



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

APLICAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO
 $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ COMO ADSORVENTE PARA
EXTRAÇÃO DE HPAs EM AMOSTRAS AQUOSAS

Marina Azevêdo Vilhena

Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Vasconcelos de Almeida

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo de Oliveira Rodrigues

Brasília – DF

2014

MARINA AZEVÊDO VILHENA

**APLICAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ COMO
ADSORVENTE PARA EXTRAÇÃO DE HPAs EM AMOSTRAS AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Fernanda
Vasconcelos de Almeida

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo de
Oliveira Rodrigues

Brasília – DF

2014

FOLHA DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

Foram dois anos extramente conturbados, confusos e difíceis. Com certeza eu não teria conseguido concluir essa etapa da minha vida sem algumas pessoas, portanto, são muitos agradecimentos a fazer.

Primeiramente aos meus pais Ana Rosa Azevêdo Vilhena e Kléber Costa Vilhena, por nunca medirem esforços em relação a minha educação e felicidade.

Ao meu irmão Marcelo Azevêdo Vilhena, não só por me ensinar os “truques” do Excel, mas por sempre ser solícito e compreensivo.

A professora Dra. Fernanda Vasconcelos por ser simplesmente a melhor orientadora que eu poderia pedir. Ajudou-me em todas as situações e compreendeu os meus limites. Além de ser um exemplo de mãe, profissional e pessoa.

Ao meu co-orientador, professor Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues, por toda paciência, compreensão e ajuda acadêmica.

A Kaline Amaral também pela paciência e conselhos acadêmicos.

Ao meu namorado Ricardo Aquino, por todo apoio psicológico, todas as palavras de carinho, por toda ajuda com meu trabalho, por ser meu IC sem ganhar nada em troca e por toda compreensão.

As minhas “bixas” Verônica Angotti e Sarita Câmara, sem elas eu nem terminaria a graduação, que se dirá mestrado.

A minha família, mas principalmente as minhas primas irmãs Kátia Vilhena e Eliani Moraes, por serem as melhores amigas que uma pessoa pode querer ter.

A galera do AQQUA (Nancy, Gabi, Carla, Rafa, Eve, Taty, Lorena, Joyce, Rosy, Tânia, Daniel, Lílian e Anna), por toda a ajuda, todo o apoio, todo o carinho. Essa galera é demais!

A galera do LIMA, por ser sempre muito solícita.

A galera da Central Analítica: Arthur e Arilson por toda a ajuda.

Ao pessoal dos trabalhos pelos quais eu passei por esses dois anos. Leonardo: Beth, Douglas, Marilene, Tiago, Zé Ricardo e Cybelle. La Salle: Lindaurah, Marcão, Josi, Karol Paiva, Rafa, Débora, Eliana, Michelly e Tati. CEF 02: Jorge, Alessandra e Teresa. Sol: Maíra, Edu, Raul e Ana.

Aos amigos: Karine Rover, Priscilla Rolon, Lyvia Menezes, Nayara Santos, Paulo Tolentino e Gabriel Neiva por todas as palavras de apoio, por acreditarem em mim e por não ficarem muito chateados com a minha ausência.

Aos meus alunos, principalmente, os das turmas 221 e 222 (2013), por terem sido companheiros e sempre me apoiarem e por todo carinho.

Ao INCTAA pelo apoio concedido.

Muito obrigada!

“Todo o homem é culpado do bem que não fez.”

Voltaire

RESUMO

VILHENA, M. A. **Aplicação do Polímero de Coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ como adsorvente para extração de HPAs em amostras aquosas.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

Os polímeros de coordenação, também chamados de metal-organic framework (MOF), são uma nova categoria de materiais porosos que possuem estruturas cristalinas, podendo se estender em uma, duas ou três dimensões. As MOFs são materiais híbridos orgânico-inorgânico cujas aplicabilidades vão de armazenamento de gases a catálise. O grande número de ligantes orgânicos existentes permite que os poros sejam moldados e seus tamanhos formatados. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados linearmente, angularmente ou agrupadamente. Assim sendo, mais de 100 HPAs são reconhecidos pela IUPAC, entretanto somente 16 possuem relevância para estudos por possuírem um alto potencial carcinogênico e mutagênico. Entre os métodos tradicionais de extração dessas substâncias em matrizes aquosas, destaca-se a extração em fase sólida (SPE), cuja gama de adsorventes comerciais é considerável. Neste trabalho o polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]$ foi sintetizado com o procedimento já descrito na literatura e caracterizado para a confirmação da fase. O material foi adicionado a colunas de vidros para que sua potencialidade como adsorvente do tipo SPE pudesse ser avaliada para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. As colunas foram preparadas com diferentes massas do polímero (100, 300, 500 e 800 mg) e os resultados apontaram uma melhor capacidade de adsorção para colunas com maior massa (para 500 mg as recuperações dos HPAs de maiores massas molares foram em torno de 40,0% e para 800 mg as recuperações dos HPAs de maiores massas molares foram em torno de 89,9%). Em todas as colunas avaliadas, foi observada uma clara tendência de maior adsorção dos HPAs de altas massas molares e este comportamento foi relacionado tanto ao fato do polímero possuir uma parte lipofílica, cujas interações predominantes são as interações π - π quanto ao fato de os HPAs

de maiores massas molares possuírem menores graus de liberdade nas “fendas” formadas na superfície do polímero.

Palavras-chave: HPAs. SPE. Polímero de coordenação.

ABSTRACT

The coordination polymers, also called metal-organic framework (MOF) are a new class of porous materials possessing crystalline structures and they may extend in one, two or three dimensions. The MOFs are hybrid organic-inorganic materials with applicability ranging from gas storage to catalysis. The large number of organic ligands allows the production of the pores design and also the dimensions of their size. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are composed of two or more aromatic rings condensed in a linearly, angularly ways or in a group. In this way, the IUPAC have acknowledged of more than 100 PAHs. However only 16 PAHs have been considered relevant for having carcinogenic and mutagenic potential. Solid phase extraction (SPE) is the most traditional method for PAHs extraction and for this reason there is a vast quantity of commercial adsorbents. In this work, the coordination polymer $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ was synthesized and characterized. The material was added to columns made of glass so that its potential as a SPE adsorbent could be evaluated to the polycyclic aromatic hydrocarbons. The columns were prepared with different masses of the polymer (100, 300, 500 and 800 mg) and the results showed a better adsorption capacity for columns with larger mass (500 mg recoveries ranged 40.00% for PAHS of higher molar masses for 800 mg the recoveries ranged 89.90% for PAHs of higher molar masses). In all tested columns, it was observed a clear trend of higher adsorption of PAHs of high molecular masses, and this behavior was related to the polymer's lipophilic component which the predominant interactions are π - π interactions. Regarding the fact that PAHs with high masses have less liberty in the shaped "clefts" in the polymer's surface area.

Keywords: PAHs. SPE. Metal-Organic Framework.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmulas estruturais dos 16 principais HPAs determinados pela EPA.	22
Figura 2. Mecanismo de ativação dos HPAs e a reação com o DNA (Netto <i>et al.</i> , 2000).....	26
Figura 3. Estrutura cristalina do complexo de Hofmann (Macgillivray, 2010).	29
Figura 4. Estrutura cristalina do polímero $\{Cu^I[C(C_6H_4.CN_4)]\}^+$ sintetizado por Richard Robson (Macgillivray, 2010).	30
Figura 5. a) estrutura do azul da Prússia b) e da MOF-5.....	30
Figura 6. Colunas de 100, 300 e 500 mg de $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$	38
Figura 7. Sistema de extração em fase sólida (SPE), otimizado segundo Sodré, <i>et al.</i> (2010).....	39
Figura 8. Sistema para concentrar soluções com nitrogênio. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília.....	40
Figura 9. Sistema utilizado para a concentração das amostras em evaporador rotativo com banho de aquecimento e em atmosfera de vácuo. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília.....	42
Figura 10. Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massas, Shimadzu CG-2010, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.....	43
Figura 11. Principais etapas do método utilizado para o teste do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ para adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.	47
Figura 12. Difrátogramas de Raios-X para o $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$, teórico (preto), experimental (vermelho) e após a extração em fase sólida (azul).....	49
Figura 13. Estrutura do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ e poliedro de coordenação do cátion Zn^{+2} (Wanderley <i>et al.</i> , 2011).....	50
Figura 14. Empacotamento π - π da estrutura em zigue-zague do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ (Wanderley <i>et al.</i> , 2010).....	51

Figura 15. a) Espectros de Infravermelho (IV) do 1,4-H ₂ BDC (preto) e Na ₂ BDC (vermelho); b) Espectros de Infravermelho (IV) do 1,4-H ₂ BDC (preto) e do [Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n (vermelho).....	52
Figura 16. Cromatograma característico do padrão de 0,2 µg.mL ⁻¹ e os HPAs estudados. Legenda: 1- naftaleno; 2 - acenaftaleno; 3 - acenafteno; 4 - fluoreno; 5 - fenantreno; 6 - antraceno; 7- fluoranteno; 8 - pireno; 9 - benzo(a)antraceno; 10 - criseno; 11 - benzo(b)fluoranteno; 12 - benzo(k)fluoranteno; 13 - benzo(a)pireno; 14 - indeno(1,2,3-cd)pireno; 15 - dibenzo(a,h)antraceno; 16- benzo(g,h,i)perileno.	53
Figura 17. Cromatograma característico do eluído referente à coluna de 100 mg. ...	55
Figura 18. Cromatograma característico do extrato referente à coluna de 100 mg. ...	55
Figura 19. Cromatograma característico do eluído referente à coluna de 300 mg. ...	56
Figura 20. Recuperações dos HPAs na coluna de 300 mg.	57
Figura 21. Recuperações médias dos HPAs nas colunas de 500 mg (n=6).....	58
Figura 22. Cromatograma característico do branco feito com os taygons utilizado nas extrações.	59
Figura 23. Curvas de calibração para os 16 HPAs na ordem de eluição do CG-EM. Curvas feitas a partir da diluição da solução mãe em metanol (pontos vermelhos) e curvas feitas na matriz (pontos azuis).....	62
Figura 24. Recuperações médias dos HPAs nas colunas de 800 mg (n=4).....	63
Figura 25. Recuperação dos HPAs na coluna de 1000 mg (n=1).....	66
Figura 26. Comparação das recuperações, em porcentagem dos valores médios, entre as colunas de 500 mg, n = 6, (azul claro) e 800 mg, n = 4, (azul escuro). ...	67
Figura 27. Comparação entre o [Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n (preto); o Strata-X (azul) e o C18 (lilás).	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos HPAs. Adaptada de Meire <i>et al.</i> , 2007.	23
Tabela 2. Valores de TEF para HPAs. Adaptado de Nisbet e LaGoy, 1992.	27
Tabela 3. Comparação do polímero com os adsorventes comerciais C18 e Amberlite.....	34
Tabela 4. Parâmetros cromatográficos do CG-EM para o método SCAN e o método SIM utilizados na determinação de HPAs.....	44
Tabela 5. Íons característicos de HPAs em CG-EM para o método SIM.....	44
Tabela 6. Limites de detecção (LOD) para os HPAs, calculados de acordo com a norma ISO 11843-2.	45
Tabela 7. Parâmetros das curvas analíticas dos dezesseis HPAs estudados.....	54
Tabela 8. Concentração dos HPAs em porcentagem referentes ao extrato fornecido pela extração líquido-líquido da coluna de 100 mg quando comparadas ao padrão de 0,20 µg.mL ⁻¹	55
Tabela 9. Concentração dos HPAs em porcentagem referentes ao extrato fornecido pela extração líquido-líquido das colunas de 500 mg quando comparadas a curva de calibração.....	59
Tabela 10. Concentração dos HPAs em porcentagem referentes aos extratos (n=2) fornecido pela extração líquido-líquido das colunas de 800 mg quando comparadas a curva de calibração.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AQUA	Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental
BTA	1, 2, 3 - benzotriazol
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM	Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DP	Desvio Padrão absoluto
DPA	Di-(2-piridil)amida
UE	União Europeia
EUA	Estados Unidos da América
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPLC	Cromatografia Líquida De Alta Eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IV	Região do Infravermelho
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MOF	Polímeros de Coordenação (do inglês <i>Metal-Organic Framework</i>)
OMS	Organização Mundial de Saúde
POP	Poluente Orgânico Persistente
QCM	Microbalança De Cristais De Quartz
R²	Coefficiente de Correlação
RESQUI – UnB	Comissão de Gerenciamento, Tratamento e Destinação de Produtos Perigosos da Universidade de Brasília
SIM	Selective Ion Monitoring

SPME	Microextração Em Fase Sólida
TEF	Valores de Toxicidade (do inglês <i>Toxicity Equivalente Factors</i>)
UV	Região do ultravioleta
1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	21
2.1.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	22
2.1.2. FONTES.....	24
2.1.3. COMPORTAMENTO NO AMBIENTE: VIAS DE DEGRADAÇÃO, EXPOSIÇÃO E PERSISTÊNCIA.....	24
2.1.4. TOXICIDADE.....	25
2.1.5. LEGISLAÇÕES APLICÁVEIS.....	27
2.2. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	28
2.2.1. APLICAÇÕES.....	30
2.3. EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE HPAS.....	32
2.3.1. OS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COMO ADSORVENTES PARA HPAS.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. LIMPEZA DA VIDRARIA.....	35
3.2. SÍNTESE DO SAL Na_2BDC E DO POLÍMERO $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_N$	35
3.2.1. MATERIAIS E REAGENTES.....	35
3.2.2. SÍNTESE DO Na_2BDC	36
3.2.3. SÍNTESE DO $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_N$	36
3.2.4. CARACTERIZAÇÃO DO $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_N$	36

3.2.4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	36
3.2.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV).....	37
3.3. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) EMPREGANDO O POLÍMERO DE COORDENAÇÃO [ZN(BDC)(H ₂ O) ₂] _N	37
3.3.1. MONTAGEM DAS COLUNAS	37
3.3.2. LIMPEZA DAS COLUNAS	38
3.3.3. PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO	39
3.4. ELUIÇÃO DOS HPAS.....	40
3.5. CONCENTRAÇÃO DOS ELUÍDOS	40
3.6. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	41
3.7. CONCENTRAÇÃO DOS EXTRATOS.....	41
3.8. DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO ANALÍTICA DE HPAS	42
3.9. CALIBRAÇÃO	45
3.9.1. LIMITE DE DETECÇÃO.....	45
3.10. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO.....	48
4.2. EFICIÊNCIA DO [ZN(BDC)(H ₂ O) ₂] _N COMO FASE ESTACIONÁRIA PARA PRÉ-CONCENTRAR HPAS.....	53
4.3. PRÉ-CONCENTRAÇÃO NAS COLUNAS DE 100 E 300 MG.....	54
4.4. PRÉ-CONCENTRAÇÃO NAS COLUNAS DE 500, 800 E 1000 MG.....	57

4.5. AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE ADSORÇÃO	66
4.6. AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE REUSO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO	68
4.7. CUSTOS PARA A PRODUÇÃO DO $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$	69
5. CONCLUSÕES.....	70
6. REFERÊNCIAS.....	72

1. Introdução e Objetivos

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são um complexo grupo de substâncias químicas que possuem dois ou mais anéis benzênicos condensados. Eles são produzidos principalmente pela combustão incompleta de matéria orgânica. Os HPAs têm sido objeto de interesse científico uma vez que possuem potencial carcinogênico e mutagênico (Camargo e Toledo, 2002).

A maioria das amostras ambientais contém somente traços de HPAs, portanto, um método eficiente de extração se torna necessário para que a determinação seja realizada. Os HPAs podem ser extraídos de amostras aquosas por extração líquido-líquido, osmose reversa e pela utilização de adsorventes lipofílicos. Extrações líquido-líquido, contudo, são as que envolvem os maiores riscos de contaminação, mas ainda são largamente utilizadas pela baixa necessidade de consumíveis específicos. Já os adsorventes lipofílicos para extração em fase sólida utilizados com frequência são: C-18; Amberlite XAD, Strata-X, resinas de poliestireno, Tenax GC entre outros. A desvantagem desse método é que muitas vezes eles são seletivos apenas para alguns HPAs (Lee, 1981).

A extração em fase sólida (SPE) é uma das técnicas de extração mais utilizadas para essa finalidade. Entre 1960 e 1980 houve uma intensiva pesquisa em relação à produção de novos materiais adsorventes. Na extração em fase sólida, os analitos presentes em uma matriz aquosa são extraídos após passarem por um cartucho contendo o adsorvente. Depois da extração, um solvente orgânico é usado para eluir os analitos presentes na amostra (Barrionuevo e Lanças, 2001).

No intuito de se encontrar adsorventes que sejam mais eficientes, que economizem energia além de não degradarem o meio ambiente, novos materiais, como os polímeros de coordenação vem sendo testados.

Os polímeros de coordenação são materiais híbridos que possuem estruturas porosas que se estendem em uma, duas ou três dimensões. O grande interesse desses materiais está nos poros, uma vez que são regiões nas quais vários processos, assim como a adsorção, podem ocorrer. Esses poros podem ser moldados e seus tamanhos e formatos definidos a partir da escolha do ligante orgânico os quais também irão definir parcialmente as propriedades do polímero. (Rowell e Yaghi, 2004).

Os polímeros de coordenação estão ganhando espaço numa grande variedade de pesquisas científicas, tais como adsorventes para amostragem em campo (amostradores passivos), extração em fase sólida (SPE), microextração em fase sólida (SPME), dispersão de matriz em fase sólida (MSPD), microbalança de cristais de quartzo (QCM), e, finalmente, como fase estacionária para cromatografia gasosa (CG) e para cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Esses materiais também têm sido usados em catálise, liberação de fármacos, armazenamento e adsorção de gases e na fabricação de materiais luminescentes e fluorescentes (Gu, 2012).

