

NOVOS SORVENTES BASEADOS EM POLI(METILOCTILSILOXANO) SOBRE SÍLICA PARA USO EM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Sonia C. N. Queiroz*

Embrapa Meio Ambiente, CP 69, 13820-000 Jaguariúna - SP, Brasil

Lúcio F. C. Melo

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6066, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

Isabel C. S. F. Jardim

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 4/1/05; aceito em 14/10/05; publicado na web em 24/3/06

NEW SORBENTS BASED ON POLY(METHYLOCTYLSILOXANE) IMMOBILIZED ON SILICA FOR USE IN SOLID-PHASE EXTRACTION. This paper presents an easy and practical procedure to obtain silica-based C-8 type sorbents for use in solid-phase extraction. The materials are prepared by depositing poly(methyloctylsiloxane), PMOS, on the silica support. Two different treatments for immobilization were used: thermal treatment or gamma irradiation. Suitable recoveries were obtained after pre-concentration of dilute solutions, at the ng/L level, of a mixture of pesticides, indicating the good performance of the materials.

Keywords: pesticides; solid-phase extraction; sorbents.

INTRODUÇÃO

A extração em fase sólida (EFS) é atualmente uma das técnicas mais utilizadas para extração e/ou pré-concentração de amostras complexas, permitindo que analitos em concentrações muito baixas sejam detectados por métodos como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia gasosa (CG) e eletroforese capilar (EC)^{1,2}. A EFS, além de ser menos trabalhosa, possui uma série de vantagens sobre a extração líquido-líquido (ELL), tais como o uso de volumes menores de solventes orgânicos, sem formação de emulsões, e a possibilidade de automação³. Outra vantagem adicional é que a extração de analitos em amostras de água pode ser feita no próprio local da coleta (no campo), usando aparatos simples. Os cartuchos utilizados na extração podem ser estocados e transportados mais facilmente até o laboratório. Vários tipos de sorventes estão disponíveis comercialmente, no entanto fases do tipo reversa (C-18, C-8, etc.) ligadas ao suporte de sílica são as mais utilizadas^{1,2}. Nos últimos anos, agentes silanizantes como organoalcoxissilanos e organoclorossilanos têm sido utilizados na preparação de fases ligadas⁴. A estabilidade das ligações tipo $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ formadas entre os agentes silanizantes e os grupos hidroxilas da superfície da sílica é a principal vantagem do uso destes reagentes. Por outro lado, este método apresenta algumas limitações, tais como alto custo dos reagentes, procedimento demorado, uso de solventes e reagentes tóxicos, necessidade de atmosfera inerte e alta temperatura⁵. Uma alternativa promissora a este tipo de preparo de sorvente é a substituição da reação química pela deposição de um polímero sobre o suporte com posterior imobilização. A imobilização de polissiloxanos sobre sílica, visando a obtenção de fases estacionárias para CLAE, é pesquisada com sucesso, há cerca de uma década, no Laboratório de Pesquisas em Cromatografia Líquida (LabCrom) do Instituto de Química da Unicamp. Vários trabalhos utilizando este procedimento já foram relatados na literatura científica⁶⁻²⁴. Dentre outras, foram preparadas fases estacionárias a partir de polímeros C-4, C-8 e C-18 sorvidos em sílica e imobilizados via tratamento térmico, radiação

gama e através de microondas. Em todos os casos, a caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido comprovou a imobilização dos polissiloxanos na superfície da sílica pelo entrecruzamento das cadeias poliméricas e pela presença de ligação covalente entre o polímero e a sílica^{13,15}.

Queiroz *et al.*⁵ mostraram, pela primeira vez, a potencialidade destes materiais para uso como sorventes em EFS. A sorção de polissiloxanos com terminações C-18 sobre sílica, seguida de sua imobilização, para uso em dispositivos de extração em fase sólida, “on-line” e/ou “off-line”, foi bem sucedida na análise de pesticidas em água^{5,24-25} e em urina²⁶ por CLAE e também na pré-concentração de complexos metálicos em colunas de enriquecimento em sistema de análise por injeção em fluxo²⁷. Estes materiais C-18 e sorventes obtidos a partir da sorção e imobilização de polissiloxanos aminofuncionalizados sobre sílica foram testados na análise de pesticidas em frutas por CLAE, com resultados semelhantes ou melhores que os obtidos para os materiais comerciais^{28,29}.

