

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

Imobilização térmica de poli(butil acrilato) em suportes de
vidro cerâmico e sílica fundida para aplicação em micro-extração
em fase sólida (SPME)

Estágio supervisionado QMC 5510

Acadêmica: Michele Matos de Souza
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis, novembro de 2004.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Eduardo Carasek, pela oportunidade, apoio e orientação.

A Deus, meu amigo fiel e companheiro, ouvinte e conselheiro das minhas orações e dos meus agradecimentos.

Aos meus pais, Carlos e Nazaré, fonte de amor e incentivos, fundamentais na minha formação.

Aos meus queridos irmãos, Eduardo e Diego, por toda compreensão e carinho.

Ao meu amado namorado Eduardo, pelas demonstrações de amor, carinho e paciência na elaboração deste trabalho.

A doutoranda Janaína, pela solicitude, paciência e orientações, imprescindíveis na realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Aline, Anelise, Dilma, Eliane, Érika, Heloísa, Janaína, Pérciles e Rosi. A boa convivência e as orientações de vocês fazem parte deste trabalho.

A todos os colegas de faculdade, em especial aos meus queridos amigos, Ana Cristina, Daniel, Fernanda, Jaqueline, Rafael e Solange, fundamentais durante todo o percurso .

E a todos que de alguma forma contribuíram na minha formação profissional.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Símbolos e Abreviaturas	iii
Resumo	iv
1- Introdução	1
1.1- Dispositivo de SPME.....	2
1.2- Parâmetros que afetam a eficiência de SPME.....	5
2- Objetivos	7
3- Parte Experimental	8
3.1- Reagentes.....	8
3.2- Cromatografia Gasosa.....	9
3.3- Preparação das fibras.....	9
3.3.1- Pré-tratamento dos suportes.....	9
3.3.2- Ativação dos suportes.....	10
3.3.3- Preparo das fibras de vidro cerâmico e de sílica fundida recobertas com poli(butil acrilato).....	10
3.3.4- Condicionamento das fibras.....	11
4- Resultados e discussão	12
4.1- Confeção e caracterização das fibras de vidro cerâmico e de sílica fundida recobertas com poli(butil acrilato).....	12
4.2- Tempo de pré-equilíbrio.....	13
4.3- Tempo de equilíbrio.....	14
4.4- Repetibilidade.....	15
4.5- Determinação do efeito de salinidade	15
4.6- Curva de calibração	16
5- Conclusão	18
6- Referências bibliográficas	19

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Principais etapas das técnicas de preparação das amostras: extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e micro-extração em fase sólida (SPME).....2
- Tabela 2:** Fibras comerciais utilizadas para SPME e suas aplicações.....5
- Tabela 3:** Comparação entre os RSD (%) da fibra de poli(butil acrilato) sobre vidro cerâmico e a fibra de poli(acrilato) comercial.....15
- Tabela 4:** Valores de coeficiente de correlação (r), coeficiente angular do ruído, desvio padrão do ruído, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) encontrados através da curva de calibração de concentração de 0,1-1,0 mg L⁻¹17

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fibra de SPME comercializado pela Supelco.....	3
Figura 2 - Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.....	3
Figura 3 – Representação do processo de sorção dos analitos.....	4
Figura 4 – Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor aquecido do cromatógrafo a gás.....	4
Figura 5 – Representação da estrutura do monômero do poli(butil acrilato).....	9
Figura 6 – Desenho esquemático da limpeza do tubo hipodérmico em um banho de ultra-som.....	10
Figura 7 - Cromatogramas das fibras de poli(butil acrilato) sobre suportes de vidro cerâmico (a) e sílica fundida (b).....	12
Figura 8 - Estudo do tempo de pré-equilíbrio do 2,4-dinitro fenol sobre a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada em vidro cerâmico.....	13
Figura 9 - Estudo do tempo de equilíbrio do 2-nitro fenol sobre a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada em vidro cerâmico.....	14
Figura 10 - Estudo do efeito de salinidade sobre a extração de fenol utilizando a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada em vidro cerâmico.....	16

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- SPME** - Micro-extração em fase sólida
- LLE** - Extração líquido- líquido
- SPE** - Extração em fase sólida
- PA** – Poli(acrilato)
- PDMS** – Poli(dimetilsiloxano)
- CW** - carbowax
- DVB** – divinil benzeno
- FID** - Detector de ionização em chama
- RSD** - Desvio padrão relativo
- r** – coeficiente de correlação
- LD** - Limite de detecção
- LQ** - Limite de quantificação
- COV** – Compostos orgânicos voláteis
- HPA** – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- BTEX** – benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno

RESUMO

A micro-extração em fase sólida (SPME) é uma técnica simples e eficiente de pré-concentração de amostras que elimina o uso de solventes orgânicos e apresenta poucas etapas em seu procedimento. Neste trabalho foi comparada a eficiência de extração de uma fibra de poli(butil acrilato) imobilizada termicamente sobre uma superfície de vidro cerâmico e de sílica fundida. Para este estudo foram utilizados fenóis como analitos testes. Para a confecção de fibras, ambos suportes foram mergulhados em uma solução de poli(butil acrilato) e condicionadas a 300 °C por 2 horas.