O principal objetivo do presente trabalho foi de:

Avaliar um polímero de coordenação já descrito pela literatura como um potencial adsorvente de policíclicos aromáticos (HPA) em sistemas de extração em fase sólida. Para alcançá-lo, os objetivos específicos foram:

- i. Desenvolver um sistema simples para a montagem de colunas de extração em fase sólida com polímero de coordenação;
- ii. Otimizar as etapas de extração de amostras aquosas;
- iii. Otimizar a etapa de limpeza das colunas visando a reutilização;
- iv. Avaliar a eficiência do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ na extração e pré-concentração de HPAs em amostras aquosas.

2. Revisão Bibliográfica

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de poluentes orgânicos persistentes (POPs) que vem sendo estudada há algum tempo pela comunidade científica principalmente por sua toxicidade. Os POPs são assim denominados em função de sua resistência à degradação, bioacumulação, toxicidade e provável transporte pelo ar, água e espécies migratórias. A preocupação intergovernamental em relação aos POPs se tornou evidente em maio de 2001 quando entrou em vigor a Convenção de Estocolmo. Dessa convenção surgiu um tratado o qual tem o intuito de controlar o uso, a produção, comercialização e propor o gerenciamento de resíduos visando à máxima redução das substâncias listadas pela convenção. O tratado tem a participação de 179 países, incluindo o Brasil, sendo que apenas 152 países são signatários. A Itália e os Estados Unidos da América ainda não corroboraram com esse acordo (Stockholm Convention, 2001).

Apesar dos HPAs não estarem presentes no tratado inicial e nem em nenhum de seus anexos até a data de hoje, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA - do inglês, *Environmental Protection Agency*) listou 16 HPAs possíveis de causar efeitos toxicológicos no metabolismo, crescimento e reprodução de toda a biota. Por biota entendem-se as plantas terrestres, os micro-organismos, os mamíferos, os répteis, os anfíbios e as aves. Esses efeitos estão associados à formação de tumores, bioacumulação, toxicidade aguda e danos à pele de várias espécies de animais. Existe a preocupação com os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em textos da Organização Mundial da Saúde (OMS) nos quais limites para esses hidrocarbonetos são propostos para a água potável. No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) também propõe valores máximos para a presença dessas substâncias em água, ar e solo. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) restringe a quantidade de alguns HPAs para as diversas classes de águas na resolução de número 357 de 2005.

2.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs são formados somente por átomos de carbono e hidrogênio em uma disposição na qual existem dois ou mais anéis aromáticos arranjados sobre forma linear, angular ou agrupada. Partindo do princípio que um número variável de anéis pode se condensar em muitas posições diferentes, existem hoje, mais de 100 diferentes HPAs reconhecidos pela União de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e, conseqüentemente, um grande número de isômeros. Dessas 100 substâncias, contudo, somente 16 possuem características físico-químicas, toxicológicas, industriais e ambientais com relevância para estudos. São eles: naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, cujas fórmulas estruturais podem ser observadas na Figura 1. (Jacques *et al.*, 2007).

Os HPAs podem ser divididos em dois grupos: 1) os de baixa massa molecular, que possuem dois ou três anéis benzênicos e 2) os de alta massa molecular, que são formados por quatro a sete anéis benzênicos (Celino, 2006).

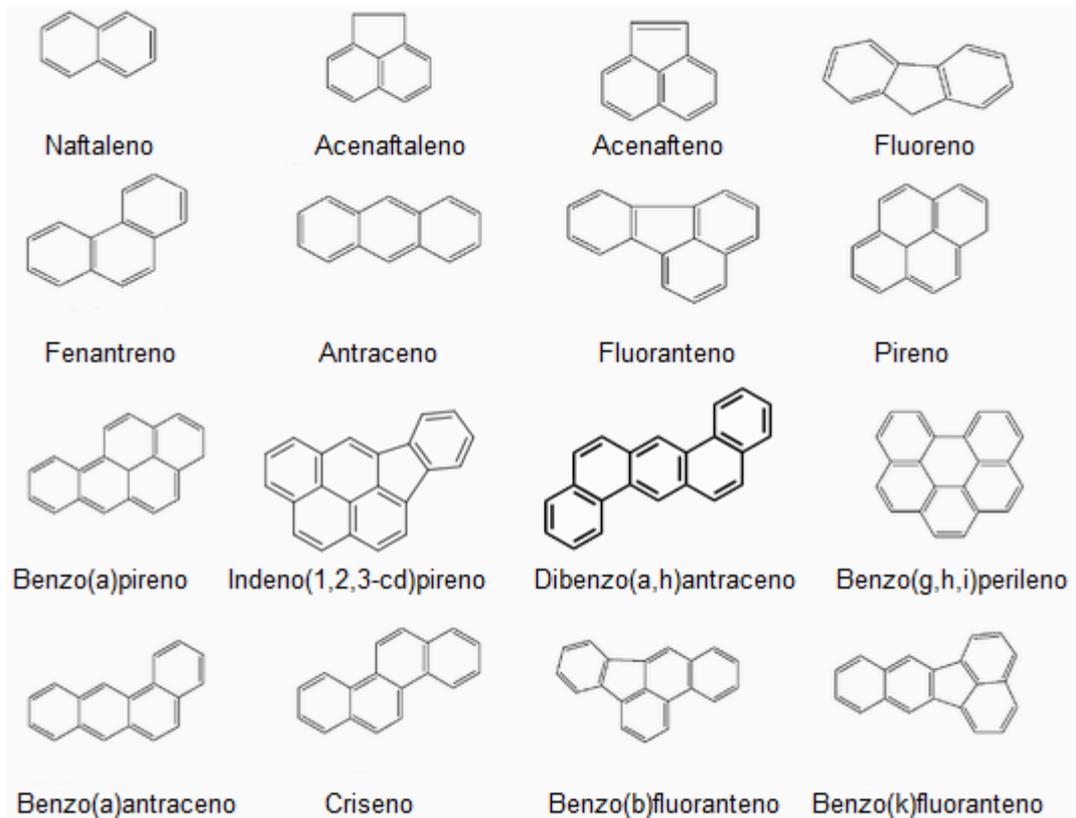


Figura 1. Fórmulas estruturais dos 16 principais HPAs determinados pela EPA.

Por mais de um século, os HPAs vem sendo estudados e nomeados com pouca sistematização. O naftaleno e o pireno, por exemplo, refletem seu inicial isolamento do alcatrão proveniente do carvão. Já o fluoranteno e o criseno refletiriam suas supostas cores, o que foi um erro, uma vez que quando nomeados existia contaminação oriunda do naftaceno que é laranja. Esses nomes, contudo, se tornaram usuais e mesmo quando a nomenclatura sistemática surgiu, eles continuam sendo utilizados (Lee *et al.*, 1981).

2.1.1. Propriedades físico-químicas

Os HPAs possuem propriedades físicas e espectroscópicas influenciadas diretamente por suas ligações π conjugadas. Essas ligações também conferem a essas substâncias grandes estabilidades. Nessas substâncias, a disponibilidade de orbitais π ligantes de alta energia e de orbitais π^* antiligantes de energia relativamente baixa leva-os a absorver radiações no visível ou no ultravioleta (UV)

pela transição de um elétron do orbital π para o orbital π^* fornecendo um espectro característico de absorção e de fluorescência (Lee *et al.*, 1981).

Por possuírem altas massas moleculares e não apresentarem substituintes polares, os HPAs são praticamente insolúveis em água. Há nessas substâncias uma relação entre massa molar e solubilidade, sendo que quanto maior a massa molar, menor a solubilidade em água. Por outro lado, aquelas que possuem os anéis condensados linearmente são menos solúveis que seus isômeros angulares (Lee *et al.*, 1981).

Os HPAs exibem características lipofílicas, sendo classificados como moderadamente a altamente lipossolúveis. Essas substâncias apresentam os logaritmos do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{oa}$) variando entre 3,37 e 6,75. A volatilidade dos HPAs também pode ser relacionada com a massa. Substâncias com menores massas molares apresentam grande pressão de vapor e conseqüentemente grande dispersão ambiental (Netto *et al.*, 2007). Uma síntese das propriedades físico-químicas dos HPAs pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos HPAs. Adaptada de Meire *et al.*, 2007.

HPAs	Nº de anéis	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Pressão de Vapor (Pa)	Solubilidade (mg/L)	Log K _{oa}
Naftaleno	2	128	10,4	31	3,37
Acenaftaleno	3	152	0,9	16,1	4,00
Acenafteno	3	154	0,3	3,8	3,92
Fluoreno	3	166	0,09	1,9	4,18
Fenantreno	3	178	0,02	1,1	4,57
Antraceno	3	178	0,001	0,045	4,54
Fluoranteno	4	202	0,00123	0,26	5,22
Pireno	4	202	0,0006	0,132	5,18
Benzo(a)antraceno	4	228	$2,8 \times 10^{-5}$	0,011	5,91
Criseno	4	228	$5,70 \times 10^{-7}$	nd	5,86
Benzo(b)fluoranteno	5	252	nd	0,0015	5,80
Benzo(k)fluoranteno	5	252	$5,20 \times 10^{-8}$	0,0008	6,00
Benzo(a)pireno	5	252	$7,00 \times 10^{-7}$	0,0038	6,04
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276	nd	nd	nd
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	$3,70 \times 10^{-10}$	0,0006	6,75
Benzo(g,h,i)perileno	6	276	Nd	0,00026	6,50

nd – Não determinado

2.1.2. Fontes

A formação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos se dá através de fontes naturais e antrópicas. As fontes antrópicas, contudo, são as maiores colaboradoras para o aumento dessas substâncias no ambiente (Lee *et al.*, 1981). Até o início do século XX, existia um equilíbrio entre a produção e a degradação natural de HPAs, o que resultava em uma concentração baixa e constante. O desenvolvimento industrial, entretanto, causou uma perturbação nesse balanço natural e um aumento nessa razão (Bettin e Franco, 2005).

Entre as fontes naturais, podemos citar pequenas frações de HPAs no petróleo, carvão, óleo de xisto, entre outros materiais. As misturas de HPAs presentes nesses materiais são extremamente complexas, uma vez que são encontrados muitos isômeros e substituições alquilas (Lee *et al.*, 1981). Há evidências de produção de HPAs por síntese biogênica de micro-organismos, plantas e animais, sendo que as substâncias mais frequentemente sinalizadas como resultantes dessas fontes são naftaleno, fenantreno e perileno (Meire *et al.*, 2007). Os maiores contribuintes para a formação de HPAs, entretanto, são os incêndios naturais em florestas e pradarias, assim como as erupções vulcânicas (Lee *et al.*, 1981).

Por outro lado, as fontes antrópicas são basicamente oriundas da combustão incompleta de matéria orgânica. Apesar do mecanismo de formação dessas substâncias ainda não estar completamente esclarecido, pode-se afirmar que duas diferentes reações estão envolvidas: a pirólise e a pirosíntese. A pirólise consiste da quebra parcial de compostos orgânicos em moléculas menores e instáveis, acontecendo em altas temperaturas. A pirosíntese ocorre quando os fragmentos formados na pirólise, em sua maioria radicais, se recombina formando hidrocarbonetos aromáticos maiores e mais estáveis (Lee *et al.*, 1981).

2.1.3. Comportamento no ambiente: vias de degradação, exposição e persistência

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos podem se degradar no ambiente através de processos químicos e físicos. A excitação de átomos por meio de luz ou

através da temperatura e a interação entre moléculas e íons podem levar a desestabilização da estrutura das moléculas dos HPAs ou até mesmo ao rompimento de ligações. Esses processos, entretanto, são lentos e incompletos. A principal via de eliminação é, portanto, a biodegradação (Jacques *et al.*, 2007).

A partir da década de 1950, bactérias degradadoras de HPAs pertencentes aos gêneros: *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Beijerinckia*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Corynebacterium*, *Sphingomonas*, *Mycobacterium*, *Gordonia*, entre outros, vem sendo isoladas. Vários fungos também realizam essa biodegradação, como os dos gêneros: *Cunninghamella*, *Phanerochaete*, *Fusarium*, *Candida*, *Penicillium*, *Pterotus*, *Trametes*, *Aspergillus*, *Bjerkandera*, *Chysosporium* e outros (Jacques *et al.*, 2007).

Esses micro-organismos degradadores de HPAs são encontrados em pequena quantidade no solo, com populações maiores e mais ativas nos locais contaminados. Inúmeras vias metabólicas de degradação de HPAs já foram identificadas, as mais pesquisadas, contudo, são as do metabolismo aeróbico realizado pelas bactérias e pelos fungos lignolíticos e não-lignolíticos (Jacques *et al.*, 2007).

Pelo potencial carcinogênico e por sua lipofilicidade, os HPAs são um risco ecológico e para a saúde humana. A exposição por HPAs pode ocorrer por inalação, exposição oral ou dérmica.

Apesar da degradação de HPAs por micro-organismos ter sido intensivamente repetida em laboratórios, essas substâncias ainda se mostram persistentes no ambiente. Alguns fatores limitam a degradação como: baixa biodisponibilidade causada pela lipofilicidade, baixa taxa de dissolução e grande adsorção em solos. HPAs com quatro ou cinco anéis condensados são mais resistentes à biodegradação do que os HPAs com dois ou três anéis (Cerniglia, 1993).

2.1.4. Toxicidade

A toxicidade dos HPAs deve-se a possibilidade de reagirem diretamente ou após ativações com o DNA, caracterizando-os como potenciais mutagênicos e carcinogênicos aos seres humanos e animais. A lipofilicidade dessas substâncias,

por outro lado, torna-os disponíveis para serem absorvidos nos organismos dos mamíferos e, conseqüentemente, bioacumulados.

O metabolismo dos HPAs pode ocorrer em diferentes órgãos e por várias vias. Geralmente, as monoxigenases dependentes do citocromo P 450 (CYP1A) são as enzimas responsáveis pela oxidação enzimática que leva a biotransformação dos HPAs. Essas enzimas atuam principalmente em regiões de elevada densidade eletrônica formando epóxidos que podem formar fenóis espontaneamente ou, por ação de outras enzimas, as epóxido hidrolases, produzirem di-hidrodióis vicinais. Os fenóis formados podem ser oxidados a quinonas ou podem sofrer nova epoxidação levando à formação de epóxidos secundários. O carbono benzílico desses epóxidos secundários é capaz de reagir com as bases nucleofílicas do DNA, principalmente a guanina. Essas reações podem, possivelmente, dar início a um processo mutagênico (Netto *et al.*, 2000). O mecanismo das reações pode ser observado na Figura 2.

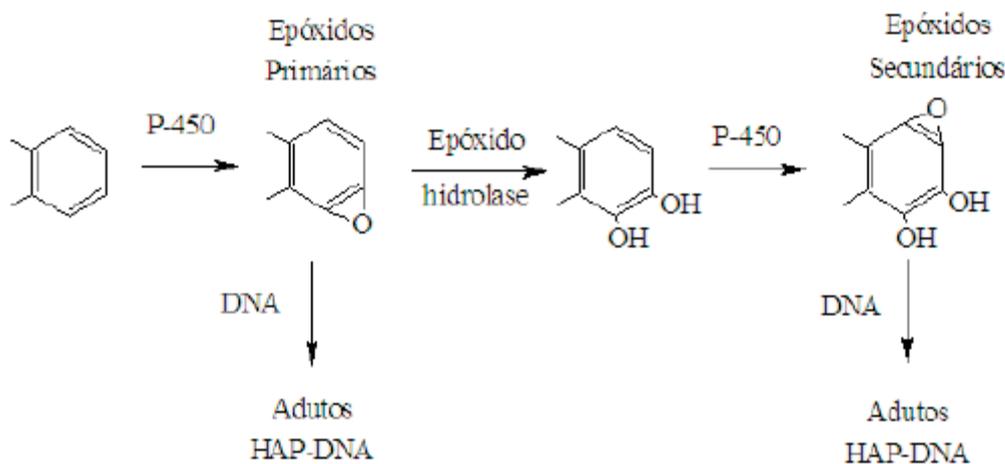


Figura 2. Mecanismo de ativação dos HPAs e a reação com o DNA (Netto *et al.*, 2000).

Dentre os HPAs, o benzo(a)pireno é o que apresenta maior potencial carcinogênico, sendo frequentemente utilizado como indicador da exposição humana aos HPAs (CETESB, 2002) e como referência de toxicidade. Com o intuito de melhor caracterizar as propriedades carcinogênicas de misturas de HPAs, Nisbet e LaGoy (1992) publicaram um estudo apresentando valores de TEF (do inglês Toxicity Equivalente Factors) que melhor sinalizam a potencialidade relativa dos

HPAs individualmente. Os TEF têm por finalidade estabelecer fatores de toxicidade equivalente para HPAs, similarmente ao conceito de TEF utilizado para dioxinas e furanos. Os valores de TEF apresentados, se não exatos, são uma boa aproximação da toxicidade relativa dos HPAs. Esses valores de TEF podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de TEF para HPAs. Adaptado de Nisbet e LaGoy, 1992.

Substância	TEF	Substância	TEF
Naftaleno	0,001	Benzo(a)antraceno	0,1
Acenaftaleno	0,001	Criseno	0,01
Acenafteno	0,001	Benzo(j,b)fluoranteno	0,1
Fluoreno	0,001	Benzo(k)fluoranteno	0,1
Fenantreno	0,001	Benzo(a)pireno	1
Antraceno	0,01	Indeno(1,2,3c,d)pireno	0,1
Fluoranteno	0,001	Dibenzo(a,h)antraceno	1
Pireno	0,001	Benzo(g,h,i)perileno	0,01

2.1.5. Legislações aplicáveis

A legislação ambiental existente sobre HPAs nos Estados Unidos da América (EUA) está associada à EPA. Em contrapartida, na União Europeia (UE), a legislação relacionada aos HPAs está vinculada à Comissão das Comunidades Europeias e à Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea. A Lista Holandesa foi sugerida em 1994 pelo governo holandês e é empregada por alguns órgãos brasileiros. O estado de São Paulo, por outro lado, possui legislação própria para a contaminação de solos e de águas subterrâneas por HPAs. O valor de intervenção para o naftaleno é de 30 mg.kg⁻¹ em solos agrícolas, de 60 mg.kg⁻¹ em solos residenciais e de 90 mg.kg⁻¹ em solos industriais. Já para águas subterrâneas, o valor de intervenção para o naftaleno é de 140 µg.L⁻¹ (Jacques *et al.*, 2007).