O procedimento de preparação de materiais sólidos para CLAE e EFS a partir da imobilização de polissiloxanos sobre sílica tem como vantagens a simplicidade do processo de obtenção dos materiais, menor número de etapas (uma vez que a etapa de capeamento é dispensada), menor custo e uso de materiais e reagentes disponíveis comercialmente. Além disso, este método apresenta boa reprodutibilidade e permite completo controle da temperatura e das demais condições de preparo. Assim, este trabalho propõe um procedimento para obter sorvente tipo poli(metiloctilsiloxano) (PMOS ou C-8), imobilizado sobre sílica por radiação gama ou por tratamento térmico para ser usado em EFS. Para avaliar o desempenho do material foram realizadas extrações de uma mistura dos pesticidas benomil, tebutiuron, diuron, simazina, atrazina e ametrina, presentes em água, em concentrações baixas, em níveis de ng/L.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e solventes

Os seguintes solventes foram utilizados para preparar os

*e-mail: sonia@cnpma.embrapa.br

sorventes: *n*-hexano (Mallinckrodt, grau cromatográfico), metanol (Mallinckrodt, grau cromatográfico) e *n*-pentano (Merck, grau analítico). Acetonitrila (Tedia, grau cromatográfico), água ultrapurificada (Milli-Q) e hidróxido de amônio (Synth, grau analítico), usados para preparar a fase móvel; foram previamente filtrados, usando uma membrana de 0,45 µm. Os padrões dos pesticidas atrazina (97,7%), simazina (98,3%), e ametrina (96,8%) foram doados pela Novartis, tebutiuron (99,8%) foi doado pela Dra. V. Ferracini (Embrapa Meio Ambiente), diuron (99,3%) e benomil (98,4%) foram doados pela DuPont. A sílica irregular, tamanho de partícula 0,040-0,063 mm (200-400 mesh) e tamanho de poro 10 µm, foi obtida da Fluka. O PMOS foi obtido da Petrarch Silanes and Silicones.

Preparo do sorvente

O suporte (sílica) foi seco a 120 °C por 24 h. Uma quantidade suficiente de suporte (sílica) foi adicionada a uma solução contendo o PMOS dissolvido em *n*-pentano para formar um material com 40% (m/m) de PMOS. A mistura foi agitada lentamente por 3 h à temperatura ambiente e, posteriormente, o solvente foi evaporado lentamente sob exaustão à temperatura ambiente.

Imobilização por tratamento térmico

A etapa de imobilização térmica consistiu no aquecimento do sorvente, isento de solvente, em estufa a 120 °C, por 4 h, à pressão atmosférica. O sorvente foi depositado em uma placa de Petri, permitindo assim alta exposição de sua área superficial.

Imobilização por irradiação gama

Duas porções do material (C-8 sorvido sobre sílica) foram colocadas em ampolas de vidro e seladas sob ar. As amostras seladas foram irradiadas, usando-se uma fonte industrial de cobalto (IBRAS-CBO, Campinas-SP), para obter doses de 60 e 80 kGy.

Processo de extração

Os materiais preparados por tratamento térmico e por irradiação gama foram submetidos ao processo de extração com solventes, em um tubo de aço inoxidável (190 mm x 19 mm), com filtro em ambas extremidades. Este tubo foi conectado a uma bomba Waters modelo 510, para extração do PMOS solúvel, passando aproximadamente 25 mL de hexano por g do sorvente, a uma vazão de 2 mL/min. Em seguida 35 mL de metanol, para cada g de material, foram passados através do tubo, usando uma bomba de enchimento de alta pressão (Haskel), a 13,9 MPa. Após a extração, o sorvente foi removido do tubo e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente.

Caracterização do sorvente

Os sorventes preparados foram caracterizados usando-se as técnicas de análise elementar (analisador de CHN, Perkin-Elmer 240), espectroscopia no infravermelho (espectrofotômetro infravermelho FT-IR Perkin-Elmer 1600) e termogravimetria (TA instruments 2050 TGA).

Preparo do cartucho

Os cartuchos para extração em fase sólida foram feitos recheando a seco uma seringa de 5 mL de polipropileno com 500 mg de

sorvente. O material foi retido por meio de dois filtros de polietileno (20 µm de tamanho de poro).

Avaliação do desempenho dos cartuchos

Os cartuchos foram condicionados, inicialmente com 10 mL de metanol e posteriormente com 3 mL de água Milli-Q, tomando-se a precaução de não deixar o sorvente secar. A seguir, a amostra (água contendo a mistura de pesticidas) foi eluída, em triplicata, através do cartucho. Para a concentração de 0,1 µg/L foi utilizado um volume de amostra de 200 mL e para a concentração de 10 µg/L foi utilizado um volume de 20 mL, aos quais foi adicionado 1% de metanol. Após a passagem da amostra os cartuchos foram secos, sob vácuo por 20 min. Os pesticidas foram eluídos aplicando duas porções de 0,5 mL de metanol. O extrato foi seco sob fluxo lento de nitrogênio e, em seguida, ressuspensão em um volume conhecido de fase móvel. Este extrato foi injetado no sistema CLAE.