Neste estudo foram realizadas otimizações dos parâmetros de extração para alcançar o melhor rendimento possível para cada tipo de matriz. Desta forma as variáveis tempo de pré-equilíbrio, tempo de equilíbrio e concentração salina da amostra foram otimizadas.

As performances analíticas para os dois tipos de suporte foram determinadas através de estudos de repetibilidade das extrações de fenóis, curva de calibração, coeficiente de correlação (r), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

Para estes estudos foram realizados extrações utilizando o *headspace* da solução dos fenóis.

1- INTRODUÇÃO

A viabilidade de um método analítico é determinada pela qualidade de suas várias etapas: amostragem, identificação, quantificação, avaliação estatística e tomada de decisão. Na etapa de amostragem, é selecionada uma fração da amostra primária onde deve-se identificar e quantificar as espécies de interesse, que são os componentes químicos que a definem. Não se costuma analisar quimicamente matrizes na forma bruta, pois elas costumam ter e gerar interferências que são incompatíveis com equipamentos analíticos. Com o intuito de solucionar esses problemas são utilizados procedimentos de preparo da amostra, nos quais procura-se isolar e concentrar as espécies de interesse a níveis adequados e obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a sua análise química.⁽¹⁾

Apesar dos avanços nas técnicas de separação e quantificação, muitas amostras ainda são preparadas baseadas na tecnologia tradicional de extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE). Estas técnicas apresentam o inconveniente da utilização de solventes orgânicos e excessiva manipulação da amostra, aumentando a probabilidade de contaminações e perdas de analitos.⁽²⁾ A Tabela 1 apresenta as principais etapas que envolvem as extrações líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE).

A Micro-extração em Fase Sólida (SPME) é uma técnica relativamente recente, e é empregada como o elo entre a matriz química e o instrumental analítico.^(2,3) Ela se destaca como uma técnica de preparo de amostras que dispensa o uso de solventes, tem um alto poder de concentração e apresenta poucas etapas em seu procedimento.^(1,4) As principais etapas da SPME estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais etapas das técnicas de preparação das amostras: extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e micro-extração em fase sólida (SPME).

Técnicas	Etapas
LLE	Adição de solvente orgânico na amostra; Agitação em um funil de separação; Separação das fases aquosa e orgânica; Remoção da fase orgânica; Evaporação/concentração da fase orgânica; Injeção no instrumento analítico.
SPE	Condicionamento dos cartuchos ou membranas; Eluição da amostra; Eluição do solvente para remover interferentes e analitos dessorvidos; Evaporação/concentração da fase orgânica; Injeção no instrumento analítico;
SPME	Exposição da fibra a amostra; Dessorção dos analitos no instrumento analítico.

1.1 – Dispositivo de SPME

O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de fibra ótica (sílica fundida) de 10 mm de comprimento e diâmetro de 100 µm recoberto com polímeros sorventes ou sólidos adsorventes cuja espessura varia de 7 até 100 µm.⁽¹⁾ A fibra de SPME, que consiste no suporte recoberto com material sorvente, é colada na ponta de um tubo capilar de aço inoxidável, contendo em sua outra extremidade uma rosca a qual é acoplada a um aplicador denominado *holder*. Em razão da fragilidade característica da fibra e do tubo capilar de aço, eles são colados no interior de um tubo hipodérmico (agulha de aço inoxidável) que além de proteger este dispositivo tem a função de perfurar os septos dos frascos de amostragem e do injetor do cromatógrafo, conforme ilustrado na Figura 1.

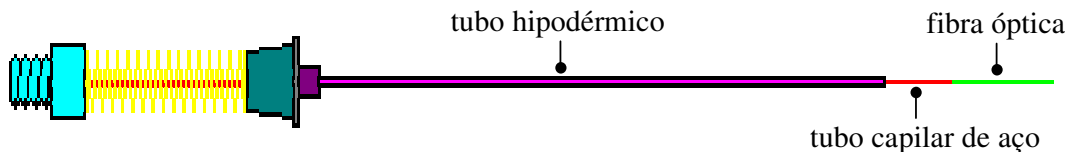


Figura 1 - Fibra de SPME comercializada pela Supelco.

Para facilitar seu uso, o conjunto de fibra é instalado em um aplicador, o qual é similar a uma micro-seringa, conforme a Figura 2. A movimentação do êmbolo permite expor a fibra durante a extração e dessorção e protegê-la dentro da agulha durante o transporte e a perfuração do septo.

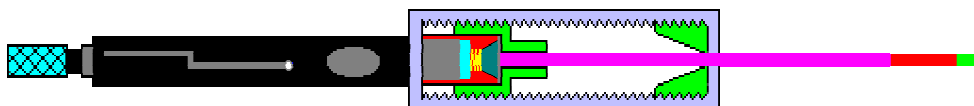


Figura 2 Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.

O princípio da SPME é constituído de duas etapas: extração e dessorção. Na etapa de extração (representada na Figura 3) a fibra revestida é imersa diretamente na amostra ou no seu *headspace*. Nesta etapa ocorre a partição, dos analitos da matriz da amostra para o recobrimento da fibra. Após a etapa de sorção, a fibra é removida da amostra e os analitos retidos são termicamente dessorvidos no injetor do cromatógrafo a gás para serem separados em uma coluna cromatográfica e quantificados. Esta etapa de dessorção está representada na Figura 4.

