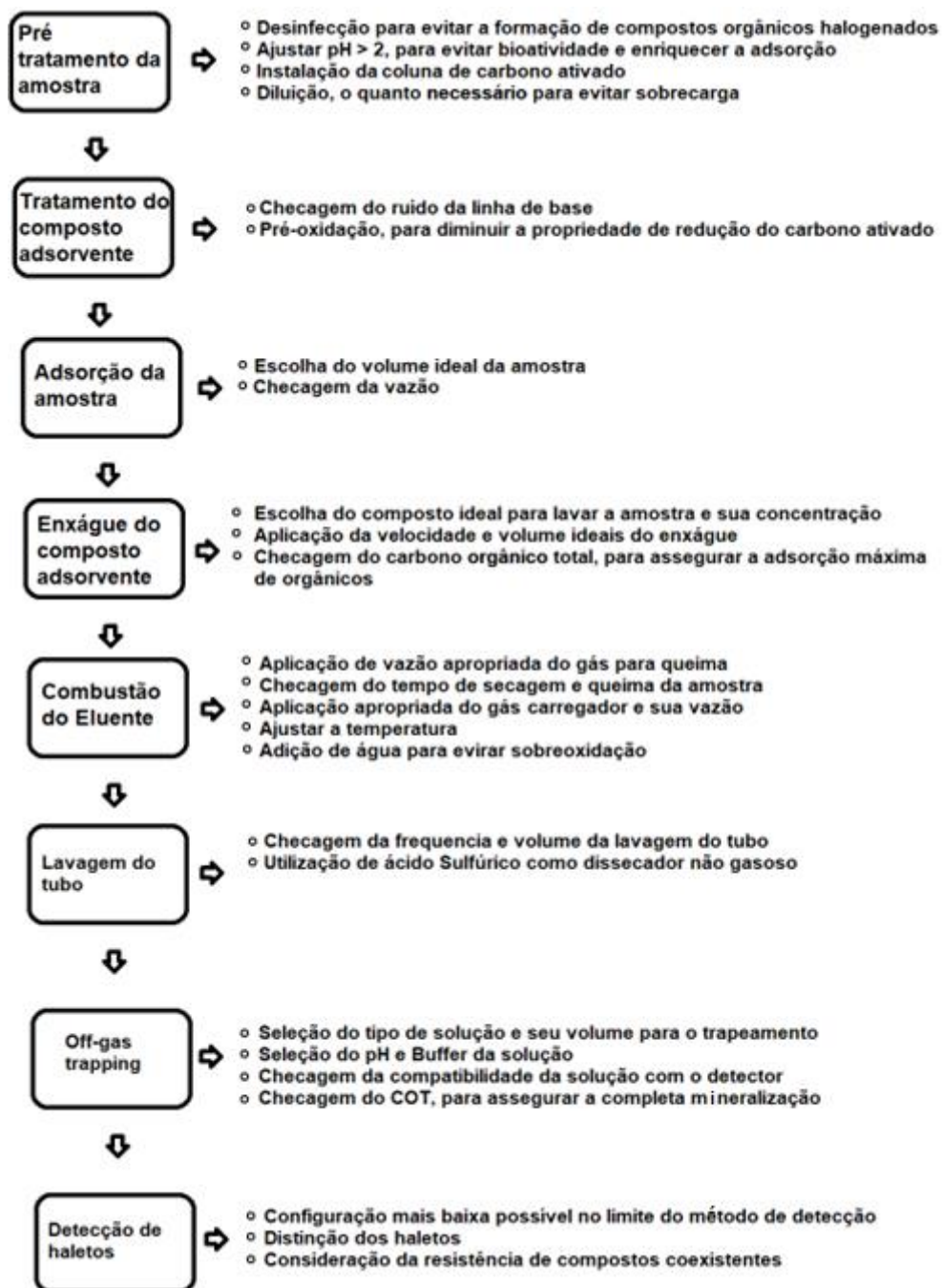


Figura 1: Esquema de análise de haletos orgânicos totais (TOX) em água - adaptado de (CHEN et al., 2020).

3. Amostras de compostos orgânicos voláteis em água

A amostragem é uma etapa importante do processo de análise de VOCs em água. Para tal, garrafas de vidro, lavadas previamente com ácido, acetona e enxaguadas com água deionizada, podem ser utilizadas (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Na amostragem deve-se submergir a garrafa completamente na água no local de coleta e retirar a amostra, e evitar que o ar da atmosfera entre na garrafa. Cabe destacar que as amostras devem ser coletadas longe de motores de veículos aquáticos (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Para a preservação da amostra, geralmente adiciona-se azida sódica, cloreto de mercúrio (II) ou ácido sulfúrico diluído, logo após a coleta, e o armazenamento deve ser feito a aproximadamente 4 °C. As análises devem ser realizadas em até 14 dias após a coleta das amostras (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

4. Análises de compostos orgânicos voláteis em água

Geralmente as concentrações de VOCs em amostras de água são da ordem de ppt ou ppb (DEMEESTERE et al., 2007). Portanto, para as análises de traços de VOCs que podem estar presentes na água coletada, fatores de pré-concentração altos são necessários durante a etapa de preparo da amostra (DEMEESTERE et al., 2007).

A extração por solvente tem sido a escolha mais comum, porém, desafios atuais levantados pela química verde, tornam necessário o desenvolvimento de alternativas mais amigáveis com a natureza, minimizando o uso de solvente, como por exemplo a extração de VOCs em fase sólida ou estacionária, e também análises por *HeadSpace* (DEMEESTERE et al., 2007).

