



1150065176

IQ
T/UNICAMP Si38p



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS**
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Analítica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“Preparo de fibras para Microextração em Fase Sólida
(SPME) com recobrimentos à base de poliglicóis”**

Autora: Raquel Gomes da Costa Silva
Orientador: Prof. Dr. Fabio Augusto

Campinas
Fevereiro de 2005

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	UNICAMP 538p
V	EX
TOMBO BC	65176
PROC.	16-P-0008E-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	03/08/05
Nº CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

Si38p

Silva, Raquel Gomes da Costa.
Preparo de fibras para microextração em fase sólida (SPME) com recobrimentos a base de poliglicóis / Raquel Gomes da Costa Silva. – Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Fabio Augusto.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. SPME. 2. Processo sol-gel. 3. Polietilínoglicol. 4. Cromatografia gasosa. I. Augusto, Fabio. II. Instituto de Química. III. Título.

35 ind. 36586

Título em inglês: Preparation of solid phase microextraction (SPME) fibers with polyglycol-based coatings.

Palavras-chave em inglês: SPME, Sol-gel process, Polyethyleneglycol, Gas chromatography.

Área de concentração: Química Analítica.

Titulação: Mestre em Química Analítica.

Banca examinadora: Prof. Dr. Fabio Augusto, Prof. Dr. Valdir Mano, Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Júnior.

Data de defesa: 25/02/2005.

"Feliz do homem que encontrou a sabedoria, daquele que adquiriu a inteligência, porque mais vale este lucro do que o da prata, e o feito que se obtém é melhor que o fino ouro".

*"Aprendizado é ação. Do contrário, é só informação."
(Albert Einstein)*

Dedico esta tese a minha mãe Rosa.
Aos meus tios Antônio Carlos, Eni e Maria Augusta.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabio Augusto, não só pela orientação e confiança depositada em meu trabalho, mas, sobretudo pela paciência durante todo o meu período de iniciação científica e pós-graduação.

Aos membros da Banca Examinadora, pelo enriquecimento e pela avaliação da dissertação.

Aos amigos do laboratório de Cromatografia Gasosa: Alexandre, Ana Maria, Ana Lúcia, Ana Cláudia, Carlos, Gilmare, Rogério e Sandra pelas conversas (sempre animadas) durante esses anos.

A toda minha família, especialmente à minha mãe Rosa e meus tios Antônio Carlos e Eni, por todo apoio durante toda minha vida.

A meu pai, Renato (*in memoriam*). Se tua falta diz um silêncio que cruza nossa vida é porque tua existência nos é essencial, hoje, mais do que nunca tua presença se faz sentir, pois sou a continuidade do teu trabalho.

Ao Prof. Ivo, pela concessão das fibras óticas utilizadas nesse trabalho.

As demais pessoas, que contribuíram direta ou indiretamente, na realização desse trabalho.

Ao CnPQ, pela bolsa concedida.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciada em Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP. 2004.

Bacharel em Química - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP. 2002.

ARTIGOS CIENTÍFICOS

SILVA, R.G.C.; AUGUSTO, F. “Highly porous solid-phase Microextraction fiber coating based on poly(ethylene glycol)-modified ormosils synthesized by sol-gel technology”, *J. Chromatogr. A*, 2004 (in press).

RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

Nacionais: 4

- Avaliação Qualitativa do Amadurecimento de Manga Através de HS-SPME-GC-FID. 11 °ENQA. Setembro de 2001. Campinas, SP.

- Determinação de Ésteres de Ftalatos em Águas por Microextração em Fase Sólida e Cromatografia Gasosa. XXII SBQ. 2000, Poços de Caldas, MG.
- Aspectos Operacionais em Análises de Compostos Voláteis em Polpa de Manga usando HS-SPME-GC: 1.Efeito de centrifugação. XXV SBQ. 2002. Poços de Caldas, MG.
- Otimização do processo de isolamento de artemisinina a partir da *Artemisia annua L.* VII SBQ. 1997, Rio de Janeiro, RJ.

Internacionais: 4

- Recobrimento em Multicamadas Mistas para Fibras de Microextração em Fase Sólida. COLACRO X. Setembro de 2004. Campos do Jordão, SP.
- Preparação e Aplicação de Recobrimento a Base de Polietilenoglicol (PEG) 35000 para Fibras de SPME. COLACRO X. Setembro de 2004. Campos do Jordão, SP.
- A highly porous SPME fiber coating base don Carbowax 20M-modified ormosil synthesized by sol-gel technology. ExTech. 2004. Leipzig, Alemanha.
- Determination of Seasonal Variations on the Aroma Volatiles From Mang Pulp Using HS-SPME-GC. 25th International Symposium on Capillary Chromatography. 2002. Riva del Garda, Itália.

RESUMO

TÍTULO: “PREPARO DE FIBRAS PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME) COM RECOBRIMENTOS A BASE DE POLIGLICÓIS”.

AUTOR: Raquel Gomes da Costa Silva

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fabio Augusto

Neste trabalho estudou-se o preparo de fibras para Microextração em Fase Sólida (SPME) com recobrimentos baseados em sílicas organicamente modificadas, utilizando-se para isso, o processo sol-gel. Os modificadores utilizados foram polietilenoglicóis com diferentes massas molares: Carbowax 20M (p.m. 14000 g mol^{-1}) e Polietilenoglicol (p.m. 35000 g mol^{-1}). Foram preparadas também, fibras com recobrimento misto de Polidimetilsiloxano / PEG35 (PDMS / PEG). As fibras foram caracterizadas química e morfológicamente através de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termogravimétrica. Os recobrimentos das fibras de CWAX 20M e PEG35 apresentaram estrutura porosa e grande estabilidade térmica, com espessura dos filmes de 8 e 7 μm , respectivamente. Já as fibras de PDMS / PEG apresentaram uma estrutura compacta, sem poros visíveis. A espessura dos filmes foi bem superior, quando comparadas com as fibras de CWAX 20M e PEG35, sendo de 78 μm . As fibras de PEG35 foram aplicadas na determinação da lixiviação de compostos de recipientes plásticos utilizados em forno de microondas com o aquecimento. Verificou-se que alguns destes compostos foram ésteres de ácidos ftálicos. As fibras de PDMS / PEG foram aplicadas na determinação de hidrocarbonetos aromáticos em águas subterrâneas contaminadas por óleo diesel.

ABSTRACT

TITLE: “PREPARATION OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME) FIBERS WITH POLYGLYCOL-BASED COATINGS”

In this work, it was studied the preparation of fibers for Solid Phase Microextraction (SPME) with coatings based on silica organically modified with polyglycols; the sol-gel process was employed for this work. The organic modifiers employed were polyglycols with different molar masses: Carbowax 20M (CWAX 20M, m.w. = 14,000 g Mol⁻¹) and Polyethyleneglycol (PEG35, m.w. = 35,000 g Mol⁻¹). Fibers with mixed Polidimethylsiloxane / PEG35 (PDMS / PEG) coating were also prepared. The fibers were chemically and morphologically characterized through Electron Scanning Microscopy, Infra-Red Absorption Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis. The CWAX 20M and PEG35 fiber coatings had porous structure and high thermal stability, with film thicknesses of 8 and 7 μm, respectively. Conversely, the PDMS / PEG fibers had a compact structure, without visible pores. The films were thicker when compared to CWAX 20M and PEG35 fibers, being equal to 78 μm. The PEG35 fibers were applied to the determination of organic compounds leaching during the heating of plastic containers used in microwave ovens. It was determined that some of the leached compounds were phthalic acid esters. PDMS / PEG fibers were applied to the determination of aromatic hydrocarbons in diesel oil-contaminated groundwater.

SUMÁRIO

	Página
ABREVIATURAS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
LISTA DE TABELAS	xxi
1. Introdução	1
2. Objetivos.....	3
3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. Preparo de amostras.....	4
3.2. Microextração em FASE Sólida, SPME	6
3.2.1. Operação básica em SPME	9
3.2.2. Seleção dos modos de extração.....	11
3.2.3. Aspectos teóricos de SPME.....	12
3.2.4. Parâmetros que afetam a extração dos analitos.....	14
3.2.4.1. Fase extratora	14
3.2.4.2. Tempo de equilíbrio.....	16
3.2.4.3. Agitação da amostra	17
3.2.4.4. Efeito da força iônica e pH de amostras aquosas	18
3.2.4.5. Dessorção dos analitos.....	18
3.2.5. Mecanismos de extração em SPME.....	19
3.2.6. Fases Poliméricas Homogêneas.....	20
3.2.7. Fases adsorventes	20
3.3. Tecnologia sol-gel	21
3.3.1. Histórico e vantagens.....	21
3.3.2. Fundamentos químicos do processo sol-gel	22
3.3.3. Fibras de SPME preparados através da tecnologia sol-gel	25
3.3.4. Aplicação de fibras desenvolvidas através da tecnologia	

sol-gel na determinação de ésteres de ácidos ftálicos.....	31
4. Relevância do trabalho	33
5. Preparo de fibras de SPME com recobrimentos a base de Carbowax 20M (CWAX 20M)	34
5.1. Parte experimental	35
5.1.1. Reagentes e padrões	35
5.1.2. Materiais.....	35
5.1.3. Instrumental.....	35
5.1.4. Métodos.....	36
5.1.4.1. Preparo de fibras de SPME via método sol-gel.....	36
5.1.4.1.1. Pré-tratamento da superfície de sílica fundida.....	36
5.1.4.1.2. Recobrimento das fibras de sílica.....	37
5.1.4.2. Avaliação analítica das fibras de CWAX 20M.....	38
5.2. Resultados.....	38
5.2.1. Caracterização química e morfológica dos recobrimentos..	38
5.2.2. Caracterização analítica da fibra.....	42
5.2.3. Propriedades sortivas.....	43
6. Preparo de fibras de SPME com recobrimentos a base de PEG 35000 (PEG35).....	47
6.1. Parte experimental.....	48
6.1.1. Reagentes e padrões.....	48
6.1.2. Materiais.....	48
6.1.3. Instrumental.....	48
6.1.4. Métodos.....	49
6.1.4.1. Preparo de fibras de SPME via método sol-gel.....	49
6.1.4.1.1. Pré-tratamento da superfície de sílica fundida.....	49
6.1.4.1.2. Recobrimento das fibras de sílica.....	49
6.1.4.2. Avaliação das fibras de PEG35.....	50

6.1.4.3. Aplicação da fibra de PEG35 na análise de compostos lixiviados de recipientes plásticos usados em forno de microondas.....	51
6.2. Resultados.....	51
6.2.1. Caracterização química e física dos recobrimentos.....	51
6.2.2. Estudo dos parâmetros de extração.....	53
6.2.3. Caracterização analítica da fibra.....	55
6.2.4. Aplicação da fibra de PEG35 na análise de compostos lixiviados de recipientes plásticos.....	59
7. Preparo de fibras de SPME com recobrimentos mistos a base de PDMS e PEG (PDMS / PEG).....	63
7.1. Parte experimental.....	64
7.1.1. Reagentes e padrões.....	64
7.1.2. Materiais.....	64
7.1.3. Instrumental.....	64
7.1.4. Métodos.....	64
7.1.4.1. Preparo de fibras de SPME via método sol-gel.....	64
7.1.4.1.1. Pré-tratamento da superfície de sílica fundida.....	64
7.1.4.1.2. Recobrimento das fibras de sílica.....	65
7.1.4.2 Avaliação das fibras de PEG35.....	65
7.1.4.3. Determinação de hidrocarbonetos aromáticos em águas contaminadas por óleo diesel.....	66
7.2. Resultados.....	66
7.2.1. Caracterização dos recobrimentos mistos PDMS / PEG.....	66
7.2.2. Caracterização analítica da fibra de PDMS / PEG.....	67
7.2.3. Determinação de hidrocarbonetos aromáticos em águas contaminadas por óleo diesel.....	72
8. Conclusões.....	75
9. Referências	76

ABREVIATURAS

- BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno
- CW / DVB = Carbowax / divinilbenzeno
- p.m. = peso molecular
- CWAX 20M = Carbowax (p.m. 14000)
- FID = Detector por ionização em chama
- GC = Cromatografia a gás ou cromatógrafo a gás
- HS = headspace
- M = massa
- MTMS = metiltrimetoxissilano
- PA = poliacrilato
- PDMS = polidimetilsiloxano
- PDMS-OH = polidimetilsiloxano com hidroxilas terminais
- SPME = microextração em fase sólida
- TFA = ácido trifluoracético
- V_f = volume do recobrimento
- V_s = volume da amostra
- C_0 = concentração inicial do analito na amostra
- k_{fs} = coeficiente de partição do analito entre o recobrimento e a amostra
- L_f = comprimento da camada polimérica
- D_f = coeficiente de difusão do analito na camada polimérica
- PAH = hidrocarbonetos poliaromáticos
- PMHS = poli (metilhidrossilano)

- LD = limite de detecção
- LQ = limite de quantificação
- R = coeficiente de correlação
- PCB = bifenilas policloradas
- MEV = microscopia eletrônica de varredura
- TEOS = tetraalcoxissilanos
- MASE = extração com solvente assistida por microondas
- ASE = extração acelerada com solvente
- SPE = extração em fase sólida
- SFE = extração com fluido supercrítico
- LLE = extração líquido-líquido

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1: Sistema de SPME baseado em seringa Hamilton 7000...	8
Figura 2: Dispositivo comercial utilizado em SPME; 1- fibra extratora, 2 – agulha de aço, 3 – corpo do aplicador, 4 – septo de silicone, 5 – mola e 7 – êmbolo. [21].....	8
Figura 3: Microextração em Fase Sólida: (a) processo de extração e (b) processo de dessorção.....	9
Figura 4: Modos de SPME: (a) extração direta e (b) extração através do <i>headspace</i> [18].....	12
Figura 5: Extração com SPME. V_f , volume do recobrimento da fibra; K_{fs} , coeficiente de partição fibra / amostra; V_s , volume da amostra; C_0 , concentração inicial do analito na amostra [18].....	13
Figura 6: Representação esquemática de extração por absorção e adsorção em poros grandes e pequenos [18].....	19
Figura 7: Fibra de CWAX 20M (aumento de 600 x). (a): fibra recoberta uma vez. (b) fibra recoberta cinco vezes.....	39
Figura 8: Espectro de absorção no infravermelho do CWAX 20M. Legenda no texto.....	40
Figura 9: Curvas de TGA (linha contínua) e a primeira derivada da curva de TGA (linha pontilhada) para o recobrimento sol-gel a	

base de CWAX 20 M.....	41
Figura 10: Precisão das áreas (desvio padrão das triplicatas) dos picos de BTEX em função do tempo de condicionamento. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇.....	42
Figura 11: Tempos de extração para analitos teste: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇ . (a curva para <i>o</i> -xileno é similar à do benzeno e foi omitida para melhor visualização).....	43
Figura 12: Tempos de dessorção para analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇. (a curva para <i>o</i> -xileno é similar à do benzeno e foi omitida para melhor visualização).....	44
Figura 13: Eficiência de extração da fibra de CWAX 20M comparada com as fibras comerciais 100 μm PDMS e 65 μm CW / DVB.....	45
Figura 14: Cromatograma de extrações de headspace de solução aquosa de BTEX 400 μg L ⁻¹ com fibra 100 μm PDMS e CWAX 20M.....	46
Figura 15: Microfotografia da superfície da fibra de PEG35 (aumento de 4000x).....	52
Figura 16: Espectro de infravermelho do recobrimento a base de PEG35.....	52

Figura 17: Precisão das áreas (desvios padrão das triplicatas) dos picos de BTEX em função do tempo de condicionamento. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇	53
Figura 18: Estudo da influência da temperatura de dessorção nas áreas dos picos de BTEX. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇.....	54
Figura 19: Estudo do tempo de dessorção. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇.....	54
Figura 20: Cromatogramas obtidos usando-se fibra comercial 65 μm CW/DVB e fibra feita em laboratório PEG35. Analitos: A – clorofórmio; B – ciclohexano; C – n-heptano; D – 1-octanol; E – éter fenílico e F – dietilftalato.....	55
Figura 21: Eficiência de extração da fibra de PEG35 comparada com as fibras comerciais 100 μm PDMS e 65 μm CW / DVB. Analitos: A – clorofórmio; B – ciclohexano; C – n-heptano; D – 1-octanol; E – éter fenílico e F – dietilftalato.....	56
Figura 22: Comparação entre diferentes lotes de fibras preparadas em meses diferentes. Analitos: 1 – clorofórmio; 2 – ciclohexano; 3 – 1-octanol e 4 – éter fenílico.....	57
Figura 23: Eficiência de extração da fibra de PEG35 comparada com as fibras comerciais 100 μm PDMS e CW / DVB comerciais.	

com as fibras comerciais 100 μm PDMS e CW / DVB comerciais. Analitos: de 1- $(\text{Me})_2\text{Hg}$ e 2- $(\text{Et})_2\text{Hg}$	58
Figura 24: Tempos de extração para ftalatos. Analitos: DPP = \square ; DEP = \circ ; DMP = Δ e DOP = ∇	60
Figura 25: Tempos de dessorção para ftalatos utilizando-se fibra de PEG35. Analitos: DPP = \square ; DEP = \circ ; DMP = Δ e DOP = ∇	60
Figura 26: Perfis cromatográficos com diferentes tempos de aquecimento de recipiente plástico utilizando fibra de PEG35.....	61
Figura 27: cromatograma obtido por extração direta em águas aquecidas em recipientes plásticos por GC-MS, usando fibra de PEG 35000 sol-gel. 1- ácido benzóico; 2- Dibutilftalato; 3- dipropilftalato e 4- di-octilftalato.....	62
Figura 28: Microfotografia da fibra de PDMS / PEG, com um aumento de 200 vezes.....	67
Figura 29: Perfil de extração de análises por headspace de BTEX 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ usando fibra PDMS/PEG sol-gel. Analitos: benzeno = \square ; tolueno = \circ ; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇	67
Figura 30: Tempo de dessorção de análises por headspace de BTEX 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ usando fibra PDMS/PEG sol-gel. Analitos: benzeno = \square ; tolueno = \circ ; etilbenzeno = Δ e <i>o</i> -xileno = ∇	68
Figura 31: Eficiência de extração da fibra mista de PDMS / PEG	

comparada com a fibra comercial de 30 μm PDMS..... 69

Figura 32: Precisão das áreas (desvios padrão das triplicatas) dos picos de BTEX em função do tempo de condicionamento. Analitos: benzeno = \square ; tolueno = \circ ; etilbenzeno = Δ e ∇ = *o*-xileno..... 70

Figura 33: Cromatograma de mistura de compostos usando fibra comercial 30 μm PDMS e fibra mista PDMS/PEG sol-gel. Analitos: 1- p-clorotolueno; 2- 1-octanol; 3- linalool; 4- mentol; 5- naftaleno,; 6-dietilftalato; 7- éter difenílico e 8- dicitclohexilamina. 71

Figura 34: cromatogramas obtidos por extração através do *headspace* de uma mistura aquosa contendo BTEX (cromatograma superior) e amostra (cromatograma inferior)..... 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fibras de SPME disponíveis comercialmente [38].....	15
Tabela 2: Métodos de agitação	17
Tabela 3: Vantagens do processo sol-gel.....	22
Tabela 4: valores de LD, desvios padrão, coeficiente de correlação e LQ.....	72
Tabela 5: Figuras de mérito para curvas de calibração com valores de LD, LQ (calculados através da curva analítica), desvios padrão e coeficientes de correlação.....	73

1. Introdução

A cromatografia, em suas diferentes formas – gasosa, líquida e fluido supercrítico – tem encontrado aplicações em várias áreas do conhecimento, desde a química até o desenvolvimento de novos materiais. Em situações do dia-a-dia, nas quais a cromatografia é amplamente empregada, torna-se necessária a introdução de etapas pré-cromatográficas para eliminação de interferentes e pré-concentração das espécies de interesse, evitando assim problemas na determinação de analitos.

Quando se trabalha com amostras não sintéticas são necessárias várias etapas para o seu preparo, sendo que as mais comuns são *clean up* e extração, entre outras. A Microextração em Fase Sólida (SPME, do inglês Solid Phase Microextraction) foi desenvolvida com o objetivo de facilitar o preparo de amostras, seja no laboratório ou no local de coleta das amostras. O princípio operacional da SPME é a sorção de espécies de amostras sólidas ou líquidas sobre filmes de sorventes depositados sobre fibras de sílica fundida. Sob condições próprias, o equilíbrio entre a amostra e o sorvente é alcançado e a quantidade de analito extraída dependerá de sua concentração na amostra e sua afinidade pelo material de recobrimento, bem como das dimensões da fibra (comprimento e espessura do filme do sorvente) e alguns parâmetros operacionais (temperatura de extração, força iônica etc.) [1]. O equilíbrio e a velocidade do processo de extração dependem das características do material sorvente; a escolha de um material adequado permite o isolamento de um analito de interesse em amostras complexas e filmes de sorvente com espessura adequada podem providenciar boas eficiências de extração com tempos de equilíbrio reduzidos [2]. Nas primeiras aplicações de SPME, foram usadas fibras fabricadas em laboratório baseadas exclusivamente em

sorventes poliméricos puros (polidimetilsiloxano, PDMS; poliacrilato, PA etc.). A maioria das fibras comerciais apresentam restrições ao uso de altas temperaturas e seus recobrimentos não são estáveis quando da exposição direta a solventes orgânicos. Atualmente, o número de sorventes é ainda restrito, o que limita a seletividade obtida usando estas fibras comerciais. Portanto, o desenvolvimento de novos sorventes para SPME e de técnicas de preparo de fibras é um tópico de estudo atrativo.

A química sol-gel oferece um caminho relativamente simples para a síntese de materiais que são aplicados no recobrimento de superfícies, incorporando compostos orgânicos em estruturas poliméricas inorgânicas [3, 4]. As vantagens da química sol-gel são simplicidade, custo relativamente baixo, forte adesão entre o recobrimento polimérico e o substrato através de ligações químicas [5]. Todas essas características são muito importantes em recobrimentos sortivos de fibras de SPME. Uma outra vantagem da utilização da técnica sol-gel no recobrimento de superfícies é a facilidade em se obter mudança de estrutura química, e, portanto, de seletividade em extrações. Essa vantagem é particularmente importante, pois a diversidade de recobrimentos poliméricos em fibras de SPME disponíveis comercialmente é pequena.

A proposta desse trabalho é preparar, utilizando rotas sol-gel, fibras para SPME com recobrimentos baseados em sílicas modificadas por polietilenoglicóis com diferentes massas molares assim como misturas de polidimetilsiloxano (PDMS) e polietilenoglicol (PEG). Os recobrimentos das fibras foram caracterizados química e morfologicamente, e as mesmas aplicadas a amostras diversas. As fibras de sílica modificadas com polietilenoglicol 35000 (PEG35) foram aplicadas na determinação de compostos lixiviados de recipientes plásticos

utilizados em forno de microondas com o aquecimento, enquanto que as fibras de polidimetilsiloxano / PEG (PDMS / PEG) foram aplicadas na determinação de hidrocarbonetos aromáticos em águas contaminadas por óleo diesel.

2. Objetivos

Os objetivos desse trabalho foram:

1. Preparação, utilizando rotas sol-gel, de fibras para SPME com recobrimentos baseados em sílicas organicamente modificadas por:
 - Polietilenoglicol com massa molar 14000 (CWAX 20M)
 - Polietilenoglicol com massa molar 35000 (PEG35)
 - Polidimetilsiloxano / Polietilenoglicol (PDMS / PEG)
 - Caracterização química, analítica e morfológica das fibras
2. Aplicação dessas novas fibras a amostras de águas subterrâneas na determinação de hidrocarbonetos aromáticos e amostras de águas aquecidas em recipientes plásticos aquecidos em forno de microondas.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Preparo de amostras

O objetivo de se realizar o preparo de amostras é promover a transferência dos analitos de interesse da matriz para um meio adequado, de modo que se possa introduzi-los no instrumento analítico sem causar danos ao mesmo. Algumas das características desejáveis para uma técnica ideal de preparo de amostra é que ela deve ser barata, eficiente, simples e rápida. Infelizmente, ainda não é possível reunir todas essas características em uma única técnica, portanto o desenvolvimento de novas tecnologias tem atraído considerável interesse nos dias atuais. Os métodos de preparo de amostras tradicionais como extração líquido-líquido (LLE), extração com fluido supercrítico (SFE), extração com soxhlet, extração em fase sólida (SPE), extração acelerada com solvente (ASE) são trabalhosas e utilizam grandes quantidades de solventes.