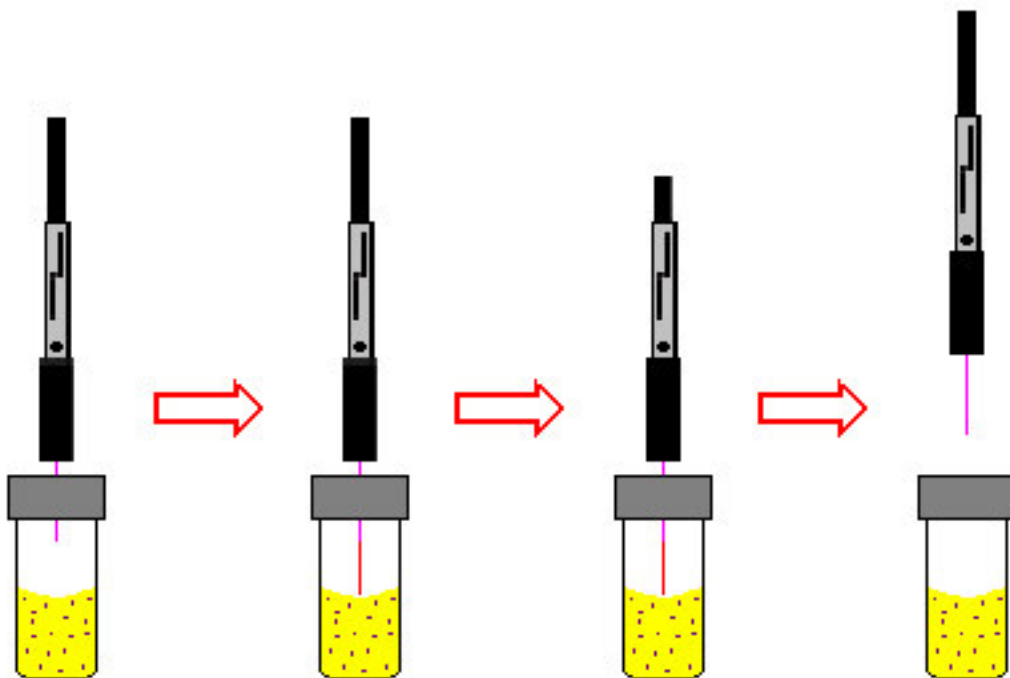


Figura 3 – Representação do processo de sorção dos analitos no *headspace*.

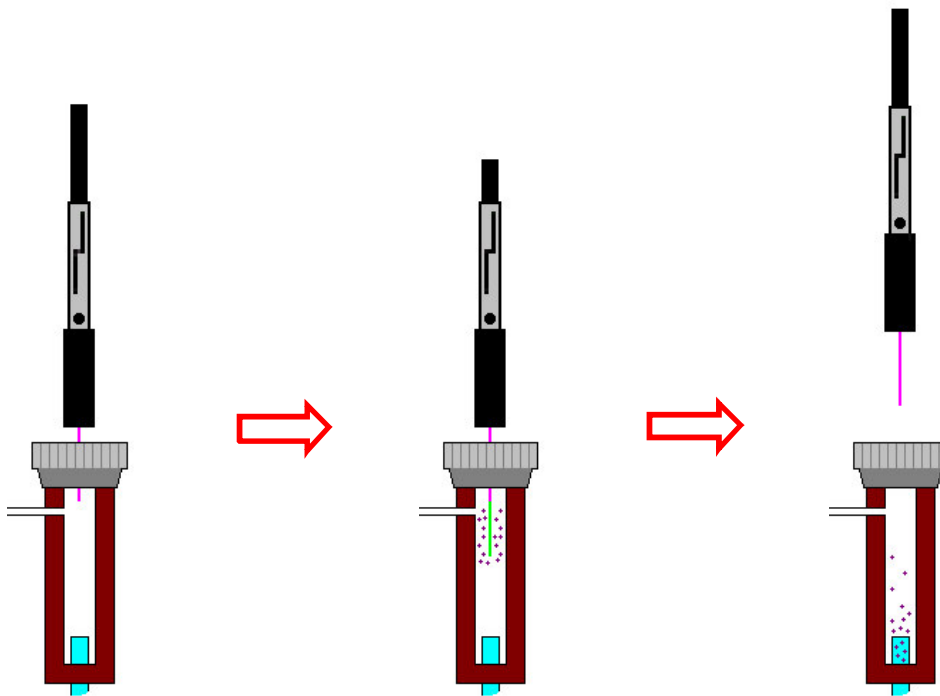


Figura 4 – Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido.

1.2- Parâmetros que afetam a eficiência da SPME

Alguns parâmetros afetam a quantidade de analitos extraídos pela fibra de SPME como, por exemplo, as características do revestimento, tempo e temperatura do processo de extração, efeito da concentração salina, modificações de pH, agitação e volume da amostra, etc.⁽⁵⁾

A escolha do revestimento a ser usado na extração vai depender da natureza química das espécies em estudo. O princípio “semelhante dissolve semelhante” pode ser aplicado a seleção da fibra.⁽⁶⁾ Na Tabela 2 estão listadas algumas fibras comerciais de SPME e suas principais aplicações.

Tabela 2: Fibras comerciais utilizadas para SPME e suas aplicações.

