

IV-071 - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO PARA ANÁLISE DE PLASTIFICANTES

Irajá do Nascimento Filho⁽¹⁾

Professor adjunto do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul. Pesquisador do Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul. Doutor em Química Analítica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Bolsista de produtividade científica do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Atuação principal em áreas envolvendo Química Analítica Ambiental, Cromatografia a Gás e Espectrometria de Massas.

Eduardo Ribeiro Lovatel

Acadêmico do curso de Engenharia Ambiental – Universidade de Caxias do Sul

Nathalia Cristina Viecei

Acadêmica do curso de Engenharia Ambiental – Universidade de Caxias do Sul

Eduardo Müller Cardoso

Acadêmico do curso de Engenharia Ambiental – Universidade de Caxias do Sul

Endereço⁽¹⁾: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – Petrópolis - Caxias do Sul – Rio grande do Sul - Brasil - CEP: 95070-560 Telefone: (+5554) 3218-2100 - e-mail: inascimf@ucs.br

RESUMO

Um dos maiores problemas quando se trabalha com compostos micropoluentes, é a dificuldade para estabelecer o melhor método de análise de extração desses compostos, que minimize perdas e otimize a qualidade da análise, diminuindo o percentual de erro. Por esse motivo, no presente trabalho foram comparados dois métodos de extração de amostras aquosas ambientais: a extração líquido-líquido (ELL) e a extração em fase sólida (EFS). As amostras contendo os compostos di-etilhexilftalato (DEHF), di-*n*-butilftalato (DBF) e bisfenol A (BFA) foram submetidas às extrações sem filtração prévia, sendo comparados os níveis de recuperação dos compostos de interesse. A extração com melhor resultado de recuperação foi a extração em fase sólida.

PALAVRAS-CHAVE: Plastificantes, Extração em Fase Sólida, Extração Líquido-Líquido, Cromatografia a Gás.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos produtos químicos tem melhorado significativamente a qualidade de vida da população. A importância de seu papel em muitos setores, como agricultura, indústria, transportes e saúde, é inquestionável. No entanto, estes compostos têm contribuído drasticamente para a contaminação ambiental principalmente devido ao descarte inadequado de substâncias tóxicas como gases, metais pesados e compostos orgânicos, entre outros. (Nogueira, 2007)

Este trabalho descreve o estudo de métodos de extração e análise para posterior remoção de DEHF, DBP e BFA em amostras de efluente da Estação de Tratamento de Resíduos Líquidos (ETE) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) e do Aterro Sanitário de Farroupilha – RS. As amostras contendo os contaminantes em questão foram tratadas por processos oxidativos avançados (POA). O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a influência de dois métodos de extração (ELL e EFS) sobre o grau de recuperação dos contaminantes estudados.

REFERENCIAL TEÓRICO

Plastificantes

Plastificantes são ésteres orgânicos adicionados a polímeros para facilitar o processamento e aumentar a flexibilidade e dureza de um produto final. Alguns desses compostos plastificantes são chamados ftalatos. O dietilhexilftalato (DEHF) é o plastificante mais produzido no mundo (cerca de 50% da produção global de

ftalatos), o dibutilftalato (DBF) é usado em grande escala na indústria cosmética. O bisfenol A (BFA) é usado em brinquedos e já é proibido no Canadá e em muitos países da Europa.

Mesmo que os plastificantes não tenham alta toxicidade, a exposição prolongada a altas doses pode produzir danos ao fígado e testículos em mamíferos e a morte em espécies marinhas. Estes compostos são suspeitos de atuarem como estrogênios artificiais e também podem influenciar a mobilidade e biodisponibilidade de substâncias tóxicas como Bifenilas policloradas e íons metálicos, alterando sua solubilidade lipídica ou aquática. Plastificantes como DEHF, DBF e BFA, também são considerados estrógenos artificiais e por isso podem causar uma série de problemas como infertilidade e declínio da contagem de espermatozoides, má formação congênita, asma e diabetes.