As técnicas de manipulação de *headspace* são as mais utilizadas na análise de compostos em baixas concentrações, sendo que a técnica de headspace estático é mais simples e os analitos presentes na amostra passam para a fase de vapor, até atingir o equilíbrio. Com uma microsseringa adequada, coleta-se um volume definido do vapor presente no headspace e injeta-se no cromatógrafo a gás [6]. Uma grande desvantagem dessa técnica é a baixa sensibilidade, pois é possível extrair somente a quantidade de analito presente no headspace após atingir o equilíbrio. Já a técnica de headspace dinâmico extrai uma grande gama de compostos, os quais são arrastados da matriz por um gás de *stripping* adequado para a fase gasosa e sorvidos em um sólido adsorvente. Posteriormente, os

compostos são dessorvidos para análise cromatográfica. As desvantagens são custo elevado e efeito de memória entre as análises [7].

Quando se trata de analisar voláteis em amostras sólidas, uma técnica potencialmente conveniente é a extração acelerada com solvente (ASE). Essa técnica opera com extrações usando solventes a temperaturas e pressões acima dos seus pontos de ebulição, diminuindo a sua viscosidade [8]. Ela possui a vantagem de menor consumo de solventes, e a desvantagem é a baixa seletividade, além de ser necessária uma etapa de concentração antes da introdução da amostra no instrumento.

A utilização de extração líquido-sólido na transferência do analito da matriz para uma fase apropriada é um dos métodos mais antigos [9]. Uma técnica utilizada quando a solubilidade do composto de interesse é extremamente baixa é a extração com Soxhlet. Ela utiliza grandes quantidades de solventes, que é uma das suas grandes desvantagens, além de possuir baixa seletividade e pode ocasionar perdas de compostos voláteis por evaporação [10].

Ainda tratando-se de extração de analitos em amostras sólidas, existe a extração com solvente assistida por microondas (MASE). Nesta, irradia-se microondas no frasco contendo o solvente, melhorando assim a eficiência de extração. A irradiação é feita em recipientes especiais e em fornos específicos para esse tipo de análise [11].

A extração líquido-líquido (LLE) ainda é muito utilizada para isolamento de compostos semi-voláteis e não-voláteis em matrizes líquidas [12]. Ela é realizada por agitação da amostra com um líquido imiscível e pode ser realizada de duas formas, uma em um funil de extração (manualmente) e a outra em um extrator contínuo [13]. Uma grande desvantagem é a utilização de grandes volumes de

solventes orgânicos, que são tóxicos. Normalmente, é necessário concentrar o extrato, pois os analitos permanecem em uma grande quantidade de solvente. Nessa etapa o extrato é evaporado e podem ser perdidos analitos voláteis.

A extração com fluido supercrítico (SFE) se baseia na dissolução dos analitos em fluidos no estado supercrítico. Os fluidos supercríticos são produzidos pelo aquecimento de um gás, acima de sua temperatura crítica ou compressão de líquido acima de sua pressão crítica. Ela possui a vantagem de ser mais rápida do que a LLE, além de ser seletiva, quando se controla o meio. Porém, os equipamentos para seu uso têm custo relativamente elevado [14].

Além dessas técnicas acima mencionadas, uma que possui extrema importância é a extração em fase sólida (SPE). Ela utiliza cartuchos ou tubos contendo material sorvente que extrai compostos orgânicos por afinidade, e é baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica. Após extração, os analitos são eluídos com um pequeno volume de solvente, de forma a coletar o analito em concentração já apropriada para análise [15].

Dentre todas as técnicas utilizadas no preparo de amostras, uma que tem merecido destaque é a já mencionada Microextração em Fase Sólida, por sua simplicidade e eficiência.

3.2. Microextração em Fase Sólida, SPME

A técnica de Microextração em Fase Sólida, introduzida por Belardi e Pawliszyn [16], é um método de extração que dispensa o uso de solventes e combina a extração, concentração e introdução da amostra em duas etapas. Uma fibra de sílica fundida, que é recoberta com fase sorvente, como polidimetilsiloxano

(PDMS) e poliacrilato (PA), é usada para extrair analitos da água, solo e amostras gasosas. Os analitos extraídos são dessorvidos termicamente em um injetor de um cromatógrafo a gás [17].

A SPME foi desenvolvida com o objetivo de facilitar o preparo rápido de amostras. No primeiro trabalho, publicado em 1990, fibras óticas foram recobertas com filmes poliméricos, depois mergulhadas em soluções aquosas contendo analitos teste e então inseridas em um injetor de um GC. Porém, o processo de introdução e remoção das fibras necessitava da abertura do injetor, o que causava intervenção do fluxo de gás de arraste na coluna [18-20].

O desenvolvimento dessa técnica se acelerou rapidamente com a proposta da montagem das fibra de SPME na extremidade de uma microseringa convencional, resultando no esquema ilustrado na Figura 1. Esse dispositivo é baseado em uma microseringa convencional para GC (Hamilton, série 7000). A haste de metal, que serve como pistão na microseringa, é substituída por um microtubo com diâmetro interno maior do que o diâmetro externo da sílica fundida, e a fibra é colada neste microtubo com cola epóxi.

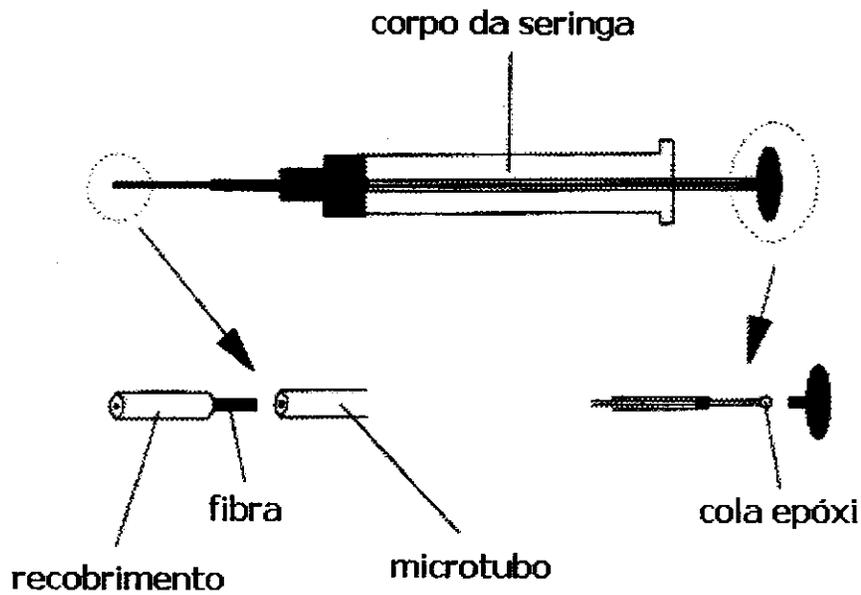


Figura 1: Sistema de SPME baseado em seringa Hamilton 7000.

Posteriormente, introduziu-se um sistema comercial de SPME hoje usado universalmente, esquematizado na Figura 2.

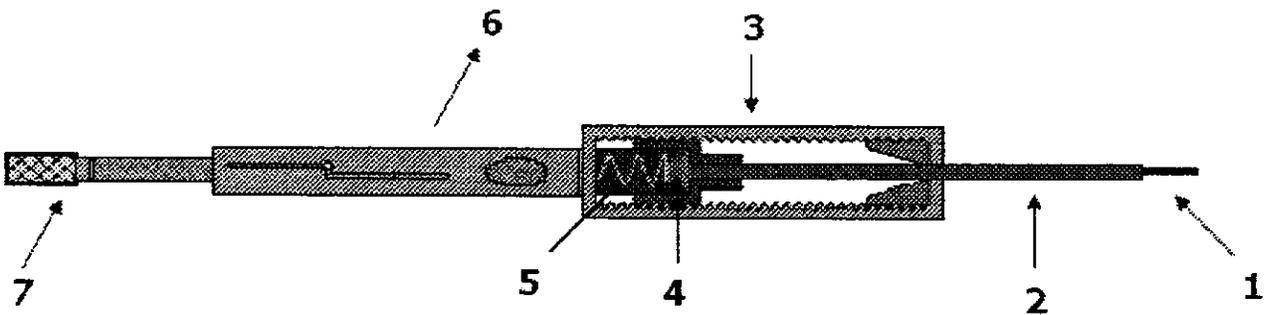


Figura 2: Dispositivo comercial utilizado em SPME; 1- fibra extratora, 2 – agulha de aço, 3 – corpo do aplicador, 4 – septo de silicone, 5 – mola, 6 – aplicador e 7 – êmbolo [21].

A fibra de SPME é colada em um microtubo de aço e inserida em uma agulha hipodérmica para maior proteção (2). Quando o êmbolo (7) é pressionado, tensiona-se a mola (5) expondo assim a fibra (1) ao ambiente. Após utilização da

fibra de SPME, o sorvente é protegido de danos mecânicos e do ambiente pela retração da fibra para o interior da agulha hipodérmica.

Esta técnica possui algumas vantagens como simplicidade, baixo custo, rapidez na pré-concentração e extração, quando comparadas com outras técnicas como extração líquido-líquido, extração em fase sólida e outras [22].

Alguns dos sorventes utilizados em SPME são polidimetilsiloxano, poliacrilato (PA) e blendas poliméricas imobilizadas em um substrato de sílica fundida como PDMS-divinilbenzeno (PDMS/DVB), Carboxen-PDMS, Carbowax-divinilbenzeno (CW/DVB). Essas fibras têm sido utilizadas com sucesso em extrações de numerosos compostos por cromatografia gasosa [23-28] e cromatografia líquida [29, 30].

3.2.1. Operação básica em SPME

A seqüência de uso de um sistema de SPME está ilustrada na Figura 3.

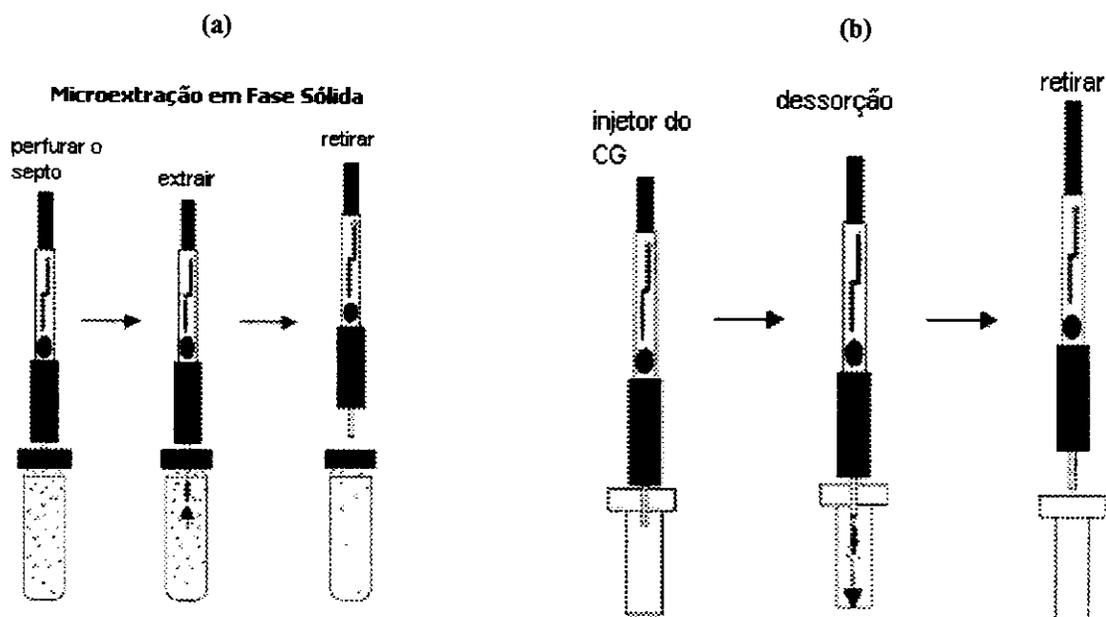


Figura 3: Microextração em Fase Sólida: (a) processo de extração e (b) processo de dessorção.

A operação em SPME tem duas etapas. Na primeira, perfura-se o septo da tampa do frasco da amostra e pressiona-se o êmbolo, expondo a fibra. Os analitos são sorvidos na fibra após certo tempo de equilíbrio. Retrai-se a fibra, retirando a mesma do frasco da amostra. Na segunda etapa, perfura-se o septo de silicone do injetor de um GC com a ponta da agulha hipodérmica contendo os analitos sorvidos, pressiona-se o êmbolo expondo a fibra ao interior do injetor do GC. O filme fino do sorvente se aquece e os analitos são dessorvidos termicamente e arrastados para a coluna cromatográfica para separação. A fibra é retraída e retirada do injetor, sendo possível sua reutilização.

Em SPME, a espessura do recobrimento é um dos fatores mais importantes, já que ela determina o volume do recobrimento, e conseqüentemente, a quantidade de analito que é extraída. A sensibilidade aumenta com essa espessura, porém, o tempo de equilíbrio também aumenta [31-33]. Em conseqüência, o processo de extração e dessorção torna-se muito lento, resultando em longos tempos de análise. Dado o pequeno comprimento e baixa espessura do segmento polimérico, existe pouca fase estacionária disponível para extração. Isto resulta em baixa capacidade de extração e impõe uma limitação na sensibilidade da técnica.

A técnica de SPME possui algumas limitações. Uma delas é a faixa de temperaturas onde as fibras comerciais de SPME podem ser utilizadas na dessorção dos analitos. Outra limitação é a restrição da exposição das fibras a solventes orgânicos, o que é especialmente sério quando esta é aplicada em cromatografia líquida (HPLC). Estas restrições são comuns em muitas das fibras comerciais de SPME, pois elas são preparadas apenas pela deposição física ou reticulação parcial dos recobrimentos na superfície de sílica fundida [34]. Outro problema é a presença de picos fantasmas resultantes da cola utilizada para fixar a fibra no microtubo,

bem como o efeito de memória causado pela dessorção incompleta dos analitos a altas temperaturas. Após alguns avanços em SPME, alguns problemas ainda persistem: (a) necessidade em aumentar a estabilidade do recobrimento com relação a temperaturas e solventes; (b) necessidade de melhorar a capacidade de armazenar amostra na fibra e (c) providenciar melhor proteção ao recobrimento, reduzindo assim o risco de danos mecânicos [35].

3.2.2. Seleção dos modos de extração

Basicamente, há dois modos de extração a serem considerados em SPME: extração direta e extração através do *headspace*. Na primeira, a fibra é inserida diretamente na matriz (geralmente aquosa), e na segunda, a fibra é exposta à fase de vapor em contato com a amostra e os analitos presentes na amostra passam para a fase de vapor e então são sorvidos na fase estacionária [36]. Para aumentar a velocidade de extração, em ambos os modos, é necessária uma agitação vigorosa para transporte rápido dos analitos.

A extração direta é mais aconselhável para analitos que possuem volatilidade de média para baixa, enquanto que a extração através do *headspace* é aconselhável para analitos que possuem volatilidade de média a alta [37]. Na extração através do *headspace*, os analitos mais voláteis são, via de regra, extraídos mais rapidamente do que os semi-voláteis, pois a concentração dos analitos mais voláteis na fase de vapor é maior do que na solução, já que possuem constantes de Henry mais baixas. Então, quando se necessita extrair compostos voláteis utiliza-se extração via *headspace*, evitando, assim, que se extraiam analitos indesejados como os não-voláteis que permanecem presentes na matriz aquosa. A extração através do

headspace protege o recobrimento da fibra de danos causados por analitos com altos pesos moleculares e outros interferentes não-voláteis presentes na matriz, como proteínas. O modo de extração via headspace facilita modificações da matriz, como por exemplo, adição de ácidos ou bases, sem danificar a fibra.

A Figura 4 ilustra os modos de extração utilizados em SPME.

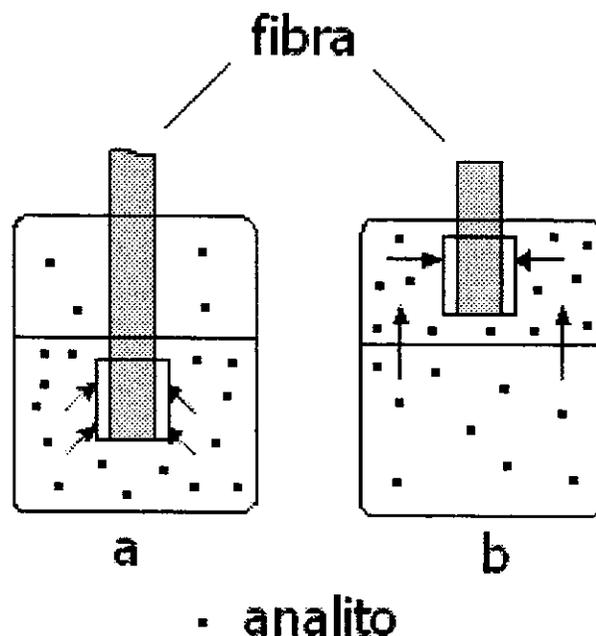


Figura 4: Modos de SPME: (a) extração direta e (b) extração através do headspace [18]

3.2.3. Aspectos teóricos de SPME.

Quando ocorre a extração por SPME, as moléculas de analito se deslocam para o recobrimento havendo, assim, transferência de massa. O princípio da SPME é a partição do analito entre a amostra e a fase polimérica representado na figura 5. Antes da extração, n_0 gramas de analito estão presentes, em uma concentração C_0 em um volume V_s da amostra. Após a extração, a massa se distribui entre as fases

(fibra / amostra / *headspace*). A quantidade de analito extraída (n) é descrita pela lei de partição de Nerst e correlaciona as constantes de distribuição fibra / *headspace*, k_{fm} , fibra / amostra, k_{fs} , e *headspace* / amostra, K_{hs} .

$$n = \frac{K_{fm} V_f C_0 V_m}{K_{fm} V_f + K_{hm} V_h + V_m} \quad (1)$$

sendo n = massa de analito sorvida

V_f = volume de recobrimento;

V_m = volume da amostra;

C_0 = concentração inicial do analito na amostra;

K_{fm} = coeficiente de partição de analito entre o recobrimento e a amostra;

K_{hm} = coeficiente de partição do analito entre a amostra e o *headspace*.

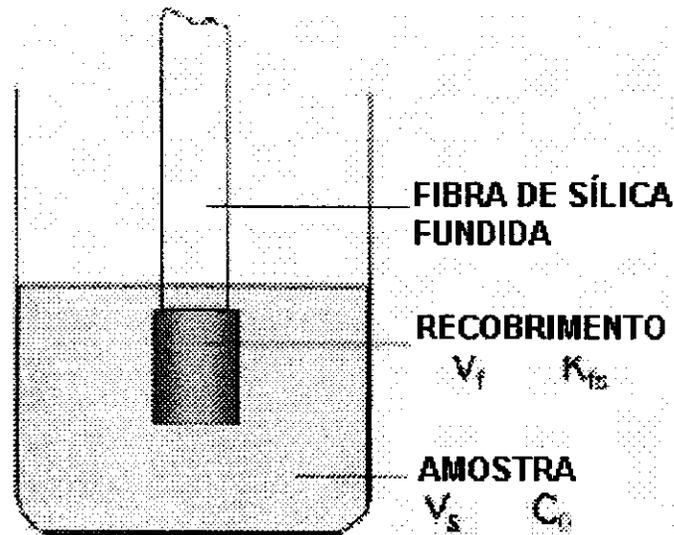


Figura 5: Extração com SPME. V_f , volume do recobrimento da fibra; K_{fs} , coeficiente de partição fibra / amostra; V_s , volume de amostra; C_0 , concentração inicial do analito na amostra [18].

A equação (1) [37] descreve o aspecto termodinâmico de SPME e mostra a relação entre a concentração inicial de analito na amostra e o volume do recobrimento. A quantidade de analito sorvida no recobrimento depende linearmente da concentração da amostra. Esta é a base da quantificação dos analitos. Assim, se o valor de V_s for suficientemente alto, então $V_s > K_{fs}V_f$ e a equação (1) se reduz a:

$$n = K_{fs}V_fC_0 \quad (2)$$

Nesta equação, a quantidade de analito extraída é independente do volume da amostra. Isso implica que na prática não há necessidade de coletar a amostra para fazer as análises, ou seja, a fibra pode ser exposta diretamente no ambiente, seja ele ar, água etc. A quantidade extraída vai ser diretamente proporcional à sua concentração na matriz, independente do volume processado. Quando o passo da amostragem é eliminado, o procedimento analítico é acelerado, prevenindo assim erros associados a perdas de analitos.

3.2.4. Parâmetros que afetam a extração dos analitos

3.2.4.1. Fase extratora

Somente três tipos de polímeros são utilizados no recobrimento das fibras disponíveis comercialmente, sendo estes PDMS, PA e PDMS / DVB, além de

Carboxen e Carbowax (CW). Na Tabela 1, tem-se algumas fibras disponíveis comercialmente e suas aplicações.

Tabela 1: Fibras de SPME disponíveis comercialmente [38].

Tipo	Composição química	$L_f / \mu\text{m}$	$\Delta T / ^\circ\text{C} *$	Aplicações
Não-polares	PDMS	100	200-270	Compostos apolares
		30		
		7	220-320	
Polares	PA	85	220-310	Média a alta polaridade
	CW-DVB	65	200-260	
Bipolares	PDMS-DVB	65	200-270	Voláteis e não voláteis
	Carboxen-PDMS	75		Voláteis

* ΔT é a faixa de temperatura de operação recomendada, L_f é a espessura de recobrimento.

A maioria das fibras de SPME foi desenvolvida para uso em GC, mas também existem disponíveis fibras para uso em HPLC, com fases quimicamente ligadas mais tolerantes à exposição direta a solventes orgânicos. As fibras com fases não ligadas apresentam algumas limitações como baixa estabilidade térmica, principalmente para as fibras contendo Carbowax e divinilbenzeno.

Um dos recobrimentos mais populares é o PDMS. Ele resiste a altas temperaturas (cerca de 300°C) e, sendo uma fase apolar, extrai analitos apolares com grande eficiência. Porém, pode também ser aplicado com sucesso na extração

de muitos compostos polares, principalmente após otimização cuidadosa das condições de extração. A fase de PA é aplicável a compostos polares, como fenóis. Ele é um polímero sólido de baixa densidade à temperatura ambiente, e como os coeficientes de difusão dos analitos nessa fase são tipicamente baixos, comparado ao PDMS, os tempos de extração são muitas vezes maiores. Os recobrimentos com fase mista têm propriedades complementares ao PDMS e PA. As fibras que possuem Carbowax, por exemplo (CW / DVB), possuem diferentes seletividades para compostos polares. Como a maioria das interações é determinada pela adsorção nas partículas porosas de DVB, as constantes de distribuição são maiores do que a do PDMS e extraem melhor compostos voláteis.

3.2.4.2. Tempo de equilíbrio

As equações (1) e (2) indicam que a eficiência do processo de extração é dependente da constante de distribuição k_{fs} . Este é um parâmetro característico que descreve as propriedades dos recobrimentos e suas respectivas seletividades. O volume do recobrimento determina a sensibilidade do método (equação 1).