De maneira geral, a primeira etapa do procedimento de análise de VOCs é a remoção destes da água, transferindo-os para uma superfície adsorvente, em um tubo de vidro ou de metal.(L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993)

Essa remoção geralmente é feita com a purga da amostra com um gás inerte na amostra, como He ou N₂, cuja duração varia de acordo com a amostra. A quantidade de gás utilizado na purga, costuma ser de cinco a dez vezes maior que o volume da amostra, e sua velocidade deve ser ajustada entre 50 e 150 mL/min (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Depois da purga, os compostos adsorvidos (no *trap*) são dessorvidos a 200-250 °C, e sorvidos em um *trap* capilar com nitrogênio a -150 °C. Geralmente *traps* capilares são utilizados nestas análises, e naqueles com bocas mais largas, pode-se utilizar fluxos maiores que são compatíveis com o sistema de extração *Purge and Trap* (PeT). A utilização de grandes fluxos, pode diminuir significativamente a eficiência de separação dos compostos, porém o sistema PeT precisa de um fluxo grande para ser utilizado. Algumas técnicas foram empregadas para solucionar o problema da incompatibilidade do fluxo, como por exemplo dividir o fluxo do PeT, ou após fazer a purga e capturar o gás, capturá-lo novamente em temperaturas baixas. Ambos os métodos apresentam desvantagens, a divisão do fluxo minimiza a sensibilidade, já as duas etapas de captura, mesmo com equipamentos com criogenia, resultam na perda dos compostos que são altamente voláteis (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Finalmente, os VOCs são termicamente dessorvidos e transferidos normalmente para uma coluna em um cromatógrafo gasoso (CG) para posteriores análises. Neste caso, o volume de amostra é limitado a apenas microlitros, a não ser que seja utilizada a técnica de injeção de grande volume (LIV), (DEMEESTERE et al., 2007). Estas colunas, podem estar acopladas à ionização por chama, captura de elétrons, ou espectrometria de massas (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Os problemas mais comuns e significativos nas determinações de VOCs em amostras aquosas são as perdas dos compostos voláteis e a contaminação durante as etapas de amostragem e preparo das amostras, os quais afetam a qualidade, a precisão, a exatidão e a representatividade das análises. As contaminações das amostras podem se dar por meio de sorção de VOCs presentes na atmosfera do laboratório, dos reagentes utilizados no preparo e do contato da amostra com objetos contaminados no campo e no laboratório. Já as perdas podem ocorrer por evaporação, difusão e permeação durante a coleta, sorção dos VOCs nas paredes dos recipientes utilizados para as coletas, além da mudança de composição enquanto a amostra está estocada, devido à biodegradação, hidrólise, oxidação e/ou degradação química. Uma boa estratégia para evitar a perda de compostos voláteis, é manter a garrafa de coleta de ponta cabeça. No caso de análises de trihalometanos (THM), ácido ascórbico, um agente descolorante, deverá ser adicionado as amostras para evitar a degradação (MARCZAK et al., 2006).

Existem diversas técnicas para extração e análise de VOCs, sendo as injeções aquosas diretas e HeadSpace, as mais adequadas e utilizadas (Figura 2).

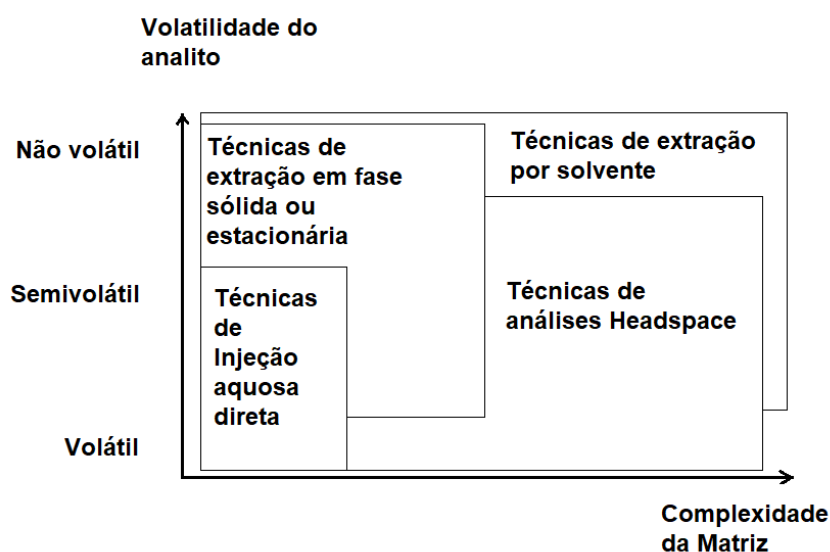


Figura 2: Aplicabilidade das técnicas mais utilizadas para extração e análise de VOCs - adaptado de (MARCZAK et al., 2006)

Análises diretas, são análises de amostras sem preparo, podem ser utilizadas, quando não há componentes na matriz que possam interferir nas análises e quando os componentes presentes na amostra não ultrapassam o nível máximo de saturação do equipamento a ser utilizado na análise. Por causa dos vários requerimentos desse tipo de análise, existem poucas técnicas a serem utilizadas (MARCZAK et al., 2006).