Composição química	Espessura do recobrimento(μm)	Aplicações
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	100 30 7	Compostos orgânicos não polares como COV, HPA e BTEX
Poli(acrilato) (PA)	85	Compostos orgânicos polares como triazinas e fenóis
PDMS-DVB	65 60	Hidrocarbonetos aromáticos pouco voláteis como os solventes
Carboxen-PDMS	75	COV e Hidrocarbonetos.
CW-DVB	65	Compostos polares como álcoois e éteres.

A técnica de SPME é baseada no processo de distribuição do analito entre a matriz da amostra e a fibra. A quantidade máxima de analito é extraída quando o tempo de equilíbrio é alcançado. Os compostos que possuem baixas constantes de distribuição têm um tempo de equilíbrio maior, o que requer um “MAIOR” tempo de extração.⁽⁵⁾

A temperatura de extração tem dois efeitos que se contrapõem à respeito do processo de SPME. Se, por um lado, um aumento na temperatura

durante a extração aumenta a difusão dos analitos em direção a fibra, em contra partida este aumento na temperatura reduz a constante de distribuição dos analitos, pois a etapa de sorção é um processo exotérmico.⁽⁵⁾

O ajuste de pH pode vir a interferir de modo positivo na quantidade de analitos retidos na fibra. O pH da amostra pode ser alterado para valores que aumentem a quantidade de analito na forma neutra durante a extração de analitos ácidos ou básicos tais como fenóis e aminas.⁽⁵⁾

A adição de sal, de acordo com muitos estudos, aumenta a quantidade de analitos retidos pelo revestimento da fibra. É usual esta adição aumentar a força iônica da amostra, o que leva a redução na solubilidade dos analitos que desta forma são extraídos mais facilmente pela fibra.⁽⁵⁾

A agitação da amostra diminui o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, partindo do princípio que a agitação aumenta a difusão dos analitos ao redor da fibra, tanto para imersão direta da fibra na amostra quanto para exposição ao seu *headspace*.^(5,7)

2. OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

- ✓ Comparar a eficiência de extração uma fibra de poli(butil acrilato) imobilizada termicamente sobre suportes de vidro cerâmico e de sílica fundida;

2.2 - Objetivos Específicos

- ✓ Testar a eficiência de extração das fibras confeccionadas através de extrações de uma mistura de fenóis;
- ✓ Otimizar os parâmetros operacionais, tais como, tempo de equilíbrio e tempo de pré-equilíbrio;
- ✓ Obtenção da repetibilidade das fibras confeccionadas;
- ✓ Determinação do efeito de salinidade na extração de fenóis;
- ✓ Construção de curvas de calibração;
- ✓ Determinação de limite de detecção e limite de quantificação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Reagentes

Uma mistura de fenóis dissolvidos em metanol obtidos da Supelco (Bellefonte, PA, USA) foi utilizada para os estudos realizados neste trabalho. Essa mistura era composta de 2000 mg L⁻¹ de cada um dos seguintes fenóis: fenol, 2-nitro fenol, 3-metil fenol, 2,4 di-cloro fenol, 4-cloro 3-metil fenol, e 2,4,6 tricloro fenol. Soluções padrão e estoque de trabalho de 0,5 mg L⁻¹ dos fenóis foram preparadas diariamente com água ultrapura (Tedia), e estocadas a 4 °C na geladeira.

A fibra ótica (sílica fundida) recoberta com poliimida, com 110 µm de diâmetro, foi cedida pelo Núcleo de Processamento de Dados da Universidade Federal de Santa Catarina. Para a retirada da poliimida foi utilizado ácido sulfúrico concentrado P.A. (Reagen).

A fibra de vidro cerâmico foi obtida pela fusão da mistura de óxidos (29% de Li₂O, 11% de ZrO₂, 5% de BaO, 65% SiO₂) seguido por processo de estiramento. Maiores detalhes podem ser obtidos consultando as referências.^(8,9)

Uma fibra comercial de SPME recoberta com poli(acrilato) (PA) de 85 µm de espessura foi obtida da Supelco (Oakville, ON, Canadá). De acordo com as instruções do fornecedor, a fibra recoberta com PA deve ser condicionada sob nitrogênio a 300 °C por 2 horas antes de ser usada. A fibra de poli(butil acrilato) desenvolvida neste trabalho, também foi condicionada a 300 °C por 2 horas sob fluxo de nitrogênio.

Ácido fluorídrico P.A. (A.C.S. Reagentes Analíticos ECIBRA) foi utilizado para fazer uma solução aquosa 3% (v/v), que foi utilizada para a realização da limpeza do tubo hipodérmico do dispositivo de SPME.

Utilizou-se para o recobrimento da fibra de vidro cerâmico uma solução de poli(butil acrilato) em tolueno (Aldrich Chemical Company). Na Figura 5 está representada a estrutura do monômero do poli(butil acrilato).

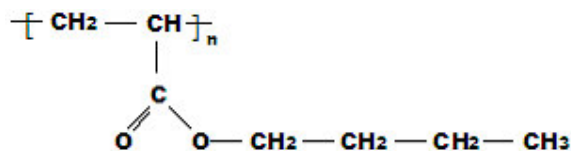


Figura 5 – Representação da estrutura do monômero do poli(butil acrilato).

