

## NOVO SORVENTE DE HIDROFOBICIDADE REDUZIDA PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Augusto S. Novais, Jarbas F. Ribeiro Filho, Eduardo M. F. Amaral e Anizio M. Faria\*

Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, 38304-402 Ituiutaba – MG, Brasil

Recebido em 05/07/2014; aceito em 07/10/2014; publicado na web em 12/12/2014

NEW SORBENT WITH LOWER HYDROPHOBICITY FOR SOLID PHASE EXTRACTION: PREPARATION AND CHARACTERIZATION.  $C_{18}$  chemically bonded sorbents have been the main materials used in solid phase extraction (SPE). However, due their high hydrophobicity some hydrophobic solutes are strongly retained leading to the consumption of larger quantities of organic solvent for efficient recoveries. This work presents a sorbent with lower hydrophobicity but similar selectivity to the  $C_{18}$  sorbent, prepared by thermal immobilization of poly(dimethylsiloxane-co-alkylmethylsiloxane) (PDAS) on silica. PDAS has organic chains with methyl groups alternating with octadecyl or hexadecyl groups in its monomeric unities. For the Si(PDAS) sorbent presented, the polymeric layer was physically adsorbed on the silica surface with 12% carbon load. Although the coating of silica with the polymeric layer was incomplete, the PDAS provided better protection for the silica surface groups, promoting mostly hydrophobic interactions between analytes and the sorbent. Sorption isotherm studies revealed that the retention of hydrophobic solutes on Si(PDAS) was less intense than on conventional sorbents, confirming the lower hydrophobicity of the *lab-made* sorbent. Additional advantages of Si(PDAS) include simplicity and low cost of preparation, making this material a potential sorbent for the analysis of highly hydrophobic solutes.

Keywords: solid phase extraction; polysiloxanes; PDAS; thermal immobilization.

### INTRODUÇÃO

A extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) tem sido uma das principais técnicas de extração de espécies químicas presentes nos mais diversos tipos de amostras líquidas.<sup>1-6</sup> A alta capacidade de concentrar os solutos nos extratos, a facilidade de automação e a redução do consumo de solventes orgânicos são algumas das vantagens conhecidas da SPE frente a outras técnicas de extração.<sup>7-11</sup> No entanto, a contínua e crescente utilização da SPE nas últimas décadas têm sido associada principalmente ao desenvolvimento de novos sorventes, como nanotubos de carbono,<sup>9,12,13</sup> líquidos iônicos,<sup>10,14-16</sup> polímeros impressos molecularmente (MIP, do inglês *molecularly-imprinted polymer*),<sup>8,11,17,18</sup> etc.<sup>19-21</sup>, levando a uma melhora na especificidade de interação com o soluto alvo e ampliando cada vez mais o campo de aplicação da técnica.

Apesar dos avanços alcançados com estes novos sorventes, os principais materiais empregados em processos de extração em fase sólida ainda são baseados em reagentes organossilanos, como  $C_8$  e  $C_{18}$ , quimicamente ligados sobre a sílica,<sup>19,22-24</sup> pois apresentam seletividade e eficiência superiores para os mais diversos tipos de solutos quando comparados a outros materiais.<sup>24-26</sup> No entanto, devido à alta hidrofobicidade destes sorventes, algumas substâncias mais hidrofóbicas podem ficar retidas excessivamente, requerendo um volume maior de solventes orgânicos para alcançar maiores porcentagens de recuperação.<sup>24,27</sup> Além disso, sorventes baseados em organossilanos de cadeia carbônica longa apresentam mecanismos mistos de retenção: (i) partição entre solutos hidrofóbicos e a cadeia carbônica e (ii) forte adsorção de solutos polares em grupos silanóis ativos (Si-OH) da superfície da sílica que não foram modificados no processo de organossilanização, devido ao impedimento estérico causado pelo grande volume do modificador ( $C_8$  ou  $C_{18}$ ).<sup>28-29</sup> Sorventes com menores

comprimentos de cadeia carbônica, apesar de requererem menores volumes de solventes orgânicos para recuperação dos solutos, não apresentam seletividade adequada, comprometendo a eficiência de extração.<sup>19,23,30</sup>

A preparação de sorventes com seletividades finamente ajustadas e melhor recobrimento do suporte de sílica pode ser alcançada com a imobilização de polímeros orgânicos pré-sintetizados. Trata-se de um método simples, rápido e de baixo custo, que apresenta boa reprodutibilidade e permite completo controle da temperatura e das demais condições de preparo.<sup>31-37</sup> A ampla disponibilidade comercial de polímeros de baixo custo e de características diversas permite a preparação de um sorvente com seletividade adequada a um determinado problema analítico. Neste contexto, este trabalho buscou a preparação de um novo sorvente para SPE de hidrofobicidade reduzida baseado na imobilização térmica de um polissiloxano, o poli(dimetilsiloxano-co-alkilmetilsiloxano) - PDAS, sobre a superfície de partículas de sílica. O PDAS apresenta em sua unidade monomérica uma cadeia carbônica longa ( $C_{18}$  ou  $C_{16}$ ) intercalada com uma cadeia carbônica curta ( $C_1$ ), resultando em uma menor hidrofobicidade, porém com seletividade similar à de fases sólidas  $C_{18}$  convencionais. As características físico-químicas e de retenção desse novo sorvente foram avaliadas por diferentes técnicas espectroscópicas e por um estudo da capacidade de sorção, bem como da possibilidade de reutilização dos cartuchos recheados com esse sorvente.