A técnica de injeção aquosa direta (DAI), permite análises sem isolamento ou enriquecimento da amostra. No entanto, algumas especificações devem ser seguidas: 1. a amostra deve ser introduzida em uma coluna previamente gelada; 2. deve-se assegurar que os componentes da amostra irão formar um filme fino no segmento inicial da coluna; e 3. a evaporação da amostra só deve iniciar quando a seringa for retirada da câmara de injeção (MARCZAK et al., 2006). Algumas desvantagens da DAI, são as possíveis interferências devido aos efeitos da matriz e a não compatibilidade da água com a maioria das fases estacionarias da coluna capilar do CG e com o detector de chama (DEMEESTERE et al., 2007).

A DAI só pode ser realizada utilizando um equipamento de dosagem chamado *cold-on column*. Neste método de injeção há dois sistemas de resfriamento paralelos, os quais são ligados rapidamente quando as amostras começam a ser injetadas, e

são desligados assim que acaba o processo de injeção, permitindo a evaporação da amostra após a injeção na coluna e remoção da seringa (MARCZAK et al., 2006).

Esse método deve ser aplicado apenas em amostras aquosas “limpas”, com pequenas quantidades de matéria orgânica e geralmente é acoplado a um detector de captura de elétrons (MARCZAK et al., 2006).

A DAI é frequentemente utilizada para a determinação de trihaletometanos em amostras de água potável. Contudo, a técnica pode ser ajustada para determinações de compostos orgânicos mais polares e com menor volatilidade, os quais são difíceis de separar da água, utilizando extrações líquido-líquido ou de purga, dado que possuem grande afinidade pela água (MARCZAK et al., 2006).

Se necessária a extração dos VOCs presentes em água, técnicas de extração líquida podem ser utilizadas para o preparo de amostras. Essa técnica está baseada no fenômeno de partição que ocorre entre uma fase orgânica e a fase aquosa da amostra a ser analisada. No processo de extração, são utilizados solventes imiscíveis em água, formando duas fases. Os analitos devem ter maior afinidade por estes solventes que pela água. Ademais, o agente de extração não pode formar emulsão com a água e não deve conter interferentes. Alguns dos solventes mais comumente utilizados são o pentano, o dimetil éter, o hexano, o metilciclohexano, o isooctano e o diclorometano (MARCZAK et al., 2006).

A micro extração por solvente (SME) foi desenvolvida para minimizar ou eliminar muitas das desvantagens da extração líquido-líquido, como a utilização de muito solvente ou a formação de emulsão, e pode ser utilizada em análises de VOCs. Nesta, uma quantidade muito menor de solvente é utilizada e isso também diminui a razão entre as partes líquidas. Apenas uma pequena fração dos analitos será extraída por este método, que pode ser dividido em duas categorias: extração de gota única e micro extração líquido-líquido (MARCZAK et al., 2006). No primeiro, o solvente utilizado terá a forma de gota, na ponta da agulha de uma micro seringa. A gota deve ser mergulhada na amostra, e após a extração, a gota do solvente deve ser succionada novamente para dentro da seringa e então inserida em um cromatógrafo (MARCZAK et al., 2006). No segundo, as fases doadoras e receptoras devem ser separadas por uma membrana hidrofóbica. A fase receptora será um solvente orgânico que não se mistura com a água e preenche os poros da membrana. Após a extração a fase orgânica deve ser inserida no cromatógrafo (MARCZAK et al., 2006).

Também podem ser utilizadas técnicas de extração sólida ou estacionária, as quais atualmente são bastante utilizadas para extração e/ou concentração de VOCs de amostras aquosas. Estas consistem na partição de compostos orgânicos dissolvidos em água, entre uma fase sólida, fase estacionária - sorvente, e a fase aquosa. O analito será sorvido seletivamente em todo o sólido devido às interações de Van der Waals, às ligações de hidrogênio, às relações hidrofóbicas, às interações de elétrons π ou ao processo de troca aniônica ou catiônica (MARCZAK et al., 2006).

Para a extração do analito podem ser empregadas diversas técnicas, como colunas de extração, discos empore (ED), discos de velocidade (SD) e por precipitação do analito presente na água. (MARCZAK et al., 2006).

Nas colunas de extração, o processo de extração e enriquecimento do analito é realizado no curso do fluxo da água, por ação da gravidade ou aplicando pressão. No caso de amostras que apresentam suspensões, o entupimento mecânico dos poros da fase estacionária, que pode ser sílica por exemplo, pode ocorrer, e conseqüentemente a extração levará mais tempo (MARCZAK et al., 2006).

Nos discos empore, o sólido é embutido em um filme poroso de Teflon, que permite a eluição da amostra com um grande fluxo. Essa técnica é bastante adequada para isolar analitos de grandes volumes de amostras que contêm grandes quantidades de sólidos suspensos (MARCZAK et al., 2006).

Nos discos de velocidade, uma modificação do disco empore, uma camada de sorvente é colocada entre dois filtros de fibra de vidro, o que diminuirá significativamente o tempo da extração, por causa da possibilidade de eluir a amostra com fluxo e velocidade maiores (MARCZAK et al., 2006).

No processo de precipitação do analito presente em água, um sorvente adequado é adicionado a amostra de água e então retirado por meio de decantação ou filtração (MARCZAK et al., 2006).