O tempo de equilíbrio é função da espessura (L_f) da camada polimérica e do coeficiente de difusão do analito nessa camada polimérica (D_f):

$$t_c = L_f^2 / 2D_f \quad (3) \quad [18]$$

Observando-se a equação 3, verifica-se que o aumento da espessura dos recobrimentos resulta em aumento de tempo de equilíbrio.

3.2.4.3. Agitação da amostra

A agitação da amostra reduz consideravelmente o tempo de extração, especialmente para analitos com massas molares mais elevadas com baixos coeficientes de difusão além de melhorar a precisão das análises. Tempos de equilíbrio na análise de amostras gasosas são baixos e, frequentemente, limitados pela difusão do analito pelo recobrimento. Porém, na maioria dos casos, a agitação facilita a transferência de massa da amostra para a fibra. A agitação magnética é a mais utilizada nas análises de SPME [18].

A Tabela 2 ilustra os possíveis métodos de agitação usados em SPME, bem como suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2: Métodos de agitação em SPME

método	vantagem	desvantagem
Estático	Simples, funciona bem para amostras gasosas	Limitada a analitos voláteis e HS-SPMS
Agitação magnética	Equipamento comum, bom desempenho	Requer barra magnética dentro do frasco da amostra
Vibração da fibra	Não se usa barra magnética, bom desempenho	Limitada a pequenos volumes, estresses na fibra
Sonicação	Tempos de extração curtos	Perda de amostra

3.2.4.4. Efeito da força iônica e pH de amostras aquosas

Tipicamente, a adição de eletrólitos fortes na amostra aumenta consideravelmente a eficiência de extração. Isso faz com que a solubilidade do analito na mesma diminua, forçando o mesmo a passar para a fase de vapor e então para a fibra [39], especialmente para analitos apolares. Entretanto, em alguns casos a adição de sais pode ocasionar uma diminuição da eficiência de extração. Se a concentração do eletrólito for alta, pode ocorrer um aumento da viscosidade do meio, dificultando a agitação e diminuindo assim, a passagem do analito para headspace.

A mudança de pH também pode afetar a eficiência de extração. Compostos ácidos são melhor extraídos em pH baixos e vice-versa. A combinação da adição de eletrólitos fortes e a mudança de pH geralmente aumenta a eficiência de extração dos analitos através do *headspace* e o mesmo também ocorre na extração direta [40].

3.2.4.5. Dessorção dos analitos

Os parâmetros de dessorção – temperatura do injetor, profundidade da inserção da fibra no interior do injetor e tempo de dessorção – devem ser otimizados para cada tipo de análise, dependendo dos analitos envolvidos. Durante a dessorção, em um injetor de um GC, os analitos difundem do filme polimérico para o gás de arraste aquecido.

Para minimizar o volume morto do injetor e evitar picos deformados, é necessária a utilização de um *liner* com pequeno diâmetro interno. É importante

também estabelecer uma temperatura ótima do injetor, para evitar a degradação do recobrimento das fibras e permitir a dessorção rápida, evitando o alargamento da banda cromatográfica.

3.2.5. Mecanismos de extração em SPME

Quando se trabalha com SPME, há basicamente dois mecanismos de extração: absorção e adsorção [41]. Existem recobrimentos sólidos e líquidos neste escopo (polímeros com temperatura de transição vítrea abaixo da ambiente) e há uma diferença significativa entre eles. No caso dos recobrimentos líquidos, os analitos sofrem partição entre a fase extratora e a matriz, dissolvendo-se no recobrimento. Nos recobrimentos sólidos, ocorre adsorção, as moléculas do analito se ligam a sítios ativos na superfície do sólido.

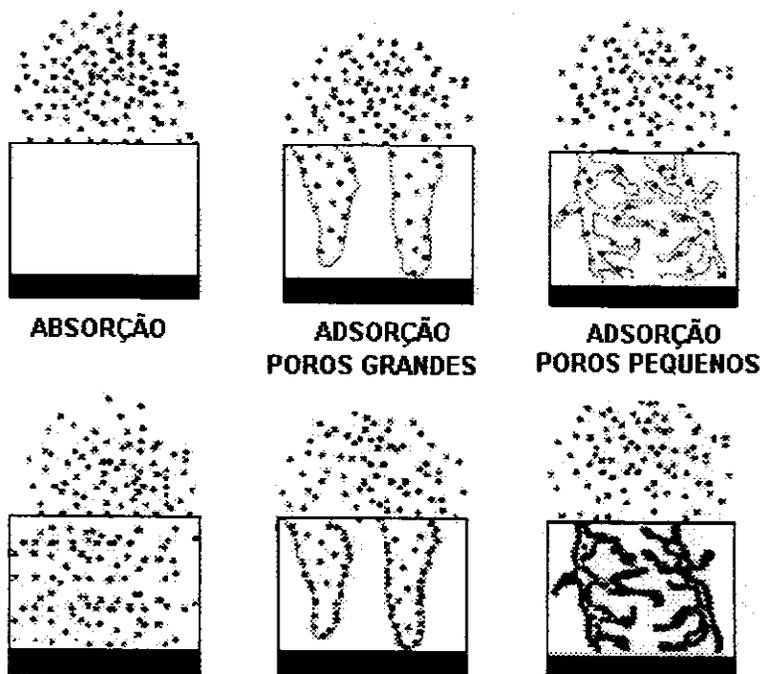


Figura 6: Representação esquemática de extração por absorção e adsorção e adsorção em matérias com poros grandes e pequenos [18].

É importante ressaltar que na adsorção, dado o número limitado de sítios ativos, pode haver competição entre as moléculas dos analitos [42].

3.2.6 Fases poliméricas homogêneas

As fibras disponíveis comercialmente com essas características são as de PDMS e PA, sendo que a primeira é disponível em três espessuras de filmes: 7, 30 e 100 μm . Nas fibras com $d_f = 30 \mu\text{m}$ e $100 \mu\text{m}$, o PDMS não é ligado quimicamente ao suporte, sendo o recobrimento apenas tratado com luz ultravioleta. Na fibra com $7 \mu\text{m}$, o polímero é reticulado, sendo ela compatível com solventes orgânicos. Esta fase ligada possui também alta estabilidade térmica (acima de 320°C), quando comparada com aquelas convencionais (até 270°), sendo que estas últimas também não podem ser mergulhadas diretamente em muitos solventes orgânicos e tampões, muito utilizados em HPLC. A reticulação dá maior estabilidade química e térmica ao polímero, razão pela qual as fibras de SPME quimicamente ligadas são mais estáveis à exposição direta a solventes e a altas temperaturas.

3.2.7. Fases adsorventes

As fibras disponíveis nesta categoria são recobertas com partículas porosas dispersas em fases poliméricas reticuladas. Geralmente, essas fibras possuem baixa estabilidade mecânica. As que se enquadram nesta categoria são PDMS / DVB, PDMS / Carboxen, CW / DVB e CW / TR.

Nos experimentos com fibras recobertas com fases adsorventes, observa-se que o aumento da porosidade geralmente aumenta a capacidade de extração das fibras e retém os analitos mais fortemente. Além disso, a variação do tamanho dos poros altera a seletividade da fibra de SPME [42].

3.3. Tecnologia Sol-gel

3.3.1. Histórico e vantagens

No âmbito do processamento por via química, a chamada rota sol-gel tem importância considerável. Como principais vantagens pode-se apontar a obtenção de produtos (p. ex: pós ultra-finos) a temperaturas mais baixas do que as indispensáveis para a via cerâmica, e a possibilidade de produzir filmes finos de materiais depositados sobre substratos de formas complexas.

Essa tecnologia surgiu em meados de 1800 e, quase um século depois ela foi usada por uma indústria de vidros alemã [43] que descobriu a viabilidade em se preparar vidros multicomponentes através do controle das etapas de hidrólise e policondensação de alcóxidos. Como o processo sol-gel pode ocorrer sob condições brandas (frequentemente à temperatura ambiente), e pode ser usado para obter produtos das mais variadas formas, tamanhos e formatos (como monolitos, filmes, fibras etc), ele possui um amplo campo de aplicações, como a engenharia, indústrias cerâmicas, indústria de combustíveis nucleares e indústria eletrônica [43].

As vantagens inerentes a essa tecnologia são apresentadas na Tabela 3 [44].

Tabela 3: Vantagens do processo sol-gel

Vantagens do processo sol-gel	
1	baixa temperatura de preparação
2	boa mistura para componentes multifásicos
3	controle do tamanho, forma e propriedades das partículas
4	formação de produtos melhores como consequência das propriedades do gel
5	formação de filmes
6	possibilidade de criação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos
7	possibilidade de se obter materiais com estrutura e propriedades selecionando o precursor
8	possibilidade de alcançar estabilidade da fase estacionária para separações cromatográficas

3.3.2. Fundamentos químicos do processo sol-gel

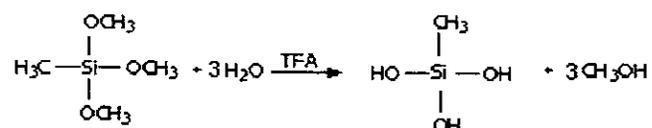
Os reagentes típicos que participam do processo sol-gel são: (1) pelo menos um precursor, que é usualmente um alcóxido metálico $M(OR)_x$ [42], (2) um solvente para dispersar o precursor, (3) um catalisador, que pode ser um ácido [45, 46], uma base [47] ou outras espécies como F^- [48, 49], dependendo do tipo do produto final desejado e (4) água. No caso dos precursores serem alcoxissilanos, os catalisadores mais utilizados no processo sol-gel são os ácidos, pois produzem polímeros com cadeias ramificadas [50], enquanto que para os polímeros formados utilizando-se catalisadores básicos produzem-se estruturas altamente condensadas [51]. Sob condições ácidas, a hidrólise do precursor (alcóxido) é mais rápida do que

o processo de condensação, porém, quando são utilizados catalisadores nucleofílicos como as bases, a reação de condensação é mais rápida e a velocidade do processo sol-gel global é determinada pela etapa mais lenta, o processo de hidrólise [52].

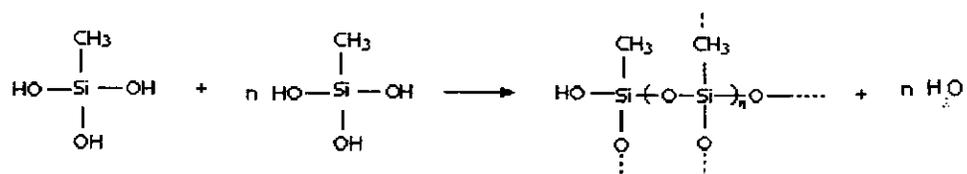
No processo sol-gel ocorre uma transição de um sistema líquido *sol* para uma fase de *gel*. A fase *sol* é definida como uma dispersão de partículas coloidais, com dimensões entre 1 e 100 nm, estável em um fluido. A fase *gel* é definida como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [42, 50].

O processo sol-gel possui duas etapas principais, sendo que a primeira delas é a hidrólise catalisada do precursor, levando à formação de silanóis reativos. A segunda etapa é a policondensação desses silanóis, gerando uma fase sol de agregados poliméricos que eventualmente gelifica, formando então a fase gel [53]. Equações químicas representativas de um desses processos estão ilustradas abaixo:

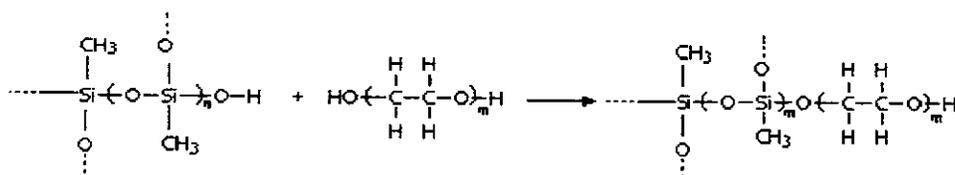
a) hidrólise do precursor (alcóxido metálico), gerando grupos silanóis reativos.



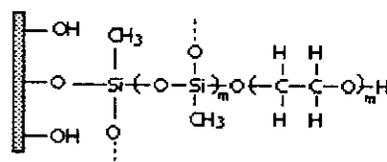
b) policondensação dos silanóis, formando a fase sol e eventualmente formando o gel.



Durante a etapa de condensação, compostos orgânicos podem ser adicionados ao meio, incorporando-se aos polissilicatos, originando materiais inorgânicos quimicamente modificados. A princípio qualquer substância orgânica pode ser usada como modificador orgânico, gerando então materiais com diferentes propriedades. Os modificadores orgânicos utilizados nesse trabalho são polietilenoglicóis.



Os grupos silanóis na superfície da sílica exposta ao meio podem participar da etapa de condensação, e os agregados poliméricos podem aderir a esta superfície, formando filmes quimicamente ligados.



Tetraalcoxissilanos são comumente usados como precursores sol-gel, porém nos materiais sintetizados podem aparecer rachaduras durante o processo de secagem, que é um efeito indesejado. Essas rachaduras são consequência da evaporação do solvente dos poros do gel [54]. Esse problema se torna mais significativo para filmes com espessura maior que 0,5 – 1 µm [55]. Para solucionar esse problema, usam-se trialcoxissilanos como precursores. As cadeias originadas de um precursor trialcoxissilano possuem estruturas mais abertas, que minimiza a tendência a rachaduras.

Uma característica importante em SPME é que a fase extratora deve ser estável. Para a maioria das fibras disponíveis comercialmente, a deposição da fase extratora é feita fisicamente sobre a superfície de uma fibra de sílica nua, sem ligações químicas. Por essa razão, alguns recobrimentos possuem restrições à exposição direta a solventes e a altas temperaturas. Portanto, a tecnologia sol-gel tem sido empregada na confecção de novos recobrimentos para SPME, já que ela permite a ligação química entre a superfície e o recobrimento. O recobrimento é feito simplesmente expondo a superfície ativada de uma fibra de sílica nua à solução sol por certo período de tempo. A espessura do filme polimérico pode ser controlada variando-se o tempo de exposição à solução sol e a concentração da mesma.

3.3.3. Fibras de SPME preparadas através da tecnologia sol-gel

O primeiro trabalho utilizando a tecnologia sol-gel na deposição de materiais sorventes para SPME foi apresentado por Chong *et al* [56] em 1997. Eles desenvolveram uma fibra de SPME com recobrimento de sílica modificada com PDMS. Para isso, foi utilizado como precursor o metiltrimetoxisilano e como modificador orgânico o PDMS hidroxilado (PDMS-OH). As fibras recobertas com PDMS apresentaram estrutura porosa, com espessuras de filme de aproximadamente 10 μm . Essa estrutura porosa é responsável pela grande área superficial, sendo um dos motivos pelo qual a fibra sol-gel proporcionou altas velocidades de transferência de massa da amostra para o recobrimento. As fibras de PDMS sol-gel são mais polares que as fibras comerciais de PDMS, por causa das hidroxilas residuais presentes; além disso, elas têm maiores temperaturas de

operação ($\sim 320^{\circ}\text{C}$) que as fibras comerciais de PDMS (que começa a sofrer degradação a 200°C). Esse fato foi atribuído à presença de ligações químicas entre a superfície ativa da fibra e o recobrimento.

Cerca de dois anos depois, apareceu outro trabalho [57] no qual também foram preparadas fibras de SPME com recobrimento de PDMS. As fibras apresentaram rápidas transferências de massa e alta estabilidade térmica e aumentando-se a temperatura de deposição dos filmes, podiam ser obtidos filmes espessos com até $40\ \mu\text{m}$. Essa fibra sol-gel possibilitou extração e dessorção rápida ($\sim 20\ \text{s}$). Para verificar a aplicabilidade das fibras desenvolvidas pelo método sol-gel na quantificação de BTEX, os autores construíram curvas analíticas para determinação dos limites de detecção (LD), comparando-as com fibras comerciais de PDMS. Os LD para a fibra comercial de PDMS variaram de $2,0\ \mu\text{g L}^{-1}$ até $8,0\ \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que para a fibra sol-gel, os LDs variaram de $0,3\ \mu\text{g L}^{-1}$ até $0,7\ \mu\text{g L}^{-1}$.

A partir de 1999, a tecnologia sol-gel foi sem dúvida a técnica mais utilizada para preparo de novos materiais para SPME, já que se pode criar uma enorme gama de recobrimentos com diferentes seletividades. Gbatu *et al* [58] descreveram a preparação de fibras usando n-octiltrietoxissilano ($\text{C}_8\text{-TEOS}$) como precursor, conferindo características hidrofóbicas à cadeia. As fibras são altamente estáveis à exposição direta a solventes orgânicos como xileno e clorofórmio, bem como soluções básicas e ácidas com pH 13 e 0,3. As fibras foram aplicadas com sucesso na extração de compostos organometálicos em análises por HPLC. Esse trabalho foi de extrema importância para demonstrar a estabilidade das fibras preparadas por sol-gel frente a solventes; uma fibra comercial de PDMS / DVB $60\ \mu\text{m}$ ficou

inutilizada após 12 h de uso nas mesmas condições, já que ocorreu o intumescimento do filme, que se descolou da fibra.

Yu *et al.* [59] prepararam fibras recobertas com hidroxifulereno (fulerol). As fibras preparadas apresentaram uma superfície porosa, com alta estabilidade a altas temperaturas (360 °C) e frente à exposição direta a solventes (orgânicos e tampões). As fibras preparadas foram comparadas com a fibra comercial PDMS 30 µm e a fibra sol-gel apresentou uma maior sensibilidade e maiores velocidades de transferência de massa para compostos aromáticos. As fibras foram testadas para hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), bifenilas policloradas (PCB) e aminas aromáticas. A estabilidade térmica do recobrimento foi avaliada realizando-se extrações de PCB variando-se a temperatura do injetor do GC. Verificou-se que as áreas avaliadas não diminuíram com o aumento da temperatura. A durabilidade destas fibras foi alta, chegando a serem utilizadas aproximadamente 200 vezes. Os LD calculados para os PCB variaram de 0,013 ng L⁻¹ até 0,051 ng L⁻¹, coeficientes de correlação variaram de 0,998 a 0,999, e repetibilidades de 1,8 até 4,6% (expressa como desvio padrão relativo).

O mesmo grupo de pesquisa publicou um outro trabalho que relata o preparo de fibras utilizando éteres coroa [60]. O modificador utilizado foi o benzo-15-corona-15. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que essa fibra possui estrutura altamente porosa. Além disso, a fibra apresentou grande estabilidade térmica (~350°C) e grande durabilidade, além de ser resistente a solventes orgânicos e tampões, graças a forte ancoragem do recobrimento à superfície da fibra. A repetibilidade do processo de recobrimento foi adequada, com desvios padrão abaixo de 4,95%. A fibra em questão apresentou melhores seletividades para compostos aromáticos polares e apolares quando comparada com

as fibras comerciais de PDMS e PA. Outro trabalho envolvendo o preparo de fibras para SPME utilizando éteres coroa foi desenvolvido por Yun [61]. O modificador orgânico usado foi o α,ω -dialiltriétilenoglicol / óleo de silicone com hidroxilas terminais (DATEG). A fibra foi testada com mistura teste contendo fenóis e se mostrou eficiente. Obtiveram-se LD variando entre 0,32 e 2,6 ng mL⁻¹ para os fenóis, enquanto para compostos apolares como benzeno, tolueno e xilenos os LD variaram entre 0,03 e 0,3 ng mL⁻¹, com a precisão das áreas variando entre 2,1 e 5,2%. Assim como para as outras fibras mencionadas, estas apresentaram alta estabilidade frente a temperaturas elevadas. Zeng *et al.* [62] criaram novas fibras de SPME com outros éteres coroa (hidroxidibenzo-14-corona-4, 3,5-dibutil-dibenzo-14-corona-14) para determinação de amins monocíclicas aromáticas. Neste trabalho, cinco diferentes éteres coroa contendo grupos hidroxila foram utilizados como recobrimento das fibras de SPME. A fibra pode ser utilizada em torno de 150 vezes, que é similar ao tempo de vida útil das fibras comerciais. O tempo de extração das amins foi relativamente baixo (~40 min), graças a rápida transferência de massa dos analitos na estrutura do gel. Eles estudaram o efeito da temperatura de extração das amins aromáticas e verificaram que a capacidade de extração da fibra preparada aumenta com temperaturas acima de 55°C e diminui abaixo desta. As fibras preparadas foram avaliadas e a que apresentou a maior capacidade de extração foi comparada com as fibras comerciais PDMS 100 μm e CW / DVB. A fibra 3,5-dibutil-dibenzo-14-corona-14, de 65 μm , apresentou os melhores resultados quando comparadas com as outras fibras com recobrimentos de éteres coroa preparadas pelo método sol-gel e também com as fibras comerciais mencionadas acima. Os LD variaram entre 0,17 ng mL⁻¹ e 0,98 ng mL⁻¹, enquanto que os desvios padrão das replicatas ficaram na faixa de 3,23 % e 6,20 %.

Além destas mencionadas, outras fibras foram desenvolvidas utilizando-se éteres coroa como modificadores orgânicos [63,64]. As propriedades físico-químicas dessas fibras foram avaliadas e as mesmas foram aplicadas em análises de diversas amostras, como por exemplo, aminas alifáticas em águas e urina humana, bem como na determinação de pesticidas fosforados em alimentos [65]. As fibras apresentaram bons coeficientes de correlação, bem como baixos valores de LD.

Li *et al.* [66] prepararam fibras para SPME utilizando como modificadores calixarenos (uma classe de oligômeros cíclicos preparados a partir de formaldeído e fenóis substituídos via condensação cíclica sob condições alcalinas). A fibra apresentou uma alta sensibilidade para compostos polares (aminas aromáticas) e alta seletividade para compostos apolares (derivados de benzeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e compostos com alto ponto de ebulição (ftalatos). Os equilíbrios de extração foram rápidos e a fibra apresentou alta estabilidade a altas temperaturas (380⁰C) e a solventes orgânicos e tampões, além de possuir um longo tempo de vida e boa repetibilidade entre lotes. Os limites de detecção obtidos foram baixos, variando entre 1,2 e 72,0 ng L⁻¹. O mesmo grupo de pesquisa aplicou estas fibras na determinação de clorofenóis [67]. Neste trabalho, otimizaram tempo e temperatura de extração, bem como o pH do meio. A fibra apresentou *carry-over* (efeito de memória) nas análises de clorofenóis e os LD variaram de 0,005 a 0,276 µg L⁻¹, enquanto que os desvios padrão das análises ficaram na faixa de 0,72 a 6,80%.

Cai *et al.* [68] aplicaram fibras recobertas com sílica modificadas por polifenilmetilsiloxano (PPMS) na determinação de compostos organoclorados em chás provenientes da China. A fibra de PPMS apresentou estrutura porosa e alta estabilidade térmica ($T_{MAX} = 350$ °C), além de poder ser utilizada mais de 150

vezes. A faixa linear obtida com a fibra na análise de organoclorados foi de 0,1 a 10^3 ng L⁻¹. Os LDs variaram em torno de 0,081 ng L⁻¹, enquanto que a recuperação variou entre 39 e 94%.

Uma outra fibra preparada através da tecnologia sol-gel, recoberta com divinilbenzeno /silicone hidroxilado (OH/TSO-DVB), foi aplicada na análise de águas e ar [69] para determinação de fosfato e metilfosfonato. Elas apresentaram maiores sensibilidades para trimetilfosfato e tributilfosfato, e o recobrimento é estável a altas temperaturas. Foram construídas curvas analíticas e os LD variaram entre 1,1 µg L⁻¹ e 1,64 µg L⁻¹, para amostras de ar e 0,01 e 2,2 µg mL⁻¹. As porcentagens de recuperação do método ficaram entre 89,44 e 90,88 %.