Os compostos em questão, por terem estrutura química similar ao estradiol (principal hormônio feminino), se ligam ao receptor deste e podem ter acesso a vários órgãos e ao DNA. É provável que, por serem transportados por receptores de hormônios sexuais, plastificantes como DEHF e DBF e monômeros como BFA tenham uma ação mais danosa, justamente nos órgãos reprodutivos.

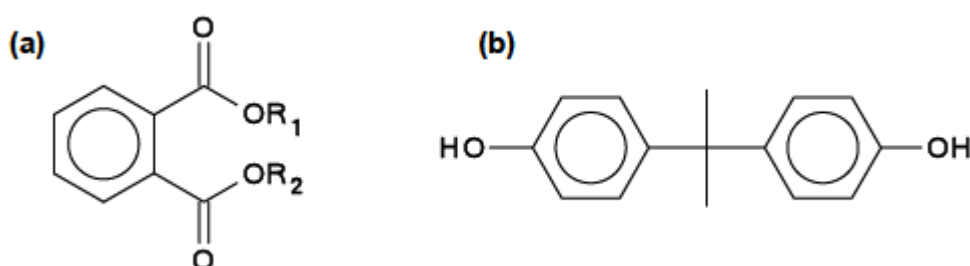


Figura 1: Formulas estruturais usuais dos Ftalatos (a) e do Bisfenol A (b)

Extração Líquido-Líquido

A idéia básica por trás da Extração Líquido-Líquido (ELL) é a separação de componentes (soluto) a partir de misturas dividindo-os entre dois solventes imiscíveis (fases). A partição de solutos entre as duas fases de acordo com suas solubilidades e equilíbrio relativos é estabelecida. Na maioria das extrações, uma das fases é aquosa e uma das fases é um solvente orgânico imiscível. O conceito de que compostos de mesma polaridade se dissolvem, funciona bem em ELL. Uma molécula hidrofóbica prefere um meio orgânico enquanto que um composto iônico prefere permanecer em solução aquosa.

Várias equações podem ajudar a ilustrar o processo de extração. A lei de distribuição de Nernst estipula que qualquer espécie neutra se distribui entre dois solventes imiscíveis, para que a relação entre a concentração permaneça constante.

$$K_D = C_o / C_{aq} \quad \text{equação (1)}$$

Onde K_D é a constante de distribuição, C_o é a concentração do analito na fase orgânica, e C_{aq} é a concentração do analito na fase aquosa.

Como a extração é um processo de equilíbrio, uma quantidade de solutos pode ser encontrada em ambas as fases. Portanto, extrações adicionais ou outras etapas de preparação da amostra podem ser necessárias. A aplicação de equilíbrios químicos também pode afetar o comportamento de solutos no processo de extração, por manipulação criteriosa dos equilíbrios químicos para fazer o soluto mais solúvel em um solvente orgânico ou solúvel em solução aquosa, outros processos podem ser acrescentados ao processo de ELL.

O solvente orgânico é escolhido para ter uma baixa solubilidade em água, possuir propriedades físicas para que o analito tenha maior solubilidade pelo solvente do que por água, tenha volatilidade, para fácil remoção da amostra e seja compatível com o método de análise.

Para aumentar o valor de K_D , varias abordagem podem ser usadas:

- O solvente orgânico pode ser alterado para aumentar a solubilidade do analito
- Se a substância é iônica ou ionizável, sua K_D pode ser aumentada por supressão de sua ionização para torná-lo mais solúvel na fase orgânica. Também pode ser extraído para a fase orgânica pela formação de um par de íons através da adição de um contra-íon hidrofóbico.
- Os íons metálicos podem ser complexados com agentes complexantes hidrofóbicos.
- O processo de adição de sal solúvel em água pode ser usado para diminuir a concentração do analito na fase aquosa.