O CONAMA na resolução de número 357 de 2005, determina que para águas classe 1 (águas doces onde pode haver pesca e cultivo), salinas e salobras, o valor máximo para os HPAs benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno,

benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno e criseno é de $0,018 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

2.2. Polímeros de coordenação

Os polímeros de coordenação ou MOF (do inglês - *Metal Organic Framework*) são uma nova classe de materiais poliméricos e porosos cujo interesse vem crescendo nas últimas décadas nas áreas de interface entre a química de coordenação e a ciência de materiais (James, 2003).

Os polímeros são produzidos a partir de ligações entre um conector - um metal - e um ligante orgânico, sendo que essa unidade metal-ligante se repete formando uma estrutura polimérica de complexos metálicos, produzindo estruturas cristalinas altamente porosas. Partindo do princípio que existem muitos metais e uma grande variedade de ligantes, as possibilidades estruturais são praticamente infinitas (Zhou *et al.*, 2006).

Esses compostos formam estruturas porosas cristalinas em uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D). O grande interesse desses polímeros está nos poros, onde ocorrem vários processos. Esses poros podem ser produzidos e seus tamanhos e formatos estipulados a partir da escolha de ligantes (James, 2007).

São várias as características que tornam os MOFs interessantes para os processos analíticos, entre elas: boa estabilidade térmica, estrutura uniforme das cavidades nanométricas, grande área de superfície e a funcionalidade dos poros (Macgillivray, 2010).

Apesar da data da descoberta do primeiro composto de coordenação não ser um consenso entre os historiadores da química e partindo, contudo, de uma análise mais científica, pode-se citar o íon tetraminocobre(II), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, como o primeiro composto de coordenação totalmente inorgânico a ter sua descoberta descrita por Andréas Libau (1540-1616) (Farias, 2009).

Em contrapartida, o azul da Prússia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, é considerado por alguns o primeiro composto de coordenação a ter a sua síntese reportada. Esse composto foi sintetizado acidentalmente por Diesbach em 1704 (Farias, 2009).

O primeiro polímero de coordenação, por outro lado, foi produzido por Hofmann e Küspert em 1897. Esse composto era o $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ e foi obtido a

partir de uma lenta difusão de C_6H_6 em uma solução de $Ni(CN)_2$ em NH_3 . A estrutura dos cristais obtidos, contudo, não foi evidenciada num primeiro momento e até a década de 1980 estes materiais foram poucos relatados na literatura (Macgillivray, 2010).

Com o surgimento das técnicas de difração de Raios-X, somente em 1954, Powell e colaboradores, conseguiram explicar a estrutura do complexo de Hofmann (Macgillivray, 2010). O complexo se tratava de uma estrutura cristalina formada por uma rede tetraédrica na qual os grupos CN encapsulavam o benzeno como mostrado na Figura 3.

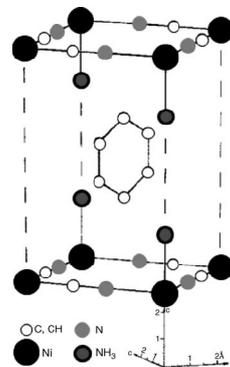


Figura 3. Estrutura cristalina do complexo de Hofmann (Macgillivray, 2010).

Complexos cujas estruturas são interessantes e apresentam potencialidade funcional, como o complexo de Hofmann, incentivaram cientistas a buscar diferentes materiais. Assim, em 1989, Richard Robson descreveu o que veio a ser o primeiro polímero de coordenação quando tentava preparar materiais sólidos poliméricos tridimensionais unindo os centros metálicos em arranjos tetraédricos ou octaédricos. O polímero obtido por Richard Robson consiste em uma rede de fórmula $\{Cu^I[C(C_6H_4.CN_4)]\}^+$ no qual o cobre possui geometria tetraédrica (Macgillivray, 2010). A estrutura desse polímero pode ser observada na Figura 4.

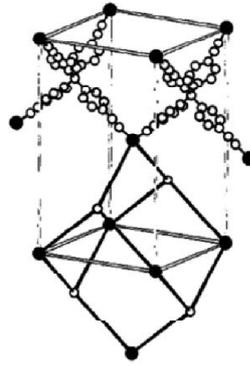


Figura 4. Estrutura cristalina do polímero $\{\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CN}_4)]\}^+$ sintetizado por Richard Robson (Macgillivray, 2010).

Com o advento da Química Reticular, possibilitou-se o planejamento estrutural de alguns desses polímeros fundamentando-se na análise de padrões sintéticos que beneficiassem um determinado modo de coordenação metal-ligante. Em 1999, Omar Yashi, com a síntese da MOF-5, confirmou a teoria de que em condições experimentais nas quais são preservados os aspectos geométricos e direcionais de centros metálicos e ligantes orgânicos é possível sintetizar formas moleculares específicas (Rodrigues, 2011). As estruturas do azul da Prússia e da MOF-5 podem ser observadas na Figura 5.

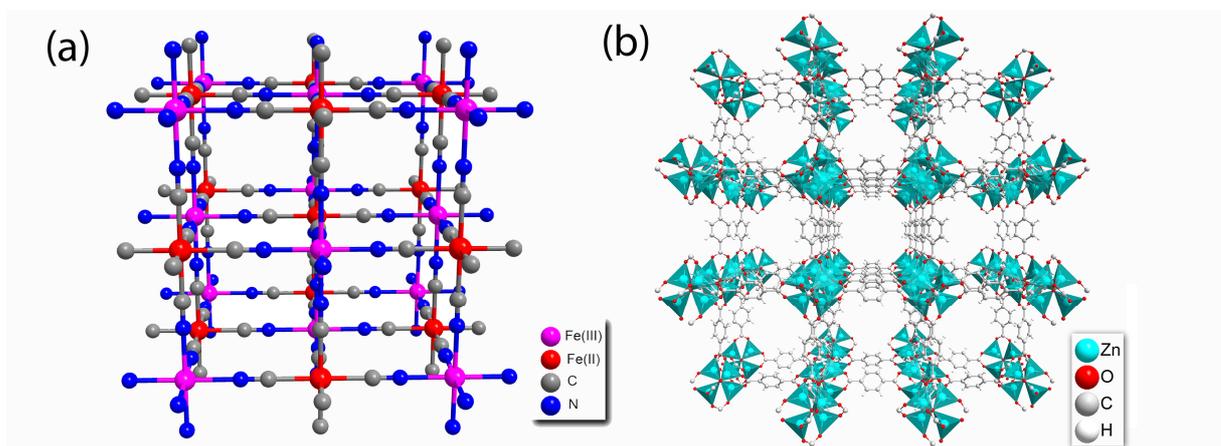


Figura 5. a) estrutura do azul da Prússia b) e da MOF-5.

2.2.1. Aplicações

Os polímeros de coordenação estão ganhando espaço numa grande variedade de pesquisas científicas. No âmbito ambiental, pode-se citar o trabalho de

Carvalho e colaboradores (2009), que teve o intuito de testar o polímero de coordenação $[\text{Gd}(\text{DPA})(\text{HDPA})]_n$ como adsorvente para os seguintes agrotóxicos: acefato, clorprofame, pirimicarbe, bifentrina, tetradifon, e fosalone. A matriz era a planta medicinal *Cordia salicifolia* cujo extrato é usado como diurético e inibidor de apetite. A extração foi feita por dispersão de matriz em fase sólida (MSPD) e as recuperações foram de 20 a 107%. A grande variação foi observada por conta dos diferentes tipos de agrotóxicos testados. Para a bifentrina, o tetradifon, e o fosalone, as recuperações ficaram em torno de 70 a 107%. As baixas recuperações obtidas para o acefato, o clorprofame e o pirimicarbe também foram observadas para o adsorvente comercial C18.

De uma maneira semelhante, Barreto e colaboradores (2010) testaram o polímero de coordenação $[(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ como suporte sólido para a extração de pesticidas na alface (*Lactuca sativa*), seguida de análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massas. Também por dispersão de matriz em fase sólida, Aquino e colaboradores (2012) extraíram os agrotóxicos pirimetanil, ametrina, diclofluanida, tetraconazol, flumetralina, kresoxim-metil, e tebuconazol da planta medicinal *Hyptis pectinata* usada no tratamento de inflamações e infecções bacterianas, sendo que as análises foram realizadas por CG-EM. Os adsorventes testados foram as MOFs MIL-53 e Cu-benzeno-1,3,5-tricarboxilato (BTC). As recuperações ficaram em torno de 61 a 107%.

Wang e colaboradores (2012) utilizaram o $[\text{Zn}(\text{BTA})_2]_n$ como fase sólida, para SPE de benzo(a)pireno em óleos comestíveis. A análise foi realizada com cromatógrafo gasoso dotado de detector de espectrometria de massas (CG-EM). As recuperações obtidas foram na faixa de 88,7 a 106%.

Oliveira e colaboradores (2013) sintetizaram um composto utilizando carvão ativado e o polímero de coordenação $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu e Tb), através de uma reação hidrotermal. O novo material foi testado para a adsorção do Aldicarbe em estômagos de ratos. O aldicarbe é um agrotóxico de grande toxicidade responsável pela morte acidental de crianças e animais domésticos. Em vários países seu uso é proibido, mas no Brasil ele é ilegalmente comercializado com o nome de chumbinho. Percebeu-se que o composto avaliado começa a adsorver o Aldicarbe a partir das estruturas do estômago, reduzindo significativamente o risco do agrotóxico entrar no íleo e assim ser transportado com mais facilidade para os tecidos mais profundos.

2.3. Extração e pré-concentração de HPAs

Os métodos de extração mais utilizados para pré-concentrar HPAs em matrizes aquosas são: extração líquido-líquido, osmose reversa e o uso de adsorventes lipofílicos. Em todos esses métodos, porém, deve-se levar em conta o risco de contaminação, que pode ocorrer, principalmente, durante a amostragem para a extração ou durante a passagem do solvente. Um maior cuidado deve ser tomado quando a matriz for água do mar por conta da grande quantidade de contaminantes que podem ser encontrados nessa matriz.

As extrações por solventes são as que envolvem o maior risco de contaminação, esse método, contudo, ainda é comumente usado. O solvente a ser escolhido deve possuir características como: alta solubilidade de HPAs, baixa miscibilidade em água e alta volatilidade. Muitas substâncias são recomendadas, entre elas podemos citar: o benzeno, o ciclo-hexano, o clorofórmio, o tetracloreto de carbono e o diclorometano. Para proceder à extração a amostra e o solvente são agitados em um funil de separação (Lee *et al.*,1981).

Os métodos de pré-concentração que envolvem a passagem de amostras aquosas através de colunas contendo adsorventes, tais como: o carvão ativado, Amberlite XAD, resinas de poliestireno, Tenaz GC, entre outros permitem a adsorção dos HPAs nesses materiais, seguida de sua remoção por eluição com um pequeno volume de solvente. Em alguns casos, a dessorção pode ser realizada diretamente em um sistema de CG-EM. Os critérios utilizados para a seleção do adsorvente apropriado devem ser: seletividade, tamanho das partículas (uma vez que elas limitam o fluxo de solvente), capacidade inovadora (tendências para adsorver mais de um tipo de analito) e compatibilidade com o solvente (Lee *et al.*,1981).

Partindo desse princípio, os polímeros de coordenação são fortes candidatos a adsorventes, por possuírem grandes áreas superficiais, funcionalidade dos poros, estabilidade térmica e baixa solubilidade em solventes.

2.3.1. Os polímeros de coordenação como adsorventes para HPAs

No campo das pesquisas que envolvem a pré-concentração de HPAs por polímeros de coordenação, pode-se citar Chen e colaboradores (2012) que testaram o MOF MIL-53(M) como revestimento para fibras de microextração em fase sólida para os 16 HPAs em amostras aquosas. A quantificação foi feita por CG-EM e para proceder a análise, amostras reais de água provenientes do esgoto foram utilizadas. As recuperações encontradas para os 16 HPAs ficaram em torno de 80%.

Zhou e colaboradores (2006) sintetizaram e caracterizaram o polímero de coordenação $(\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4)$ e o testaram como adsorvente para SPE para extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras ambientais. Os HPAs analisados foram: naftaleno (NA), fenantreno (PH), antraceno (AN), fluoranteno (FA), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP) e benzo(g,h,i)perileno (BghiP). Os compostos citados foram separados por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e detectados por UV. O $(\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4)$ é um complexo metálico cristalino que possui uma estrutura 3D estabelecida pelo $[\text{Cu}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ através de ligações de hidrogênio.

O procedimento consistiu em concentrar amostras em uma pré-coluna de SPE preparada com 200 mg da MOF. A amostra era levada até a pré-coluna através de um fluxo de $6 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$ por 500 s. O polímero então era eluído pela própria fase móvel do HLPC, no qual os analitos eram separados para serem quantificados pelo UV. Os resultados foram medidos em relação a um fator de enriquecimento, que seria a razão entre a sensibilidade obtida pelo método on-line de SPE acoplado ao HPLC em um fluxo de $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, por 500 s para a fase de pré-concentração com a injeção direta de $20\mu\text{L}$ da solução de amostra.

Os resultados obtidos por Zhou e colaboradores para a MOF e para dois outros adsorventes comerciais (C18 e Amberlite XAD-4) podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação do polímero com os adsorventes comerciais C18 e Amberlite.

Analito	Limite de detecção (ng.L ⁻¹)			Fator de Enriquecimento			Precisão (n=9) (%)		
	MOF	C18	Amberlite XAD - 4	MOF	C18	Amberlite XAD - 4	MOF	C18	Amberlite XAD - 4
NA	10	17	16	200	1517	478	5,2	3,6	9,6
PH	3	7	26	258	1648	470	4,3	14	7,9
AN	2	5	18	503	958	425	5,1	10	8,7
FA	6	12	43	1393	1036	327	5,6	8,1	6,1
BbF	3	57	66	2337	617	203	2,4	2,0	3,3
BkF	4	43	55	1983	472	128	3,0	4,6	8,6
Bap	4	53	61	1045	292	198	2,3	6,1	5,0
BghiP	14	195	187	582	179	183	4,7	4,3	2,4

Pode-se observar pela tabela que para a MOF avaliada, os fatores de enriquecimento são maiores, o limite de detecção é menor e os desvios também são menores.

Hou e Yan (2012) realizaram uma magnetização da MOF-101(Cr) para uma rápida extração em fase sólida magnética para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. O MOF-101(Cr) foi escolhido como adsorvente por possuir características tais como: grande área superficial, poros largos e excelente estabilidade química e baixa solubilidade em solventes. A quantificação foi feita por HPLC e os limites de detecção ficaram entre 2,8 e 27,2 ng.L⁻¹ e os limites de quantificação entre 6,3 e 87,7 ng.L⁻¹. Os resultados mostraram uma interação hidrofóbica entre os HPAs e os resíduos de ácido tereftálico do polímero provenientes das interações π - π . Também mostraram que uma π complexação entre os HPAs e os sítios de ácidos de Lewis nos poros do MIL-101(Cr) foram significantes para a adsorção dos HPAs.

3. Materiais e Métodos

Os procedimentos otimizados e utilizados para o preparo das colunas de SPE, a síntese do adsorvente e a eluição das amostras são descritos abaixo, de forma sequencial e cronológica.

3.1. Limpeza da vidraria

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com água e detergente e em seguida enxaguadas com água purificada por um sistema de osmose reversa (OR). Como se tratava da análise de traços, as vidrarias não volumétricas passavam por um processo de calcinação durante 5 horas no forno mufla a 350° C. As vidrarias volumétricas, em contrapartida, foram lavadas com água e sabão e em seguida com água OR, metanol, acetona e hexano, o que substituiu o processo de calcinação. Todos os solventes utilizados apresentavam grau de pureza pesticida. Todos os materiais utilizados que não eram vidrarias foram lavados com água OR e hexano. Os processos de limpeza citados foram realizados para garantir a qualidade analítica e minimizar o aparecimento de interferentes.

3.2. Síntese do sal Na₂BDC e do polímero [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n

A etapa inicial da síntese do polímero de coordenação [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n envolve sintetizar o sal Na₂BDC (tereftalato de sódio).

3.2.1. Materiais e reagentes

NaOH anidro (97%) adquirido da Sigma-Aldrich, ácido 1,4-benzenodicarboxílico (1,4-H₂BDC) fornecido pela Sigma-Aldrich e Zn(NO₃)₂·6H₂O (98%) fornecido pela Sigma-Aldrich foram usados, sem passar por qualquer processo de purificação, na síntese tanto do sal quanto do polímero.

3.2.2. Síntese do Na₂BDC

Uma quantidade correspondente a 20 mmol (0,8 g) de hidróxido de sódio (NaOH) foi colocada em um béquer e dissolvida em 10 mL de água. Paralelamente, em outro béquer, em 50 mL de água sob agitação foram adicionados 10 mmol (1,66 g) de ácido 1,4-benzenodicarboxílico. Em seguida, a solução de NaOH foi adicionada lentamente, sob aquecimento e agitação, à solução de ácido. Após a solubilização total dos reagentes, 50 mL de acetona, medidos com uma proveta, foram adicionados em frações de 10 mL. O precipitado formado foi filtrado em papel de filtro qualitativo e seco a temperatura ambiente, seguindo o procedimento de Wanderley *et al.* (2011).

3.2.3. Síntese do [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n

Para a produção do polímero, misturou-se 0,5 mmol (0,105 g) de Na₂BDC, 1 mmol (0,297 g) de Zn(NO₃)₂.6H₂O e 12 mL de água em um reator de teflon de 30 mL. O reator foi vedado e colocado na estufa por 72 horas a 120° C. O produto foi filtrado e seco à temperatura ambiente. Esse procedimento foi adaptado de Wanderley *et al.* (2011).

3.2.4. Caracterização do [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n

Para confirmar a fase proposta pela literatura, duas caracterizações foram realizadas. A primeira por difração de Raios-X de pó e a segunda por espectroscopia de infravermelho.