Fibras com recobrimentos de polidimetilsiloxano – poliálcool vinílico (PDMS/PVA) foram preparadas e caracterizadas por Lopes e Augusto [70]. A temperatura e o tempo de reação foram avaliados e os melhores resultados foram obtidos durante 15 min a 60^oC. O produto final da reação foi caracterizado por análise termogravimétrica, apresentando estabilidade térmica suficiente para sua utilização em SPME. Apesar da pequena espessura do filme, os resultados obtidos com a fibra de PDMS sol-gel foram melhores quando comparados com a fibra de PDMS 7 µm, indicando que o material depositado tem potencial sorvente maior. A reprodutibilidade do processo de deposição dos filmes sobre as fibras de sílica fundida foi alta. Esta fibra foi aplicada por Zuin *et al.* [71] na determinação de resíduos de pesticidas em infusões herbais de *Passiflora*. Foram otimizados parâmetros como força iônica, efeitos de diluição, temperatura e tempo de extração. Após otimização desses parâmetros, foram construídas curvas analíticas, apresentando boa precisão (r variando entre 0,921 e 0,995), e os LD ficando entre

0,03 ng mL⁻¹ e 5,10 ng mL⁻¹. Os desvios das análises variaram entre 1,2 % a 12,1 %.

O único trabalho utilizando fibras sol-gel com recobrimento a base de polietilenoglicol (Superox-4) foi apresentado por Wang *et al* [72]. Os tempos de extração e dessorção foram baixos (40 s e 20 s, respectivamente). A fibra sol-gel foi comparada com as fibras comerciais 7 e 100 µm PDMS, 65 µm CW / DVB e 85 µm PA. A espessura do filme foi estimada em torno de 40 µm e apresentou maiores quantidades de massa extraída. Foram construídas curvas analíticas. Os LD variaram entre 10 pg mL⁻¹ a 50 pg mL⁻¹ e os coeficientes de correlação ficaram na faixa de 0,9872 e 0,9991, sendo que os valores de desvios padrão variaram entre 2,9 % e 4,2 %. A fibra de PEG pôde ser aplicada para compostos polares e apolares, podendo ser utilizada mais do que 150 vezes.

3.3.4. Aplicação de fibras desenvolvidas através da tecnologia sol-gel na determinação de ésteres de ácidos ftálicos

A adição de plastificantes aos plásticos confere a estes características mais flexíveis, podendo então ser utilizados como sacos plásticos para armazenamento de alimentos, água, entre outros [73]. Os plastificantes mais comuns são os ésteres de ácido ftálico, também conhecidos como ftalatos, que são produzidos em todo o mundo em grandes quantidades [74]. Como os ésteres de ácido ftálico não são quimicamente ligados à cadeia polimérica, eles passam facilmente para os alimentos e bebidas. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos estipulou o valor máximo permitido para bis-2-etil-hexilftalato em águas abaixo de 6 µg L⁻¹ [75], já que este é responsável pelo desenvolvimento de câncer em humanos.

Li *et al.* [76] desenvolveram uma fibra de SPME com recobrimento a base de calix[4]areno, através da química sol-gel, e aplicaram na determinação de ésteres de ácido ftálico. As condições de operação (temperatura, tempos de extração e dessorção e força iônica) foram otimizadas. A fibra sol-gel foi comparada com as fibras comerciais de 100 μm , PDMS / DVB e PA, na análise de ftalatos. A fibra sol-gel foi a que apresentou os melhores resultados para todos os ftalatos estudados. O método foi validado através de construção de curvas analíticas e cálculo de LD, faixa linear e desvio padrão das replicatas. Os coeficientes de correlação variaram entre 0,9965 e 0,9996, enquanto que os LDs ficaram na faixa entre 0,006 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,084 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os desvios padrão ficaram entre 5 e 10%. A fibra foi aplicada na análise de amostras de sangue (tipos A e B), alimentos e água mineral vendidas em garrafas plásticas. Encontrou-se até 167 mg g^{-1} de bis(2 etil-hexil)ftalato em amostras de sangue, com porcentagens de recuperação de 100,9%.

4. Relevância do trabalho

A SPME tem sido muito utilizada atualmente por ser uma técnica extremamente simples do ponto de vista instrumental, porém ela apresenta algumas limitações. Poucos sorventes potenciais podem ser depositados como filmes estáveis sobre uma fibra de sílica fundida. Por essa razão, existe um número limitado de sorventes disponíveis comercialmente. Além disso, as fibras de SPME não são produzidas no Brasil e são fornecidas por apenas um fabricante. Uma outra limitação é o alto custo das fibras; uma caixa com três fibras custa em média U\$ 300,00 e muitos dos filmes disponíveis possuem restrições à exposição direta a solventes e ao uso em temperaturas elevadas. Além do mais, a importação de produtos científicos é um grande problema para a maioria dos grupos de pesquisa.

Por todos esses motivos, o desenvolvimento de novas fibras é um tópico atrativo, pois além de permitir a redução de custos, aumenta a disponibilidade de recobrimentos com maior seletividade. O custo de confecção dessas fibras é baixo quando comparado com as fibras comerciais, já que os reagentes utilizados na confecção dessas fibras são de custo menor e eles são utilizados em quantidades pequenas, podendo-se preparar diversas fibras simultaneamente.

Capítulo 5

Preparo de fibras de SPME com recobrimentos à base de Carbowax 20M (CWAX 20M)

Neste capítulo, foram avaliadas as fibras de SPME com recobrimentos a base de CWAX 20M. As fibras foram caracterizadas por análise termogravimétrica, por absorção no infravermelho e por microscopia eletrônica de varredura. Foram avaliadas fibras preparadas em um único dia e em cinco dias, ambas com o mesmo número de recobrimentos. Foram utilizadas para avaliar o desempenho dessas fibras soluções de teste contendo benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno (BTEX), e estas foram comparadas com a fibra comercial 100 µm PDMS.

5.1. Parte experimental

5.1.1. Reagentes e padrões

Nas diferentes avaliações foram usadas soluções aquosas dos compostos teste contendo: benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, (Fluka, Buchs, Suíça). Os reagentes sol-gel utilizados foram de grau analítico, sendo estes metiltrimetoxissilano (MTMS) (Fluka), ácido trifluoracético (TFA) (Acros, Morris Plains, N.J., USA), Carbowax 20M (massa molar 1400) (Carlo Erba, Milão, Itália), ácido sulfúrico (Merck, Nova Jersey, USA) e hidróxido de sódio (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

5.1.2. Materiais

Foi utilizado um *holder* de SPME (Supelco, Bellefonte, PA, USA), fibras comerciais recobertas com 100 μm e 7 μm de PDMS e 65 μm CW / DVB como materiais de referência. Como substrato para as fibras preparadas pelo método sol-gel, foram utilizadas fibras óticas com 140 μm de diâmetro (ABC-Xtal, Campinas, SP). Além disso, foram utilizados também frascos de vidro com tampa e septo de silicone (Supelco) e barras de agitação magnética.

5.1.3. Instrumental

Foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama (GC-FID) Autosystem XL (Perkin-Elmer Corp. Norwalk – USA), com injetor

split/splitless, utilizado no modo splitless, coluna HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm) e hélio como gás de arraste (1,1 mL min^{-1}). As temperaturas foram: injetor 230°C, detector 250°C e forno 40°C (2 min), 7°C min^{-1} \rightarrow 110°C, 20°C min^{-1} \rightarrow 130°C (1 min).

Na caracterização química e morfológica dos materiais sintetizados e fibras preparadas foram usados um microscópio eletrônico de varredura Jeol (JSM – 6360LV) (Midland - ON, Canadá), um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier Nicolet 60SX-B (Madison - WI, USA) e um analisador térmico 951 (Dupont, Wilmington - DE, USA). O preparo das amostras para análise por microscopia eletrônica de varredura consistiu em recobrir as fibras com uma fina camada de ouro (~10 nm) e bombardear o metal com átomos de argônio, sob alto vácuo. O tempo de metalização foi de 120 s.

As amostras, para análise por infravermelho, foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr e os espectros de absorção dos materiais foram obtidos de 4000 a 500 cm^{-1} .

As condições para análise termogravimétrica utilizadas foram: T_{inicial} : 30°C, 20°C min^{-1} \rightarrow 1000°C, sob atmosfera inerte e foi usado o gel remanescente tratado termicamente.

5.1.4. Métodos

5.1.4.1. Preparo de fibras de SPME via método sol-gel.

5.1.4.1.1. Pré-tratamento da superfície de sílica fundida.

Fibras óticas foram cortadas em pedaços de aproximadamente 5 cm e expostas a H_2SO_4 concentrado por 3 h para a remoção da camada protetora. Após lavagem com água destilada, as fibras foram imersas em solução de NaOH 1 mol L^{-1} por cerca de 1,5h para sua ativação, e em seguida expostas a HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 min para a neutralização do excesso de base, lavadas com água destilada e secas em estufa.

5.1.4.1.2. Recobrimento das fibras de sílica.

Em um recipiente de vidro adicionou-se 0,4 mL de MTMS (precursor), solução aquosa 400 mg mL^{-1} de CWAX 20M e 0,5 mL de TFA contendo 5% de água. A mistura foi agitada em um vortex por 2 min e posteriormente foram expostas simultaneamente quatro fibras de sílica fundida à solução resultante, por um período de 4 horas. O procedimento foi repetido por cinco vezes, usando em cada nova etapa uma solução recém preparada, obtendo-se fibras com recobrimentos múltiplos. Após secagem em estufa por 12 h a 130°C , as fibras foram adaptadas em um tubo hipodérmico e colocadas em um *holder* de SPME. A solução sol remanescente foi gelificada a temperatura ambiente, lavada com água e submetida a um tratamento térmico para simular as condições de trabalho das fibras, a 230°C . O sólido resultante foi usado nas análises de TGA e IV.

Para as fibras com recobrimentos múltiplos foram avaliados dois modos de preparo das fibras. Foram avaliadas fibras com todas as camadas aplicadas em apenas um dia e fibras preparadas em cinco dias consecutivos, com aplicação de uma camada em um dia e secagem em estufa a 150°C durante a noite. As fibras

prontas foram condicionadas por períodos variáveis a 230°C em um injetor de um GC.

5.1.4.2. Avaliação analítica das fibras de CWAX 20M.

Foram realizadas extrações de 3 mL de solução teste contendo 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ de BTEX em frascos de 7 mL com septo de silicone, sob agitação magnética a 1200 rpm, usando tanto fibras comerciais quanto aquelas obtidas pelo método sol-gel. As fibras foram expostas ao *headspace* da amostra e a quantidade de analito extraída pela fibra *versus* o tempo de extração (perfil de extração) foi otimizada. Foi também avaliado o tempo de condicionamento em função da precisão das análises (n=3).

5.2. Resultados

5.2.1. Caracterização química e morfológica dos recobrimentos

A Figura 7 é uma microfotografia de uma fibra de CWAX 20M, sendo que em (a) fibra recoberta com uma única camada e em (b) fibra recoberta com cinco camadas.

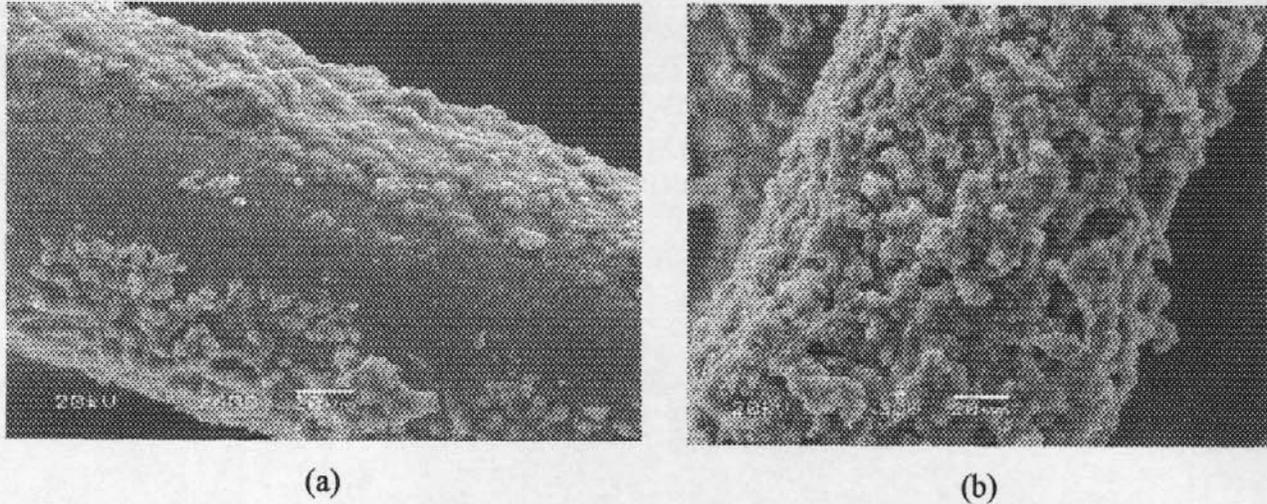


Figura 7: Fibra de CWAX 20M (aumento de 600 x). (a): fibra recoberta uma vez. (b) fibra recoberta cinco vezes.

Pode-se observar claramente que o recobrimento não foi completo na fibra recoberta com uma camada. Já a fibra recoberta com cinco camadas apresentou alta cavidades e cobertura completa do substrato, com filme de aspecto esponjoso; nele aparecem aglomerados de microesferas com aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de diâmetro. A espessura média do recobrimento foi estimada em $(8 \pm 1)\ \mu\text{m}$, que é menor do que a das fibras comerciais típicas ($100\ \mu\text{m}$ para PDMS, $85\ \mu\text{m}$ para poliacrilato e $65\ \mu\text{m}$ para CW / DVB). O volume total do recobrimento ($170\ \mu\text{m}^3$) é somente 2,6 % e 4,6 % do volume de recobrimento das fibras de $100\ \mu\text{m}$ PDMS e $65\ \mu\text{m}$ CW / DVB, respectivamente [77].

O espectro de absorção no infravermelho do material é mostrado na Figura 8. A banda intensa de absorção em $3430\ \text{cm}^{-1}$ (**1**, na figura) foi atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H de hidroxilas provenientes das cadeias de CWAX 20M e dos grupos silanóis residuais nos retículos de polissilicato. As bandas em $1036\ \text{cm}^{-1}$ (**10**), $1157\ \text{cm}^{-1}$ (**8**) e $1273\ \text{cm}^{-1}$ (**7**) são características de silicatos e correspondem a vários modos da vibração da ligação Si-O. As bandas de absorção

para C-H a 2915 cm^{-1} (2) e 2881 cm^{-1} (3), bem como a 1455 cm^{-1} (5, C-H) e 1351 cm^{-1} (6, C-O) foram atribuídas aos elementos estruturais dos fragmentos do CWAX 20M. A banda de 1110 cm^{-1} (9) é característica das vibrações assimétricas dos grupos Si-O-C [78], formados durante a condensação das moléculas de CWAX 20M e dos polissilanóis gerados após a hidrólise do precursor MTMS. A banda (4) a 1782 cm^{-1} é típica de vibração carbonílica C=O, que pode ser produzida pela desidratação térmica dos grupos -OH terminais nas cadeias de CWAX 20M produzidos durante a secagem do material [79].

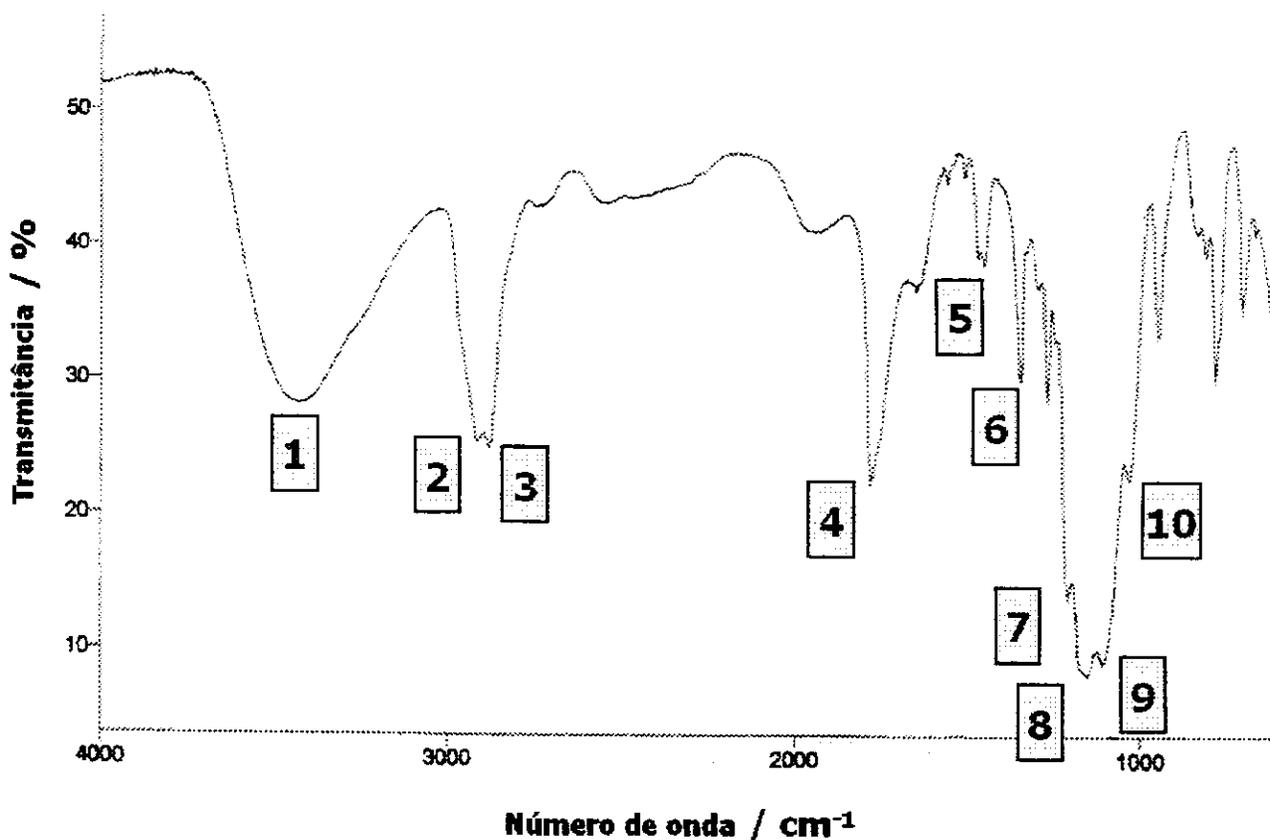


Figura 8: Espectro de absorção no infravermelho do CWAX 20M. Legenda no texto.

As propriedades térmicas do recobrimento a base de CWAX 20M sol-gel podem ser discutidas com base na Figura 9, que mostra uma curva de TG.

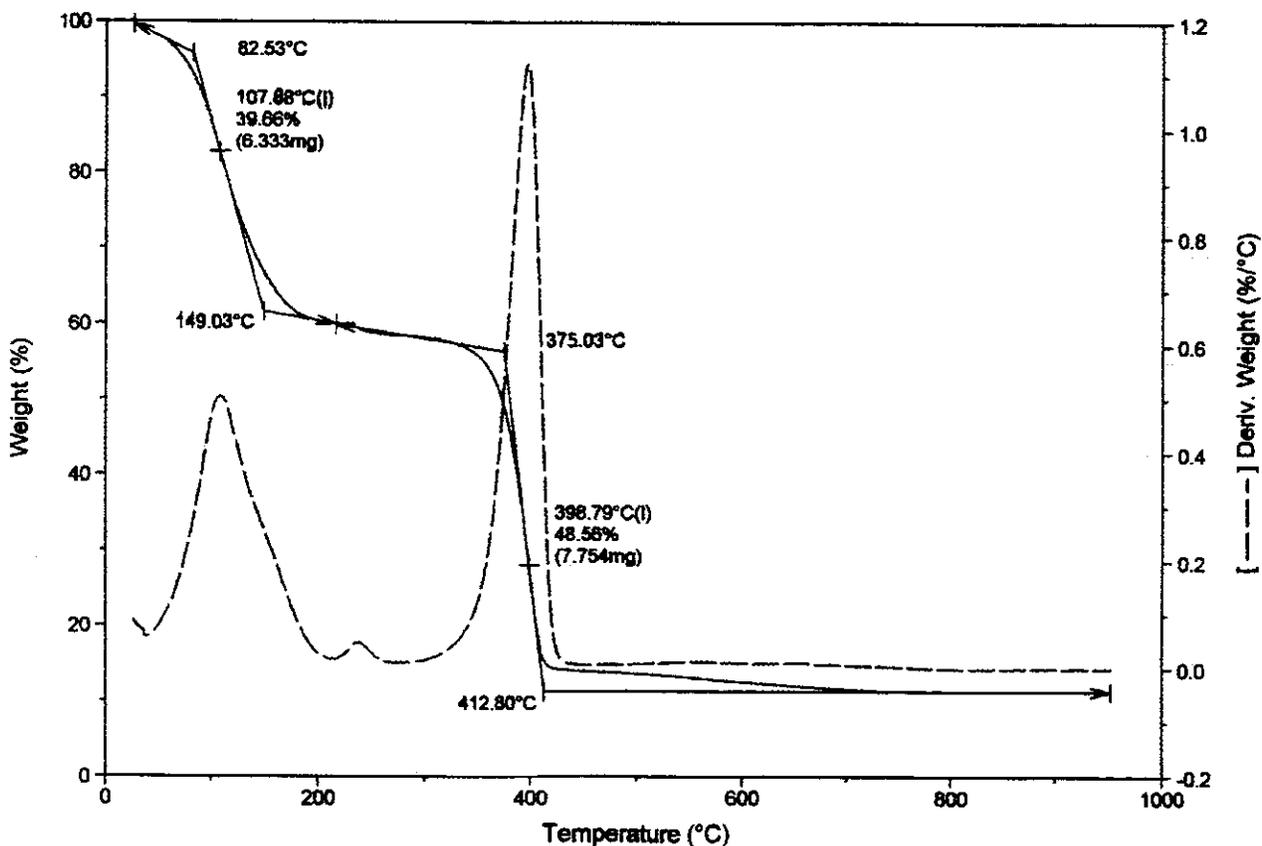


Figura 9: Curvas de TG (linha contínua) e a primeira derivada da curva de TG (linha pontilhada) para o recobrimento sol-gel a base de CWAX 20 M.

Três eventos térmicos são visíveis: o primeiro ocorre em torno de 108°C, com perda de massa de 39,7% do material original, atribuído à perda de água e outros produtos de reação de baixa massa molar sorvidos ou retidos nas cavidades do polímero não removidos durante o processo de secagem. Por volta de 250 a 280°C, há uma pequena perda de massa somente percebida na curva da primeira derivada, correspondente a um desprendimento de carbowax não ligado. A maior perda de massa acontece entre 375°C e 413°C, correspondendo a 48,6% da massa inicial. Não é visível nenhum evento térmico após essa temperatura e o resíduo,

possivelmente SiO₂ puro, representa 11,8% do material de partida. Como as duas primeiras perdas de massa foram atribuídas à eliminação de substâncias estranhas retidas no material após sua preparação (os quais seriam eliminados após o primeiro condicionamento das fibras), o último evento foi considerado como a degradação térmica do recobrimento CWAX 20M e pode ser considerado como a temperatura máxima de operação.

5.2.2. Caracterização analítica da fibra.

A figura 10 mostra os desvios-padrão absolutos em extrações de solução teste de BTEX usando fibras condicionadas por períodos de 0 até 60 h.

