

# Avaliação de poli(vinilimidazol) e poli(ácido metacrílico) como extratores em fase sólida de herbicidas com detecção por HPLC-UV

Raquel Justo da Fonseca<sup>1,2</sup> (PG), César Ricardo Teixeira Tarley<sup>1,3</sup> (PQ)\*

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Londrina (UEL), Departamento de Química, Rodovia Celso Garcia Cid, Km 380, CEP 86050-482, Londrina – PR. <sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Apucarana, CEP 86812-460, Apucarana – PR. <sup>3</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Bioanalítica, Departamento de Química Analítica - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Cidade Universitária, CEP 13083-970, Campinas-SP.

\*[ctarleyquim@yahoo.com.br](mailto:ctarleyquim@yahoo.com.br)

Palavras Chave: herbicidas, polímero, SPE, HPLC.

## Introdução

A extração em fase sólida (SPE) é umas das técnicas mais utilizadas no preparo de amostras antes de análises cromatográficas<sup>1</sup>, ela apresenta vantagens em relação às técnicas de extração convencionais, devido sua facilidade de automação, simplicidade e custo reduzido, além de possibilitar a extração e/ou pré-concentração de analitos em matrizes complexas em uma única etapa. Comercialmente existe uma variedade de sorventes disponíveis, mas, estudos concernentes à síntese de novas fases extratoras baseadas em polímeros contendo ligações cruzadas e monômeros funcionais, têm sido propostos para melhorar o desempenho da SPE no tocante a seletividade e resistência química. Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo avaliar as fases extratoras de poli(vinilimidazol) (PVI) e poli(ácido metacrílico) (PMA) para a determinação de herbicida em águas com detecção por HPLC-UV.

## Resultados e Discussão

Na síntese dos polímeros foram utilizados como agente de ligação cruzada trimetilpropano trimetacrilato (TRIM), iniciador radicalar (AIBN) e como solvente porogênico mistura de acetonitrila e clorofórmio (ACN:CHCl<sub>3</sub>, 19:1, v/v) e monômero funcional 1-vinilimidazol (VI) ou ácido metacrílico (MAA). Os materiais foram caracterizados por FT-IR, MEV, BET e CHN. Através do método de BET, verificou-se que os materiais PVI e PMA possuem grande área superficial quando comparados aos adsorventes comerciais de 377,83 e 245,70 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente e são microporosos (1,56 e 1,48 nm). Para o estudo de caracterização foi escolhido como herbicida o Tebuthiuron. O efeito do pH na adsorção do herbicida nos materiais foi avaliado utilizando soluções em pH 2, 4, 6, 8 e 10 e agitadas por 1 hora com 50 mg de adsorvente. Não houve diferença significativa na adsorção do herbicida em todas as faixas de pH estudada tanto para o PVI quanto para o PMA. Adotou-se então o pH da solução do herbicida para os demais estudos (pH 6). Estudos em batelada foram realizados para avaliar o tempo de equilíbrio do herbicida entre a fase sólida e a solução. Verificou-se que o tempo de equilíbrio foi de 20 min para ambos os polímeros. Modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais e o que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem para os dois materiais. Isotermas de adsorção em batelada foram realizadas para analisar o efeito do aumento da concentração na adsorção do herbicida nos materiais. Dentre os modelos de isoterma aplicados aos dados

experimentais o que melhor descreveu foi o de Langmuir-Freundlich para dois sítios com capacidade de máxima de adsorção de 213,89 e 186,76 mg de herbicida/g de polímero, para PVI e PMA respectivamente. Realizou-se estudos de pré-concentração e eluição em cartuchos de SPE, percolando 6 mL da solução do herbicida (20 mg L<sup>-1</sup>) em 200 mg de PVI ou PMA condicionados no cartucho de SPE. Para a eluição foram testados diferentes solventes (diclorometano, acetona, etanol, clorofórmio, acetonitrila e metanol) utilizando alíquotas de 2mL (x3). A eluição quantitativa para os dois materiais foi obtida fazendo uso de metanol. Uma curva de ruptura foi construída percolando uma solução do herbicida de 100 mg L<sup>-1</sup> em alíquotas de 5 mL. Através da leitura do efluente da coluna por HPLC determinou-se que a capacidade de adsorção no ponto de ruptura foi de 29,14 e 12,49 mg g<sup>-1</sup> e a capacidade máxima de adsorção de 55,18 e 62,48 mg g<sup>-1</sup> em condições dinâmicas para o PVI e o PMA, respectivamente. Para determinar as figuras de mérito do método, uma curva analítica foi construída com faixa linear de 0-200 µg L<sup>-1</sup> percolando 50 mL de solução e eluindo com 3 mL de metanol. Os LOD para o PVI e PMA foram 0,07 e 0,11 µg L<sup>-1</sup> e os LOQ foram 0,25 e 0,39 µg L<sup>-1</sup> respectivamente, com fator de pré-concentração de 17,11 vezes para o PVI e 12,23 vezes para o PMA. A precisão analítica para o nível de 10 µg L<sup>-1</sup> obteve RSD de 1,73 e 4,62 % e para o nível de 100 µg L<sup>-1</sup> obteve-se 1,43 e 1,96% para o PVI e PMA respectivamente. O método foi aplicado em amostras reais de rio enriquecidas com 3 e 15 µg L<sup>-1</sup> com recuperação de 100,26 e 99,83% para o PVI e 98,33 e 99,93% para o PMA respectivamente. Estudos de pré-concentração multirresíduo de herbicidas (diuron, tebuthiuron, ametrin e hexazinone) foram realizados onde se observou que os materiais propostos possuem grande afinidade com os herbicidas.

## Conclusões

Os estudos mostraram que tanto o poli(vinilimidazol) quanto o poli(ácido metacrílico) são promissores na extração/pré-concentração do herbicida tebuthiuron em águas superficiais. Mediante as características satisfatórias obtidas até o momento, uma metodologia de pré-concentração e determinação multirresíduo de herbicidas está sendo desenvolvida e aplicada.

## Agradecimentos

UEL, UTFPR, INCTBioAnalítica, Capes, CNPq, Fundação Araucária e Milênio Agrociências.

<sup>1</sup>Melo L.F.C.; Collins C.H.; Jardim I.C.S.F. *J. Chromatogr. A.* **2005**, 1073, 75.