Os analitos sorvidos, podem ser eluídos por meio de extração líquida ou ainda serem dessorvidos termicamente. A utilização da dessorção térmica acarreta melhora na determinação e a diminuição dos limites de detecção, pois os compostos dessorvidos são inseridos completamente na coluna cromatográfica. Além disso, solventes são totalmente eliminados do procedimento analítico. Isso possibilita uma análise mais verde e benéfica para a determinação de compostos muito voláteis, que

podem ser mascarados pelo pico do solvente. A aplicação da dessorção térmica também facilitará a automação de todo o procedimento (MARCZAK et al., 2006).

Outra técnica de extração é o aprisionamento tubular aberto (OTT) ou extração do analito com coluna tubular aberta de parede recoberta. Nestas podem ser utilizados materiais não porosos (WCOT) ou a coluna tubular com suporte sólido (SCOT) (Figura 3). Essa técnica está baseada na utilização de uma pequena seção de uma coluna cromatográfica, recheada com um sorvente, sendo o polidimetilsiloxano o mais utilizado (MARCZAK et al., 2006).

Esse processo é dividido em três etapas: 1) o analito é transferido de sua matriz aquosa para a fase estacionária por meio de adsorção ou absorção; 2) remoção de água; e 3) dessorção do analito (MARCZAK et al., 2006).

A maior vantagem da utilização da técnica de aprisionamento tubular aberto é a possibilidade da completa remoção da água, aplicando um fluxo de gás seco na amostra. Para que a sorção do analito seja mais eficiente, recomenda-se a utilização de uma secção maior de coluna (MARCZAK et al., 2006).

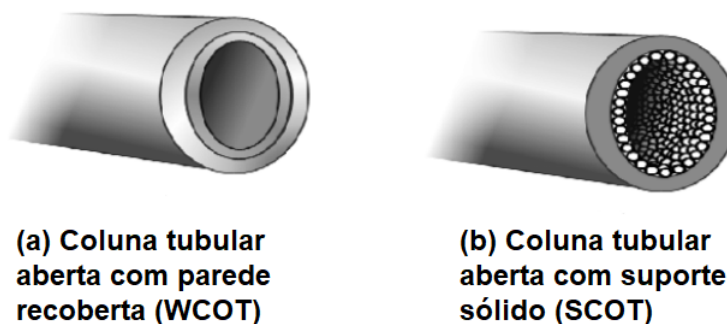


Figura 3: Representação das colunas a) WCOT e b) SCOT, adaptadas de (NASCIMENTO, R. et al. 2019).

A extração sortiva com barra de agitação (SBSE) também pode ser aplicada na extração de analitos de amostras líquidas. Durante o processo de extração, uma barra de agitação contendo um sorvente é adicionada no recipiente com a amostra, e a agitação resultará na separação entre a matriz e a fase estacionária. Após o processo de extração, a barra de agitação é removida da amostra, e os analitos depositados em sua superfície serão dessorvidos termicamente ou com a utilização de um solvente apropriado. A maior vantagem dessa técnica é que não é necessária a secagem da

barra, o que permite a análise de maior variedade de compostos voláteis, por outro lado, esta técnica não permite a automação na fase de preparo (MARCZAK et al., 2006).

Outra técnica de extração em fase sólida, é a micro extração em fase sólida (SPME). Nessa técnica, o número de operações necessárias foi reduzido, como resultado da combinação de dois processos: o isolamento do analito de sua matriz e o processo de introdução do analito no equipamento no qual será analisado. O principal elemento desse tipo de análise é a escolha de um sorvente para a fibra de extração, o qual é disposto em uma fibra de vidro ou quartzo, que então é inserida em um tubo de aço inoxidável e em uma alça semelhante a uma seringa. Durante a fase de extração, a fibra é exposta e entra em contato com a amostra e o analito é particionado entre a fase sólida e a matriz (MARCZAK et al., 2006). Posteriormente, dependendo do caráter do composto a ser analisado, a fibra é retraída novamente para dentro da agulha e inserida no injetor do equipamento de cromatografia a gás. Já no cromatógrafo, os analitos são termicamente dessorvidos da superfície da fibra em uma corrente de gás carreador e transferidos para a coluna cromatográfica (MARCZAK et al., 2006). Devido ao formato da superfície da fibra utilizada, as trocas de massas são facilitadas em ambos os estágios: sorção e dessorção do analito (MARCZAK et al., 2006).

Diversos métodos de extração por membrana também podem ser utilizados na extração de VOCs presentes em água, como por exemplo a extração por membrana líquida suportada (SLM) (Figura 4), a extração por solvente assistida por membrana (MASE) (figura 5), a extração por membrana microporosa líquido-líquido (MMLLE) (Figura 6), a extração por membrana polimérica (PME), e a extração por membrana com interface sorvente e espectrometria de massas por membrana (MIMS) (DEMEESTERE et al., 2007).

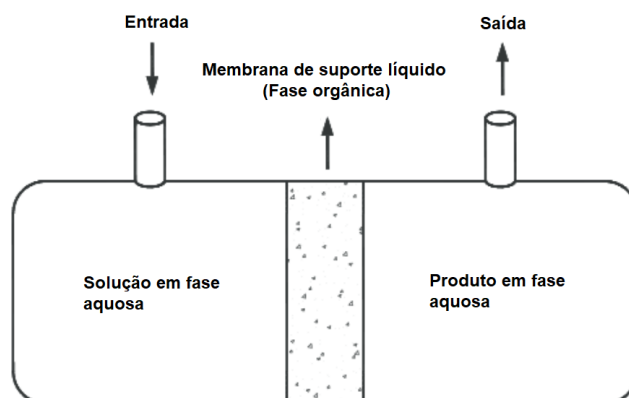


Figura 4: Esquema da extração por membrana de suporte líquido, adaptada de (DASH, A.; MRA, P., 2013).