Análise das amostras de água

As análises das amostras de água, após extração no modo “off-line”, foram realizadas em um cromatógrafo a líquido, marca Waters, modelo 600E, com a seguinte configuração: bomba quaternária, injetor Rheodyne (volume da alça de amostragem: 20 µL), detector espectrofotométrico de absorção no UV/Vis de comprimento de onda variável, modelo 484, e integrador Waters, modelo 746. As condições cromatográficas foram: coluna tipo C-18, 150 mm x 4,6 mm d.i., Microsorb-MV, tamanho de poro 10 nm, tamanho da partícula 5 µm; fase móvel: ACN:H₂O:NH₄OH 40:60:0,01% (v/v/v), eluição isocrática; vazão 1 mL/min e detecção em 235 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de absorção no infravermelho da sílica pura e das fases imobilizadas (Figura 1) foram obtidos após a deposição do polímero sobre a sílica, imobilização e extração do excesso de PMOS. Foram observadas bandas (tripleto) características do estiramento dos grupos metila do PMOS em 2958, 2923 e 2854 cm⁻¹, confirmando a incorporação do polímero sobre a sílica. Observou-se também que houve um recobrimento dos grupos silanóis livres da sílica, através da diminuição do ombro em 975 cm⁻¹.

As análises termogravimétricas (Tabela 1) mostraram que a porcentagem de perda de massa para as fases imobilizadas foi menor que para a fase somente sorvida, indicando que tanto o tratamento térmico (120 °C/4 h) quanto a irradiação gama (doses 60 e 80 kGy) contribuíram para a estabilidade dos sorventes. Estudos sobre a imobilização térmica e com radiação gama de PMOS sobre sílica, para obtenção de fases estacionárias para CLAE, constataram que

Tabela 1. Resultados obtidos das curvas termogravimétricas

Tipo de sorvente	% de perda de massa	ΔT de perda de massa (°C)
PMOS sorvido sobre sílica	30,36	291,25-511,64
PMOS imobilizado por tratamento térmico	16,08	311,22-536,73
PMOS imobilizado por irradiação γ (60 kGy)	20,99	263,84-508,38
PMOS imobilizado por irradiação γ (80 kGy)	22,06	294,09-524,07