3.2.4.1. Difração de Raios-X

As medidas de difração de Raios-X de pó do [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n foram realizadas à temperatura ambiente. O difratômetro utilizado foi da marca *Bruker* D8 com ânodo de cobre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5404 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1} = 0,5$). A intensidade foi coletada através do método passo a passo num intervalo de 2θ entre 5 e 50°,

com $\Delta 2\theta$ de $0,01^\circ$, fenda *Soller* de $2,5^\circ$ de divergência, fenda de espalhamento de $2,5^\circ$ e fenda de recepção de 0,3 mm.

3.2.4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

As análises qualitativas dos modos vibracionais na região do infravermelho de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} do polímero de coordenação $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca *Varian* 640-IR. A análise foi realizada em pastilhas de KBr.

3.3. Extração em fase sólida (SPE) empregando o polímero de coordenação $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

A etapa da extração em fase sólida (SPE) envolveu a montagem das colunas, limpeza do polímero de coordenação e a eluição das amostras.

3.3.1. Montagem das colunas

As colunas de SPE foram montadas a partir de colunas de vidro com as seguintes dimensões: 14,6 cm de comprimento e 6 mm de diâmetro interno. A extremidade inferior foi preenchida com lã de vidro e fritz reciclados e limpos de cartuchos comerciais de SPE. Para a adaptação dos fritz nas colunas, eles foram moldados com cortadores de couro usados em sapataria (diâmetro interno de 6 mm). Buscou-se o tamanho ideal do furo para que o fritz pudesse ser encaixado, sem possibilitar a perda do polímero.

Durante todo o trabalho, foram montadas colunas de 100, 300, 500, 800 e 1000 mg pesando-se o polímero em uma balança analítica (Shimadzu Modelo AX200). Colunas representativas de 100, 300 e 500 mg podem ser observadas na Figura 6.

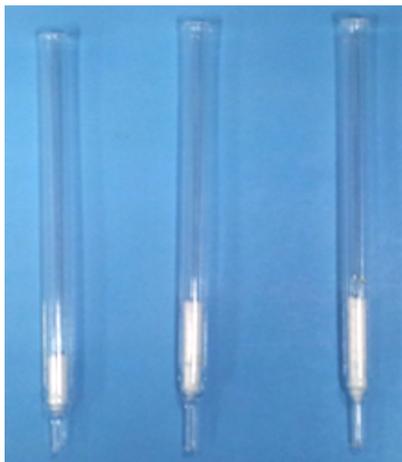


Figura 6. Colunas de 100, 300 e 500 mg de $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

3.3.2. Limpeza das colunas

Para a limpeza das colunas, 30 mL de três solventes com polaridades decrescentes, todos em grau pesticida, foram utilizados na seguinte ordem: metanol, acetona e hexano. Os solventes foram escolhidos com a intenção de retirar do polímero qualquer resíduo da síntese, no caso das colunas novas e, no caso das colunas reutilizadas, remover qualquer possível resíduo dos HPAs. Os solventes foram utilizados em ordem decrescente de polaridade a fim de abranger todos os 16 HPAs uma vez que o $\log K_{oa}$ dessas substâncias aumenta à medida que o número de anéis cresce. Os solventes foram passados pela coluna e descartados. Após a limpeza com os solventes, as colunas passaram por um fluxo de nitrogênio, durante 40 minutos a 80 °C (envoltas em papel alumínio), sob uma chapa de aquecimento para eliminação de qualquer resquício mais persistente. O fluxo de nitrogênio associado a uma temperatura relativamente alta proporciona a volatilização de substâncias com conseqüente transporte pelo fluxo do gás.

As colunas foram limpas antes de cada nova extração. As colunas novas também passavam pelo mesmo procedimento de limpeza.

3.3.3. Procedimento de extração

O sistema para passagem de amostra pelas colunas foi otimizado segundo Sodré, *et al.* (2010). Empregando-se um sistema de extra o montado no laboratório (*home-made*) que   formado por peças de teflon que se encaixam a uma garrafa de vidro e também a seringas de extra o comercial. A coluna contendo o polímero foi anexada a uma seringa de extra o comercial vazia. Uma mangueira plástica foi conectada a coluna e a uma bomba peristáltica (Gilson Miniplus Evolution). A garrafa foi completada com 500 mL de água fortificada com 1 mL de uma soluço de concentra o $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ dos compostos de interesse. O sistema *home-made* pode ser observado na Figura 7.



Figura 7. Sistema de extra o em fase sólida (SPE), otimizado segundo Sodré, *et al.* (2010).

A bomba peristáltica foi utilizada em 11 rota es por minuto (11 rpm). O procedimento descrito teve a dura o de aproximadamente 4 horas.

3.4. Eluição dos HPAs

Após a passagem da amostra pela coluna, a bomba peristáltica permanecia ligada por 10 minutos no intuito de secar o polímero. Após esse tempo, os analitos eram eluídos com 5 mL de hexano. Para garantir que não restasse água nesse processo de eluição, a solução era passada por uma coluna de sulfato de sódio (Na_2SO_4), antes de ser guardada em um tubo de ensaio com tampa. O tubo fechado era envolto com papel alumínio e armazenado no congelador a $-4\text{ }^\circ\text{C}$ até o momento da concentração do eluído sob fluxo de N_2 .

3.5. Concentração dos eluídos

A concentração dos eluídos foi realizada por meio de um fluxo de gás nitrogênio até a obtenção de 0,5 mL de volume final. Esse volume foi transferido para frascos (próprios para análises cromatográficas) e completado com hexano até a obtenção de 1 mL de solução. O sistema de concentração pode ser observado na Figura 8.

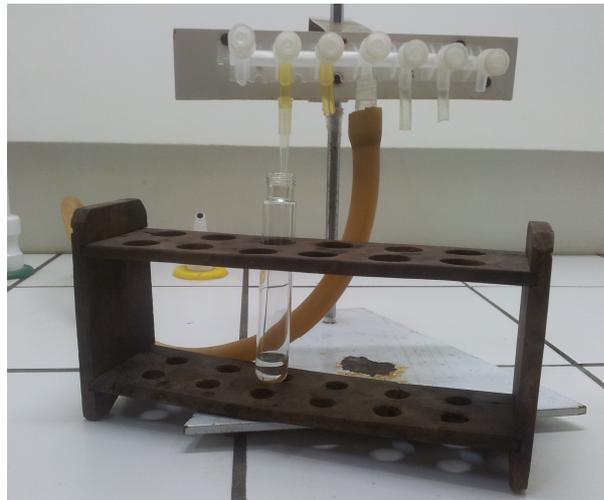


Figura 8. Sistema para concentrar soluções com nitrogênio. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília.

No intuito de evitar desperdício de gás nitrogênio, cinco amostras foram concentradas em um mesmo dia empregando-se o mesmo sistema de concentração.

3.6. Extração líquido-líquido

Após passar pela coluna contendo o polímero, os 500 mL de água fortificada eram coletados em um béquer para que fossem analisados em relação à eficiência da pré-concentração. Essa solução residual foi testada para verificar a presença de HPAs. Para proceder a análise, primeiramente, foi realizada uma extração líquido-líquido. A solução residual foi transferida para uma funil de separação de 1 L. A extração consistia na adição de 30 mL de diclorometano seguido de agitação. A fase orgânica foi coletada em um balão de fundo chato, passando por um funil contendo lã de vidro e sulfato de sódio (Na_2SO_4). A extração foi repetida por três vezes e os extratos acumulados em um único béquer.

3.7. Concentração dos extratos

Após a extração líquido-líquido, a fase orgânica recolhida era transferida para um balão de fundo redondo acoplado ao evaporador rotativo. A fase orgânica era então concentrada para cerca de 7 mL no evaporador com banho de aquecimento (Fisatom 801) a 40 °C, rotação branda e em atmosfera de vácuo (Figura 9).



Figura 9. Sistema utilizado para a concentração das amostras em evaporador rotativo com banho de aquecimento e em atmosfera de vácuo. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília.

Os extratos foram concentrados e armazenados de acordo com o processo descrito para os eluídos em 3.5.

3.8. Determinação e quantificação analítica de HPAs

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (Shimadzu, GC-2010) acoplada a um espectrômetro de massa (QP2010plus) do tipo quadrupolo com ionização eletrônica (Figura 10). A coluna cromatográfica capilar utilizada foi a Rxi®-1ms Restek (comprimento: 30 m, diâmetro interno: 0,25 mm e espessura do filme: 0,25 μm). O gás de arraste foi Hélio 5.0 (vazão 23,9 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). As amostras foram injetadas manualmente, à temperatura ambiente e o volume de injeção foi 1 μL .



Figura 10. Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massas, Shimadzu CG-2010, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Para uma análise qualitativa, o padrão de HPAs foi injetado no modo de varredura (do inglês, *SCAN*). Assim, os tempos de retenção e os íons principais e secundários foram obtidos para a formulação do método de monitoramento dos íons seletivos (do inglês, *SIM*). O método *SIM* é baseado na identificação dos íons principais e secundários previamente definidos pelo método *SCAN* e em intervalos de tempos de retenção específicos. Os parâmetros dos métodos podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros cromatográficos do CG-EM para o método *SCAN* e o método *SIM* utilizados na determinação de HPAs.

Parâmetro	Método <i>SCAN/SIM</i>	
Injetor	Temperatura (°C)	280
	Modo de injeção	<i>Splitless</i>
	Tempo de amostragem (min)	1,0
	Razão de <i>Split</i>	1:20
	Gás de arraste	Hélio
Coluna	Temperatura (°C)	80
	Programação da temperatura	80 °C por 1 min; 25 °C.min ⁻¹ até 110 °C; 3 °C.min ⁻¹ até 285 °C; 285 °C por 5 min
	Tempo total da corrida (min)	60,07
Detector	Temperatura da Fonte de íons (°C)	280
	Temperatura da Interface (°C)	280
	Tempo de corte do solvente (min)	3

Após a injeção do padrão no método *SCAN*, os tempos de retenção e os íons foram utilizados para a formulação do método *SIM*. Os tempos de retenção e os íons podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5. Íons característicos de HPAs em CG-EM para o método *SIM*.

Analito	Íon principal	Íon Secundário	Tempo de Retenção
Naftaleno	128	129,127	6,213
Acenaftaleno	152	151,153	12,522
Acenafteno	154	153,152	13,592
Fluoreno	166	165,167	13,665
Fenantreno	178	179,176	22,792
Antraceno	178	176,179	23,138
Fluoranteno	202	101,203	31,417
Pireno	202	200,203	32,820
Benzo(a)antraceno	228	229,226	42,084
Criseno	228	226,229	42,282
Benzo(b)fluoranteno	252	253,125	49,743
Benzo(k)fluoranteno	252	253,125	49,898
Benzo(a)pireno	252	253,125	51,574
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	138,227	58,323
Dibenzo(a,h)antraceno	278	139,279	58,617
Benzo(g,h,i)perileno	276	138,277	59,540

3.9. Calibração

Uma calibração externa foi utilizada no intuito de verificar a eficiência das recuperações. Os pontos das curvas de calibração foram os seguintes: 0,1 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; 0,2 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; 0,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e 2 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. As curvas utilizadas eram lineares e todas possuíam um coeficiente de correlação linear acima de 0,9. Essas concentrações foram obtidas a partir da diluição em metanol da solução mãe – PAH Mix (2,0 mg.mL^{-1} em diclorometano e benzeno 1:1) Z-014G AccuStantard – e estocados em refrigerador a -4°C . A solução de fortificação, que possuía concentração de 0,2 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, também foi obtida a partir da diluição da solução mãe.

3.9.1. Limite de detecção

O limite de quantificação (LQ) é o menor valor quantificado, em confiabilidade de precisão e exatidão, para determinada condição analítica (Leite, 1998). Para obtê-lo os padrões analíticos foram diluídos sucessivamente até atingir a diluição máxima que garante uma precisão mínima de 85%. Portanto, os limites de quantificação são as concentrações mais diluídas das curvas analíticas.

O limite de detecção (LD) para cada HPA foi considerado como um terço do respectivo valor de LQ. Apesar de estes valores serem bastantes conservadores, foram considerados suficientes para o atual estudo. Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6. Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os HPAs.

HPA	LQ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	HPA	LQ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Naftaleno	0,1	0,03	Benzo(a)antraceno	0,1	0,03
Acenaftaleno	0,1	0,03	Criseno	0,1	0,03
Acenafteno	0,1	0,03	Benzo(b)fluoranteno	0,1	0,03
Fluoreno	0,1	0,03	Benzo(k)fluoranteno	0,1	0,03
Fenantreno	0,1	0,03	Benzo(a)pireno	0,1	0,03
Antraceno	0,1	0,03	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,1	0,03
Fluoranteno	0,1	0,03	Dibenzo(a,h)antraceno	0,1	0,03
Pireno	0,1	0,03	Benzo(g,h,i)perileno	0,1	0,03

3.10. Tratamento dos resíduos

As vidrarias que entraram em contato com os padrões foram lavadas com diferentes solventes e em seguida calcinadas no forno mufla (350° C) por 5 horas. Os resíduos de solventes e de padrões foram separados e armazenados em congelador para serem levados à Comissão de Gerenciamento, Tratamento e Destinação de Produtos Perigosos da Universidade de Brasília (RESQUI – UnB).

As etapas do trabalho estão resumidas de modo esquematizado na Figura 11.

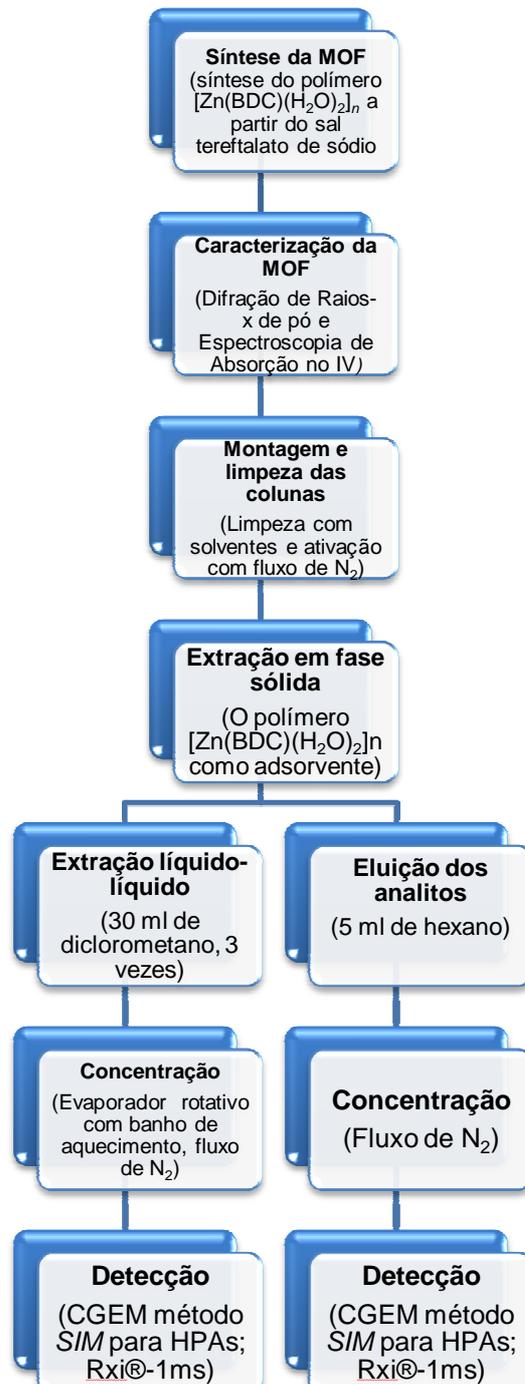


Figura 11. Principais etapas do método utilizado para o teste do polímero de coordenação $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ para adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

4. Resultados e Discussão

Ao longo desse capítulo, a viabilidade em relação à utilização do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ como fase sólida para extração em fase sólida será discutida. A estrutura do polímero será descrita e também as principais características dessa estrutura que vieram a ser cruciais na escolha dessa MOF como adsorvente para HPAs e conseqüentemente levaram aos testes de pré-concentração. Em uma primeira fase, as colunas montadas receberam uma massa inferior do polímero - 100 mg - sendo que essa massa foi sucessivamente aumentada visando obter melhores rendimentos.

4.1. Caracterização do polímero de coordenação

Após a síntese do polímero de acordo com o procedimento descrito no tópico 3.2.3., foi realizada a caracterização por difração de Raios-X a fim de se obter a confirmação do produto como sendo o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$. O difratograma teórico foi obtido pelo programa Mercury® a partir da estrutura obtida por Guilera e Steed (1999).

Após os processos de pré-concentração dos HPAs com a utilização do polímero, análises de Raios-X também foram realizadas para garantir que não haveria reação entre os HPAs e o polímero e que a interação entre ambos seria puramente intermolecular. Os difratogramas podem ser observados na Figura 12.