Resumidamente, a maioria das extrações líquido-líquido são realizadas com simples funis de separação, nos métodos clássicos, utilizando algumas dezenas de mililitros de volume. Para extrações simples, K_D deve ser grande, porque há limites práticos sobre a relação do volume dos solventes de extração. Com a maioria das extrações é feita através de funis de separação, extrações quantitativas (mais de 99% de remoção de soluto) necessitam de duas ou três extrações. Com extrações múltiplas, o volume total de solvente orgânico usado pode ser muito grande, o que traz um ponto negativo ao método, pelo custo do solvente e problemas de gerenciamento dos resíduos.

Extração Fase Sólida

Extração em fase sólida (EFS) é uma técnica de preparação de amostras amplamente utilizada que substitui muitos dos métodos clássicos de extração. Os objetivos da EFS são reduzir o nível de interferências, minimizar o volume final de amostra para maximizar a sensibilidade do analito, e fornecer a fração de analito em um solvente que seja compatível com o método de análise. Como um benefício adicional, a SPE funciona como um filtro para remover as partículas da amostra.

A técnica de EFS isola analitos e simplifica matrizes de amostras utilizando os mesmos fundamentos como os da cromatografia líquida clássica. Ambos EFS e Cromatografia Líquida são processos de migração diferencial, em que os compostos são retidos e eluídos enquanto eles fluem através de um meio poroso pelo fluxo da fase móvel. As principais diferenças estão na forma das colunas (comprimento e diâmetro interno), tamanho das partículas do material empacotado, taxas de fluxo e perfis de eluição do solvente.

Para aumentar a seletividade da extração os sorventes podem ser combinados das seguintes maneiras:

- Dentro de um mesmo cartucho de extração, usando as chamadas fases mistas com vários grupos funcionais de características diferentes ligados ao mesmo suporte;
- Fazendo sucessivas extrações com cartuchos de diferentes recheios, passando o material eluído do primeiro cartucho para o segundo no modo “on-line” ou “off-line”;
- Recheando o mesmo cartucho com diferentes sorventes, em camadas, resultando em uma coluna de extração tipo sanduíche.

MATERIAIS E MÉTODOS

Extração Líquido-Líquido (ELL)

Para realizar a extração adicionou-se em um funil de separação 300 mL de amostras dos pontos de entrada ou da saída da ETE-UCS. Logo após esse procedimento adicionou-se 20 mL do solvente orgânico (*n*-Hexano). Agitou-se o funil de separação três vezes durante trinta segundos com uma pausa para abrir o funil na metade do tempo para liberar a pressão exercida pelo solvente. Esse procedimento foi repetido duas outras vezes. Após a extração, a fase orgânica foi transferida para frascos de vidro pré-pesados e o extrato orgânico foi analisado por cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (GC/FID).

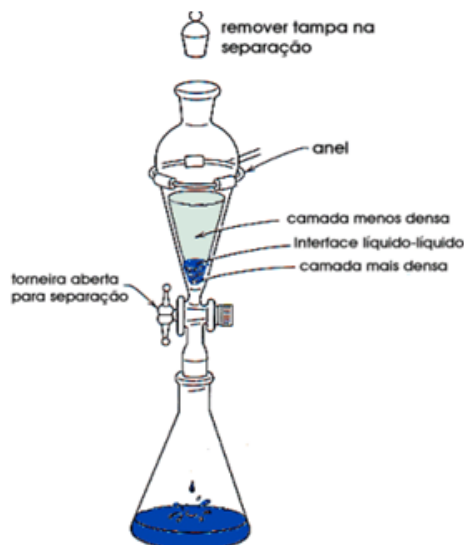


Figura 2: Ilustração do método de extração líquido-líquido

Extração por Fase Sólida (EFS)

Para realizar a extração, primeiro condicionou-se o cartucho LC18 (Supelco), lavando-o com 5 mL de *n*-hexano, 5 mL de metanol e 10 mL de água destilada e deionizada. Após a passagem da amostra, repete-se o procedimento acima citado, é recolhido o eluído, sendo a fase orgânica transferida para frascos. O extrato orgânico foi analisado por cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (GC/FID).