ΔT = variação de temperatura

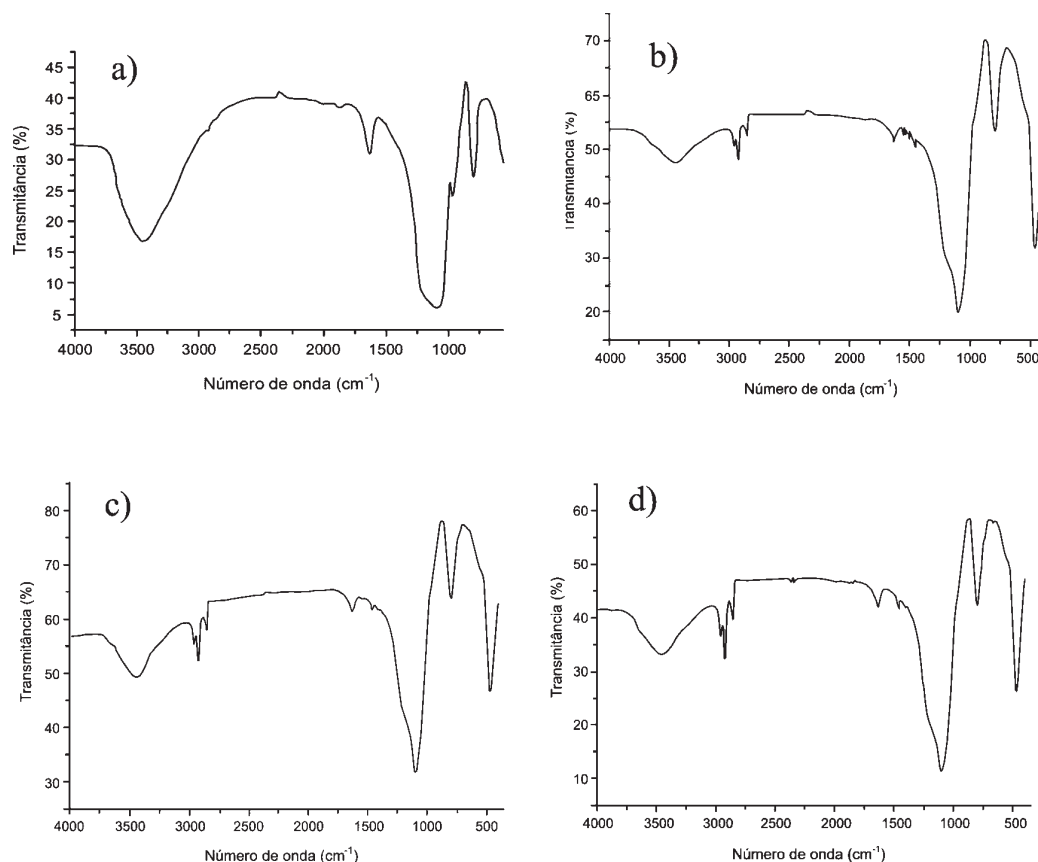


Figura 1. Espectros de absorção no infravermelho: a) sílica pura; b) sorvente C-8 obtido por imobilização térmica, 120 °C/4 h; c) sorvente C-8 obtido por irradiação gama, dose 60 kGy; d) sorvente C-8 obtido por irradiação gama, dose 80 kGy

o aumento da estabilidade se deve às reações de entrecruzamento das cadeias de polímero e do polímero com os silanóis da superfície da sílica^{13,15}. Além disso, as perdas de massa foram observadas a partir de 264 °C, concluindo-se que há pouco risco de degradação do polímero em temperatura ambiente, que é a normalmente utilizada nas extrações.

Na Tabela 2 estão mostradas as porcentagens de carbono determinadas nos sorventes preparados neste trabalho. O valor para o sorvente imobilizado termicamente está muito próximo ao valor obtido para os sorventes comerciais, que são preparados via reação de derivatização de sílica, nos quais as porcentagens de carbono

variam de 8-15%²⁵. Nos sorventes imobilizados via irradiação gama os valores estão ligeiramente maiores, indicando que houve um entrecruzamento das cadeias. Isso confere um caráter mais apolar ao sorvente, podendo ser utilizado para pré-concentrar solutos mais lipofílicos.

A capacidade em pré-concentrar pesticidas nos cartuchos preparados foi avaliada usando-se uma amostra de água fortificada com mistura contendo pesticidas de três classes largamente usadas no Brasil: triazinas, feniluréias e benzimidazóis. Estes pesticidas possuem potencial para contaminar águas subterrâneas, devido às suas características físico-químicas, tais como solubilidade em água e persistência. A principal preocupação na análise de resíduos de pesticidas é atingir limites de detecção baixos. Assim, a Comunidade Européia estabeleceu um critério de aceitação de 0,1 µg/L para concentração individual de pesticida e de 0,5 µg/L para a soma de vários³⁰. Deste modo, testou-se o desempenho dos cartuchos preparados usando duas concentrações diferentes, 10 e 0,1 µg/L de cada pesticida, em água Milli-Q. As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados das recuperações obtidas para esses pesticidas. Recuperações na

Tabela 2. Porcentagens de carbono nos sorventes

Tipo de imobilização	Porcentagem de carbono (%)
Tratamento térmico	14
Irradiação γ (60 kGy)	18
Irradiação γ (80 kGy)	17

Tabela 3. Recuperações e precisões (repetitividade) das extrações dos pesticidas em água. Concentração = 0,1 µg/L. Volume inicial de amostra: 200 mL. Volume final: 200 µL. Fator de pré-concentração = 1000 vezes. Número de replicatas = 3

Tipo de imobilização	benomil		tebutiuron		simazina		atrazina		diuron		ametrina	
	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)
IT	105	11	94	13	116	9	109	13	120	16	88	12
γ -60 kGy	89	16	82	13	96	9	94	9	105	12	86	7
γ -80 kGy	102	8	85	4	101	6	97	8	102	13	90	11

IT = imobilização térmica; R. = recuperação; RSD = estimativa do desvio padrão relativo.

Tabela 4. Recuperações e precisões (repetitividade) das extrações dos pesticidas em água. Concentração = 10 µg/L. Volume inicial de amostra: 20 mL. Volume final: 2 mL. Fator de pré-concentração = 10 vezes. Número de replicatas = 3

Tipo de imobilização	benomil		tebutiuron		simazina		atrazina		diuron		ametrina	
	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)	R.(%)	RSD(%)
IT	109	9	95	5	97	8	107	10	94	0	98	6
γ-60 kGy	112	7	108	0	113	5	115	5	112	8	113	2
γ-80 kGy	111	3	103	3	114	0	109	3	107	1	107	0

IT = imobilização térmica; R. = recuperação; RSD = estimativa do desvio padrão relativo.

faixa de 94-115% e RSD < 10% foram obtidas para a concentração de 10 µg/L e recuperações de 82-120% e RSD < 16% para 0,1 µg/L. Estes resultados indicam que os sorventes preparados são adequados para serem utilizados para pré-concentrar pesticidas em amostras de água, uma vez que o critério de aceitabilidade é de 70-120% para a recuperação e RSD < 20%³¹.