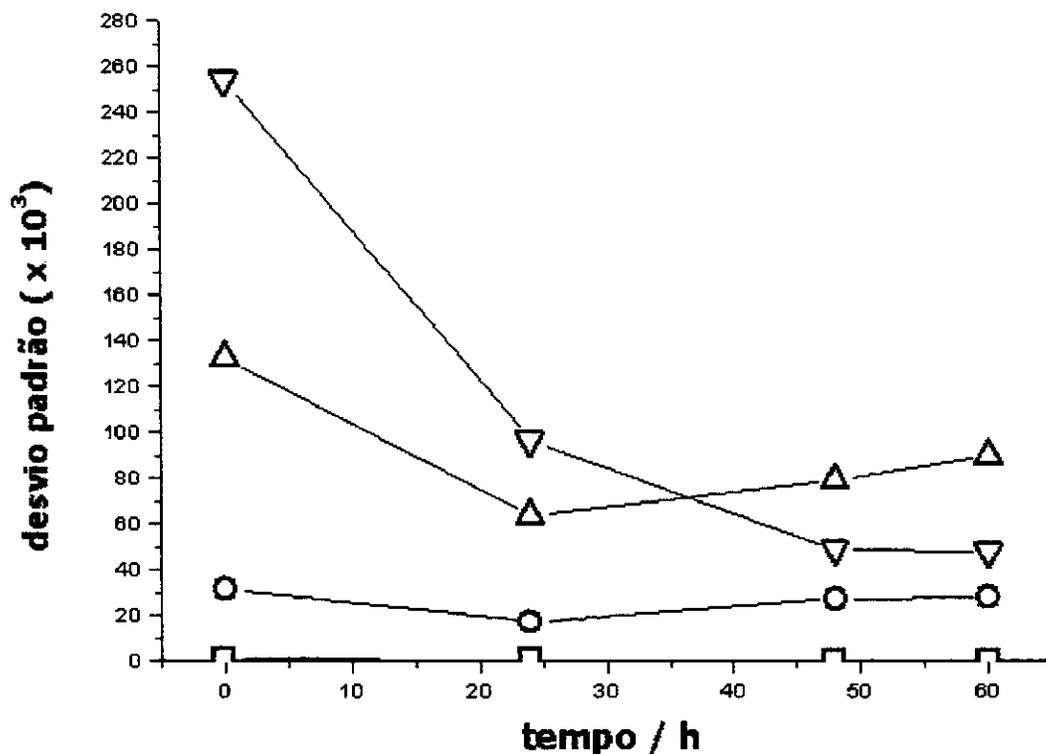


Figura 10: Precisão das áreas (desvio padrão das triplicatas) dos picos de BTEX em função do tempo de condicionamento. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e o-xileno = ▽.

Pode ser observado que a precisão melhora com os tempos de condicionamentos de 50 h, especialmente para analitos de teste com menor volatilidade. Após 30 h, a precisão se mantém. Essa melhora foi associada à estabilização do recobrimento, e assim o tempo de condicionamento para as novas fibras foi estabelecido como 50 h.

5.2.3. Propriedades sortivas.

As figuras 11 e 12 mostram os perfis de extração e dessorção para extrações por headspace das amostras teste (BTEX) usando fibra de CWAX 20M.

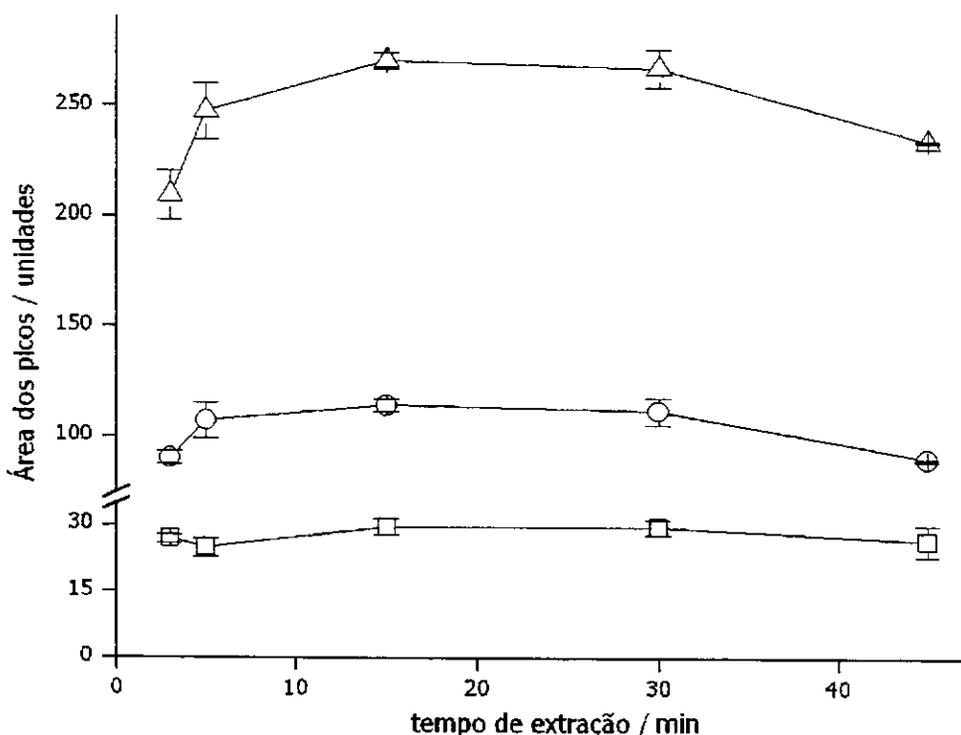


Figura 11: Tempos de extração para analitos teste: benzeno = □; tolueno = ○ e etilbenzeno = ▽ . (a curva para o-xileno é similar à do etilbenzeno e foi omitida para melhor visualização).

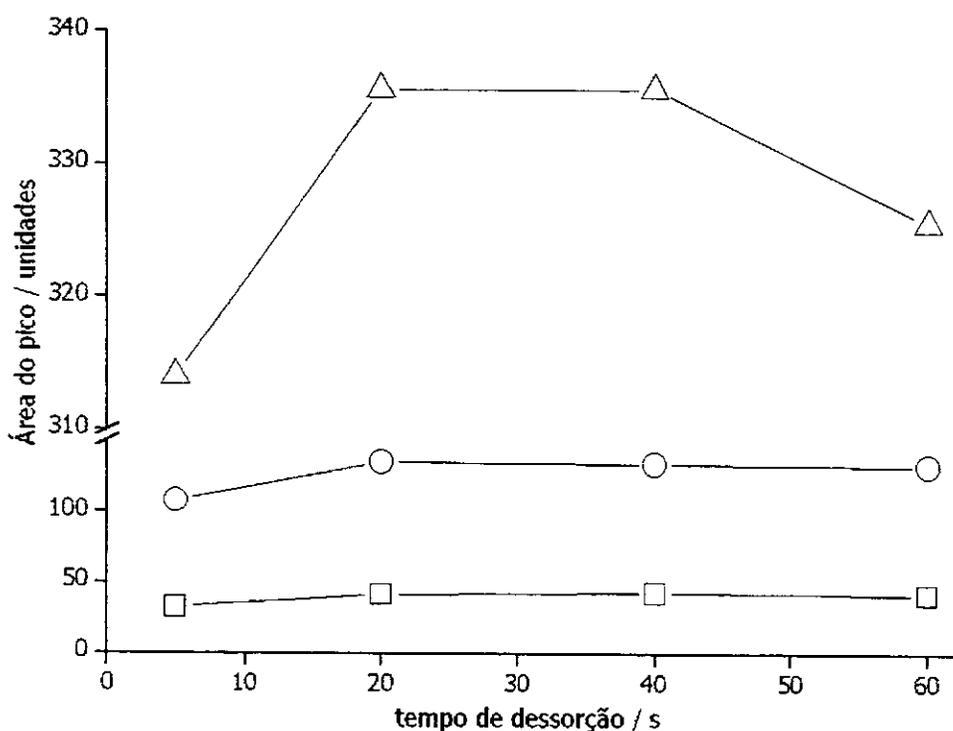


Figura 12: Tempos de dessorção para analitos: benzeno = □; tolueno = ○ e etilbenzeno = △. (a curva para o-xileno é similar à do benzeno e foi omitida para melhor visualização).

Pode-se observar que tanto o tempo de equilíbrio de extração como de dessorção são extremamente baixos: para benzeno, o tempo de equilíbrio é menor que 3 min. Todas as espécies foram dessorvidas completamente em 20 s após a inserção da fibra no injetor. Rápidas transferências de massa são tipicamente observadas para fibras preparadas através do método sol-gel, como consequência da reduzida espessura de recobrimento e da sua alta porosidade.

A eficiência de extração da fibra de CWAX 20M é comparada a fibras comerciais na figura 13. As áreas foram normalizadas em relação à fibra comercial (eficiência relativa de extração = $100 \times \text{área com a fibra sol-gel} / \text{área com a fibra comercial}$). Pode ser observado que para analitos mais voláteis na mistura teste – benzeno e tolueno – a eficiência de extração da fibra de CWAX 20M sol-gel é

comparável às fibras comerciais. Para espécies com menor volatilidade, tende a ser maior, por exemplo, para o o-xileno a massa extraída para a fibra sol-gel é 440% da massa extraída com a fibra de 65 μm CW/DVB.

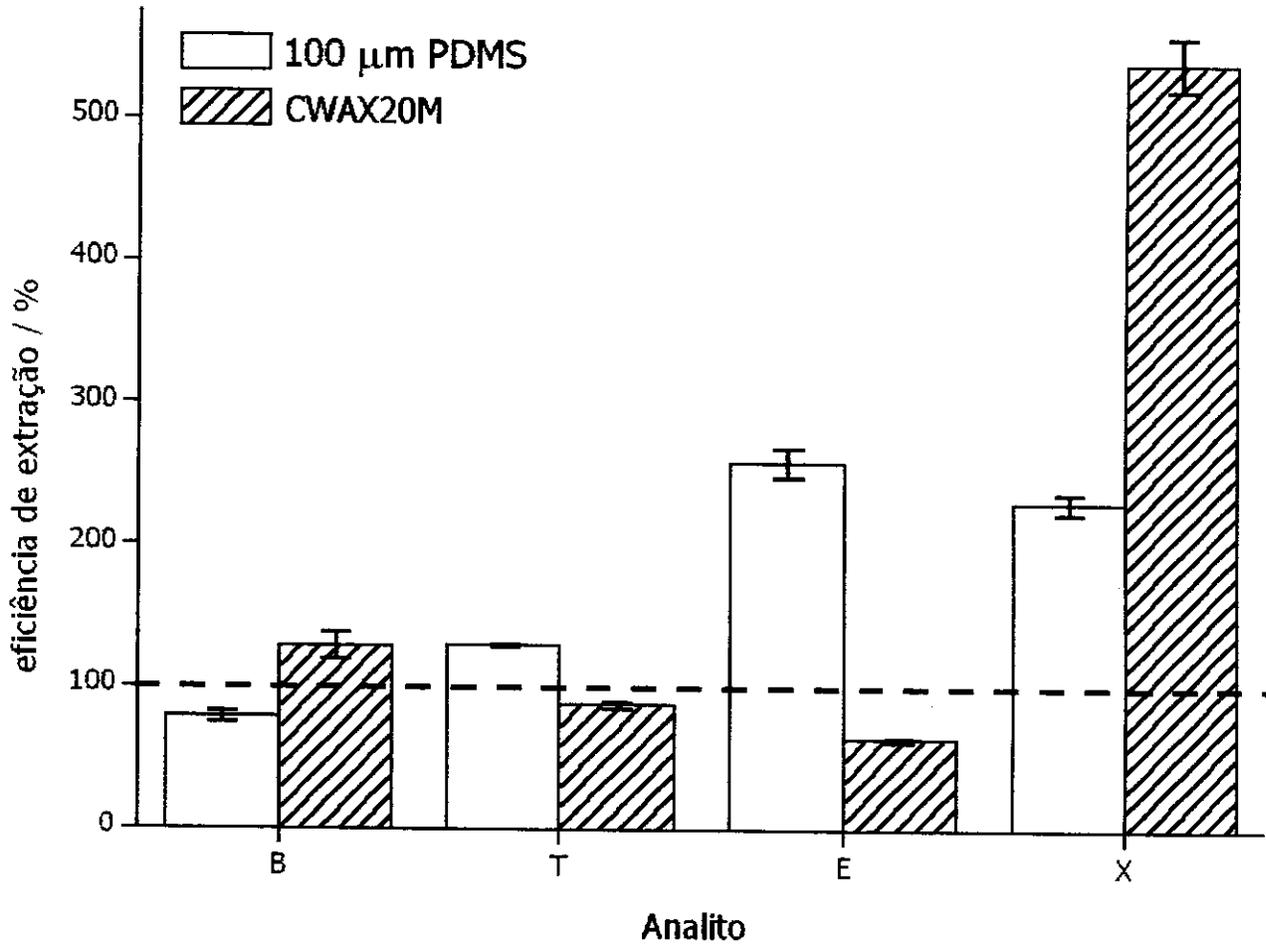


Figura 13: Eficiência de extração da fibra de CWAX 20M comparada com a fibra comercial 100 μm PDMS.

A figura 14 mostra um cromatograma típico obtido com as fibras de 100 μm PDMS e CWAX 20M. Pode ser observado nos cromatogramas que os perfis das fibras CWAX 20M e 100 μm PDMS são similares. Observando-se a linha de base

do cromatograma, não existe nenhum pico atribuível a artefatos provenientes da degradação do recobrimento.

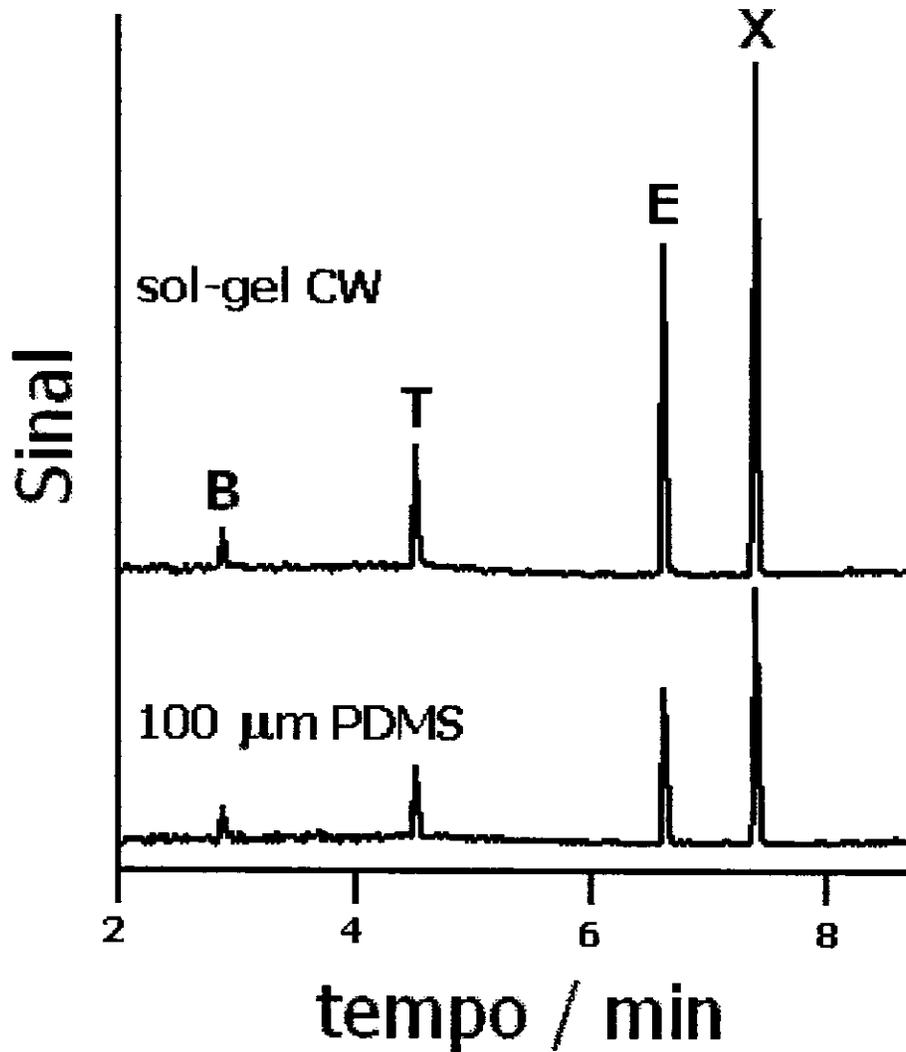


Figura 14: Cromatograma de extrações de headspace de solução aquosa de BTEX $400 \mu\text{g L}^{-1}$ com fibra $100 \mu\text{m}$ PDMS e CWAX 20M.

A fibra de CWAX 20M foi utilizada aproximadamente 120 vezes, sem comprometimento dos resultados. A vida útil dessas fibras é comparável à das fibras comerciais, que podem ser utilizadas em torno de 150 vezes.

Capítulo 6

Preparo de fibras de SPME com recobrimentos a base de PEG 35000 (PEG35)

Neste capítulo, foram avaliadas fibras de SPME recobertas com sílicas organicamente modificadas com polietilenoglicol com massa molar média de 35000 (PEG35). As propriedades sortivas das fibras de PEG35 foram avaliadas, bem como caracterizadas química e morfologicamente. A reprodutibilidade do processo de confecção das fibras foi avaliada e elas foram aplicadas na verificação de compostos lixiviados com o aquecimento de recipientes plásticos utilizados em fornos de microondas.

6.1. Parte experimental

6.1.1. Reagentes e padrões

Nas diferentes avaliações foram usadas soluções aquosas dos compostos teste: benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno (Fluka), cicloexano e heptano (Synt, PA), 1-octanol (Aldrich St. Louis - MO, USA), dietilftalato (DEP), dimetilftalato (DMP), dioctilftalato (DOP) e dipropilftalato (DPP) (Chemservice, West Chester - PA, USA), dietilmercúrio e dimetilmercúrio (Fluka). Os reagentes utilizados foram os mesmos utilizados em 5.1.1., sendo o CWAX 20M substituído por polietilenoglicol 35000 (PEG35).

6.1.2. Materiais

Foram utilizados os mesmos materiais citados em 5.1.2.

6.1.3. Instrumental

Foi utilizado o GC-FID listado em 5.1.3. Para os testes com alquilmercúricos foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector por emissão atômica (GC-AED) Agilent – 6890, coluna HP – 1 (25 m x 0,32 mm x 0,17 μm). As temperaturas foram: injetor 200°C, cavidade da linha de transferência 230°C, forno: 45°C (2 min), 20°C min^{-1} \rightarrow 105°C. Os comprimentos de onda monitorados foram 248 nm (carbono) e 254 nm (mercúrio). Como gás de arraste foi usado N_2 (1,8 mL min^{-1}). Na etapa de verificação da lixiviação de compostos de recipientes plásticos, foi

usado um cromatógrafo a gás equipado com detector espectrométrico de massas (GC-MS) Saturn 2100D (Varian Inc., PA, USA). Para os testes com dimetilftalato (DMP), dietilftalato (DEP), dipropilftalato (DPP) e dioctilftalato (DOP) foram usados o GC-FID e o GC-MS com a seguinte programação de temperatura: 140°C, 15°C min⁻¹ → 220°C, 30°C min⁻¹ → 280°C (3 min), ambos para o GC-FID e o GC-MS.

Na caracterização química e morfológica dos materiais sintetizados e fibras preparadas foram usados os mesmos equipamentos e condições citados em 6.1.3.

6.1.4. Métodos

6.1.4.1. Preparo de fibras de SPME via método sol-gel.

6.1.4.1.1. Pré-tratamento da superfície de sílica fundida.

Nessa etapa, utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 5.1.3.

6.1.4.1.2. Recobrimento das fibras de sílica.

Em um recipiente de vidro adicionou-se 0,4 mL de MTMS (precursor), solução aquosa 400 mg mL⁻¹ de polietilenoglicol (massa molar 35000) e 0,5 mL de TFA (catalisador contendo 5% de água). A mistura foi agitada em um vortex por 2 min e, posteriormente, foram expostas simultaneamente 4 fibras de sílica fundida à solução sol-gel, por um período de 4 h. O procedimento foi repetido por 5 vezes, usando em cada nova etapa uma solução recém preparada. Após secagem em estufa

por 12 h a 130°C, as fibras foram adaptadas em um tubo hipodérmico e colocadas em um *holder* de SPME. As fibras prontas foram condicionadas por períodos variáveis a 230°C em um injetor de um GC.

6.1.4.2. Avaliação das fibras de PEG35.

Assim como para as fibras de CWAX 20M, foram usadas soluções teste de BTEX nas mesmas concentrações mencionadas em 5.1.4.3. Além disso, foi usada uma outra solução contendo 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de clorofórmio, ciclohexano, n-heptano, 1-octanol, éter fenílico e dietilftalato. Colocaram-se 3 mL de amostra em um frasco de vidro lacrado com septo de silicone e agitou-se por 5 min para promover o equilíbrio entre a fase aquosa e o *headspace*. A fibra foi exposta ao *headspace* e os parâmetros de extração como tempo e temperatura de dessorção e tempo de extração foram otimizados. Para os testes com alquilmercúricos, adicionaram-se em um frasco de vidro, 5 mL de NaCl 9% e 5 μL da solução de dimetilmercúrio e dietilmercúrio (5 $\mu\text{g L}^{-1}$). Agitou-se por 5 min para estabelecer um equilíbrio e a fibra foi exposta ao *headspace* por 15 min.

Foi avaliada também a reprodutibilidade entre diferentes fibras preparadas pelo método sol-gel. As fibras foram preparadas em meses diferentes (março de 2004 e agosto de 2004). Foi utilizada nessa etapa uma mistura contendo 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de clorofórmio, ciclohexano, 1-octanol e éter fenílico em análises por GC-FID

6.1.4.3. Aplicação da fibra de PEG35 na análise de compostos lixiviados de recipientes plásticos usados em forno de microondas.

As fibras foram aplicadas na verificação da lixiviação de compostos presentes em recipientes plásticos utilizados em forno de microondas (Panasonic, 27 L). Em um recipiente plástico utilizado para aquecer alimentos em fornos de microondas, foram adicionados 100 mL de água deionizada e em seguida este foi aquecido, por períodos de tempos variados, em um forno microondas com potência máxima (1000 W) por tempos de 2 a 30 min. Após aquecimento, adicionou-se NaCl até saturação e alíquotas de 5 mL foram coletadas, colocadas em frascos de 7 mL e agitadas a 1200 rpm. A fibra foi exposta diretamente na solução por 45 min e foram verificados os perfis cromatográficos. Os analitos foram identificados por GC-MS.

6.2. Resultados

6.2.1. Caracterização química e física dos recobrimentos

A Figura 15 é uma microfotografia da fibra PEG35. Como pode ser visto, este recobrimento também possui uma estrutura com “cavidades”, com grande área superficial. A espessura do filme foi estimada em $(7,2 \pm 0,4) \mu\text{m}$.

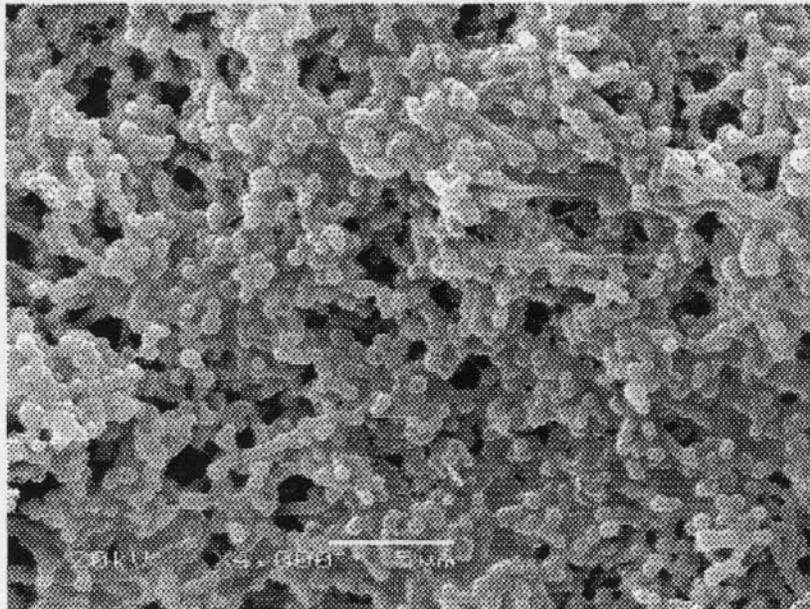


Figura 15: Microfotografia da superfície da fibra de PEG35 (aumento de 4000x).

