

POTENCIAL DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME) EM ANÁLISES DE EMBALAGEM

Aline B. Lemos

A qualidade de um método analítico é determinada pela qualidade de suas etapas considerando seus erros experimentais. Por um lado, esta qualidade depende da técnica de amostragem, com a qual se seleciona uma fração representativa da amostra. Nesta fração devem-se identificar e quantificar analitos. É comum não se analisar quimicamente matrizes na forma bruta, pois elas costumam ter e gerar interferências e incompatibilidades com equipamentos analíticos. Para contornar tais problemas são empregados procedimentos de preparo da amostra, com os quais se procura isolar e concentrar os analitos a níveis adequados, a fim de minimizar os níveis de contaminação. Portanto, o preparo da amostra também inclui a sua compatibilização com a técnica que fornecerá os dados químicos. A Microextração em Fase Sólida (do inglês, *Solid Phase Micro-Extraction* - SPME) é uma opção relativamente recente, que tem sido empregada para essas operações, sendo particularmente interessante para Cromatografia Gasosa.

O intensivo uso da Cromatografia Gasosa (CG) e os conseqüentes desenvolvimentos tecnológicos resultaram numa poderosa técnica de separação. Como técnica analítica ela depende da qualidade da etapa de preparo da amostra, pois quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada num cromatógrafo gasoso. Portanto, a viabilização da análise por CG depende de um método adequado de preparo da amostra. Um destes métodos é a SPME, porque não utiliza solvente, tem alto poder de concentração (adequando-se às sensibilidades dos detectores de CG), é aplicável a muitos tipos de analitos e facilita o transporte do material extraído para o cromatógrafo.

A microextração em fase sólida é uma técnica cujo fundamento é a retenção dos analitos de interesse sobre uma fase estacionária, que se encontra ligada ou depositada em uma microfibrilha capilar de sílica fundida. O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de sílica fundida (FS) com uma das extremidades recoberto com um filme fino de um polímero que pode ser Polidimetilsiloxano (PDMS), Poliacrilato ou Carbowax. A Figura 1 apresenta o esquema de uma fibra comercial em que o recobrimento ou o filme extrator tem espessura de 100 µm.

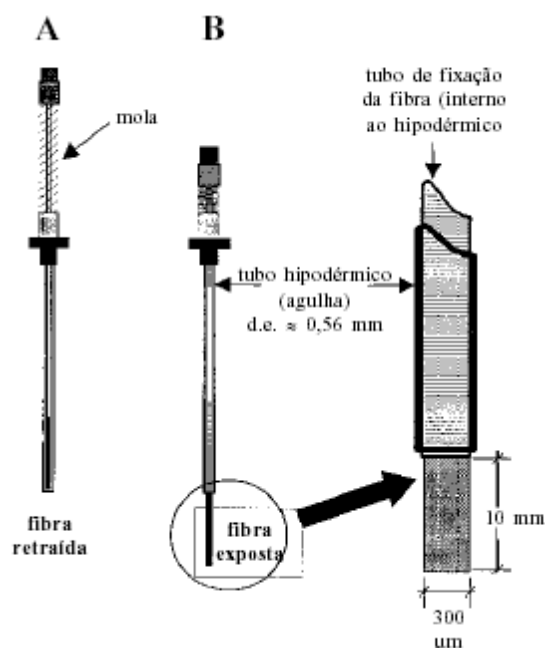


FIGURA 1. Dispositivo da fibra de SPME: (A) Posição com a fibra retraída na agulha (tubo hipodérmico de diâmetro externo 0,56 mm), (B) posição com a fibra exposta. No detalhe são mostradas as dimensões típicas da seção com recobrimento de 100 µm de espessura.

A técnica é muito versátil já que a retenção dos analitos pode ser feita na fase vapor, ou seja, no espaço livre (*headspace*) em equilíbrio sobre uma amostra sólida ou líquida ou também por imersão total da microfibras em uma amostra líquida. A primeira modalidade é conhecida como SPME em modo *headspace* (HS-SPME) e a segunda modalidade se denomina diretamente SPME.

O processo de dessorção também é bastante versátil. No caso de analitos voláteis, a fibra é inserida diretamente no injetor do cromatógrafo gasoso, onde os analitos são termicamente dessorvidos sob fluxo do gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica e, no caso de analitos não-voláteis, a dessorção deve ser conduzida em um meio líquido apropriado. Neste caso, trata-se de um sistema mais complexo, fato que justifica as poucas aplicações neste campo.