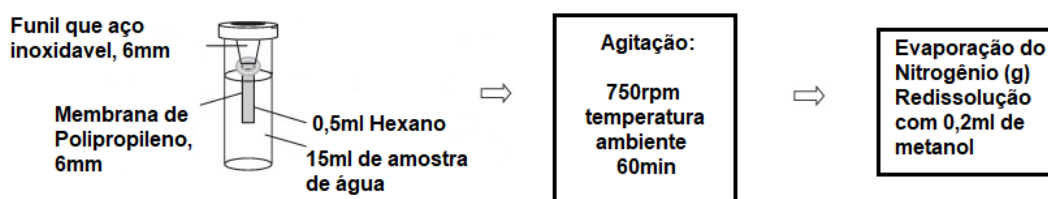


Figura 5: Esquema da extração por membrana de suporte líquido, adaptada de (SALGUEIRO-GONZÁLEZ et al., 2013).



Figura 6: Esquema de extração por membrana (MMLLE), adaptado de (PEREIRA-COELHO et al., 2021).

A adição de membranas de fibras ocas (HF), impregnadas com uma solução orgânica, para poder realizar micro extrações com solvente (SME) é uma evolução recente do processo de extração por membranas. A HF irá auxiliar na proteção do

microsistema de gotas e na formação de filmes de líquidos miscíveis, outro efeito que a HF causa no meio é o aumento da sensibilidade devido a sua natureza descartável (DEMEESTERE et al., 2007). Existem dois principais sistemas de extração que utilizam a HF, o primeiro é a micro extração de fase líquida (HF-LPME), que se baseia nos princípios da técnica MMLLE, que extrai analitos da fase aquosa da matriz da amostra para uma fase aceptora orgânica, contida dentro dos canais ociosos da HF. Esta fase orgânica é imobilizada dentro dos poros contidos na parede da membrana e após a extração, a fase orgânica pode ser introduzida em uma coluna cromatografia ou em um HPLC (DEMEESTERE et al., 2007). O segundo é a HF-LPME trifásica, que é baseada nos princípios da SLM. Os analitos serão extraídos de uma solução aquosa da matriz, para uma camada orgânica fina dentro dos poros da parede da HF, então extraídos novamente por uma fase aceptora que poderá ser analisada posteriormente por HPLC ou por eletroforese capilar (DEMEESTERE et al., 2007).

Recentemente a HF-LPME está sendo empregada para extração de trihalometanos em água potável e de torneira, e para compostos hidroxicarbonílicos contidos na água da chuva (DEMEESTERE et al., 2007). No caso das águas de chuva, a técnica é combinada com uma derivatização em duas etapas, que irá permitir a análise por GC-MS (DEMEESTERE et al., 2007).

Apesar do grande uso das membranas porosas, as membranas não porosas também têm suas vantagens, pois com elas pode-se manusear amostras com menor grau de purificação.

Um típico sistema MASE, utiliza uma membrana não porosa de polipropileno, com 0,8 mL de um solvente orgânico, para que haja a extração do analito presente na solução aquosa de 15 mL. Após a extração, um grande volume será injetado em um GC (LIV), porém, para VOCs, essa técnica LIV não é ideal, pois pode ocorrer perdas durante a remoção do solvente através da abertura da válvula (DEMEESTERE et al., 2007).

HF-LPME e MASE são técnicas que utilizam solventes orgânicos para extrair e transferir os VOCs das matrizes de águas naturais, a espectrometria de massas por membrana (MIMS) não utiliza solvente nas análises (DEMEESTERE et al., 2007). Esta está baseada no fenômeno de permeabilidade dos analitos em membranas finas, e introdução dos mesmos no espectrômetro de massas, sem a necessidade de uma separação cromatográfica (MARCZAK et al., 2006). A membrana de extração tem um

papel essencial neste sistema. Os analitos permeados nela, se espalham e então evaporam na câmara de ionização do espectrômetro, resultando na ionização da amostra (MARCZAK et al., 2006).

Comparada com outras técnicas para análises destes analitos, a MIMS apresenta várias vantagens, como o curto tempo de análise, a eliminação dos solventes, o baixo custo, simplicidade do processo e a possibilidade da utilização da técnica de forma contínua (MARCZAK et al., 2006).

Outra abordagem com membranas para análises de VOCs em água, é a utilização de uma membrana acoplada no detector infravermelho, que reduzirá a contaminação e a instabilidade do sensor imerso na fase aquosa. Tanto membranas porosas de Teflon, quanto microporosas de propileno estão sendo utilizadas em diferentes configurações nesta abordagem (DEMEESTERE et al., 2007).

O desenvolvimento de novos polímeros com propriedades melhoradas permitiu ampliar as aplicações de membranas para propósitos analíticos. A membrana é uma barreira seletiva entre duas fases, que permite os compostos atravessarem da fase doadora para a fase receptora. Nessa técnica, o líquido deve estar em contato com uma membrana semipermeável, como teflon ou silicone, e os líquidos atravessam de forma seletiva para a fase gasosa ou líquida do outro lado da membrana. O mecanismo de separação é baseado no transporte molecular através de um meio particular, chamado de permeação. Esse transporte sempre envolve um tipo de força motriz, que pode ser diferença de concentração (diálise e osmose), diferença de potencial (eletrolise) ou diferença de pressão (microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa). Essas técnicas podem ser empregadas para compostos orgânicos voláteis apolares, mas possuem elevado custo e baixa eficiência, além de serem morosas, embora não sejam utilizados solventes orgânicos (MARCZAK et al., 2006).