A Figura 16 mostra o espectro de infravermelho do material resultante da confecção das fibras de PEG35, que foi previamente lavado e seco.

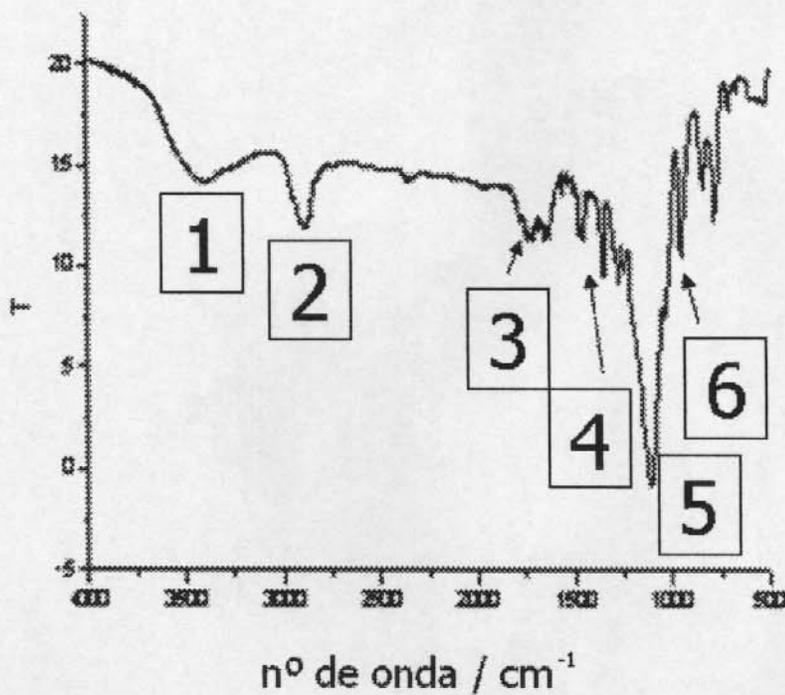


Figura 16: Espectro de infravermelho do recobrimento a base de PEG35.

Pode-se verificar a presença da banda de absorção característica de grupamentos OH em torno de 3400cm^{-1} (1), atribuída a hidroxilas residuais. Outras bandas de absorção atribuídas ao PEG incorporado são as 2970cm^{-1} (2), correspondente à ligação C-H metílicas e a banda em 1832cm^{-1} (3), correspondente a C=O. A banda em torno de 1333cm^{-1} foi atribuída a ligação C-H (4). Uma banda muito intensa é a de 1273cm^{-1} correspondente a ligações Si-O (5); já a banda em torno de 1038cm^{-1} (6) é da vibração da ligação Si-O-C.

6.2.2. Estudo dos parâmetros de extração.

O efeito do tempo de condicionamento sobre a precisão das extrações com a fibra de PEG35 está ilustrado na Fig. 17. Cerca de 30 h de condicionamento são suficientes para que não haja mais variação na precisão, indicando que o recobrimento atingiu a estabilização.

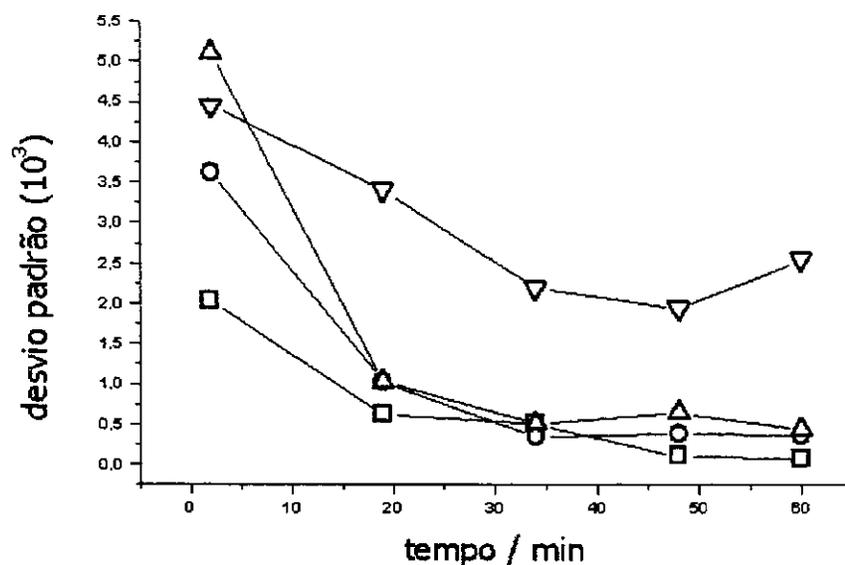


Figura 17: Precisão das áreas (desvios padrão absolutos das triplicatas) dos picos de BTEX em função do tempo de condicionamento. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = △ e o-xileno = ▽.

Os efeitos da temperatura e do tempo de dessorção são mostrados nas figuras 18 e 19. Observa-se que não houve variação das áreas na faixa estudada.

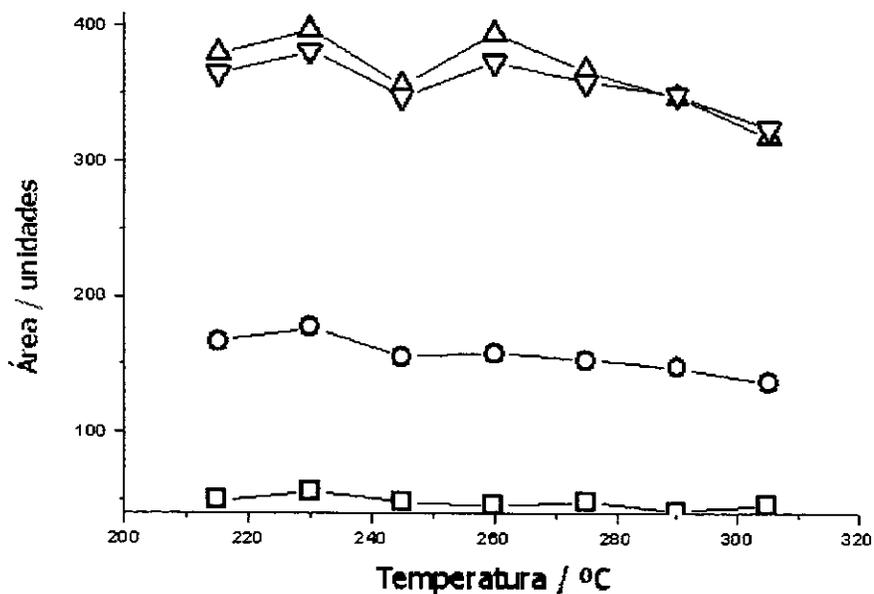


Figura 18: Estudo da influência da temperatura de dessorção nas áreas dos picos de BTEX. Analitos: benzeno = □; tolueno = O; etilbenzeno = Δ e *o*-xileno = ∇.

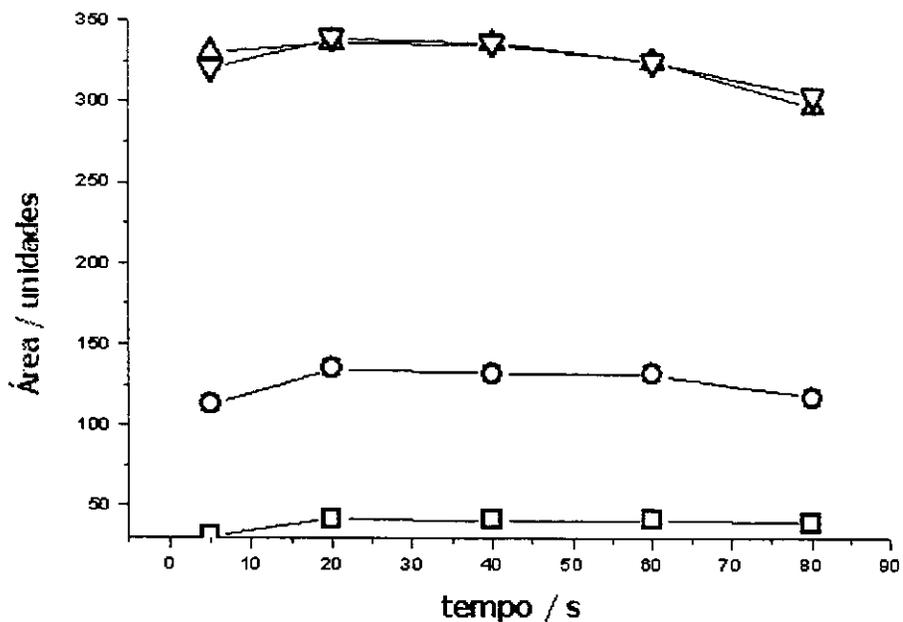


Figura 19: Estudo do tempo de dessorção. Analitos: benzeno = □; tolueno = O; etilbenzeno = Δ e *o*-xileno = ∇.

Como pode ser observado na figura 19, o processo de dessorção dos analitos da fibra de PEG35 é muito rápido e pode ser completado em cerca de 20 segundos a 230°C. Os analitos sorvidos na camada extremamente porosa se difundem rapidamente sob o fluxo de gás de arraste, resultando em baixos tempos de dessorção.

6.2.3. Caracterização analítica da fibra.

A capacidade extrativa da fibra de PEG35 foi testada com uma mistura contendo analitos de diferentes polaridades e volatilidades. A fibra de PEG35 possui uma capacidade similar à fibra CW/ DVB de 65 µm como se pode observar no cromatograma mostrado na Figura 20.

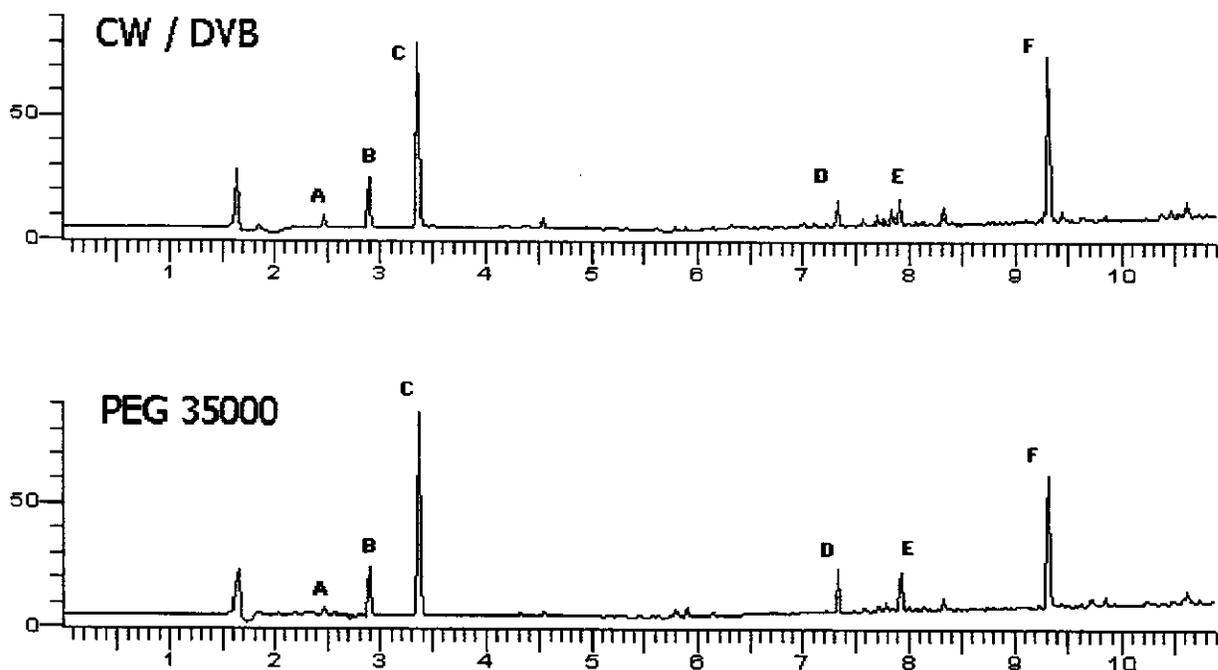


Figura 20: Cromatogramas obtidos usando-se fibra comercial 65 µm CW/DVB e fibra feita em laboratório PEG35. Analitos: A – clorofórmio; B – ciclohexano; C – n-heptano; D – 1-octanol; E – éter fenílico e F – dietilftalato.

A Figura 21 compara as eficiências de extração da fibra de PEG35 com as fibras comerciais de 65 μm CW / DVB e 100 μm PDMS. O tempo de extração foi otimizado em 30 min e a extração foi realizada à temperatura ambiente. As áreas foram normalizadas em relação à fibra comercial PDMS 100 μm (eficiência relativa de extração = $100 \times \text{área com a fibra comercial} / \text{área com a fibra sol-gel}$).

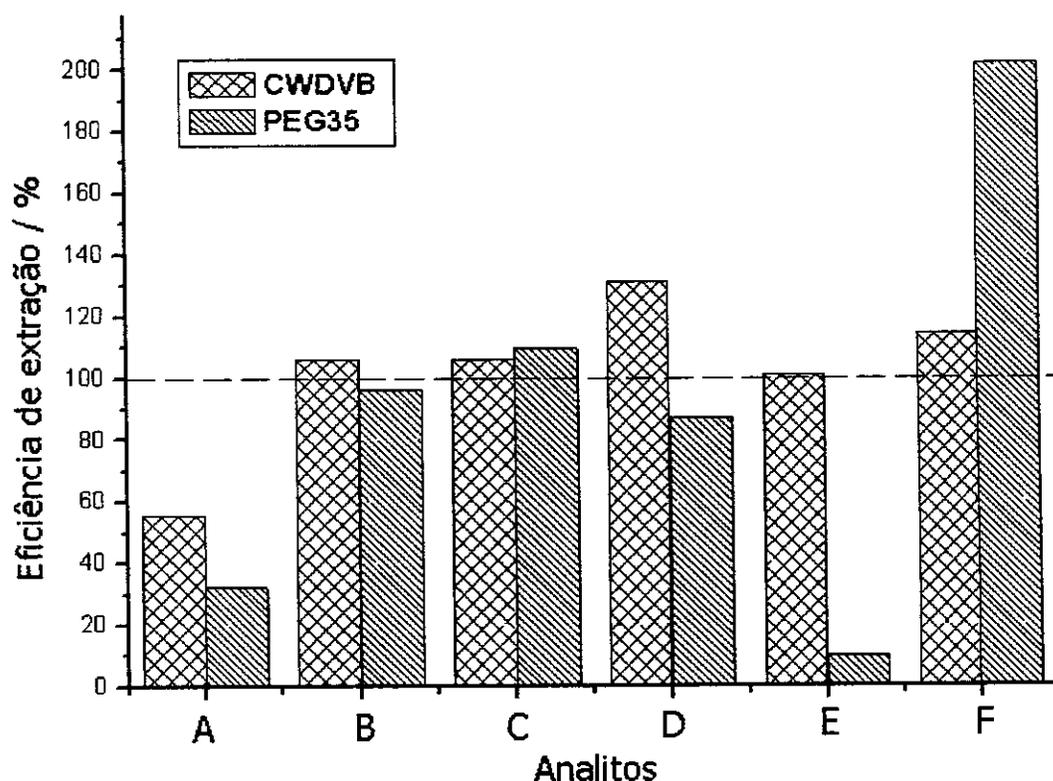


Figura 21: Eficiência de extração da fibra de PEG35 comparada com a fibra comercial 65 μm CW / DVB. Analitos: A – clorofórmio; B – ciclohexano; C – n-heptano; D – 1-octanol; E – éter fenílico e F – dietilftalato.

Pode ser observado que para analitos como ciclohexano, n-heptano e 1-octanol, as fibras têm eficiência de extração próximas. Para clorofórmio, a massa extraída para a fibra de PEG35 é 35% a mais quando comparada a fibra de CW /

DVB. Já para éter fenílico e dietilftalato, a fibra de PEG35 extrai aproximadamente 90% e 100% a mais das massas extraídas quando comparadas com a fibra de CW / DVB, respectivamente.

Para verificar a reprodutibilidade do processo de recobrimento das fibras de PEG35, lotes de fibras foram preparados em meses diferentes e comparados através de extração por headspace de solução aquosa $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de mistura de analitos. O lote 1 foi preparado em agosto / 2004 e o lote 2 preparado em setembro / 2004. Os resultados são mostrados na Figura 22, e mostram que a reprodutibilidade do processo de recobrimento é adequada. Além disso, a fibra de PEG35 foi utilizada mais de 100 vezes, e quando necessária a sua substituição, não há prejuízos nos resultados.

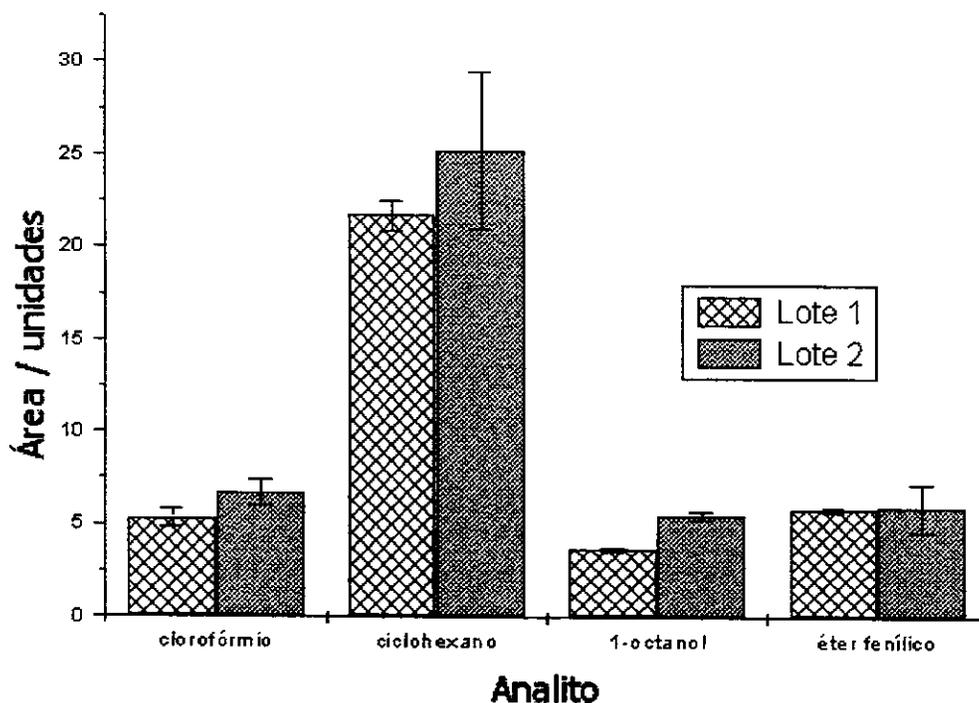


Figura 22: Comparação entre diferentes lotes de fibras preparadas em meses diferentes. Analitos: 1 – clorofórmio; 2 – ciclohexano; 3 – 1-octanol e 4 – éter fenílico.

A Figura 23 compara as extrações por headspace de solução aquosa de dimetilmercúrio, $(Me)_2Hg$, e dietilmercúrio, $(Et)_2Hg$, com três fibras: PEG35, 100 μm PDMS e 65 μm CW/DVB. As áreas foram normalizadas em relação à fibra de PEG35 (eficiência relativa de extração = 100 x área com a fibra sol-gel / área com a fibra comercial). A eficiência de extração das três fibras é muito similar. Para $(Et)_2Hg$ a fibra sol-gel extrai cerca de 115 % a mais quando comparada com a fibra de 100 μm PDMS.

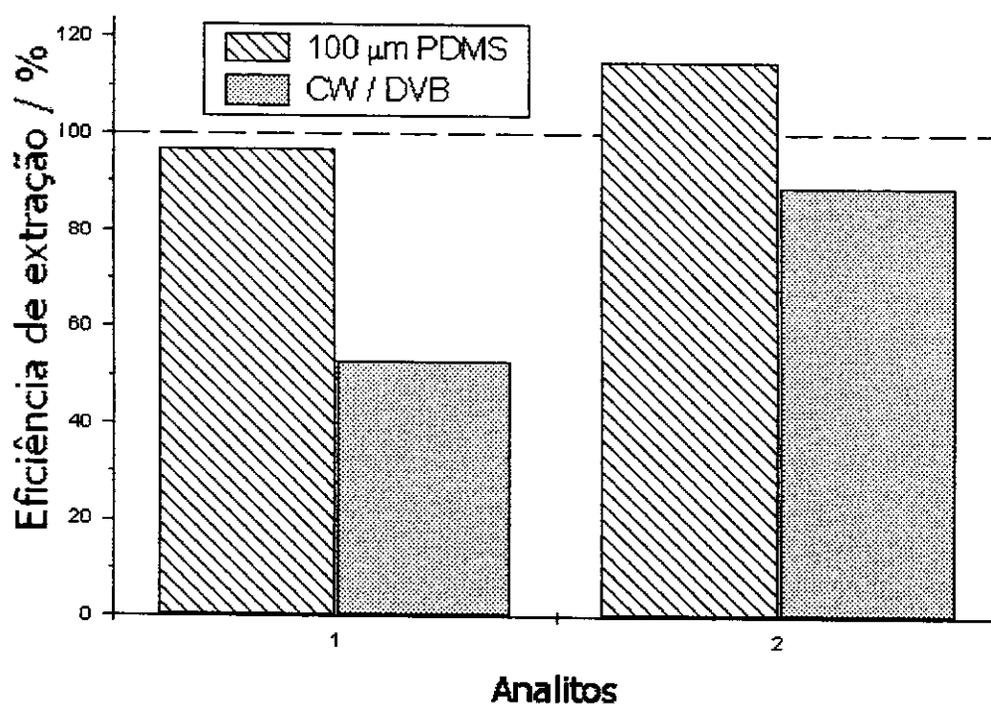


Figura 23: Eficiência de extração da fibra de PEG35 comparada com as fibras comerciais 100 μm PDMS e CW / DVB comerciais. Analitos: de 1- $(Me)_2Hg$ e 2- $(Et)_2Hg$.

6.2.4. Aplicação da fibra de PEG35 na análise de compostos lixiviados de recipientes plásticos.

Para avaliar a aplicabilidade da fibra de PEG35, estudou-se o efeito da lixiviação de compostos de recipientes plásticos usados em microondas com o tempo de aquecimento. Baseados na expectativa de que os compostos lixiviados mais importantes fossem ésteres de ácido ftálico, as condições de extração (tempo de exposição da fibra a solução e tempo de dessorção) foram otimizadas utilizando-se amostras contendo estes analitos. Foram estudados os tempos de extração e dessorção para as fibras de PEG35, que estão ilustrados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. O tempo de equilíbrio foi estimado em 45 min, enquanto que em 20 s todos os analitos foram dessorvidos termicamente da fibra de PEG35. Os mesmos estudos feitos para a fibra comercial de 100 μm PDMS mostraram que o tempo de equilíbrio para esses analitos é de 60 min, enquanto que estes são dessorvidos da fibra comercial com cerca de 40 s.