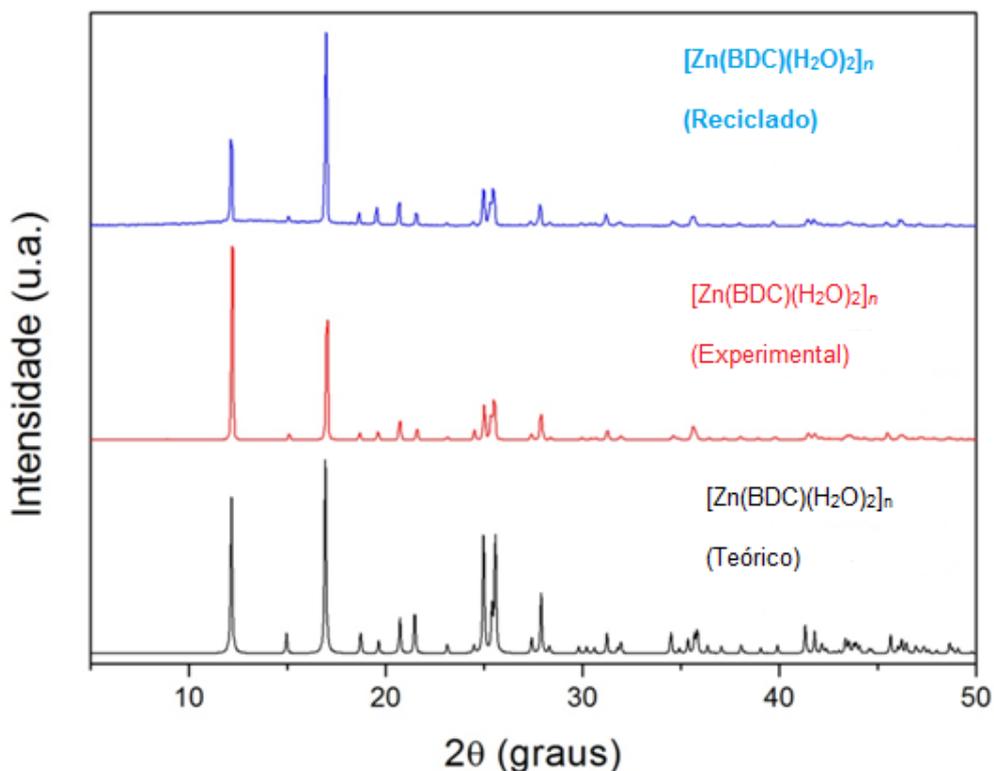


Figura 12. Difratomogramas de Raios-X para o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, teórico (preto), experimental (vermelho) e após a extração em fase sólida (azul).

Observam-se os mesmos picos presentes no polímero descrito na literatura (GUILERA e STEED), e no polímero obtido pela síntese hidrotermal realizada, o que caracteriza a mesma substância, ou seja, o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Encontram-se também os mesmos picos no difratograma experimental e no difratograma do polímero reciclado, o que confirma que o polímero, mesmo após a sua utilização como fase estacionária para extração em fase sólida, não muda sua estrutura. A interação entre os HPAs e o polímero é puramente intermolecular.

Há uma diferença entre os tamanhos dos picos de cada difratograma, essa diferença, contudo, ocorre por conta da não homogeneização perfeita das amostras. Os cristais muitas vezes não são triturados com perfeição, e, assim sendo, não formam sempre o mesmo pó. Como base para a comparação entre duas fases, o tamanho dos picos não é levado em consideração, e sim a presença de todos eles.

O difratograma de Raios-X revela que o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ é uma estrutura aproximadamente tetraédrica na qual os íons metálicos (Zn^{+2}) estão centralizados e ligados a dois resíduos de 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) pelos átomos de oxigênio O(1) e O(1)[#] em zigue-zague, formando uma estrutura linear em uma dimensão (1D)

(Figura 13). O BDC é essencialmente monodentado e a esfera de coordenação do Zn^{+2} é concluída por duas moléculas de água. As ligações possuem distâncias de Zn–O(1) 2,0049(15) Å e Zn–O(2) 2,5500(16) Å. A distância de 2,5500 Å do Zn–O(2) sugere uma interação que não pode ser desconsiderada entre o Zn^{2+} e o átomo de oxigênio O(2), essa interação pode ser descrita por um modo semi-quelato de coordenação (Guilera e Steed, 1999). Dessa forma, cada ligante BDC segue o modo de coordenação bis-monodentado (*syn-anti*) ligando dois Zn^{2+} adjacentes, formando uma rede em uma dimensão em zigue-zague ao longo do plano cristalográfico *ac* (Wanderley *et al.*, 2011).

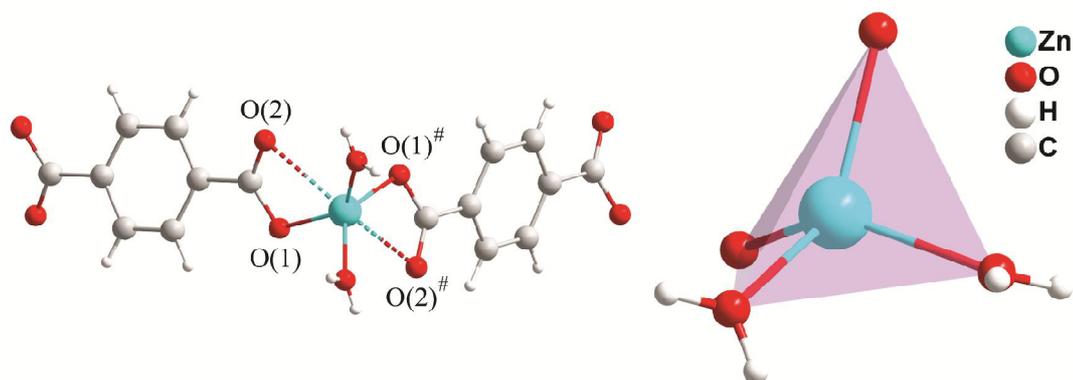


Figura 13. Estrutura do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ e poliedro de coordenação do cátion Zn^{+2} (Wanderley *et al.*, 2011).

As duas moléculas de água coordenadas ao metal formam duas ligações de hidrogênio distintas e são responsáveis pela conformação do polímero. No plano cristalográfico *b*, perpendicular ao plano de propagação do polímero, o Zn^{2+} se empacota precisamente no topo de outro cátion metálico unidos pelas ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de águas coordenadas. Os anéis aromáticos do BDC se empacotam, à parte, perpendiculares ao plano *b* com distâncias mínimas de 3,77 Å entre os carbonos intersticiais, ou seja, a diagonal menor do paralelogramo formado (Guilera e Steed, 1999) e distâncias interlamelares de 5 Å (Wanderley *et al.*, 2011). A estrutura supramolecular do cristal é formada pela união das cadeias poliméricas 1D por empacotamentos π - π provenientes dos anéis aromáticos do BDC e das ligações de hidrogênio provenientes das águas coordenadas (Wanderley *et al.*, 2011). Essa estrutura pode ser observada na Figura 14.

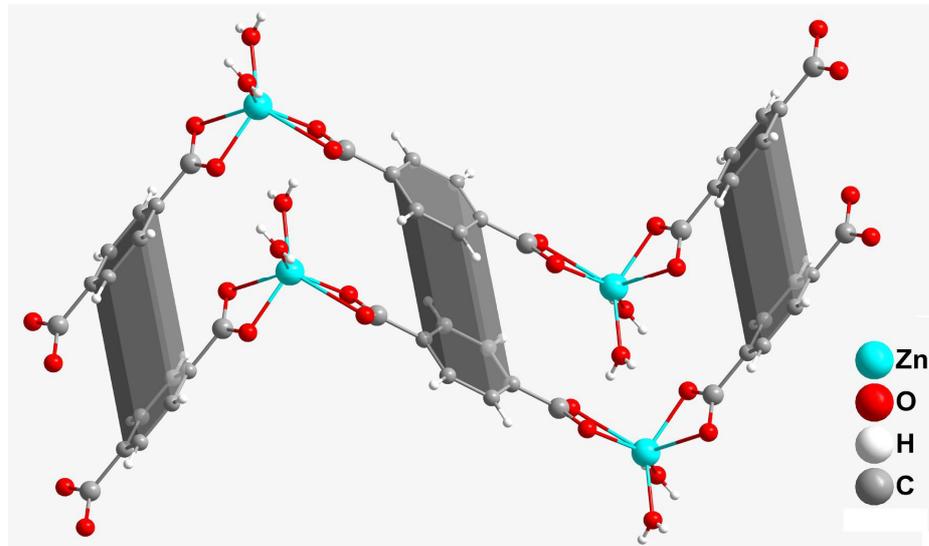
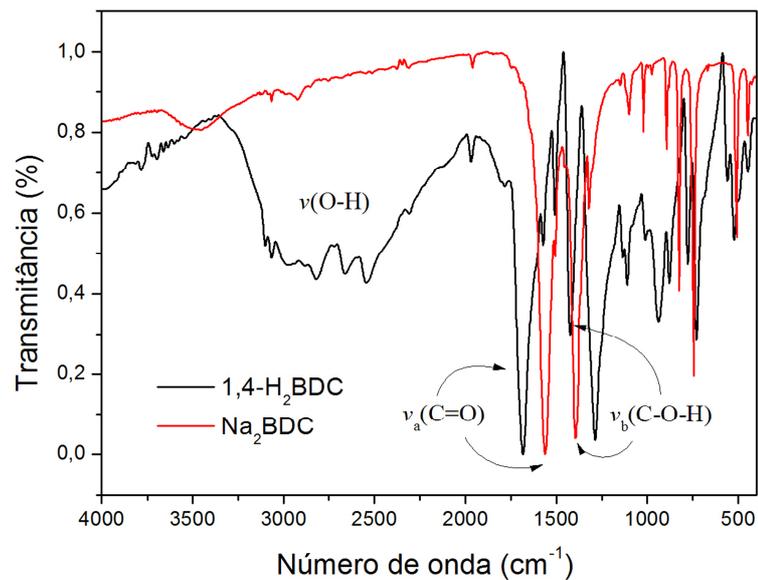


Figura 14. Empacotamento π - π da estrutura em zigue-zague do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Wanderley *et al.*, 2010).

Outra caracterização realizada para a confirmação da fase do polímero foi a espectroscopia na região do infravermelho (IV). Como base para comparação, também estão representados os espectros do 1,4- H_2BDC e o do sal Na_2BDC . Os espectros de infravermelho podem ser observados na Figura 15.



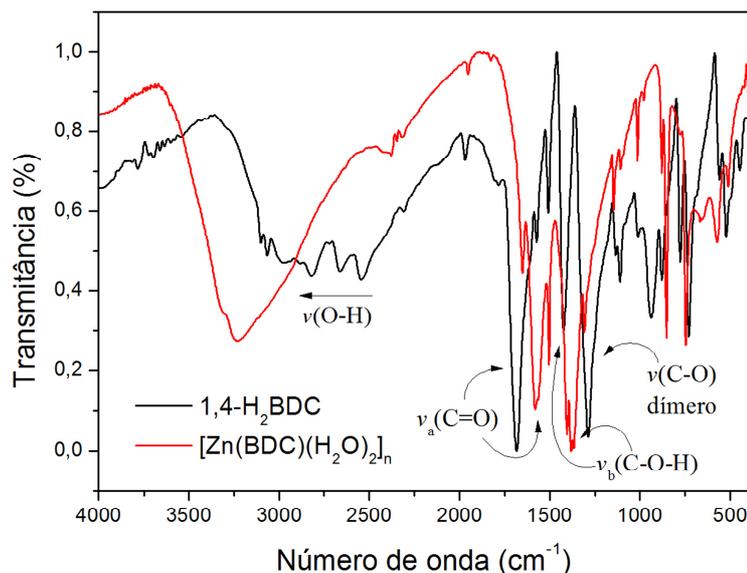


Figura 15. a) Espectros de Infravermelho (IV) do 1,4-H₂BDC (preto) e Na₂BDC (vermelho); b) Espectros de Infravermelho (IV) do 1,4-H₂BDC (preto) e do [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n (vermelho).

No espectro do 1,4-H₂BDC observa-se o modo vibracional do estiramento $\nu(\text{O-H})$ em 3100 – 2550 cm^{-1} . Já no espectro do Na₂BDC esse modo vibracional desaparece. O 1,4-H₂BDC tem absorções $\nu(\text{O-H})$ bem definidas centradas em 3103, 3066, 2978, 2816, 2661 e 2546 cm^{-1} uma vez que ele é um ácido carboxílico e tem por principais forças intermoleculares as ligações de hidrogênio. O 1,4-H₂BDC também possui uma banda de absorção em 1682 cm^{-1} , devido a $\nu(\text{C=O})$, o qual, sob coordenação, no Na₂BDC, desloca-se para 1562 cm^{-1} . Esse deslocamento é esperado, uma vez que a ligação entre o metal e o ligante orgânico proporciona uma diminuição na força da ligação da carbonila, deslocando o estiramento para uma menor energia.

Com a formação do [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n o modo vibracional do estiramento $\nu(\text{O-H})$ ressurge por conta da presença das águas coordenadas na estrutura, contudo, sob coordenação, esse estiramento é deslocado para altos números de onda com máximo centrado em 3240 cm^{-1} . A banda de absorção do $\nu(\text{C=O})$ do ligante livre desloca-se para 1577 cm^{-1} . Os espectros estão de acordo com os descritos na literatura (Wanderley *et al.*, 2011).

O [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n, por conta das duas moléculas de águas coordenadas ao cátion binário de zinco, que formam cada uma duas ligações de hidrogênio, já foi usado como fase sólida hidrofílica por Aquino e colaboradores (2010) por dispersão

da matriz em fase sólida (MSPD). A pesquisa estava focada em pré-concentrar pesticidas para quantificá-los por cromatografia gasosa. A matriz era a planta medicinal “sambacaiá”. As recuperações obtidas variaram entre 73 e 97% com valores de desvios padrões entre 5 e 12%. Partindo do princípio que a atuação do polímero como fase sólida hidrofílica foi satisfatória e considerando que nele também há uma parte lipofílica proveniente dos anéis aromáticos dos ligantes, houve interesse de testá-lo como fase sólida para SPE, especialmente para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, uma vez que suas forças intermoleculares são semelhantes as dos ligantes.

4.2. Eficiência do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ como fase estacionária para pré-concentrar HPAs

Os padrões das curvas analíticas e a solução de fortificação foram preparados de acordo com o procedimento descrito no tópico 3.9. O cromatograma característico do padrão de concentração $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ pode ser observado na Figura 16.

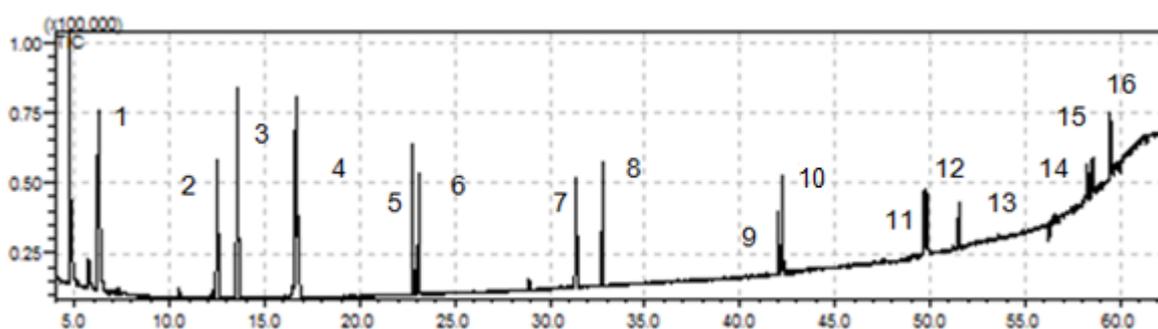


Figura 16. Cromatograma característico do padrão de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e os HPAs estudados. Legenda: 1 - naftaleno; 2 - acenaftaleno; 3 - acenafteno; 4 - fluoreno; 5 - fenantreno; 6 - antraceno; 7- fluoranteno; 8 - pireno; 9 - benzo(a)antraceno; 10 - criseno; 11 - benzo(b)fluoranteno; 12 - benzo(k)fluoranteno; 13 - benzo(a)pireno; 14 - indeno(1,2,3-cd)pireno; 15 - dibenzo(a,h)antraceno; 16- benzo(g,h,i)perileno.

Utilizando as áreas totais obtidas nos intervalos dos tempos de retenção de cada analito, as curvas de calibração foram plotadas. As áreas dos picos de cada cromatograma foram integradas pelo *software CGMS solution* em função das quatro

concentrações conhecidas. Os parâmetros das curvas podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros das curvas analíticas dos dezesseis HPAs estudados.

Analito	Equação da Reta	R ²	n
Naftaleno	$y = 180132x + 15346$	0,9896	4
Acenaftaleno	$y = 465114x + 28888$	0,9931	4
Acenafteno	$y = 520047x + 30833$	0,9928	4
Fluoreno	$y = 489149x + 38763$	0,9899	4
Fenantreno	$y = 329164x + 28935$	0,9890	4
Antraceno	$y = 314968x + 20920$	0,9919	4
Fluoranteno	$y = 280361x + 20412$	0,9926	4
Pireno	$y = 310038x + 18555$	0,9944	4
Benzo(a)antraceno	$y = 264285x + 3221,3$	0,9990	4
Criseno	$y = 320229x + 647,52$	0,9990	4
Benzo(b)fluoranteno	$y = 349023x - 6512,6$	0,9998	4
Benzo(k)fluoranteno	$y = 339445x - 13524$	0,9999	4
Benzo(a)pireno	$y = 281910x - 11121$	0,9999	4
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$y = 195918x - 6816,6$	0,9999	4
Dibenzo(a,h)antraceno	$y = 209863x - 8114,4$	0,9999	4
Benzo(g,h,i)perileno	$y = 300330x - 7360,1$	0,9998	4

n = número de pontos da curva

4.3. Pré-concentração nas colunas de 100 e 300 mg.

As colunas de 100 mg e de 300 mg foram montadas de acordo com o tópico 3.3.1 e limpas de acordo com o tópico 3.3.2. Ambas as colunas foram colocadas em um mesmo momento, cada uma em um sistema de extração em fase sólida descrito em 3.3.3. Após a eluição e a concentração, o eluído proveniente da coluna de 100 mg foi injetado no CG-EM, contudo, o cromatograma obtido pela injeção da amostra fornecido pelo CG-EM no método SCAN para HPAs não apresentou nenhum pico que fosse característico dos policíclicos aromáticos. Encontram-se somente ftalatos de massa molar 149 g.mol^{-1} . O cromatograma pode ser observado na Figura 17.