Acidificou-se (pH= 2) com ácido sulfúrico as soluções contendo fenóis antes de cada extração, a fim de obter um aumento na quantidade de analitos na forma neutra, o que facilitaria a migração dos analitos para a fibra.

3.2- Cromatografia Gasosa

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu 14 B, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e injetor “*split – splitless*”. Uma coluna capilar de sílica fundida CBP-20 de 25 m x 0,25 mm de diâmetro interno e com espessura de filme de 0,22 µm foi usada em todas as separações cromatográficas. O programa de temperatura da coluna para todas as corridas cromatográficas foi: temperatura inicial de 80 °C mantida por 6 minutos com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até 180 °C, onde permaneceu por 6 minutos e então usou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto elevando a temperatura até 250 °C sendo mantida por 1 minuto. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 30 minutos. As temperaturas no injetor e no detector do cromatógrafo foram de 280 °C. As amostras foram injetadas no modo “*splitless*” sendo este mantido durante todas as corridas.

3.3 - Preparação das Fibras

3.3.1 - Pré-tratamento dos suportes

Primeiro a poliimida presente na sílica fundida, utilizada como suporte, foi retirada por sua exposição em ácido sulfúrico por cerca de 30 minutos. Após esta exposição ao ácido, a sílica fundida foi mergulhada em água destilada. O suporte de fibra de vidro cerâmico foi somente lavado com água destilada.

3.3.2 - Ativação dos suportes

Para o processo de recobrimento ativou-se os suportes em NaOH (1,0 mol L⁻¹) por 1 hora para promover a exposição máxima dos grupos silanóis presentes na superfície dos suportes e, em seguida, os suportes foram colocados em uma solução de HCl (0,1 mol L⁻¹) por 10 minutos, para neutralização do excesso de NaOH, e secos a temperatura ambiente.

3.3.3- Preparo das fibras de vidro cerâmico e de sílica fundida recobertas com poli(butil acrilato)

Devido à presença de resíduos provenientes da fibra comercial no interior do tubo hipodérmico, o mesmo foi submetido a um processo de limpeza para posterior utilização. O tubo hipodérmico foi mergulhado em uma solução de ácido fluorídrico 3% (v/v) e esta levada a um banho de ultra-som (modelo lavadora ultra-sônica computadorizada USC 1450 marca UNIQUE), onde permaneceu por cerca de 30 segundos. Na Figura 6 está representado um desenho esquemático deste experimento.

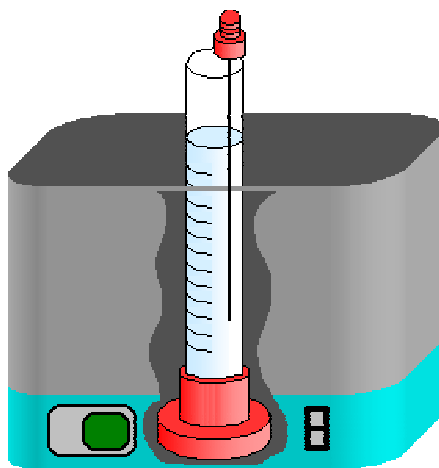


Figura 6 – Desenho esquemático da limpeza do tubo hipodérmico em um banho de ultra-som.

Após a desobstrução do tubo hipodérmico, a fibra de vidro cerâmico foi introduzida no interior do mesmo. Este tubo hipodérmico foi acoplado ao holder de SPME e, então, mergulhado na solução de poli(butil acrilato) em tolueno por 10 segundos. Então, a fibra foi levada diretamente para o injetor do cromatógrafo onde permaneceu por 10 minutos a uma temperatura de 150 °C para a evaporação do tolueno. O ciclo de recobrimento da fibra de vidro cerâmico foi repetido 5 vezes, ou seja, a fibra era mergulhada na solução contendo o polímero e em seguida era levada ao injetor 5 vezes consecutivas. O mesmo procedimento foi adotado para o suporte de sílica fundida.

3.3.4- Condicionamento das fibras

Após o recobrimento dos suportes, as fibras foram condicionadas, conforme indicado pelo fabricante para as fibras comerciais, a uma temperatura de 300 °C por 2 horas no injetor do cromatógrafo a gás.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Confeção e caracterização das fibras de vidro cerâmico e de sílica fundida recobertas com poli(butil acrilato)

A primeira etapa deste trabalho foi o recobrimento do suporte de vidro cerâmico e do suporte de sílica fundida com poli(butil acrilato) por simples imersão na solução do polímero. Condicionou-se estas fibras por cerca de duas horas ou até não aparecerem mais sinais na corrida cromatográfica. Esta etapa foi realizada para comprovar que não haviam resíduos de poli(butil acrilato) nas fibras. Em seguida, realizou-se uma simples extração com estas fibras, utilizando uma mistura de fenóis para comprovarmos se havia polímero na fibra. Na Figura 7 estão representados os cromatogramas obtidos com as fibras de poli(butil acrilato) sobre os suportes de vidro cerâmico e sílica fundida.