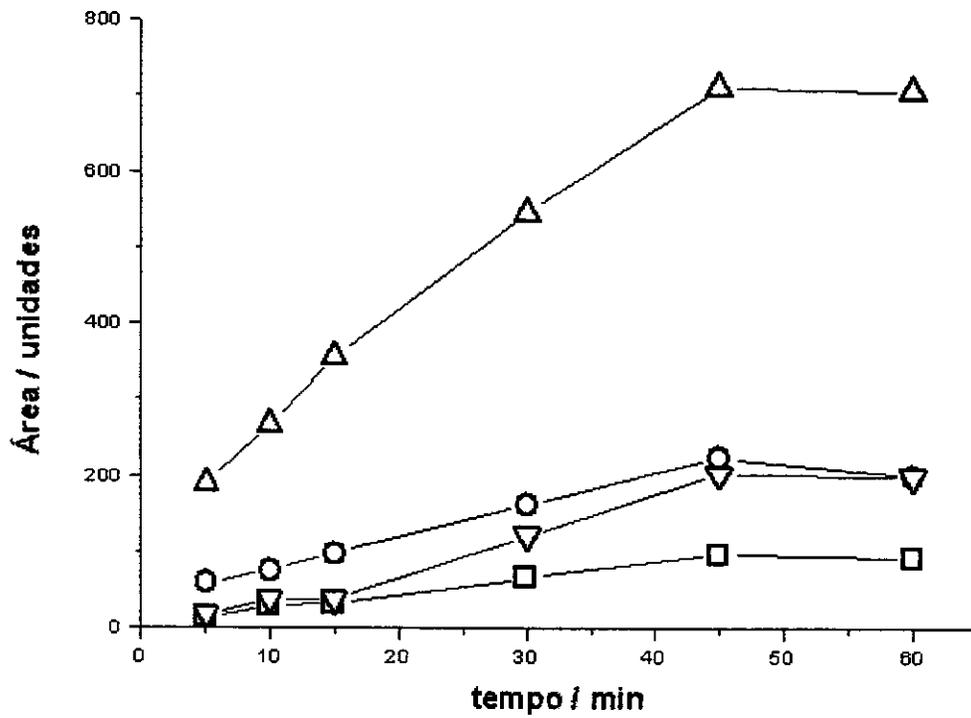


Figura 24: Tempos de extração para ftalatos. Analitos: DPP = □; DEP = ○; DMP = △ e DOP = ▽.

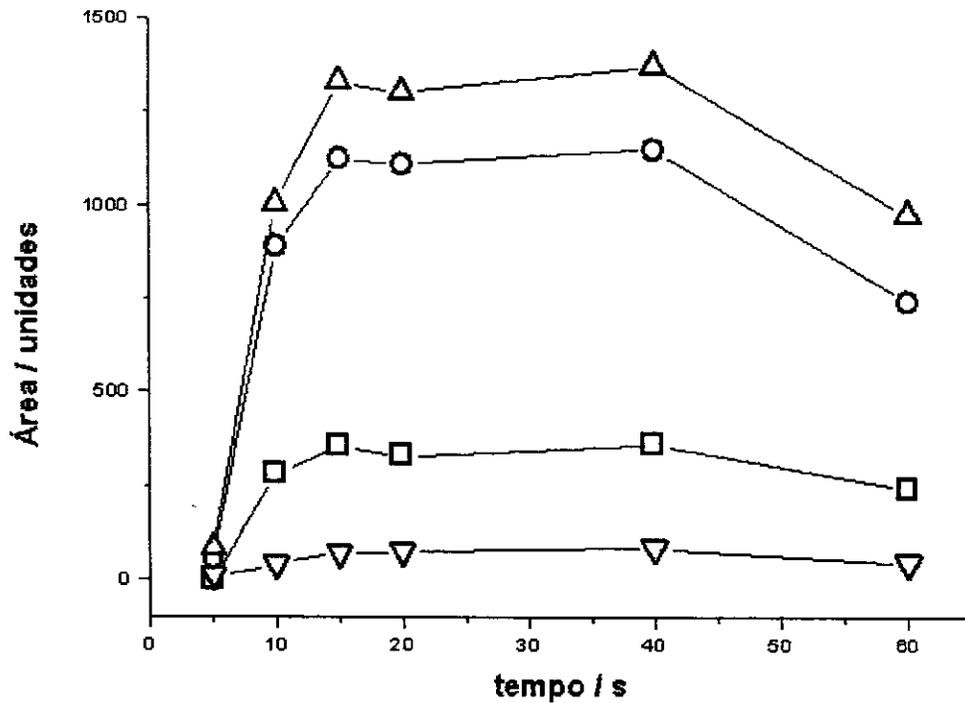


Figura 25: Tempos de dessorção para ftalatos utilizando-se fibra de PEG35. Analitos: DPP = □; DEP = ○; DMP = △ e DOP = ▽.

A Figura 26 mostra a variação dos perfis cromatográficos do extrato da água aquecida em recipientes sob microondas com tempos variados, com as condições citadas em 6.1.3.

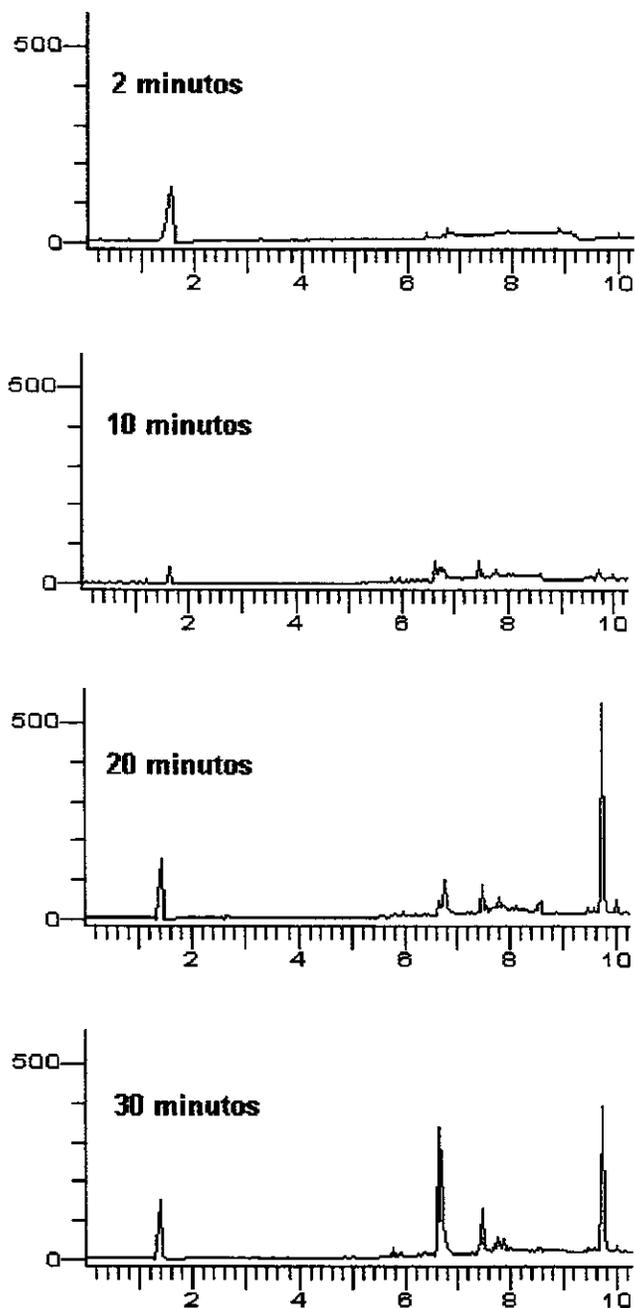


Figura 26: Perfis cromatográficos com diferentes tempos de aquecimento de recipiente plástico utilizando fibra de PEG35.

Pode-se observar na figura 26, que com 2 minutos de aquecimento não se observam picos de analitos mais retidos, e portanto mais pesados. Observa-se com cerca de 20 min de aquecimento, picos de analitos com t_r igual a 6,8, 7,5 e 9,6 min.

A figura 27 mostra um cromatograma das águas aquecidas em forno de microondas por 20 min obtidos por GC-MS, com as mesmas condições cromatográficas. Assim como era esperado, alguns dos analitos lixiviados que foram identificados são ésteres de ftalatos, sendo eles dibutilftalato (2), dipropilftalato (3) e di-octilftalato (4). Um outro analito identificado foi o ácido benzóico (1).

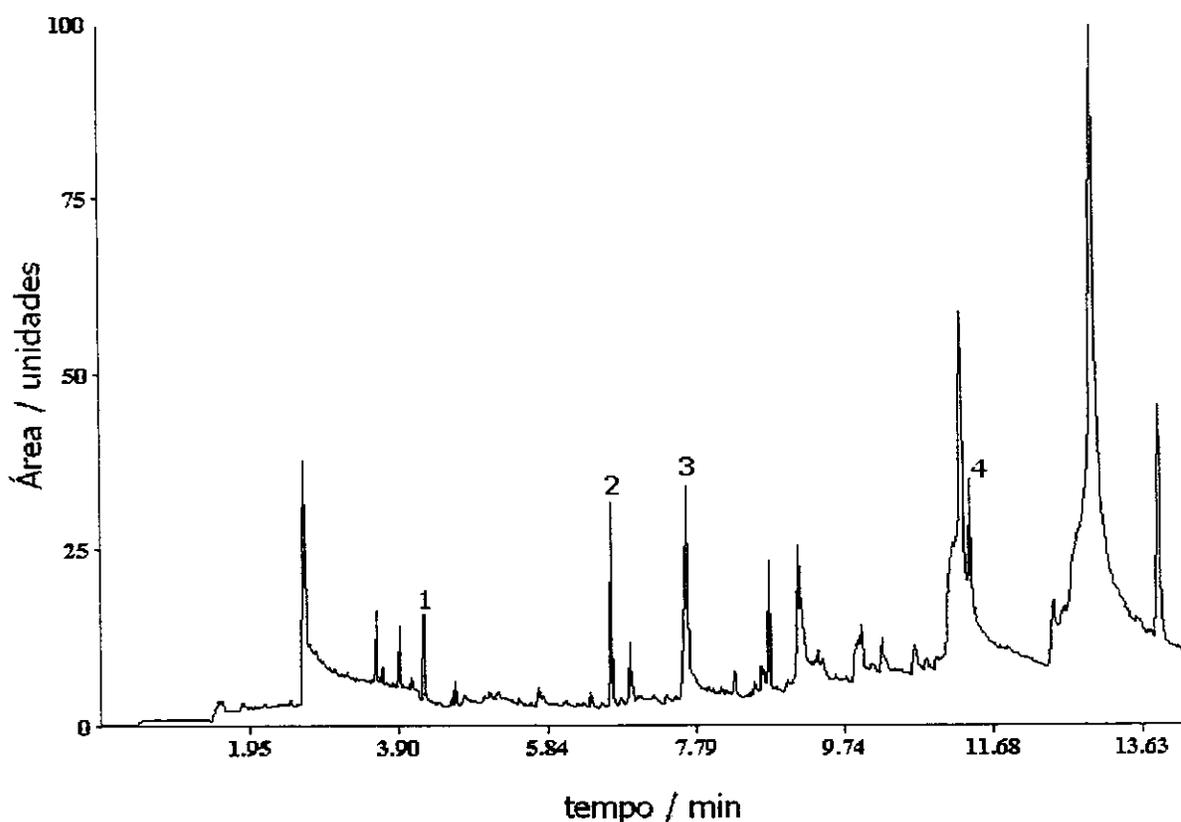


Figura 27: Cromatograma obtido por extração direta em águas aquecidas em recipientes plásticos por GC-MS, usando fibra de PEG 35000 sol-gel. 1- ácido benzóico; 2- Dibutilftalato; 3- dipropilftalato e 4- di-octilftalato.

Capítulo 7

Preparo de fibras de SPME com recobrimentos mistos a base de PDMS e PEG (PDMS / PEG)

Neste capítulo será descrito o preparo de fibras de SPME recobertas com polidimetilsiloxano hidroxilado (PDMS) e polietilenoglicol (PEG). As fibras foram caracterizadas e testadas com soluções aquosas contendo analitos teste. Alguns parâmetros de extração foram otimizados e a fibra foi testada na quantificação de BTEX. As fibras mistas sol-gel foram aplicadas na determinação de hidrocarbonetos aromáticos de amostras.

7.1. Parte experimental

7.1.1. Reagentes e padrões

Na avaliação da fibra mista PDMS / PEG foram usadas soluções aquosas dos compostos citados em 5.1.1. Além disso, foram utilizados os seguintes padrões: mentol (Aldrich, Milwaukee, USA), 1-octanol (Synth), diciclohexilamina (Aldrich), p-clorotolueno e éter difenílico (Fluka), linalool (Synth), naftaleno (Acros) e aldeído decílico (Aldrich).

7.1.2. Materiais

Os materiais utilizados estão citados em 5.1.2.

7.1.3. Instrumental

Os instrumentos utilizados estão citados em 5.1.3.

7.1.4. Métodos

7.1.4.1. Preparo de fibras de SPME via método sol-gel.

7.1.4.1.1. Pré-tratamento da superfície de sílica fundida.

Nessa etapa, utilizou-se o mesmo procedimento descrito em 5.1.4.1.1.

7.1.4.1.2. Recobrimento das fibras de sílica.

Em um recipiente de vidro adicionaram-se 0,4 mL de MTMS, solução aquosa 400mg mL^{-1} de polidimetilsiloxano hidroxilado (PDMS-OH) e 0,5 mL de TFA (catalisador contendo 5% de água). A mistura foi agitada em um vortex por 2 min e, posteriormente foram expostas simultaneamente quatro fibras de sílica fundida à solução sol-gel, por um período de 4 h. As mesmas fibras recobertas com PDMS-OH foram expostas a solução sol contendo 0,4 mL de MTMS, 400 mg mL^{-1} de PEG35 e 0,5 mL de TFA, por um período de 4 h, de modo que sejam depositadas camadas alternadas de PDMS e PEG. Esse procedimento foi repetido por mais 4 vezes. Após secagem em estufa por 12h a 130°C , as fibras foram adaptadas em um tubo hipodérmico e colocadas em um *holder* de SPME. As fibras prontas foram condicionadas por períodos variáveis a 230°C em um injetor de um CG.

7.1.4.2. Avaliação das fibras de PDMS / PEG.

Assim como para as fibras de CWAX 20M e PEG35, foram usadas soluções aquosas contendo BTEX, nas mesmas condições mencionadas em 5.1.4.3. Também foram utilizadas soluções aquosas de mistura teste contendo p-clorotolueno, dicitclohexilamina, dietilftalato, éter difenílico, naftaleno, mentol e 1-octanol $500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. foram colocados 3 mL de amostra em um frasco de vidro lacrado com septo

de silicone e agitadas para promover o equilíbrio entre a fase aquosa e o *headspace*. A fibra foi exposta ao *headspace* e os parâmetros de extração foram otimizados.

7.1.4.3. Determinação de hidrocarbonetos aromáticos em águas contaminadas por óleo diesel.

A fibra de PDMS / PEG foi aplicada na quantificação de BTEX em amostra de águas subterrâneas de um posto de gasolina, que foram contaminadas em um acidente ocorrido em São Vicente, SP. Para essa análise, usaram-se as condições mencionadas em 5.1.4.3. Construíram-se curvas analíticas para determinação de LD, LQ, desvios padrão das replicatas e os respectivos coeficientes de correlação.

7.2. Resultados

7.2.1. Caracterização dos recobrimentos mistos PDMS / PEG.

Uma microfotografia da superfície dessas fibras está mostrada na figura 28, com um aumento de 200 vezes. As microfotografias das fibras de PEG35 e CWAX 20M vistas nas seções 5.2.1. e 6.2.1. mostraram superfícies extremamente porosas, porém a fibra com recobrimentos mistos apresentou uma estrutura compacta, sem poros visíveis. A média da espessura do filme polimérico foi estimada através de MEV em 78 μm , que foi bem superior quando comparadas com as fibras de CWAX 20M e PEG35.

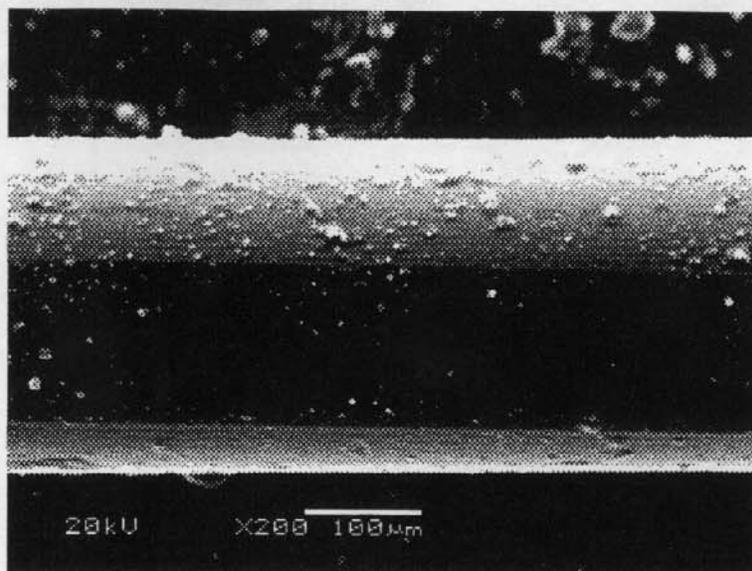


Figura 28: Microfotografia da fibra de PDMS / PEG, com um aumento de 200 vezes.

7.2.2. Caracterização analítica da fibra de PDMS / PEG

As figuras 29 e 30 são os perfis de extração e dessorção para BTEX, utilizando a fibra mista sol-gel.

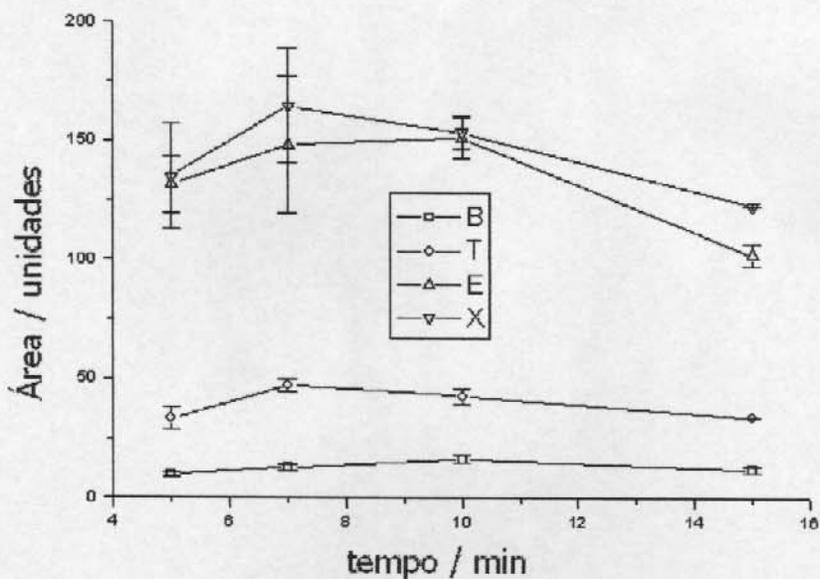


Figura 29: Perfil de extração de análises por headspace de BTEX $400 \mu\text{g L}^{-1}$ usando fibra PDMS/PEG sol-gel. Analitos: benzeno = \square ; tolueno = \circ ; etilbenzeno = Δ e *o*-xileno = ∇ .

O tempo de equilíbrio foi estimado em menos de 7 min para todos os analitos. Sob as mesmas condições com a fibra de 100 μm PDMS comercial este tempo varia de 10 a 15 min.

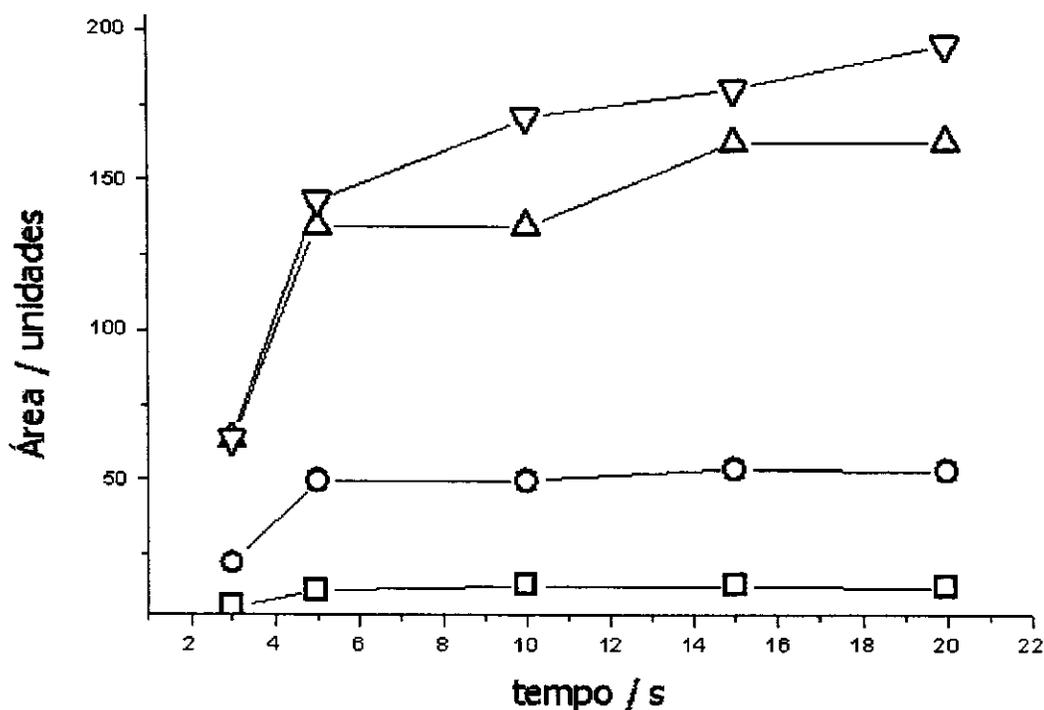


Figura 30: Tempo de desorção de análises por headspace de BTEX $400 \mu\text{g L}^{-1}$ usando fibra PDMS/PEG sol-gel. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e o-xileno = ▽.

Para a determinação dos tempos de desorção, entre cada análise foi feito um branco da fibra, para verificar se a mesma apresentava *carry-over*. Os cromatogramas obtidos do branco da fibra não apresentaram picos, indicando que todos os analitos eram desorvidos termicamente da fibra. A desorção dos analitos é rápida. Para analitos mais leves como benzeno e tolueno, ocorre em 5 s, e para analitos mais pesados como etilbenzeno e o-xileno, a desorção ocorre entre 15 e 20 s.

A eficiência de extração para a fibra mista PDMS / PEG é mostrada na figura 31, que mostra a comparação da fibra sol-gel com a fibra comercial 30 μm PDMS. Verifica-se que a fibra sol-gel é bem mais eficiente na extração desses compostos quando comparados com a fibra comercial.

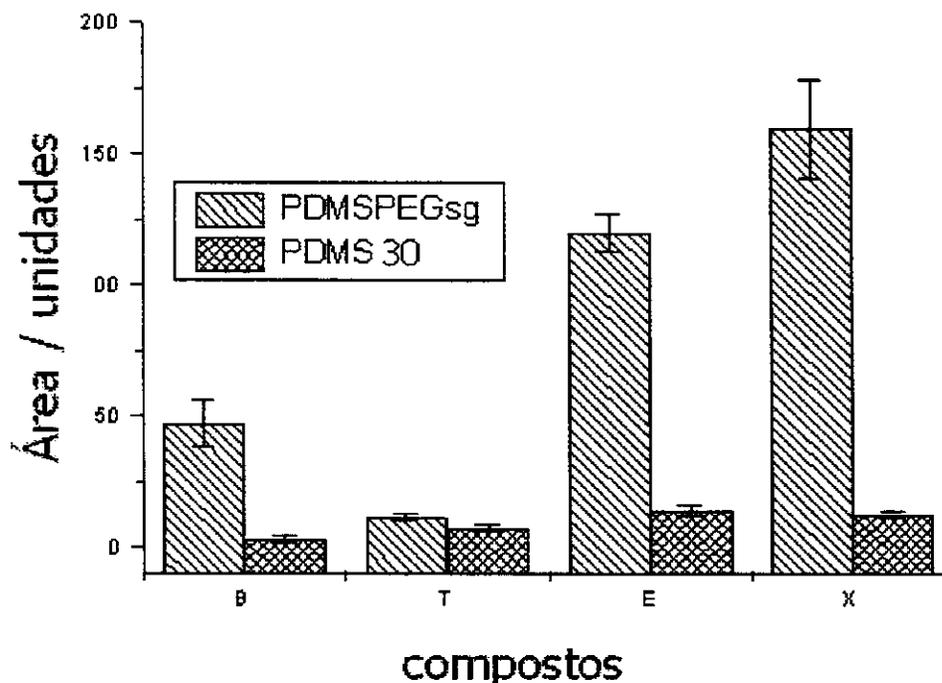


Figura 31: Eficiência de extração da fibra mista de PDMS / PEG comparada com a fibra comercial de 30 μm PDMS.