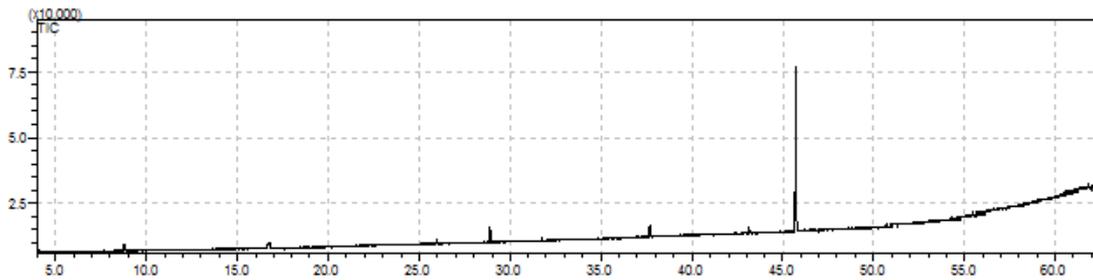


Figura 17. Cromatograma característico do eluído referente à coluna de 100 mg.

Após a realização da extração líquido-líquido de acordo com o procedimento descrito em 3.6., e a injeção desse extrato, proveniente da coluna de 100 mg, pode-se observar os picos referentes aos HPAs. O cromatograma pode ser observado na Figura 18. Nesse cromatograma pode-se observar os picos de todos os 16 HPAs estudados, confirmando a não eficiência da coluna de 100 mg.

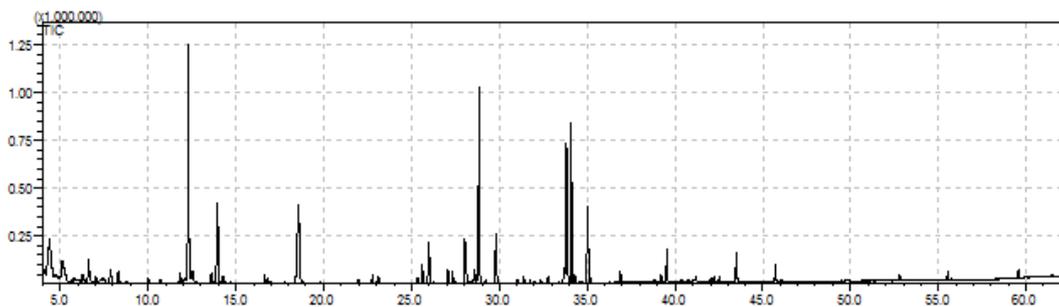


Figura 18. Cromatograma característico do extrato referente à coluna de 100 mg.

As concentrações dos analitos no extrato citado podem ser observadas na Tabela 8.

Tabela 8. Concentração dos HPAs em porcentagem referentes ao extrato fornecido pela extração líquido-líquido da coluna de 100 mg quando comparadas ao padrão de $0,20 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

HPA	Recuperação (%)	HPA	Recuperação (%)
Naftaleno	60,78	Benzo(a)antraceno	99,69
Acenaftaleno	61,42	Criseno	121,67
Acenafteno	74,36	Benzo(b)fluoranteno	49,22
Fluoreno	65,64	Benzo(k)fluoranteno	53,36
Fenantreno	82,68	Benzo(a)pireno	23,72
Antraceno	81,13	Indeno(1,2,3-cd)pireno	18,53
Fluoranteno	102,44	Dibenzo(a,h)antraceno	10,03
Pireno	89,03	Benzo(g,h,i)perileno	139,86

Em contrapartida, os resultados obtidos com a coluna de 300 mg levaram à conclusão que a quantidade de material polimérico presente na coluna de 100 mg não foi suficiente para que a adsorção acontecesse e as colunas de 100 mg, portanto, foram descartadas.

Para a coluna de 300 mg o eluído foi concentrado conforme procedimento já descrito, injetado no CG-EM no método *SCAN* e as áreas de cada pico foram diretamente comparadas com as áreas dos picos do padrão de $0,2 \mu\text{g.mL}^{-1}$ que representa a recuperação de 100%. O cromatograma obtido pode ser observado na Figura 19.

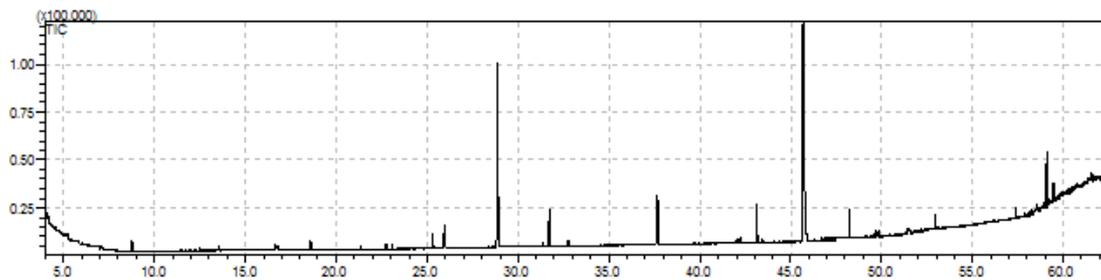


Figura 19. Cromatograma característico do eluído referente à coluna de 300 mg.

As recuperações obtidas pela coluna de 300 mg podem ser observadas na Figura 20.

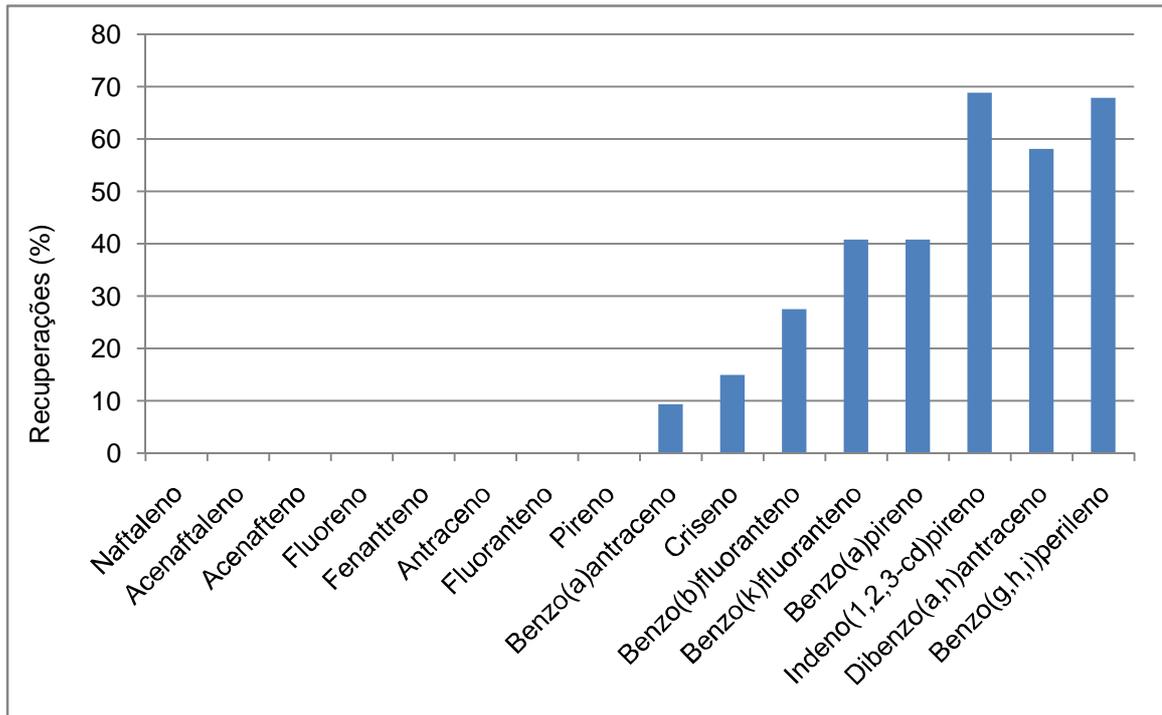


Figura 20. Recuperações dos HPAs na coluna de 300 mg.

De uma forma geral, as recuperações foram baixas, a média calculada foi de 13,0% e o desvio padrão de 12,8%. Observa-se que os HPAs de baixa massa molar, apresentaram valores de concentrações muito baixos (abaixo do LOD), não podendo assim, considerá-las recuperações. Já os HPAs de alta massa molar apresentaram melhores recuperações, atingindo os valores máximos de 68,9% e 68,0% para o Indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno, respectivamente.

Neste experimento, o extrato da coluna não foi extraído devido a falhas operacionais. O vidro âmbar no qual se encontrava a solução residual foi quebrado acidentalmente.

Novamente, no intuito de aumentar os valores das recuperações, a massa de polímero nas colunas foi aumentada e colunas de 500, 800 e 1000 mg foram testadas.

4.4. Pré-concentração nas colunas de 500, 800 e 1000 mg.

Ao todo seis eluídos foram analisados envolvendo as colunas de 500 mg. Todas as amostras foram injetadas no CG-EM pelo método *SIM*. As áreas de cada

HPA foram interpoladas nas curvas analíticas. As médias das recuperações dessas colunas podem ser observadas na Figura 21.

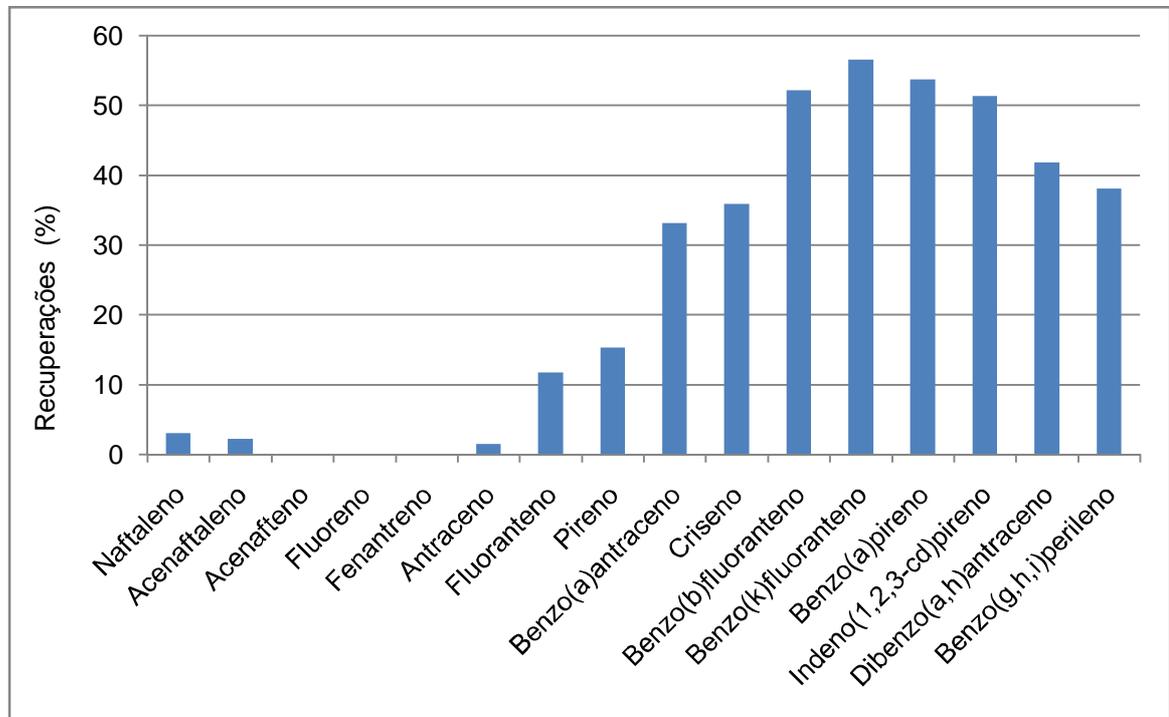


Figura 21. Recuperações médias dos HPA's nas colunas de 500 mg (n=6).

Apesar de não ser observado um padrão de recuperação muito melhor em relação ao da recuperação da coluna de 300 mg, com as colunas de 500 mg houve a recuperação de alguns HPA's de baixa massa molar que não haviam sido recuperados com a coluna de 300 mg. Pode-se observar pelo gráfico das recuperações das colunas de 500 mg que os HPA's de menores massas molares apresentam recuperações mais baixas que os HPA's de maiores massas molares.

As colunas de 300 e 500 mg mostraram um padrão interessante em relação as recuperações. Os HPA's de altas massas molares apresentaram recuperações consideravelmente maiores que as recuperações dos HPA's de baixas massas molares. Por esse motivo, os HPA's de altas massas molares passaram a ter um tratamento diferenciado e suas médias e desvios padrões calculados. A média das recuperações foi de 45,4% e o desvio calculado foi de $\pm 9,1$.

Para complementar a avaliação, extrações líquido-líquido foram realizadas. Os valores obtidos para as concentrações dos HPA's nos extratos podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Concentração dos HPAs em porcentagem referentes ao extrato fornecido pela extração líquido-líquido das colunas de 500 mg quando comparadas a curva de calibração.

HPA	Recuperação (%)	HPA	Recuperação (%)
Naftaleno	85,17	Benzo(a)antraceno	153,65
Acenaftaleno	123,2	Criseno	128,97
Acenafteno	97,79	Benzo(b)fluoranteno	71,98
Fluoreno	111,93	Benzo(k)fluoranteno	75,41
Fenantreno	162,01	Benzo(a)pireno	73,12
Antraceno	147,15	Indeno(1,2,3-cd)pireno	68,6
Fluoranteno	210,06	Dibenzo(a,h)antraceno	107,85
Pireno	206,87	Benzo(g,h,i)perileno	80,5

Pode-se observar que os HPAs de baixas massas molares que não foram recuperados com a extração em fase sólida, como o naftaleno, acenaftaleno, acenafteno e fluoreno estão em sua totalidade no líquido residual. Alguns HPAs como o fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)pireno e criseno estão com recuperações muito acima das permitidas, que seriam em torno de 120%, e que os outros HPAs já haviam sido recuperados não completam o balanço de massas, acontecendo uma extrapolação. Essas recuperações acima de 150% também foram observadas em muitos dos eluídos das colunas de 500 e 800 mg, e por esse motivo uma série desses eluídos não pode ser utilizada como dados efetivos.

Em vista desse problema, algumas hipóteses foram levantadas, a primeira delas foi que os *taygons* – mangueiras de borracha que estavam conectados às colunas e à bomba peristáltica na extração – estavam contaminados. Para verificar essa hipótese, vários brancos dos *taygons* utilizados nas extrações foram realizados e nenhum pico de HPA foi encontrado, os picos presentes no cromatograma (Figura 22) são de ftalatos.