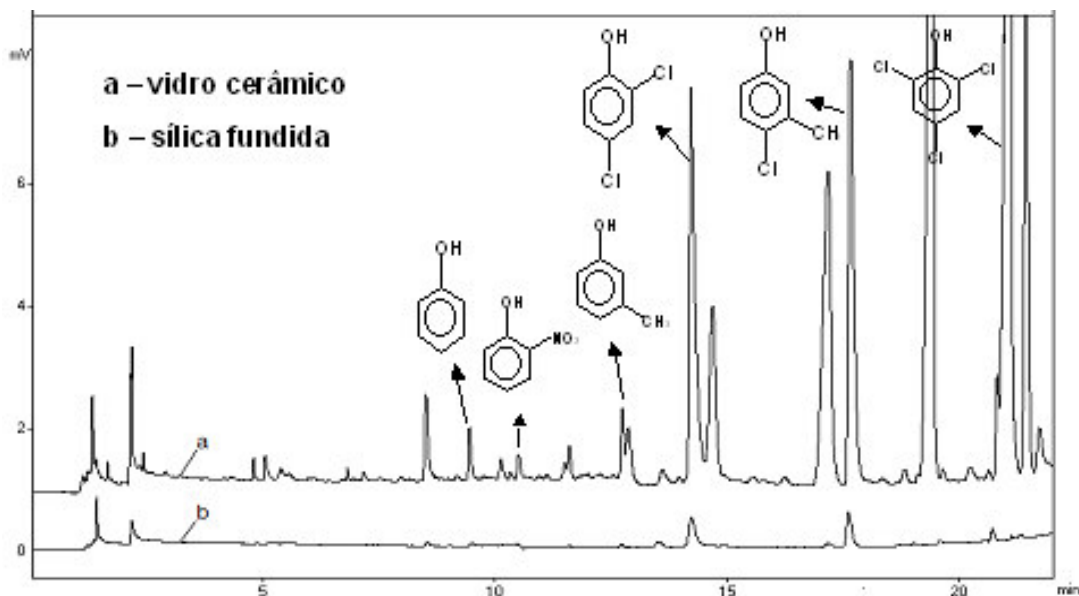


Figura 7. Cromatogramas das fibras de poli(butil acrilato) sobre suportes de vidro cerâmico (a) e sílica fundida (b).

Através da Figura 7 pode-se observar que a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada sobre o suporte de vidro cerâmico apresentou uma melhor eficiência de extração para os fenóis. Esta melhor eficiência pode ser atribuída ao fato da fibra com suporte de vidro cerâmico apresentar maior quantidade de grupos silanóis em sua superfície, o que confere uma maior interação com o polímero, contribuindo desta forma para o aumento da fase estacionária.⁽¹⁰⁾ Além disso, o suporte de vidro cerâmico apresenta um maior diâmetro interno (~ 220 μm) do que o suporte de sílica fundida (~ 110 μm). Este fato faz com que o volume de fase estacionária ao redor do suporte de vidro cerâmico seja maior que para o suporte de sílica fundida.⁽¹⁰⁾

Portanto utilizou-se esta fibra para o restante do trabalho.

4.2 – Tempo de pré-equilíbrio

O tempo de pré-equilíbrio foi estudado para se otimizar o tempo de equilíbrio dos fenóis entre amostra-*headspace*. O objetivo deste estudo foi otimizar o tempo de espera antes de se expor à fibra ao *headspace* da amostra. Neste estudo foi utilizada uma solução aquosa de fenóis, com concentração de 0,5 mg L⁻¹.

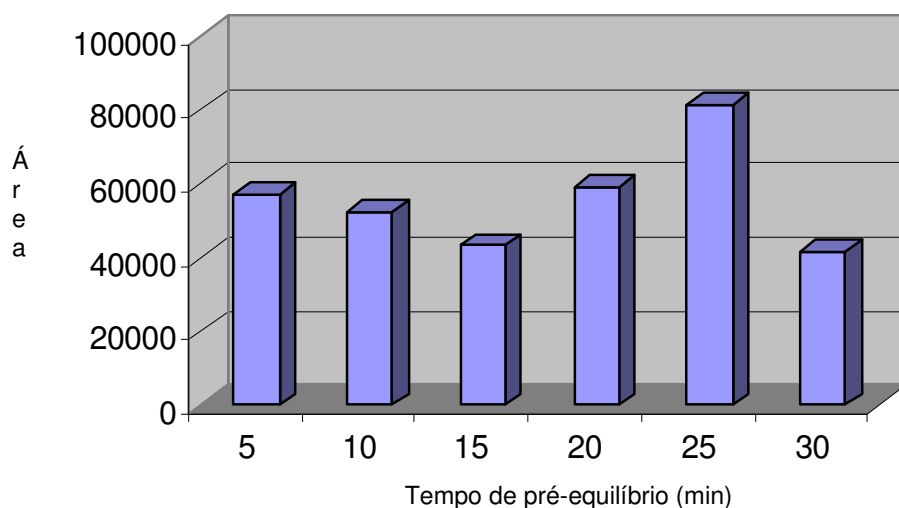


Figura 8 - Estudo do tempo de pré-equilíbrio do 2,4-dinitro fenol sobre a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada em vidro cerâmico.

A análise da figura 8 mostra que o tempo de pré-equilíbrio dos fenóis entre a amostra e seu *headspace* apresenta poucas alterações. Por este motivo as análises foram realizadas utilizando o tempo de 5 minutos com o intuito de diminuir o tempo de análise.