As membranas utilizadas nestas técnicas podem ser porosas e não porosas. As porosas transportam o analito por difusão pelos seus poros; já nas não porosas, ocorre solvatação dos compostos da fase doadora no material da membrana, e então, pela diferença de concentração, os compostos são transferidos para a fase receptora (MARCZAK et al., 2006). Na primeira, a amostra de água é refluxada na membrana diversas vezes para que possa ocorrer a reextração, assim aumentando a eficiência de separação dos analitos. Na segunda, as fases doadora e receptora são separadas

por uma membrana hidrofóbica, que atua como uma barreira seletiva a passagem dos analitos de uma fase para outra (MARCZAK et al., 2006).

Através da otimização dos parâmetros do processo pode-se obter valores de limites de detecção entre 0,2 e 2,9 mg.L⁻¹, dependendo da volatilidade do analito e do material da membrana (DEMEESTERE et al., 2007).

Outra técnica sem a utilização de solventes, é a micro extração líquido-gás-líquido (LGLME). Nesta uma pequena quantidade de solução aquosa alcalina é introduzida no canal de uma membrana hidrofóbica, HF de propileno, de 2,65 cm. Seus poros são então preenchidos por ar, e quando a HF é imersa na amostra de água, os analitos passarão através dela por difusão gasosa e serão aprisionados pela solução aquosa. Após a extração, a solução será retirada por uma micro seringa e injetada em um dispositivo analítico. O método foi inicialmente desenvolvido para análise de fenóis, utilizando eletroforese capilar, com limites de detecção obtidos de 0,5 a 10 g.L⁻¹ (DEMEESTERE et al., 2007).

Outra técnica para extração de VOCs é a *headspace*. Esta se destaca como uma das mais comuns para o isolamento de VOCs, neste caso em fase gasosa a partir de amostras aquosas. Estas são baseadas na partição dos analitos entre o líquido e o gás, sendo a fase gasosa, contendo os voláteis, a analisada. Estas técnicas são rápidas e conseguem eliminar interferentes que podem estar presentes na matriz (MARCZAK et al., 2006).

As análises por *headspace* são influenciadas pelo ponto de ebulição dos analitos e o coeficiente de partição entre as fases, além da sensibilidade do detector empregado. Para a maioria dos compostos o valor do coeficiente de partição pode ser alterado com a modificação da temperatura, do pH e pelo efeito *salting out* (MARCZAK et al., 2006).

A análise por *headspace* em sistema estático é a mais simples dentre as análises em fase gasosa, e nesse caso, tanto a fase gasosa, quanto a líquida permanecem estáticas (MARCZAK et al., 2006). Inicialmente, o equilíbrio entre as duas fases é atingido, e posteriormente, uma alíquota da fase gasosa, acima da superfície líquida, é coletada e injetada no cromatógrafo (MARCZAK et al., 2006).

Já a análise por *headspace* em um sistema dinâmico envolve a purga de gás no sistema. Nesta, primeiro o recipiente contendo a amostra é purgado com um fluxo de gás inerte, e depois o gás é borbulhado através da amostra. Os gases utilizados

na purga podem ser ar purificado ou sintético, nitrogênio, hélio ou argônio (MARCZAK et al., 2006).

Para evitar o alargamento dos picos cromatográficos dos analitos, causados pelo baixo fluxo do processo de purga, e para enriquecer os analitos, alguns métodos podem ser utilizados (MARCZAK et al., 2006). Um deles é o criotrapeamento, que consiste em congelar os analito purgados em um tubo capilar, utilizando nitrogênio líquido. Após o estágio de trapeamento, o analito é rapidamente aquecido e introduzido na coluna cromatográfica (MARCZAK et al., 2006). Esse processo também pode ser realizado diretamente na coluna cromatográfica, chamado de purga com criotrapeamento com a coluna inteira (P/WCC). Neste caso, o gás da purga é introduzido diretamente na coluna, que foi resfriada até -80 °C com nitrogênio líquido, e depois a temperatura da coluna é alterada para a separação (MARCZAK et al., 2006).

A técnica de *Purge and Trap* (PeT), também pode ser empregada nessas análises. Nesta, o analito que é purgado com um fluxo de gás inerte, é direcionado a uma câmara contendo sólido adsorvente, e o gás de purga é removido do sistema. Os sólidos sorventes mais utilizados são: Tenax, Carboxpack, Carboxieve, sílica gel e o carvão ativado. Após a sorção, os analitos são eluídos com um solvente apropriado ou dessorvidos termicamente (MARCZAK et al., 2006). A fase gasosa após atravessar toda a amostra e passar pelo processo de trapeamento, também poderá ser recirculada, o que irá concentrar outra porção do analito (MARCZAK et al., 2006).