CONCLUSÕES

O presente trabalho apresenta um procedimento viável para a obtenção de sorventes tipo C-8 para extração em fase sólida. O procedimento de obtenção é simples visto que o preparo do material envolve reagentes pouco tóxicos, disponíveis comercialmente e um número menor de etapas. Entre as técnicas de imobilização utilizadas, a térmica é considerada mais simples que a irradiação gama devido à facilidade de obtenção do aparelho (estufa), que é comum na maioria dos laboratórios. As recuperações bem como as precisões obtidas para a mistura dos pesticidas foram consideradas boas e concentrações baixas de pesticidas podem ser pré-concentradas, atingindo os critérios da legislação internacional (Comunidade Européia). Além disso, os sorventes obtidos têm potencial para serem aplicados em diversos tipos de amostras, tais como, alimentos, produtos naturais, fluidos biológicos, amostras ambientais e farmacêuticas.

REFERÊNCIAS

- Hennion, M. C.; *J. Chromatogr.*, A **1999**, 856, 3.
- Majors, R. E.; *LC-GC Supplement* **1998**, may, 8.
- Queiroz, S. C. N.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 68.
- Tonhi, E.; Collins, K.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, C. H.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 616.
- Queiroz, S. C. N.; Melo, L. F. C.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **2002**, 948, 171.
- Melo, L. F. C.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **1999**, 845, 423.
- Melo, L. F. C.; Collins, C. H.; Collins, K. E.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **2000**, 869, 129.
- Silva, R. B.; Collins, C. H.; *J. Chromatogr.*, A **1999**, 845, 417.
- Jardim, I. C. S. F.; Collins, K. E.; Anazawa, T. A.; *J. Chromatogr.*, A **1999**, 849, 299.
- Bottoli, C. B. G.; Chaudhry, Z. F.; Fonseca, D. A.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; *J. Chromatogr.*, A **2002**, 948, 121.
- Collins, K. E.; Sá, A. L. A.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; *Chromatographia* **2001**, 53, 661.
- Lopes, N. P.; Collins, K. E.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **2003**, 987, 77.
- Tonhi, E.; Bachmann, S.; Albert, K.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; *J. Chromatogr.*, A **2002**, 948, 97.
- Tonhi, E.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; *J. Chromatogr.*, A **2002**, 948, 109.
- Bachmann, S.; Melo, L. F. C.; Silva, R. B.; Anazawa, T. A.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; Albert, K.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1874.
- Silva, R. B.; Gushikem, Y.; Collins, C. H.; *J. Sep. Sci.* **2001**, 24, 49.
- Silva, R. B.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; *J. Chromatogr.*, A **2000**, 869, 137.
- da Silva, M. C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1998**, 21, 2447.
- Anazawa, T. A.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1998**, 21, 645.
- Collins, K. E.; Granja, M. L. M. M.; Pereira Filho, R. G.; Anazawa, T. A.; Jardim, I. C. S. F.; *Chromatographia* **1997**, 45, 99.
- Anazawa, T. A.; Carraro, F.; Collins, K. E.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **1995**, 697, 159.
- Jardim, I. C. S. F.; Anazawa, T. A.; *J. Liq. Chromatogr.* **1994**, 17, 1265.
- Jardim, I. C. S. F.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; *Microchem. J.* **2004**, 77, 191.
- Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; Queiroz, S. C. N.; *Br PI0100578-2* **2001**.
- Queiroz, S. C. N.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001.
- Pozzebon, J. M.; Queiroz, S. C. N.; Melo, L. F. C.; Kapor, M. A.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **2003**, 987, 381.
- Maltez, H. F.; Melo, L. F. C.; Queiroz, S. C. N.; Jardim, I. C. S. F.; Curtius, A. J.; Carasek, E.; *Microchim. Acta* **2004**, 144, 17.
- Melo, L. F. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **2005**, 1073, 75.
- Melo, L. F. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr.*, A **2004**, 1032, 51.
- ECC Drinking Water Guidelines*; 80/779/EEC, EEC n° L229/11-29, Bruxelas, 1980.
- Thier, H. P.; Zeumer, H.; *Manual of pesticide analysis*, Verlag Chemie: New York, 1987.