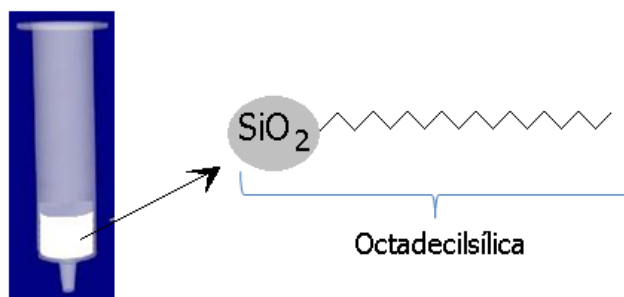


Figura 3: Ilustração do Cartucho LC18 utilizado na extração por fase sólida

Recuperação

Para ambos os métodos de extração, o percentual de recuperação do método foi feito utilizando seguinte programa: retirou-se um determinado volume de uma solução padrão, com concentração conhecida, e submeteu-se à extração que se deseja saber o grau de recuperação. O extrato foi posteriormente analisado por GC/FID. As áreas dos picos cromatográficos da substância padrão antes e depois da extração foram comparadas para avaliação do grau de recuperação do método.

Análise Instrumental

Um Cromatógrafo a gás PerkinElmer (modelo AutoSystem XL) com detector de ionização de chama, foi usado na detecção e quantificação dos componentes. Uma coluna capilar (60m x 0.25mm i.d. x 0.25 µm) foi usada para a separação cromatográfica usando a seguinte programa no forno: 150 °C/5 min, primeira rampa de aquecimento de 3 °C/min até 220 °C/0 min, segunda rampa de aquecimento de 10 °C/min até 300 °C/5 min. A temperatura do injetor foi de 250 °C, o volume de 1 µL foi injetado o modo "Splitless".

O cromatógrafo foi usado para quantificar a concentração dos ftalatos que existem na amostra, através da integração das áreas dos picos cromatográficos. Estas áreas são proporcionais às concentrações dos compostos na amostra.

**Figura 4: Fotografia do Cromatografo Gasoso Utilizado**

RESULTADOS

Através da integração dos picos dos cromatogramas dos extratos de ambas as extrações, pode-se chegar aos seguintes resultados na tabela 1.

Tabela1: Resultado percentual do grau de recuperação do método

Método de Extração	Recuperação (%)
ELL	60
EFS	66

O grau de recuperação do método de extração líquido-líquido foi de 60%, o que nos mostra que o método tem uma baixa recuperação e pode comprometer a análise de plastificantes, enquanto o método de extração por fase sólida, teve grau de recuperação de 66%, maior que o da ELL, mas ainda podendo comprometer uma análise dos compostos em questão. A vantagem do método EFS sobre ELL, é que o primeiro tem menos perdas, provavelmente por envolver menor grau de manipulação das amostras. A EFS pode ser otimizada com a alteração de alguns parâmetros.

CONCLUSÕES

É evidente a necessidade de pesquisas na área de identificação de novos poluentes emergentes, como estrógenos ambientais.

A Extração Líquido - Líquido (ELL) tem eficiência menor que a Extração por Fase Sólida (EFS);

A EFS pode ter sua eficiência melhorada, pela troca do meio filtrante (fase), ou pela concentração da amostra a ser filtrada;

Novos estudos devem ser realizados no campo de pesquisa sobre técnicas para melhorar a eficiência da Extração por Fase Sólida para a identificação de micro-poluentes com ações prejudiciais ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Raquel F. Pupo Nogueira*, Alam G. Trovó, Milady Renata A. da Silva e Ricardo D. Villa Mirela C. de Oliveira Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 400-408, 2007.
2. Baird, C., 1999. Environmental Chemistry. W.H. Freeman and Company, New York.
3. Crosby, D.G., 1998. Environmental Toxicology and Chemistry. Oxford University Press, New York.
4. Nascimento I. F., Von Mühlen C., Caramão, E. B., Schossler P., 2003. Identification of some plasticizers compounds in landfill leachate. Chemosphere (50), 657-663.