Há ainda a técnica de *headspace* de camada fina (TLHS). Nesse procedimento a amostra de água será continuamente alimentada por uma bomba em uma coluna TLHS especial. Dentro da coluna, a amostra percorrerá gravimetricamente um termostato espiral de vidro, com uma contracorrente de gás purgado. Isto permite que os compostos voláteis presentes na fase líquida, sejam emitidos para a fase gasosa. Posteriormente, o vapor de água e os compostos voláteis são transferidos para uma segunda coluna, onde ocorrerá a condensação do vapor de água com os compostos voláteis, e esse vapor condensado se tornará um fluxo de água sorvente. Desta água são retiradas as amostras que serão analisadas por DAI-GC. Essa técnica não é adequada para analitos pouco voláteis ou miscíveis em água, pois não seriam formadas duas fases, impossibilitando a injeção direta no GC (MARCZAK et al., 2006).

As técnicas de destilação, para enriquecimento dos analitos, também são utilizadas, principalmente para compostos polares, difíceis de serem isolados utilizando outros métodos. Esta separação está baseada na diferença de pressão de vapor dos compostos presentes na amostra. Os compostos voláteis presentes na fase gasosa posteriormente serão condensados, tornando-se um líquido concentrado desses componentes. Por ser um método bastante eficiente de separação de compostos voláteis, de não voláteis e não muito voláteis, a destilação é um método adequado para preparo de amostras a serem analisadas via DAI (MARCZAK et al., 2006).

A destilação a vapor ou destilação de extração simultânea (SDE) é outra técnica de isolamento de VOCs. Nesta pode-se notar dois estágios, sendo eles a destilação contínua e a extração contínua ou periódica. O destilado obtido, posteriormente, será extraído apropriadamente e então retornado para o sistema de destilação. A destilação a vapor pode ser combinada a outras técnicas como *headspace* (MARCZAK et al., 2006).

5. Métodos de remoção dos compostos orgânicos voláteis de amostras aquosas

A volatilização dos VOCs é o principal meio de remoção de ambientes aquáticos. Esta é influenciada por diversas propriedades físico-químicas, como a solubilidade da água e a pressão de vapor (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

Pode-se utilizar a lei de Henry, (equação 2) para estimar a quantidade do composto dissolvido em água (C_{aq}^*) e que estará volatilizado (BOUCHAALA, 2012).

$$C_{aq}^* = \frac{P_i}{H_i} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde o P_i representa a pressão de um composto específico em fase gasosa e o H_i representa a constante de Henry (BOUCHAALA, 2012).

Em lagos e rios, a volatilização de VOCs da água para atmosfera será afetada pela velocidade do vento e ocorrerá transporte vertical dos VOCs. Apesar das muitas

informações disponíveis, ainda é difícil dizer qual será a taxa de volatilização, pois dependem das condições da baixa atmosfera, as quais são bastante variáveis.

Os métodos de remoção tradicionais de VOCs de líquidos contaminados são a adição de carvão ativado, a adição de outro sorvente ou a aeração (BOUCHAALA, 2012).

Na remoção por carvão ativado, ocorre a sorção dos VOCs, devido ao contato do líquido, e conseqüente ligação da matéria orgânica com o carvão ativado. No fim do processo, o carvão ativado pode ser regenerado ou removido. Reatores de leito fixo ou os de leito fluidizado são comumente utilizados nesses tratamentos (BOUCHAALA, 2012). Este método de remoção apresenta baixa eficiência para VOCs halogenados e pesticidas (BOUCHAALA, 2012).

Algumas das soluções permanentes para o tratamento de VOCs sorvidos no carvão são as oxidações por temperatura, catalítica ou por UV (BOUCHAALA, 2012). Conseqüentemente, um dos métodos mais comuns para regeneração do carvão ativado é o tratamento com agentes químicos em altas temperaturas, que é semelhante ao seu processo de ativação. Durante a regeneração, a massa do carbono será reduzida, e uma série de grupos funcionais e sítios ativos ácidos contendo oxigênio, que são importantes para o processo de adsorção, são gerados para restaurar as características de adsorção originais (CODONY et al. 2014). Foram relatadas eficiências de regeneração de 40 a 45%, utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio, respectivamente, como agentes oxidantes a 20 °C (PUI; YUSOFF; AROUA, 2019). O carvão quando ligado com ferro, é regenerado mais eficientemente quando tratado com peróxido, eficiência de 92% (PUI; YUSOFF; AROUA, 2019).

Além da regeneração química, o tratamento térmico também pode ser utilizado (GILSON et al. 2012). Quando a regeneração é efetuada a 200 °C a eficiência é de 70%. Contudo, Cabrera-Codony *et al.* destacaram que alguns compostos de massa molar elevada ou com alguns grupos funcionais podem dificultar a regeneração, devido as suas estabilidades térmicas (PUI; YUSOFF; AROUA, 2019). A regeneração térmica do carvão ativado efetuada na presença de dibenzotiofeno sorvido, causa decomposição de poros e dos grupos funcionais de oxigênio (HAN et al. 2014).

Outro método de remoção dos VOCs é a oxidação térmica a qual é geralmente realizada em câmaras a temperaturas de 760 a 870 °C, equipadas com propano ou gás natural para efetuar a queima. A queima interna para tratamento dos VOCs,

funciona e utiliza equipamento similar ao da oxidação térmica. Contudo, esta é adaptada para grande quantidade de VOCs, que podem ser utilizados como combustíveis, combustíveis auxiliares são apenas adicionados para aumentar a oxidação. No tratamento de VOCs halogenados, o fluxo de exaustão exigirá um purificador de gás, para que ocorra o tratamento de gases ácidos (BENITEZ et al. 1993).