A figura 32 mostra a variação dos desvios padrão absolutos das triplicatas das áreas obtidas com tempo de condicionamento variados das fibras mistas. O tempo ótimo de condicionamento foi de 6 h. Para benzeno, os desvios das triplicatas variaram de 15% (para fibras não condicionadas) até 5% (para fibras condicionadas); para tolueno, os desvios variaram de 19% até 6%; para etilbenzeno

variaram de 25% até 2% e, finalmente para o-xileno, variaram de 28% a 3%. Isso ocorre porque o recobrimento polimérico alcançou a estabilização.

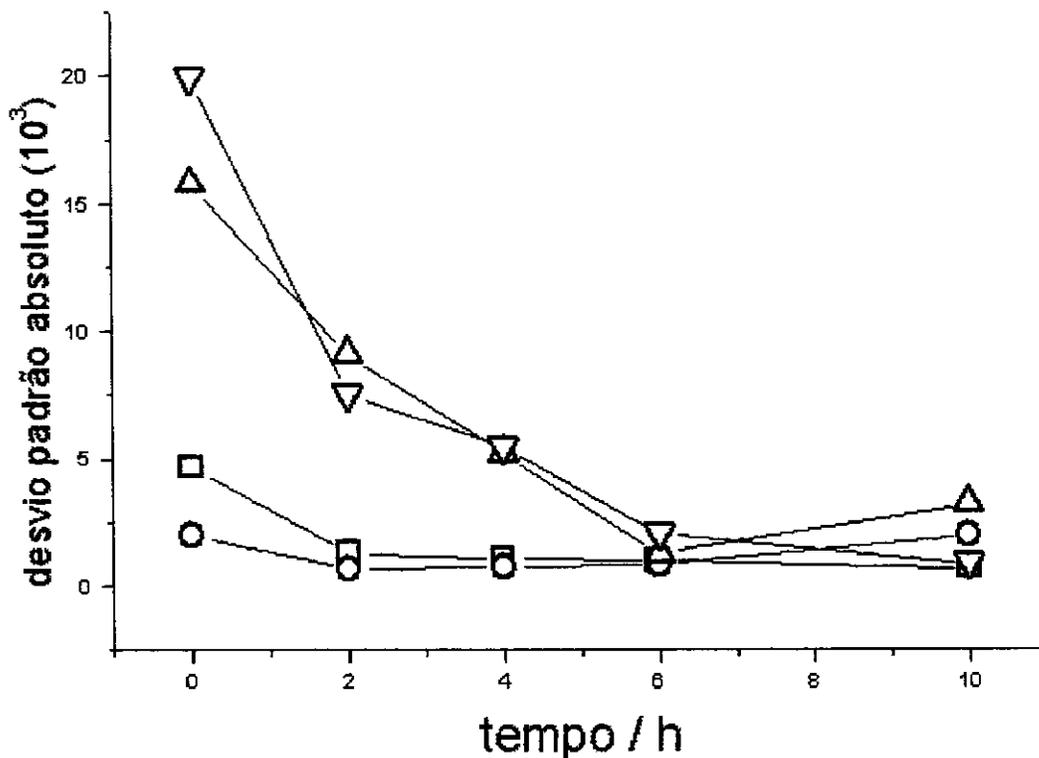


Figura 32: Precisão das áreas (desvios padrão das triplicatas) dos picos de BTEX em função do tempo de condicionamento. Analitos: benzeno = □; tolueno = ○; etilbenzeno = Δ e ∇ = o-xileno.

A figura 33 mostra um cromatograma de extração por *headspace* da mistura teste, usando uma fibra comercial de 30 μm PDMS e a fibra mista de PDMS / PEG. Pode-se observar que a fibra sol-gel extraiu com eficiência compostos não extraíveis com outras fibras. A fibra de PDMS 30 μm extraiu uma maior quantidade de naftaleno e linalool.

Para avaliar a fibra mista sol-gel, foram calculados os limites de detecção e desvios-padrão na faixa de concentração de 20 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os coeficientes de correlação (r) variaram de 0,983 até 0,992. Os limites de detecção variaram de 13

$\mu\text{g L}^{-1}$, para diciclohexilamina, até $28 \mu\text{g L}^{-1}$, para p-clorotolueno. Os desvios encontrados variaram de 2 a 13%. Esses resultados podem ser encontrados na tabela 3.

Diversas extrações foram feitas com as fibras de PDMS / PEG e observou-se que estas podem ser utilizadas mais de 150 vezes.

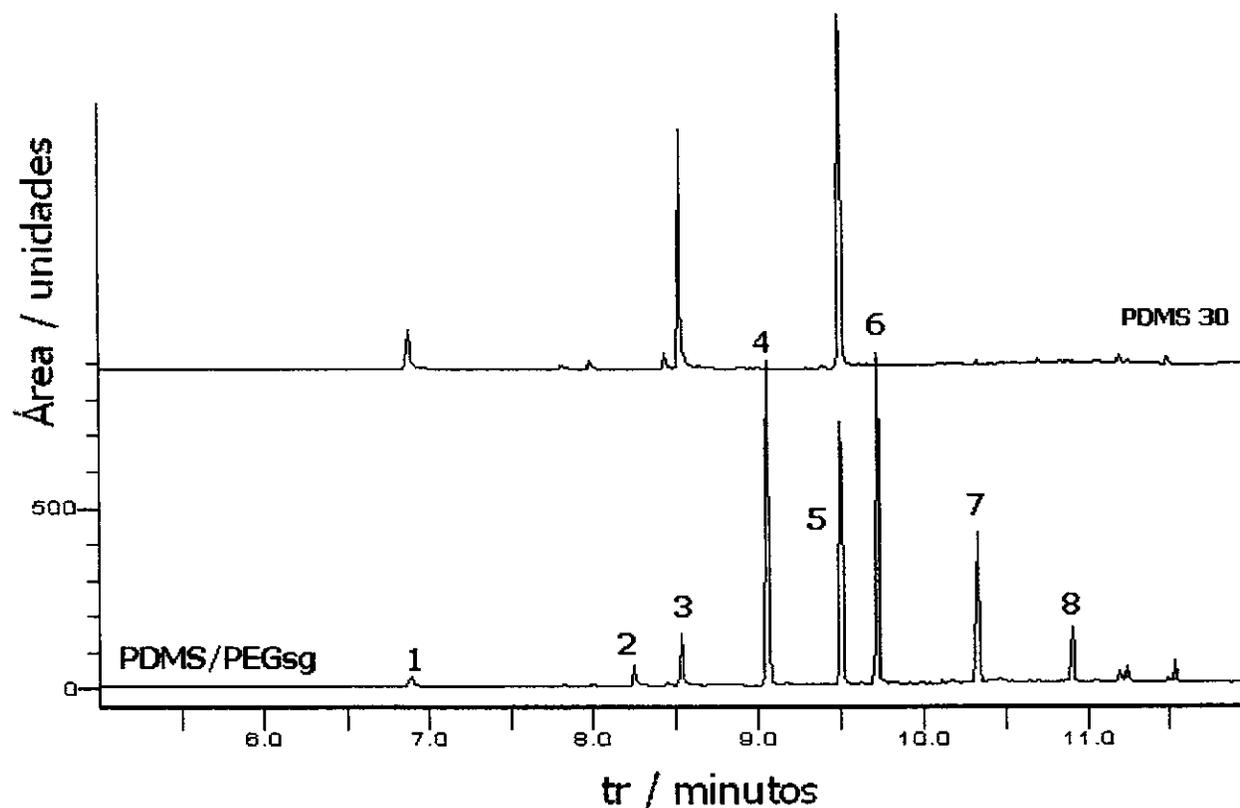


Figura 33: Cromatograma de mistura de compostos usando fibra comercial $30 \mu\text{m}$ PDMS e fibra mista PDMS/PEG sol-gel. Analitos: 1- p-clorotolueno; 2- 1-octanol; 3- linalool; 4- mentol; 5- naftaleno.; 6- dietilftalato; 7- éter difenílico e 8- diciclohexilamina.

Tabela 4: Valores de LD, desvios padrão, coeficiente de correlação e LQ.

Analitos	PEG/PDMS sol-gel			
	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD(%)	r	LQ
p-clorotolueno	28	12	0,9907	94
Diciclohexilamina	13	2	0,9913	43
Dietilftalato	20	2	0,9915	68
Difenil éter	19	8	0,9884	62
Naftaleno	14	13	0,9897	47
Mentol	21	13	0,9833	70
1-octanol	28	11	0,9907	93

7.2.3. Determinação de hidrocarbonetos aromáticos em águas contaminadas por óleo diesel.

Nesta etapa foi utilizada a fibra de PDMS / PEG sol-gel. A tabela 4 sumariza os limites de detecção (LD) e desvios-padrão relativos para análises de BTEX em água deionizada utilizando a fibra de PDMS/PEG sol-gel, bem como a concentração de BTEX encontrada no lençol subterrâneo de águas. Os LQ e LD foram calculados através das curvas analíticas e valem para a faixa estudada.

Tabela 5: Figuras de mérito para curvas de calibração com valores de LD, LQ (calculados através da curva analítica), desvios padrão e coeficientes de correlação.

analito	S	I	r	RSD (%)	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)
B	71255	-128987	0,990	9,6	1,8	6,0
T	18199	49817	0,999	15,4	0,39	1,3
E	71362	228751	0,974	10,1	0,87	2,9
X	106981	248570	0,995	3,1	0,68	2,3

As análises apresentaram desvios padrão relativos (RSD) das áreas dos picos variando de 3,1 a 15,4%. As curvas de calibração mostraram boa linearidade e bons coeficientes de correlação (r maiores que 0,973). Encontraram-se 6,3 mg L⁻¹ de benzeno; 2,0 mg L⁻¹ de tolueno; 3,14 mg L⁻¹ de etilbenzeno e 2,7 mg L⁻¹ de o-xileno. A concentração de benzeno encontrada nas amostras é superior à permitida (~10 mg L⁻¹).

Um cromatograma típico é mostrado na figura 34, comparando-se os padrões e a amostra real.

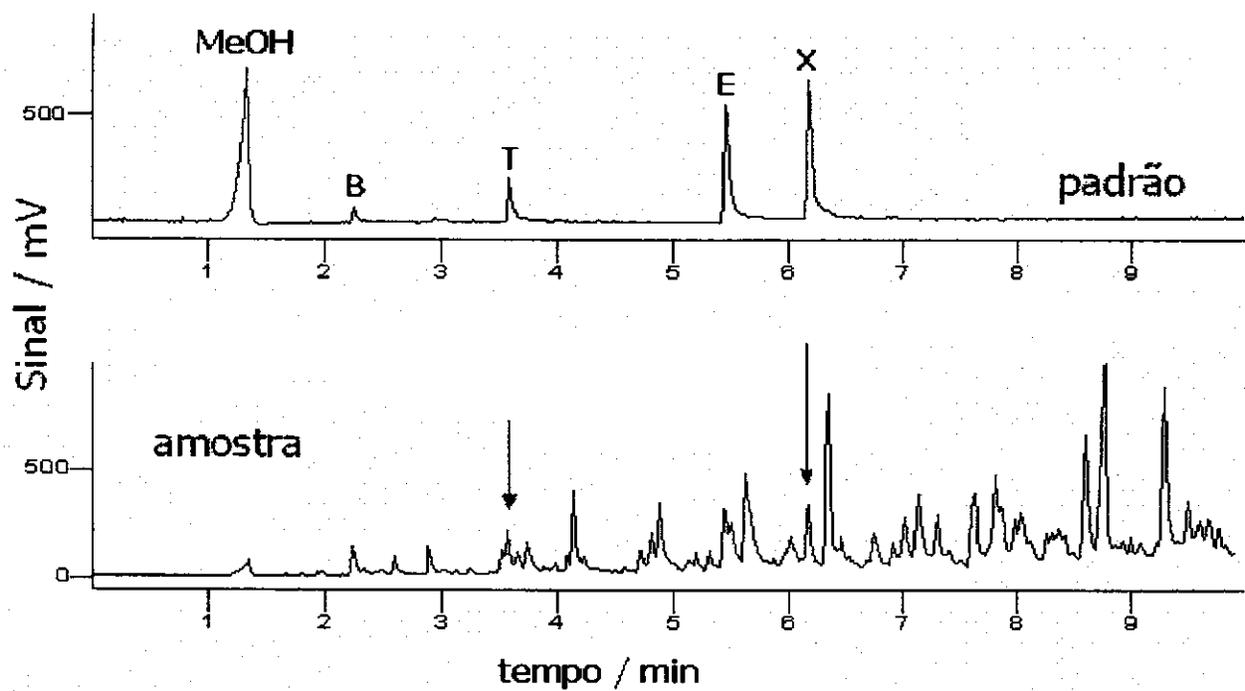


Figura 34: Cromatogramas obtidos por extração através do *headspace* de uma mistura aquosa contendo BTEX (acima) e amostra (abaixo).

8. Conclusões

O processo sol-gel se mostrou adequado no preparo de fibras de SPME à base de CWAX 20M, PEG35 e PDMS / PEG, sendo que estas ainda não haviam sido descritas em literatura.

O uso do CWAX 20M e PEG35, como modificadores orgânicos em recobrimentos poliméricos para fibras de SPME, resultaram em fibras com propriedades interessantes. Quando comparadas com as fibras comerciais disponíveis elas apresentaram rápidos equilíbrios de extração e dessorção, bem como alta estabilidade térmica. As fibras de PEG35 e CWAX 20M apresentaram alta porosidade, enquanto que a fibra mista de PDMS/PEG sol-gel apresentou uma estrutura compacta. Todas as fibras avaliadas aqui apresentaram alta durabilidade, podendo ser utilizadas em média, de 100 a 150 vezes, sendo bem similar à durabilidade das fibras comerciais.

A combinação de HS-SPME-GC-FID e HS-SPME-GC-MS usando as fibras preparadas pelo método sol-gel, foi aplicado com sucesso na avaliação qualitativa dos perfis cromatográficos nas análises de amostras de águas aquecidas em recipientes plásticos de microondas e na quantificação de BTEX em amostras reais. Assim como era esperado, alguns dos compostos lixiviados de recipientes plásticos eram ésteres de ftalatos, já que estes são muito utilizados pela indústria como aditivos.

9. Referências

- [1] Z. Zhang, M. J. Yang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 66 (1994), 844A.
- [2] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley - VCH, New York, 1997.
- [3] P. T. Gbatu, K. L. Sutton, J. A. Caruso, *Anal. Chim. Acta* 402 (1999) 67-79.
- [4] J. M. Livage, Henry, J. Sanches, *Solid State Chem.* 19 (1988) 259.
- [5] B. D. Fabes, D. R. Uhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* 73, (1990), 978-988.
- [6] B. V. Ioffe, A. G. Vitemberg, *Headspace analysis and related methods in gas Chromatography*. New York, John Wiley, 1983. 276p.
- [7] K. J. Lee, H. Pyo, S. J. Park. *Chem. Soc.* 22, (2001), 171-178.
- [8] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, 112, (2000) 8089-8109.
- [9] J.R. Dean, *Extraction Methods for Environmental Analysis*. 1998, John Wiley & Sons.
- [10] S. P. Frost, J. R. Dean, K. P. Evans, K. Harradine, C. Kary, M.H.I. Comber. *Analyst*, 122 (1997), 895 - 898.
- [11] W. H. Wo, S. J. Hsieh. *Anal. Chim. Acta.* 428 (2001), 111 – 120.
- [12] J. M. Miller, *Separation Methods in Chemical Analysis*. New York, Wiley-Interscience, 1975. 89p.
- [13] G. M. Titato, *Comparação entre métodos de extração (LLE, SPE e SFE) e análise na determinação de PAH em água*. São Carlos, 1999. 103p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [14] L.T. Taylor, *Anal. Chem.*, 1, (1995), 365 – 370.
- [15] F. M. Lanças. *Extração em Fase Sólida*. São Carlos, 2004. Ed. Rima.

- [16] R. P. Belardi, J. Pawliszyn. *Water Pollut. Res. J. Can.* 24, (1989) 179.
- [17] A. L. P. Valente, F. Augusto, *Química Nova*, 23 (2000), 523-530.
- [18] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction. Theory and Practice*. 1997. Wiley-VCH Inc. New York. p. 12.
- [19] L. Moens, T. Smaele, R. Dans, *Anal. Chem.* 69 (1997) 1604.
- [20] Y. Morcillo, Y. Cai, J. M. Bayona, *J. High Res. Chromatogr.* 18 (1995) 767.
- [21] Pawliszyn, J.; "Solid Phase Micro-Extraction (SPME)".
(sciborg.uwaterloo.ca/chemistry/pawliszyn/Research/SPME/spme.html), 1998.
- [22] S. A. Poole, T. A. Dean, J. W. Oudsema, C. F. Poole, *Anal. Chim. Acta*, 236 (1990) 3 .
- [23] J. Dugay, C. Miege, M. C. Hennion, *J. Chromatogr. A* 795 (1998) 27.
- [24] T. Gorecki, P. Martos, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 70 (1998) 19.
- [25] C. Grote, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 70 (1998) 19.
- [26] H. L. Lord, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 69 (1997) 3899.
- [27] P. Popp, A. Paschke, *Chromatographia* 46 (1997) 419.
- [28] M. Moder, P. Popp, J. Pawliszyn, *J. Microcolumn Sep.* 10 (1998) 225.
- [29] Y. C. Wu, S. D. Huang, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 310.
- [30] Y. Liu, Y. Shen, M. Lee, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 190.
- [31] K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 66 (1994) 160
- [32] D. Louch, S. Motlagh, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 64 (1994) 1187.
- [33] Z. Zang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 65 (1993) 844 A.
- [34] Z. Zang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1843.
- [35] T. P. Gbatu et al, *Anal Chim. Acta* 402 (1999) 67-79.
- [36] Supelco Inc. *Solid Phase Microextraction. Theory and Optimization of Conditions*. (1999). Bulletin 923 A.

- [37] J. Pawliszyn, *Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory*. (2002). Elsevier. Amsterdam.
- [38] Supelco Inc. *Chromatography Products (catálogo)*; Supelco, Bellefonte, PA, (1996), 373.
- [39] Z. Zhang, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 65, (1993), 1843-1852,.
- [40] S. Bigham, J. Medlar, A. Kabir, C. Shende, A. Alli, A. Malik, *Anal. Chem.*, 74. (2002), 752-761.
- [41] T. Gorecki, X. Yu, J. Pawliszyn, *Analyst*, 124 (1999) 643-649.
- [42] J. Pawliszyn. *Applications of Solid Phase Microextraction*. Cambridge, Royal society of Chemistry, (1999). 655p.
- [43] C. J. Briner, G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, Boston, MA, 1990.
- [44] J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich (Eds.) *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Willey, New York, (1988).
- [45] J. Sanches, S. E. Rankin, A. V. McCormick, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 117.
- [46] K. G. Sharp, *J. Sol Gel Sci. Technol.* 35 (1996), 35.
- [47] S. Yoda, S. Ohshima, K. Kamiya, A. Kawai, K. Uchida, A. Gotoh, F. Ikazaki, *J. Non-Cryst. Solids* 208 (1996) 191.
- [48] F. A. Pavn, S. A. Gobbi, C. C. Moro, T. M. Costa, E. V. Benvenuti, *J. Porous Mater.* 9 (2002) 307.
- [49] L. He, K. Powers, R. H. Baney, L. Gower, R. S. Duran, P. Sheth, R.S. Carino, *J. Non-Cryst. Solids* 289 (2001) 97.
- [50] I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, W. F. Maier, *Microporous Mater.* 5 (1995) 77.

- [51] M. I. Sarwar, Z. Ahmad, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 89.
- [52] W. Li, D. P. Fries, A. Malik, *J. Chrom. A*, 1044 (2004) 23-52.
- [53] Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 2010.
- [54] G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, (1988), 77-92.
- [55] T. Iwamoto, J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 4, (1995), 141 – 150.
- [56] S. L. Chong, D. Wang, J. D. Hayes, B. W. Wilhite, A. Malik, *Anal. Chem.* 69 (1997), 3889.
- [57] Z.P. Zhou, Z.Y. Wang, C.Y. Wu, *Anal. Lett.* 32, 8 (1999) 1675-1681.
- [58] T.P. Gbatu, K.L. Sutton, J.A. Caruso, *Anal. Chim. Acta* 402 (1999) 67-79.
- [59] J. Yu, L. Dong, C. Wu, L. Wu, J. Xing, *J. Chromatogr. A*, 978 (2002) 37-48.
- [60] D. Wang, J. Xing, J. Peng, C. Wu. *J. Chromatogr. A* 1005 (2003) 1-12.
- [61] L. Yun, *Anal. Chim. Acta* 486 (2003) 63-72.
- [62] Z. Zeng, W. Qiu, M. Yang, X. Wei, Z. Huang, F. Li, *J. Chromatogr. A*, 934 (2001) 51-57.
- [63] L. Cai, Y. Zhao, S. Gong, L. Dong, C. Wu. *Chromatographia*, 58 (2003), 615-621.
- [64] M. M. Liu, Z. R. Zheng, C. L. Wang, Y. J. Tan, H. Liu. *Chromatographia*, 58 (2003) 597-605.
- [65] J. Yu, C. Wu, J. Xing, *J. Chromatogr. A*, 1036 (2004) 101-111.
- [66] X. Li, Z. Zeng, S. Gao, H. Li. *J. Chromatogr. A* 1023 (2004) 15-25.
- [67] X. Li, Z. Zeng, J. Zhou, *Anal. Chim. Acta* 509 (2004) 27-37.
- [68] L. S. Cai, J. Xing, L. Dong, C. Wu, *J. Chromatogr. A*, 1015 (2003) 11-21.
- [69] Z. Zeng, W. Qiu, Z. Huang, *Anal. Chem.* 73 (2001) 2429-2436.
- [70] A. L. Lopes, F. Augusto, *J. Chromatogr. A*, 1056 (2004) 13-19.

- [71] V. G. Zuin, A. L. Lopes, J. H. Yariwake, F. Augusto, *J. Chromatogr. A*, 1056 (2004) 21-26.
- [72] Z. Wang, C. Xiao, C. Wu, H. Han, *J. Chromatogr. A*, 893 (2000), 157-168.
- [73] F. Zeng, K. Cui, J. Fu, G. Sheng, H. Yang, *Water Air Soil Pollut.* 140 (2002) 297.
- [74] K. Luks-Betlej, P. Popp, B. Janoszka, H. Paschke, *J. Chromatogr. A* 938 (2001) 93.
- [75] A. Penalver, E. Pocurull, F. Borrul, R. M. Marcé, *J. Chromatogr. A* 872 (2000) 191.
- [76] X. Li, Z. Zheng, Y. Chen, Y. Xu, *Talanta* 63 (2004) 1013-1019.
- [77] J. Pawliszyn, Ed., *Applications of Solid Phase Microextraction*, RSC, Cambridge, 1999.
- [78] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, *Spectrometric identification of organic compounds*, 2 edição, Wiley, Nova Iorque, 1967.
- [79] Vong M. S. W., Bazin N., P. A. Sermon, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997), 499.