Desse modo, o processo pode ser dividido em duas grandes etapas: a retenção e a posterior dessorção dos compostos. A respeito da retenção (ou sorção), as variáveis mais importantes são: o tipo de fibra (polar, não-polar e bi-polares dependendo do tipo de material) e a sua espessura (que pode variar de 7 até 100 micra), o tempo de sorção, a temperatura, o pH da amostra e a presença ou ausência de sal, assim como a sua natureza. Estas últimas variáveis parecem afetar os pontos ativos da fibra e, conseqüentemente, sua capacidade de sorção. Além disso, a agitação é de fundamental importância para abreviar o tempo de extração. A agitação magnética, por sua simplicidade, é a mais comumente utilizada.

Quando se trata de compostos voláteis, como mencionado anteriormente, a dessorção é feita diretamente no injetor do cromatógrafo a gás. Desse modo, as variáveis que afetam este processo são: a temperatura de dessorção e o tempo.

Devido a todas as variáveis presentes nas etapas de retenção e dessorção, é essencial estabelecer, numa primeira etapa, os perfis de extração do analito de interesse e, na segunda etapa, deve-se otimizar a transferência deste para a coluna cromatográfica. Assim, muitas vezes, é necessário executar uma otimização sistemática do desenvolvimento de um método de SPME.

A Tabela 1 apresenta sugestões de fibras comercialmente disponíveis que podem ser utilizadas como ponto de partida, mas devem ser conferidas experimentalmente.

TABELA 1. Fibras de SPME disponíveis comercialmente¹.

Composição Química	Espessura (µm)	Temperatura Máxima (°C) ²	Aplicação Sugerida
Polidimetilsiloxano (PDMS)	100 30 7	280	Compostos voláteis e semivoláteis, não-polares
Poliacrilato (PA)	85	320	Compostos semivoláteis, polares
Carbowax/Divinilbenzeno (CW/DVB)	65	260	Álcoois e compostos polares
PDMS/DVB	65	270	Voláteis e não-voláteis de baixa à alta polaridade

¹ Não estão relacionadas fibras para Cromatografia Líquida.² Temperatura máxima que pode ser aplicada na fibra.

Um aspecto crítico da SPME é a reprodutibilidade devido ao efeito de memória. Ao iniciar os ensaios com uma fibra nova, é necessário realizar um bom condicionamento, conforme temperatura e tempo indicados nas fichas técnicas que são encaminhadas juntamente com o produto. O efeito de memória é reduzido e, às vezes eliminado, quando é realizada uma boa limpeza térmica após a dessorção. Sua magnitude depende também da natureza da fibra e do analito de interesse. As fibras comercializadas atualmente apresentam menor efeito de memória e, também, são mais estáveis que os primeiros lotes fabricados.

Além disso, a faixa linear é, em geral, muito curta, pois está associada a certa saturação dos pontos ativos da fibra. Este comportamento se deve porque as fibras são pouco seletivas para os compostos, visto que a sorção está baseada na afinidade dos compostos pelo revestimento da fibra, a qual depende da polaridade, da interação dos grupos funcionais etc. Isso significa que, durante o processo de sorção em uma matriz complexa, se ligarão à fibra todos os compostos que tenham certa afinidade, fazendo com que a faixa linear diminua.

A SPME tem aplicações em áreas como análise ambiental e de solos, água, alimentos, produtos naturais e farmacêuticos, análise clínica e forense. Sendo uma técnica relativamente nova (da década de 90) continua em consolidação, tanto sob o aspecto de fundamentação teórica, quanto sob os de aplicações.

No campo das embalagens plásticas, a técnica tem se mostrado bastante adequada quando se trata da determinação de compostos voláteis em amostras sólidas, em azeite de oliva, resultante de um ensaio de migração, em água mineral com consequência de uma migração de componentes da embalagem entre outros exemplos. A exposição da microfibras no vapor em equilíbrio a uma dada temperatura e a posterior dessorção no CG proporcionam um procedimento de amostragem muito sensível e praticamente isento de interferências. Outro caso interessante é o estudo de migração específica de olefinas voláteis (monômeros e substâncias iniciadoras) em azeite de oliva (que é utilizado como simulante oleoso em estudos de migração). A técnica também tem se mostrado bastante útil em diagnósticos da ocorrência de odor estranho em materiais de embalagens e/ou produtos acondicionados.

Nos últimos anos, muitos trabalhos tratando das diversas aplicações da SPME têm sido publicados. Mesmo que ainda sejam muito poucas as aplicações no campo de estudos de migração específica, vale ressaltar que se trata de uma técnica bastante interessante e adequada quando acoplada a técnicas já consagradas como CG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VALENTE, A. L.P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 523-530, 2000. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2653.pdf> >. Acesso em: 18 junho 2007.

CATALÁ, R.; GAVARA, R. (Ed.). **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos.** Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 2002. 346 p.