A oxidação catalítica dos VOCs, envolve a adição de um catalisador que aumente a velocidade de oxidação via a adsorção e a reação do oxigênio com eles. É necessário um pré-aquecimento para que a catálise ocorra, quando se utiliza de leito catalítico (BOUCHAALA, 2012).

O método de oxidação por UV é comumente utilizado para oxidar compostos orgânicos e explosivos presentes em águas residuais. Fortes oxidantes reagem com os compostos por meio da fotólise por UV, combinada com ozônio ou peróxido de hidrogênio. No processo, lâmpadas de baixa potência 65 W, são utilizadas para o tratamento com ozônio, e lâmpadas de 15 a 65 W são utilizadas no tratamento com peróxido de hidrogênio, sendo dióxidos de carbono, água e sais os produtos da oxidação UV. Apesar de ser eficaz no tratamento de diversos VOCs, alguns componentes serão volatilizados ao invés de serem destruídos. Nesses casos, a sorção por carbono ativado deve ser efetuada (BOUCHAALA, 2012). A foto oxidação é importante na degradação de VOCs presentes em ambientes aquáticos. Isto porque a radiação solar na presença de substâncias húmicas e sais de nitrato e nitrito podem originar espécies oxigenadas que reagem com compostos orgânicos, iniciando um processo de degradação, no qual reações com compostos aromáticos, por exemplo, produzirá fenóis, muito mais solúveis em água (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

A biodegradação é outro processo de remoção de VOCs, pois existem vários microrganismos capazes de degradar xenobióticos, compostos químicos estranhos a um organismo ou sistema biológico. Muitos estudos foram realizados sobre estes métodos, particularmente para VOCs halogenados, dado que alcanos halogenados podem ser metabolizados por múltiplas vias metabólicas que competem entre si (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993). Alguns compostos, como o clorofórmio, são resistentes a biodegradação em ambientes aeróbios, portanto permanecem na água. Estudos em laboratório foram realizados e além da degradação não ser completa,

muitos metabólitos tóxicos, como o cloreto de vinila, foram produzidos, os quais representam grandes riscos em água potável (L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, 1993).

A utilização de biofilmes, uma complexa agregação de microrganismos em uma superfície formando um filme biológico viscoso, para remoção de VOCs também é possível. Compostos insolúveis em água, como o α -pineno, foram efetivamente removidos da água por meio de biofilmes (BOUCHAALA, 2012).

6. Conclusões

Compostos orgânicos voláteis embora presentes no dia a dia do ser humano, e em vários ambientes, podem ser danosos ao ambiente e à saúde, causando até câncer, como o de pulmão.

Para a determinação destes compostos podem ser empregadas várias técnicas analíticas. As técnicas de injeção aquosa direta e *HeadSpace* são as mais adequadas e utilizadas, pois elas apresentam maior gama de aplicação, no quesito volatilidade.

A remoção de VOCs presentes em ambientes aquáticos também pode ser realizada de diversas maneiras, sendo o carvão ativado o mais amplamente utilizado. O carvão ativado é bastante utilizado pois apresenta uma ampla gama de aplicações e pode ser regenerado, porém para alguns compostos, como VOCs halogenados, a eficácia do tratamento é baixa. Portanto, outros métodos de degradação são necessários, assim como o estudo de novas metodologias para remoção destes compostos dos ambientes aquáticos.

7. Bibliografia

BOUCHAALA. VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS REMOVAL METHODS: A REVIEW. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v. 8, n. 4, p. 220–229, 1 abr. 2012.

CHEN, B. et al. Methods for total organic halogen (TOX) analysis in water: Past, present, and future. **Chemical Engineering Journal**, v. 399, n. March, p. 125675, 2020.

DEMEESTERE, K. et al. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1153, n. 1–2, p. 130–144, 2007.

EPA. Technical Overview of Volatile Organic Compounds. [s.d.].

L. A. WALLACE , H. J. TH. BLOEMEN, J. B. **Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment**. [s.l: s.n.].

MARCZAK, M. et al. Microanalysis of volatile organic compounds (VOCs) in water samples - Methods and instruments. **Microchimica Acta**, v. 155, n. 3–4, p. 331–348, 2006.

PEREIRA-COELHO, M. et al. Development of hollow fiber-membrane microporous liquid–liquid extraction (HF-MMLLE) procedure based on palladium nanoparticles for determination of PAH in leached extracts. **Microchemical Journal**, v. 169, n. April, 2021.

PUI, W. K.; YUSOFF, R.; AROUA, M. K. A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs). **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 5, p. 649–668, 2019.

SALGUEIRO-GONZÁLEZ, N. et al. Membrane assisted solvent extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry applied to the analysis of alkylphenols in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1281, p. 46–53, 2013.

CABRERA-CODONY A.; MONTES-MORAN, M.A.; SANCHEZ-POLO .; GONZALEZ-OLMOS R. **Biogas upgrading: optimal activated carbon properties for siloxane removal**. *Environ Sciechnol* 2014; 48:7187–7195.

BENITEZ, J., 1993. **Process Engineering and Design for Air Pollution Control**. 1ª Ed., PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, ISBN-10: 0137232144, pp: 466.

- DASH, A.; MRA, P. **$^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ Separation: An Assessment of Technology Options**. Nuclear Medicine and Biology.2013. p167–176.
- NASCIMENTO, R.; CLECIUS, A.;BARBOSA, P.; SILVA, V. **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. 2019