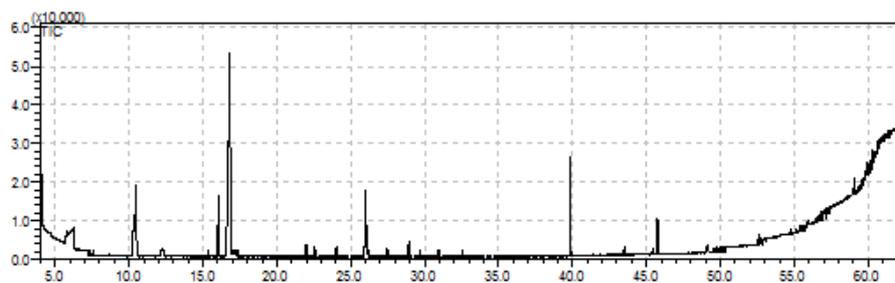
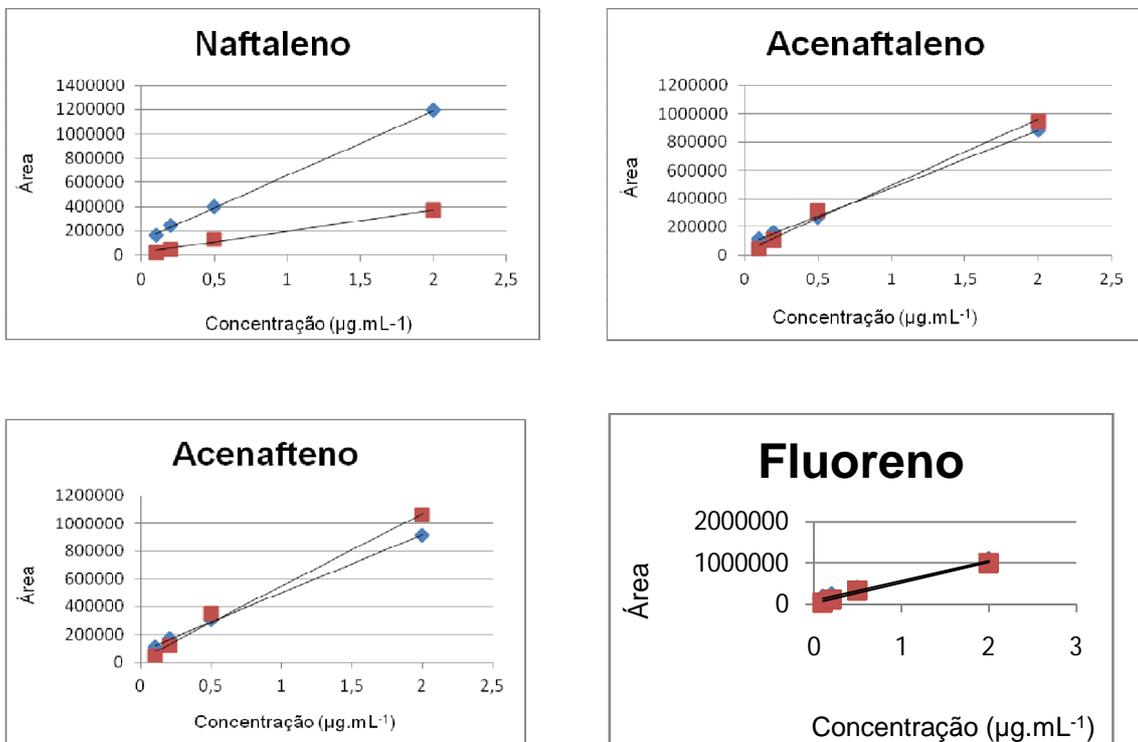
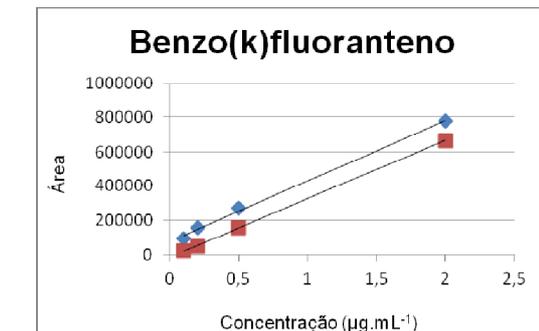
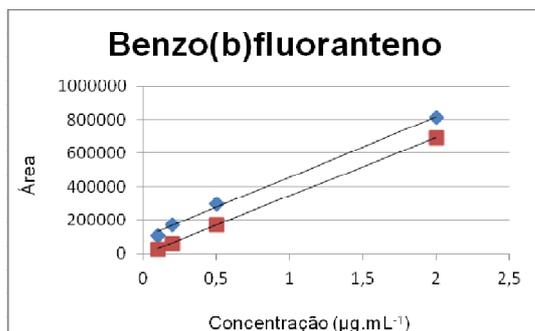
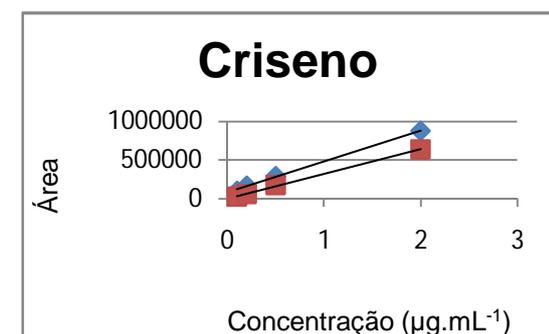
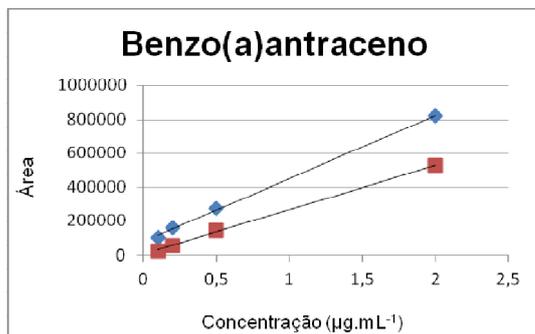
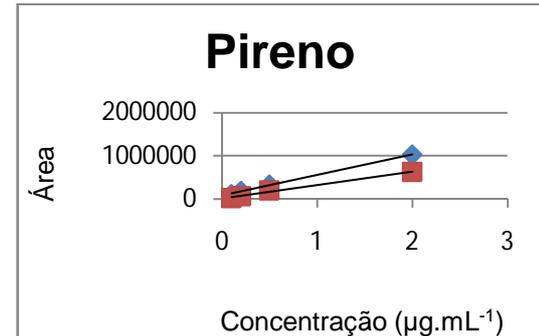
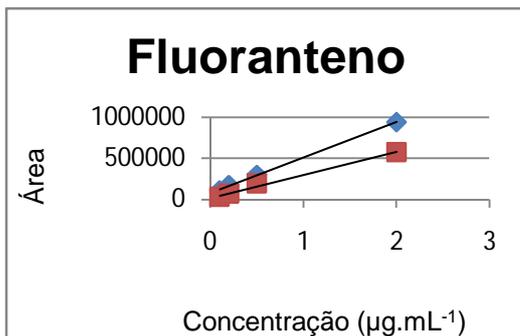
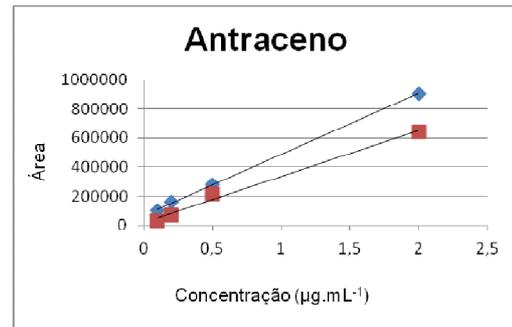
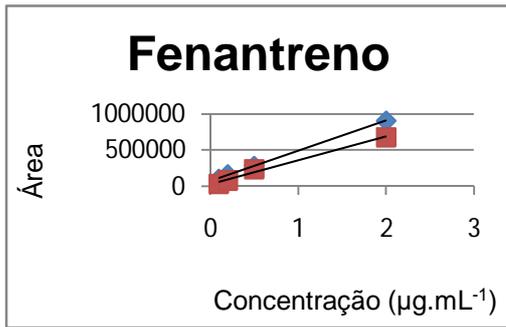


Figura 22. Cromatograma característico do branco feito com os *taygons* utilizado nas extrações.

A segunda hipótese seria que o CG-EM estaria contaminado ou que os eluídos estariam contaminados por alifáticos. Para testar essa hipótese, todos os eluídos e extratos, além da curva analítica foram injetados no CG-FID com uma coluna cromatográfica nova. Os picos característicos dos HPAs foram integrados manualmente um por um. Os resultados obtidos para as recuperações foram ainda maiores, alguns analitos chegaram a ter recuperações de 400%.

A terceira e última hipótese seria um efeito de matriz proveniente do polímero. As colunas de vidro eram pesadas antes e depois de cada extração, e, como todo o sistema foi adaptado e *home-made*, ocorriam pequenos vazamentos de MOF entre uma extração e outra. O polímero que vazava era eluído junto com os HPAs e injetado no cromatógrafo. Para testar essa hipótese, as dezesseis curvas de calibração dos dezesseis HPAs estudados foram feitas no extrato da matriz, ou seja, no hexano depois de passado pelo polímero. As curvas de calibração podem ser observadas na Figura 23.





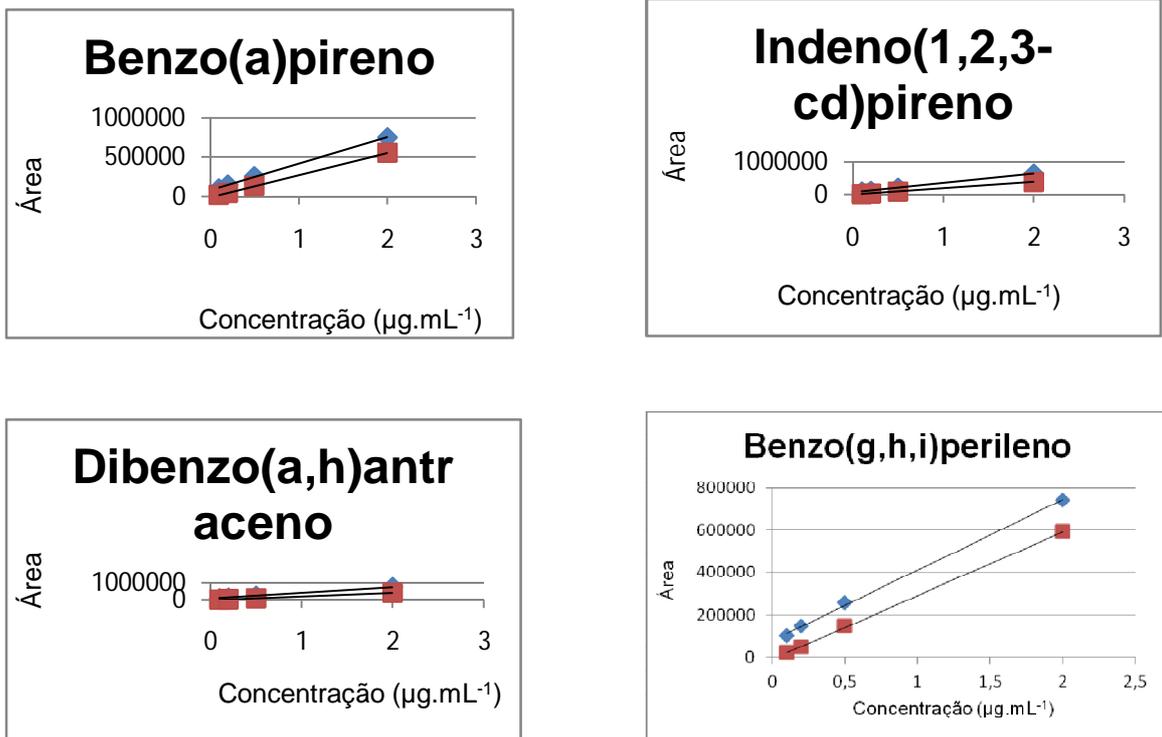


Figura 23. Curvas de calibração para os 16 HPAs na ordem de eluição do CG-EM. Curvas feitas a partir da diluição da solução mãe em metanol (pontos vermelhos) e curvas feitas na matriz (pontos azuis).

Pode-se observar, pelos coeficientes angulares das curvas, que o efeito de matriz não é tão acentuado para alguns HPAs como, por exemplo, o acenaftaleno, o acenafteno e o fluoreno. Para esses analitos os coeficientes angulares das duas curvas são praticamente iguais. Já para o naftaleno, o fenantreno, o antraceno, o fluoranteno, o pireno, o benzo(a)antraceno, o criseno, o benzo(b)fluoranteno, o benzo(k)fluoranteno, o benzo(a)pireno, o indeno(1,2,3-cd)pireno, o dibenzo(a,h)antraceno e o benzo(g,h,i)perileno as curvas de calibração apresentam coeficientes angulares bem distintos que influenciariam consideravelmente nas recuperações. Percebe-se também que os HPAs que mais sofreram efeito de matriz foram os HPAs de maiores massas molares.

O efeito de matriz é conhecido por “aumento da resposta cromatográfica induzida pela matriz” e é muita vezes caracterizado por um aumento no sinal do detector, levando a superestimação do resultado. Esse fato acontece quando impurezas – no caso o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ – são injetadas juntamente com os analitos de interesse. Quando a amostra é preparada em solvente puro e injetada no

cromatógrafo, essa amostra, no injetor, é exposta a uma temperatura alta e com tempo de residência suficiente para que sítios ativos do insertor (*liner* ou tubo de vidro) adsorvam ou induzam a degradação térmica de alguns analitos, antes de serem transferidos para a coluna. Por esse motivo, uma menor quantidade dos analitos é transferida para a coluna e conseqüentemente detectada.

Em contrapartida, quando os analitos são injetados juntamente com os componentes da matriz há uma resposta mais alta, uma vez que há uma competição entre esses componentes e os analitos pelos sítios ativos do insertor. Também se deve considerar que cada injeção anterior pode modificar a atividade do injetor pela própria deposição dos componentes da matriz no insertor (Pinho *et al.*, 2009).

Apesar de oito análises com as colunas de 800 mg terem sido realizadas, somente quatro análises puderam ser utilizadas por não terem apresentado um efeito de matriz evidente. As médias das recuperações dessas colunas podem ser observadas na Figura 24.

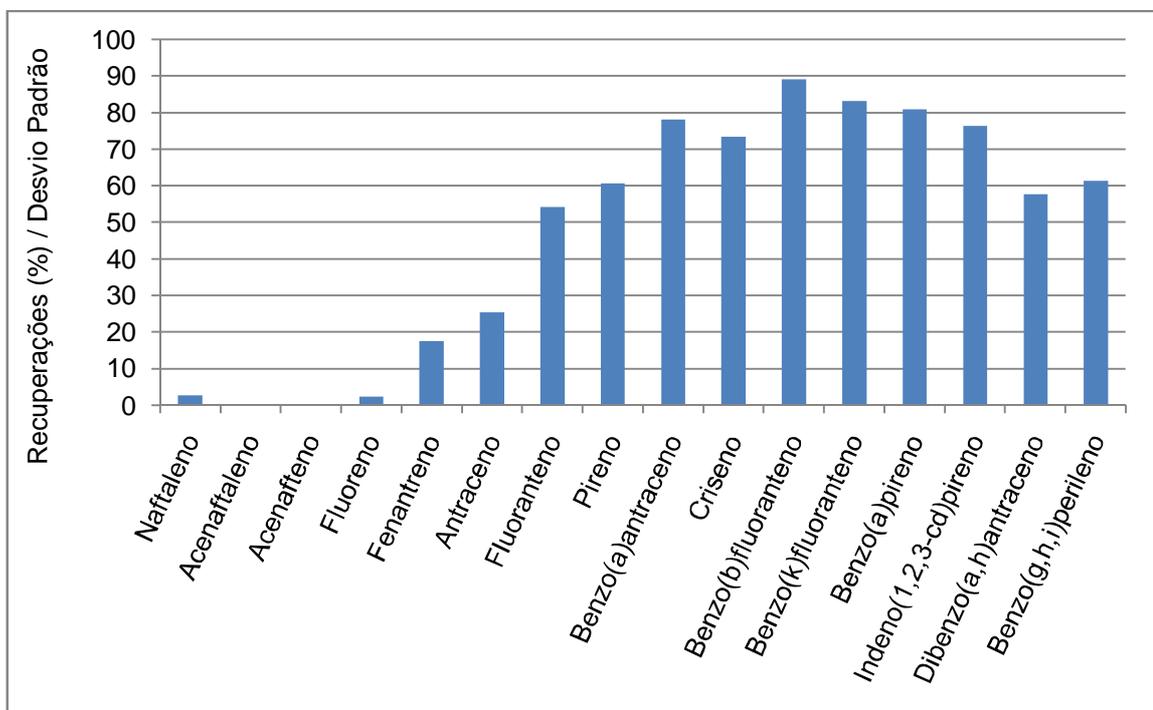


Figura 24. Recuperações médias dos HPA's nas colunas de 800 mg (n=4).

Com as colunas de 800 mg pode-se observar um aumento considerável de recuperações, os HPA's de altas massas molares apresentaram recuperações entre

60 e 90%. Novamente pode ser observada uma baixa recuperação para os HPAs de baixa massa molar. A média com relação às recuperações dos HPAs de altas massas molares foi de 70,0% e o desvio padrão calculado de $\pm 10,70$.

O mesmo comportamento das colunas de 300 e 500 mg se repetiu nas colunas de 800 mg, ou seja, as recuperações dos HPAs de altas massas molares foram muito maiores do que as recuperações dos HPAs de baixas massas molares. Esse comportamento deve-se, principalmente, pela estrutura do polímero. O $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ possui uma estrutura supramolecular formada por cadeias 1D de polímero interconectadas por empacotamentos π - π e por ligações de hidrogênio, além de possuir centros de Zn^{+2} ligados em zigue-zague pelo 1,4-BDC. Esse empacotamento em zigue-zague produz uma superfície molecular composta por fendas com formato “V” que possibilitam o acomodamento de moléculas hospedeiras dentro dessas fendas (Rodrigues et al., 2012). Os HPAs são as moléculas hospedeiras em estudo e o comportamento observado se justifica pelo fato de os HPAs de maiores massas molares possuírem menores graus de liberdade em relação às fendas do polímero, ou seja, se encaixam melhor na superfície lipofílica do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ aumentando a interação entre o polímero – interações π - π – e os HPAs. Em contrapartida, os HPAs de menores massas molares, possuem maiores graus de liberdade, tornando o encaixe na fenda insuficiente e diminuindo assim, a interação entre o polímero e esses HPAs. Assim sendo, esses HPAs tornam-se mais suscetíveis a ação dos solventes. É inviável considerar a hipótese de que a interação dos HPAs com o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ aconteceria entre as lamelas do polímero. As interações que já acontecem entre as lamelas – interações π - π e ligações de hidrogênio – são muito fortes e não permitiriam hospedeiros, e se isso por algum motivo acontecesse, a estrutura do polímero seria alterada, e isso seria evidenciado no difratograma de Raios-X, o que descaracterizaria uma adsorção puramente física.

Em relação às colunas de 800 mg, também foram realizadas extrações líquido-líquido. Os resultados podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10. Concentração dos HPAs em porcentagem referentes aos extratos (n=2) fornecido pela extração líquido-líquido das colunas de 800 mg quando comparadas a curva de calibração.

HPA	Concentração (%)	HPA	Concentração (%)
Naftaleno	17,77	Benzo(a)antraceno	10,36
Acenaftaleno	18,51	Criseno	15,84
Acenafteno	5,89	Benzo(b)fluoranteno	20,35
Fluoreno	0	Benzo(k)fluoranteno	28,95
Fenantreno	10,51	Benzo(a)pireno	24,21
Antraceno	0,96	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0
Fluoranteno	18,63	Dibenzo(a,h)antraceno	0
Pireno	51,04	Benzo(g,h,i)perileno	0

Nas concentrações fornecidas pelos extratos provenientes da extração líquido-líquido das colunas de 800 mg, pode-se observar que esses valores de concentração são menores do que os valores obtido na extração líquido-líquido provenientes das colunas de 500 mg. Alguns valores são praticamente complementares como, por exemplo, o fluoranteno, o pireno, o benzo(a)antraceno, o criseno, o benzo(b)fluoranteno, o benzo(k)fluoranteno e o benzo(a)pireno. Observa-se, contudo, perda de massa dos HPAs mais voláteis como o naftaleno e o antraceno, provavelmente, por degradação.

Uma coluna de 1000 mg foi montada no intuito de observar se haveria um aumento da adsorção dos policíclicos aromáticos. As recuperações podem ser observadas na Figura 25.