4.3 – Tempo de equilíbrio

O objetivo do estudo do tempo de equilíbrio é encontrar o tempo necessário para que os analitos retidos no recobrimento da fibra estejam em equilíbrio com os analitos da amostra. Para esta análise foi usado um tempo de pré-equilíbrio de 5 minutos e uma solução de fenóis de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

O resultado deste estudo está representado na Figura 9, e exemplificado para o composto 2-nitro fenol. Desta figura pode-se observar que após 45 minutos de extração já ocorre um equilíbrio. Portanto, foi selecionado 60 minutos como tempo de extração para os demais ensaios, para garantir a condição de equilíbrio.

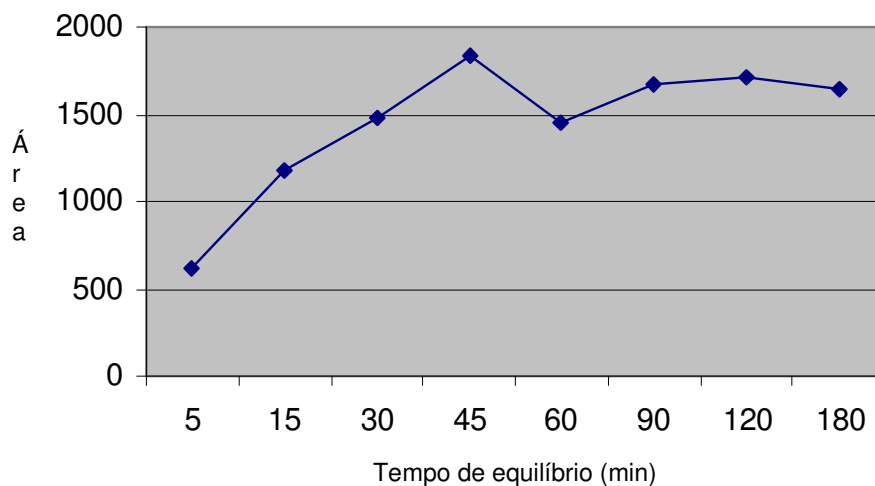


Figura 9 - Estudo do tempo de equilíbrio do 2-nitro fenol sobre a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada em vidro cerâmico.

4.4 – Repetibilidade

O estudo da repetibilidade da fibra de poli(butil acrilato) imobilizado sobre vidro cerâmico confeccionada no laboratório e da fibra comercial foi determinada através do desvio padrão relativo (%RSD) de cinco extrações sucessivas de uma mistura de fenóis de concentração de 0,5 mg L⁻¹ e volume de 10 ml.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 3, verificou-se que a fibra desenvolvida no laboratório apresenta valores de desvio padrão relativo adequados, principalmente para os quatro primeiros compostos, apresentando valores de desvio padrão igual ou até inferior a fibra comercial. Após este estudo concluiu-se que a fibra de vidro cerâmico apresenta boa repetibilidade nas extrações, tornando a fibra adequada para sua utilização em laboratório.

Tabela 3 – Comparação entre os RSD (%) da fibra de poli(butil acrilato) sobre vidro cerâmico e a fibra de poli(acrilato) comercial.

Analitos	fenol RSD (%)	2-nitro fenol RSD (%)	3-metil fenol RSD (%)	2,4- dicloro fenol RSD (%)	4-cloro 3-metil fenol RSD (%)	2,4,6- tricloro fenol RSD (%)
Fibras						
Poli(butil acrilato)	9	8	9	6	8	17
Poli(acrilato) comercial	9	8	9	8	5	7

4.5 – Determinação do efeito de salinidade

A sensibilidade do método de extração freqüentemente aumenta na presença de sal na solução devido ao efeito de “*salting-out*”, pelo qual as moléculas de água formam esferas de hidratação ao redor dos íons do sal. Estas esferas de hidratação reduzem a concentração de água disponível para dissolver moléculas de analito, levando ao deslocamento dos analitos para fase extratora.⁽¹¹⁾ Este estudo teve como objetivo proporcionar com a adição de sal uma maior transferência dos analitos da amostra para fibra, uma vez que a força iônica do meio aumenta, facilitando a retenção dos analitos pela fibra.⁽¹²⁾

O resultado desta análise é representado na Figura 10.

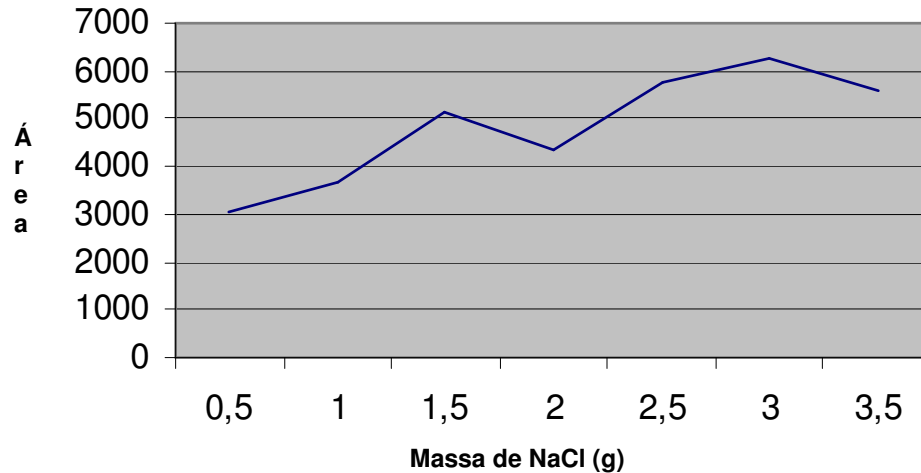


Figura 10 : Estudo do efeito de salinidade sobre a extração de fenol utilizando a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada em vidro cerâmico.