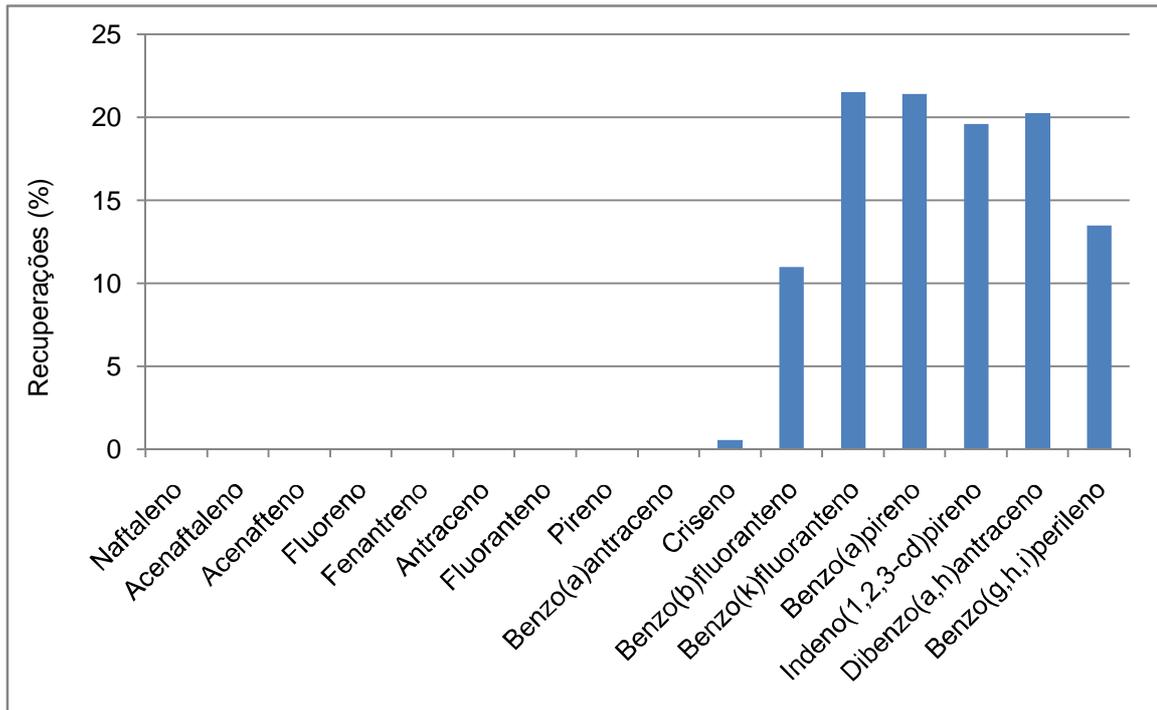


Figura 25. Recuperação dos HPAs na coluna de 1000 mg (n=1).

Diferentemente do esperado, não houve um aumento em relação às recuperações e sim um decréscimo, inclusive para os HPAs de maiores massas molares. Como pode ser observado, as recuperações, quando ocorreram, foram por volta de 20%. Apesar de vários cromatogramas de recuperações apresentarem os picos referentes aos analitos, eles estão abaixo do limite de detecção uma vez que quando as áreas são colocadas na curva de calibração, obtemos uma concentração negativa. Como as recuperações em relação às colunas de 800 mg estavam satisfatórias para os HPAs de maiores massas molares, as colunas de 1000 mg assim como as de 100 mg foram descartadas.

4.5. Avaliação comparativa de adsorção

Uma comparação entre as colunas de 500 e 800 mg, em termos de recuperações foi feita e o resultado pode ser observado na Figura 26. Há um aumento de adsorção das colunas de 500 para as colunas 800 mg.

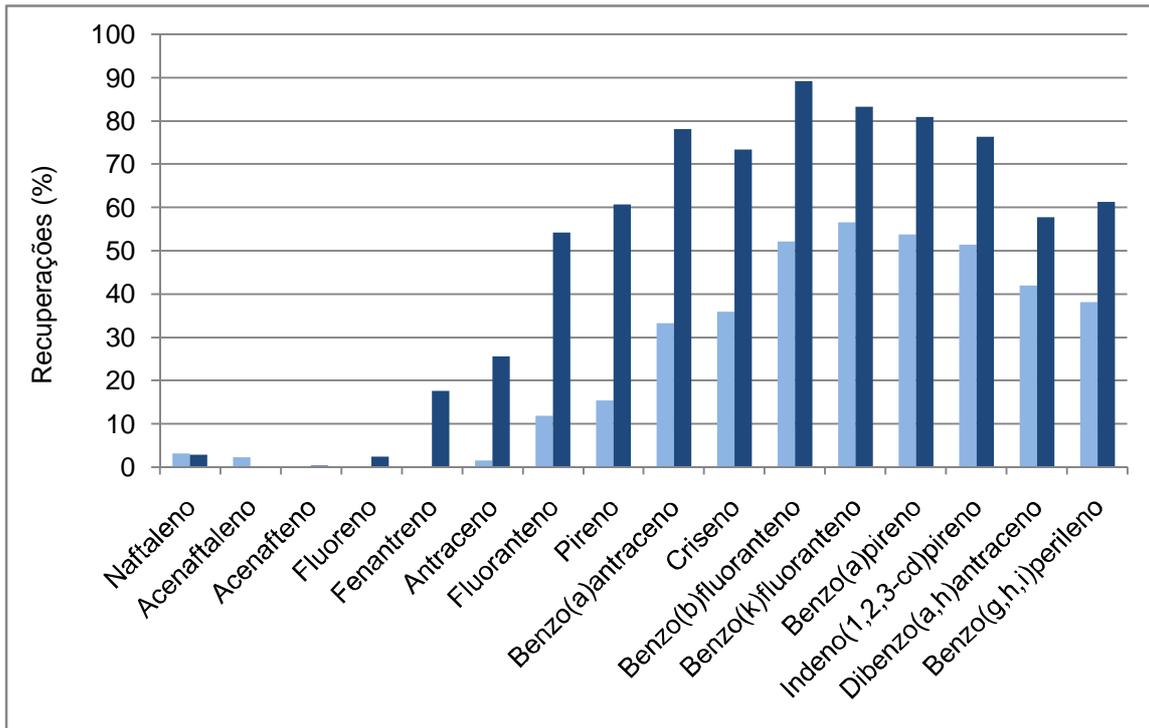


Figura 26. Comparação das recuperações, em porcentagem dos valores médios, entre as colunas de 500 mg, n = 6, (azul claro) e 800 mg, n = 4, (azul escuro).

A comparação entre o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ e os adsorventes comerciais utilizados para adsorção de HPAs, assim como o Strata-X e o C-18, pode ser observada na Figura 27. Os valores das recuperações para o Strata-X e para o C18, foram obtidos pelo fabricante (Aqeel *et. al.*) e por valores que foram descritos no método da EPA 550.1 (Hodgeson *et al.*, 1990) respectivamente.

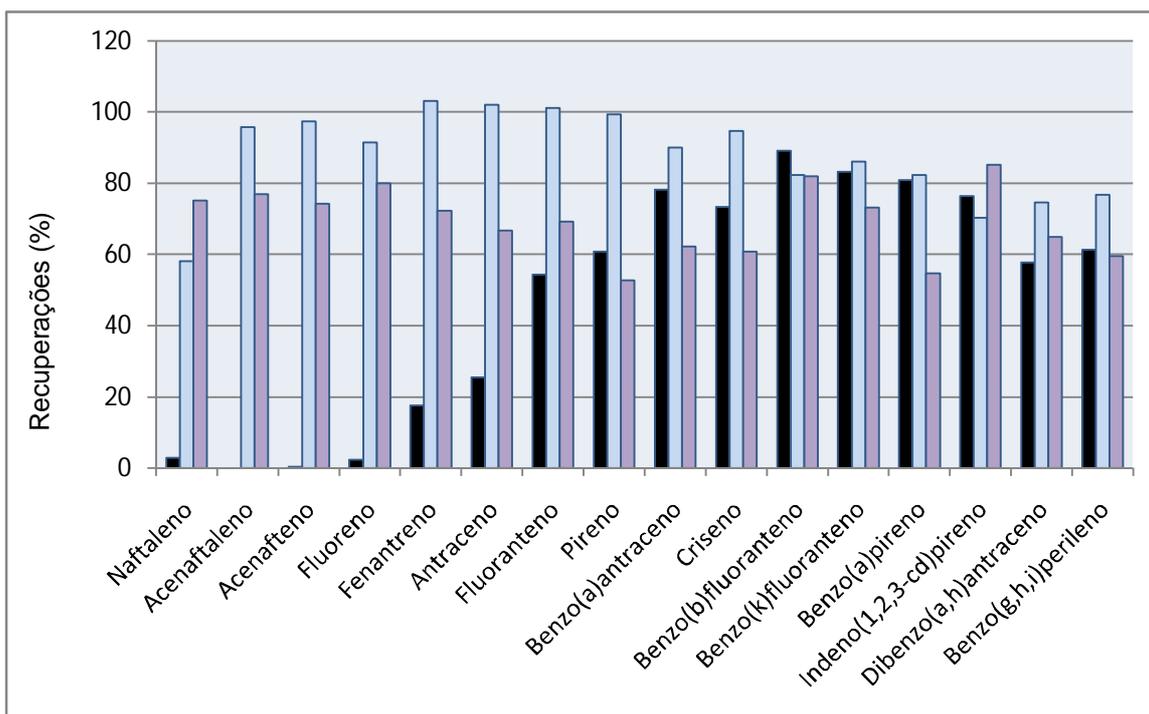


Figura 27. Comparação entre o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (preto); o Strata-X (azul) e o C18 (lilás).

As fases sólidas comerciais são bem superiores quando comparadas ao $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ para os HPAs de baixa massa molar. O Strata-X recupera bem os HPAs de baixa massa molar assim como o fluoreno e o acenaftaleno. Já para os HPAs de alta massa molar, não há diferença considerável entre o Strata-X e o polímero de coordenação avaliado neste trabalho. O $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, para os HPAs de alta massa molar, por sua vez, tem uma recuperação melhor que o C18.

4.6. Avaliação da potencialidade de reuso do polímero de coordenação

As colunas foram feitas de vidro para que pudessem ser reutilizadas. Após a extração elas eram limpas de acordo com o procedimento descrito em 3.3.2. Antes e após a extração as colunas eram pesadas, no intuito de se verificar possíveis perdas de massa. Após as primeiras extrações de cada coluna a perda de massa não era significativa. Depois de duas, ou três extrações, contudo, a perda de massa era considerável e inviabilizava uma nova utilização. Cada coluna foi, portanto, reutilizada no máximo três vezes. Esse resultado, porém, não corresponde ao esperado. O intuito era que a coluna pudesse ser utilizada tantas vezes quanto

fossem necessárias. Ainda assim, o fato de poder ser reutilizada é uma grande vantagem frente às colunas comerciais de SPE.

4.7. Custos para a produção do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Para a produção de 800 mg de $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ considerando 92% de rendimento e com todos os reagentes fornecidos pela Sigma-Aldrich, foram gastos R\$ 1,30. Um cartucho de C18 com 500 mg de material custa em média R\$ 7,90, o cartucho de 1000 mg custa em média R\$ 9,80. O Strata-X, por outro lado, tem o valor médio de R\$ 207,60 por cartucho de 30 mg. A produção do polímero, portanto, é viável.

5. CONCLUSÕES

A extração em fase sólida é um importante método de extração e é um dos mais utilizados para essa finalidade. A descoberta de novos adsorventes para SPE seletivos para HPAs e de baixo custo deve ser incentivada principalmente pela toxicidade dessas substâncias e necessidade de ampliar seu monitoramento em variadas matrizes ambientais.

A extração líquido-líquido ainda é largamente utilizada para pré-concentrar esses analitos em amostras aquosas, contudo, essa extração é a que envolve os maiores riscos de contaminação e maior gasto com solventes. A priori, muitas vezes, esses solventes são tóxicos.

Os polímeros de coordenação possuem diversas propriedades que podem ser relevantes para serem utilizados como fase sólida em extrações em fase sólida, as principais são: grande área de superfície, funcionalidade dos poros e propriedades lipofílicas e hidrofílicas.

A utilização do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ com adsorvente de HPA se mostrou promissora principalmente para os HPAs de alta massa molecular, uma vez que as recuperações estão acima de 60%. Alguns adsorventes comerciais também são seletivos para alguns HPAs, sendo que os altos custos para adquiri-los muitas vezes inviabiliza o trabalho.

A razão dessa preferência pelos HPAs de alta massa molar na adsorção deve-se a estrutura do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ que possui uma parte lipofílica formada pelos resíduos do BDC ligados em zigue-zague aos centros de Zn^{+2} . Entre os centros de zinco são formadas fendas nas quais os HPAs de maiores massas molares se encaixam e dessa forma possuem menores graus de liberdade.

Nos resultados dos extratos fornecidos pela extração líquido-líquido e em muitas análises que não foram utilizadas, muitas vezes observou-se concentrações superiores a 120% que podem ser justificadas pelo efeito de matriz. Pinho e colaboradores (2009) acreditam que o tipo de matriz, a concentração do analito na amostra, o tipo de injetor e a temperatura do sistema cromatográfico possuem influência nos resultados. Para diminuir o efeito de matriz, como perspectiva futura, deve-se buscar colunas que já venham com o fritz e não permitam a passagem do

polímero. Outro meio seria a utilização de um padrão interno ou a utilização de *liners* novos.

Outra perspectiva futura é utilizar o $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ como adsorvente de HPAs em amostras reais. Somente dessa forma seria possível uma avaliação mais detalhada do efeito de matriz.

6. REFERÊNCIAS

1. Aqeel, Z.; Sadjadi, S.; Pike, E.; *Improved Recoveries of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) as Defined in EPA 550.1 and Simultaneous Removal of Humic Acids from Water Using Strata PAH*. Disponível em: <<http://www.phenomenex.com/Products/SPDetail/Strata-X>> Acesso em: novembro de 2013.
2. Aquino, A.; Ferreira, J. A.; Navickiene, S.; Wanderley, K. A.; Sá, G. F.; Júnior, S. A.; *Journal of AOAC International*. 2012, 95(5), 1338-1342.
3. Aquino, A.; Wanderley K. A.; Paiva-Santos, C. O.; Sa, G. F.; Alexandre, M. R.; Júnior, S. A.; Navickiene, S. *Talanta*. 2010, 631–636.
4. Barreto, A. S.; Silva, R. L.; Rodrigues, M. O.; Simone, C. A.; Sá, G. F.; Júnior, S. A.; Navickiene, S.; Mesquita, M. E.; *J. Sep. Sci.* 2010, 33, 1–6.
5. Barrionuevo, R. W., Lanças, F. M.; *Quim. Nova*. 2001, 24, 172-175.
6. Bettin, S. M.; Franco, D. W. *Cienc. Tecnol. Aliment.* 2005, 25(2), 234-238.
7. BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre o a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário oficial da Republica Federativa do Brasil. Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: outubro de 2013.
8. Camargo, M. C.R.; Toledo, M. C. F.; *Ciênc.Tecnol. Aliment.* 2002, 22(1), 49-53.
9. Carvalho, P. H. V.; Barreto, A. S.; Rodrigues, M. O.; Prata, V. M.; Alves, P. B.; Mesquita, M. E.; Júnior, S. A.; Navickiene, S.; *J. Sep. Sci.* 2009, 32, 2132 – 2138.
10. Celino, J. J.; Queiroz, A. F.; *R. Esc. Minas*. 2006, 59(3), 265-270.
11. Cerniglia, C. E. *Current Opinion in Biotechnology*. 1993, 4, 331-338.
12. Chen, X. F.; Zang, H.; Wang, X.; Cheng, J. G.; Zhao, R. S.; Cheng, C. G.; Lu, X. Q. *Analyst*, 2012, 137, 5411
13. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_09.pdf> Acessado em outubro de 2013.
14. Farias, R. B.; *Química De Coordenação: Fundamentos E Atualidades*. 2ª ed.; Átomo: Campinas, 2009.

15. Guilera, G.; Steed, J. W.; *Chem. Commun.* 1999, 1563–1564.
16. Gu, Z.Y., Yang, C.X., Chang, N., Yan, X.P.; *Acc. Chem. Res.* 2012, 45, 734-745.
17. Hodgesson, J. H.; Bashe, W.J.; Baker, T.V.; *EPA Method 550.1*,1990.
18. Huo, S. H.; Yan, X. P.; *Analyst*, 2012, 137, 3445
19. Jacques. R. J. S.; Bento, F. M.; Camargo, F. A. O.; *Ciência e Natura.* 2007, 29(1), 1-24.
20. James, L. S., *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 276-288.
21. Hodgesson, J. W., et al. *EPA Method 550.1*,1990.
22. Lee, M. L.; *Analytical Chemistry Of Polycyclic Aromatic Compounds.* 1^a ed.; Academic Press: London, 1981.
23. Leite, F. Validação em Análise Química. 3^a ed.; Átomo: Campinas, 1998.
24. Macgillivray, L. R.; *Metal-Organic Frameworks: Design and Application.* 1^a ed.; Wiley: New Jersey, 2010.
25. Meire, R. O.; Azeredo, A.; Torres, J. P. M.; *Oecol. Bras.* 2007, 11(2), 188-201.
26. Netto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J. *Química Nova*, 2000, 23-26.
27. Nisbet, I. C. T.; LaGoy, P. K.; *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 1992, 16, 290-300.
28. Oliveira, C. A. F.; Silva, F.F.; Jimenez, G. C.; Neto, J. F.S.; Souza, D. M. B. S.; Souza, I. A.; Júnior, S. A.; *Chem. Commun.* 2013, 49, 6486-6488.
29. Pinho, G.P.; Neves, A. A.; Queiroz, M. E. L. R.; Silvério, F. O.; *Quim. Nova.* 2009, 32(4), 987-995.
30. Rodrigues, M. O. Estudos espectroscópicos de materiais metalorgânicos baseados em íons lantanídeos. 2011. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2011.
31. Rodrigues, M. O.; Paula, M. V.; Wanderley, K.A.; Vasconcelos, I. B.; Júnior, S. A.; Soares, T. A. *International Journal of Quantum Chemistry.* 2012, 112, 3346–3355.
32. Rowsell, J.L.C.; Yaghi, O. M.; *Microporous and Mesoporous Materials.* 2004, 73, 3–14.
33. Sodr e, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova.* 2010, 33, 216-219.
34. Stockholm Convention
<http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/tabid/252/Default.aspx>, acessada em outubro de 2013.

35. Wanderley, K. A. [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n: Estudo Espectroscópico De Fotoluminescência E Extração Em Fase Sólida De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2010.
36. Wanderley, K. A. Júnior, S. A.; Santos, C. O. P.; *Quim. Nova*. 2011, 34, 434-438.
37. Wang, G. H.; Leia, Y. Q.; Song, H. C.; *Anal. Methods*. 2012, 4, 647-651.
38. Zhou, Y.-Y. *et al.* , *J. Chromatogr.* 2006, A 1116, 172–178.