O resultado obtido neste estudo mostra que há uma melhor extração quando são adicionados 3,0 gramas de sal (NaCl) a solução da mistura de fenóis.

4.6 – Curva de calibração

A curva de calibração foi preparada a partir da solução padrão de fenóis com concentrações entre 0,1 e 1,0 mg L⁻¹. As condições de extração usadas foram as otimizadas anteriormente. Obteve-se através da curva de calibração o coeficiente de correlação (r), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de cada analito para a fibra de vidro cerâmico recoberta com poli(butil acrilato). O resultado está representado na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de coeficiente de correlação (r), coeficiente angular do ruído, desvio padrão do ruído, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) encontrados através da curva de calibração de concentração de 0,1-1,0 mg L⁻¹.

Analito	r	Coeficiente angular	Desvio padrão do ruído	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)
Fenol	0,9916	6489	78	0,039	0,120
2- nitro fenol	0.9903	3925	43	0,036	0,109
3-metil fenol	0.9993	12494	25	0,007	0,020
2,4-dicloro fenol	0.9990	98788	938	0,031	0,095
4-cloro 3-metil fenol	0.9980	115642	547	0,016	0,047
2,4,6-tricloro fenol	0.9939	22783	46	0,007	0,020

Os valores de Limite de Detecção e Quantificação foram determinados de acordo com as equações 1 e 2 ⁽¹³⁾ respectivamente.

$$LD = \frac{3,3 \cdot \text{desvio padrão do ruído}}{\text{coeficiente angular}} \quad (\text{equação 1})$$

$$LQ = \frac{10 \cdot \text{desvio padrão do ruído}}{\text{coeficiente angular}} \quad (\text{equação 2})$$

5 – CONCLUSÕES

Os experimentos realizados neste trabalho mostraram que a fibra de poli(butil acrilato) imobilizado sobre o suporte vidro cerâmico é mais eficiente na extração de fenóis do que o recobrimento de poli(butil acrilato) imobilizado sobre o suporte sílica fundida.

Além da eficiência de extração, esta nova fibra apresenta boa repetibilidade com valores de desvio padrão relativos semelhantes ao da fibra de poli(acrilato) comercial, tornando esta fibra adequada para a sua utilização em SPME.

Os experimentos de otimização de alguns parâmetros operacionais tais como, tempo de pré-equilíbrio, equilíbrio e efeito de salinidade visavam a garantia de se estar alcançando uma melhor eficiência na extração por SPME.

Por fim, a curva de calibração para a fibra de poli(butil acrilato) imobilizada sobre suporte de vidro cerâmico apresentou valores coerentes de limite de detecção e quantificação em relação aos dados apresentados para a fibra de poli(acrilato) comercial.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VALENTE, A. L. P., AUGUSTO, F., Micro-extração em fase sólida, **Química Nova**, 23(4), 523, (2000).
2. ALPENDURA, M. F., *Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis – A review*, **Journal of Chromatography A**, 889, 5, (2000).
3. SALLEH, S. H., SAITO, Y., JINNO, K. *An approach to solventless sample preparation procedure for pesticides analysis using solid phase microextraction/supercritical fluid extraction technique*. **Analytica Chimica Acta**;418, 69, (2000).
4. PAWLISZYN, J., *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley – VCH, New York, (1997).
5. PEÑALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F., MARCÉ, R. M., *Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples*, **Trends in analytical chemistry**, 18 (8), 557, (1999).
6. PROSEN, H., ZUPANCIC-KRALJ L., *Solid-phase microextraction*, **Trends in analytical chemistry**. 18 (4),272, (1999).
7. SOUZA, E.S., CARASEK, E., *A new procedure for solid-phase microextraction using a flow-through system with air segmentation*; **Analyst**; 127, 603, (2002).

8. SILVEIRA, C. B., *Desenvolvimento de fibras de vidro recobertas com óxido de nióbio para utilização em micro-extração em fase sólida – Exame de Qualificação submetido ao Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Santa Catarina;* (2003).
9. OLIVEIRA, A. F., *Aplicação de óxido de nióbio (V) como fase extratora em micro-extração em fase sólida (SPME) – Trabalho de conclusão de curso submetido ao Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina;* (2003).
10. CHONG, S. L., WANG, D., HAYES, J. D., WILHITE, B. W., MALIK, A., *Sol-gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers enhanced thermal stability, Analytical Chemistry,* 69, 3889, (1997).
11. LORD, H., PAWLISZYN, J., *Microextraction of Drugs, Journal of Chromatography A,* 63, (1994).
12. BORTOLUZZI, J. H., *Confecção de fibras de micro-extração em fase sólida (SPME) e aplicação na determinação de produtos da degradação térmica do poli(propileno). – Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do grau de Mestre em Química;* (2003).
13. KOMATSU, E., VAZ, J.; *Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida, química nova,* 27, (5),723, (2004).