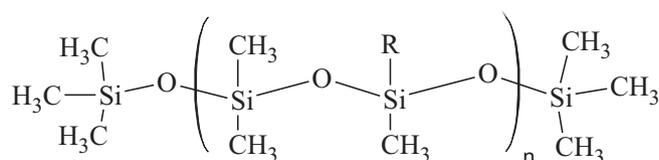


Figura 1. Estrutura química do polímero poli(dimetil-co-alkilmetilsiloxano). R refere-se aos grupos  $C_{18}H_{37}$  ou  $C_{16}H_{33}$  e n refere-se ao número de unidades monoméricas

\*e-mail: anizio@pontal.ufu.br

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes

O sorvente foi preparado com partículas irregulares de sílica gel 60 (Sigma-Aldrich, Saint Louis, EUA), com diâmetro de 40 a 63  $\mu\text{m}$  e o polímero poli(dimetilsiloxano-co-alkilmetilsiloxano), PDAS, foi obtido da Aldrich. Solventes como tolueno grau espectroscópico (Vetec, São Paulo, Brasil), álcool metílico grau cromatográfico (Tedia, Rio de Janeiro, Brasil) e água ultrapura, com condutividade de 18,2 M $\Omega$  cm obtida pelo sistema MegaPurity (Billerica, EUA), foram empregados na preparação do sorvente sendo previamente filtrados em membranas de PTFE de 0,22  $\mu\text{m}$ . Os compostos testes, cloridrato de propranolol (99%), atenolol (98%) e tartarato de metoprolol (98%) foram obtidos da Medley (Campinas, Brasil).

### Preparação dos cartuchos de extração em fase sólida

O suporte de sílica foi previamente ativado a 140 °C por 4 h. Lotes de sorventes foram preparados a partir da mistura de sílica, solução de PDAS a 30% (m/v) e tolueno na proporção de 1:1:4 (m/v/v). Inicialmente a sílica foi adicionada a uma solução de PDAS em tolueno e deixada sob agitação branda por 3 h à temperatura ambiente (~28 °C). Logo após, o sorvente foi deixado sob repouso para a evaporação completa do solvente à temperatura ambiente e sem agitação.

O material sorvido e seco, Si(PDAS), foi submetido a uma etapa de imobilização térmica em estufa a 110 °C por 12 h. Os resíduos do PDAS, polímero não imobilizado na sílica, foram removidos pela lavagem sequencial com pequenas porções de tolueno, metanol e metanol:água (1:1, v/v).

Seringas de polipropileno de 3 mL foram preenchidas com suspensões de 500 mg ( $\pm$  10 mg) do sorvente Si(PDAS) em mistura metanol:água (1:1, v/v) e os recheios compactados nos cartuchos por centrifugação a 2500 rpm por 5 min. Os cartuchos foram constituídos de seringas de polipropileno de 3 mL, que podem ser adquiridos em quaisquer redes de drogarias e/ou farmácias. O sorvente foi retido no interior da seringa por filtros de politetrafluoretileno (PTFE).

### Preparação dos cartuchos de extração em fase sólida

As características físico-químicas do sorvente foram avaliadas por medidas espectroscópicas no infravermelho (instrumento Jasco FTIR 4100, Tóquio, Japão), por ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  (espectrômetro Varian INOVA 500 MHz, Palo Alto, EUA) e análise elementar (analisador PerkinElmer CHN-2400, Shelton, EUA).

### Avaliação da capacidade de retenção do sorvente Si(PDAS)

Para avaliar a capacidade de retenção do sorvente Si(PDAS), inicialmente foi determinado o tempo de equilíbrio para a retenção de um soluto teste na fase sólida. Para isso, uma solução aquosa a 25  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de propranolol, soluto teste, foi deixada em contato e sob agitação constante com porções de 100 ( $\pm$  3) mg do sorvente, por diferentes tempos 0,5; 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55 e 60 min. à temperatura constante de 28 °C. Após o período de contato, a solução foi filtrada por filtros de nylon com 33 nm de diâmetro e 0,45  $\mu\text{m}$  de poros. O teor de propranolol retido na fase sólida foi determinado pela medida de absorbância do filtrado em 290 nm, utilizando a espectrometria de absorção molecular UV/vis (espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 25 UV/vis, Shelton, EUA). Posteriormente, soluções do propranolol sob diferentes concentrações: 25; 50; 75; 100; 125; 150  $\mu\text{g mL}^{-1}$  foram deixadas em contato

por 5 min sob agitação intensa com 100 ( $\pm$  3) mg de Si(PDAS) à temperatura constante de 28 °C. Em seguida, as suspensões foram filtradas e os filtrados límpidos foram analisados por espectroscopia de absorção molecular no UV a 290 nm. O mesmo procedimento foi empregado para um sorvente comercial à base de  $\text{C}_{18}$ . Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

### Avaliação do efeito *carry over* dos cartuchos SPE *lab made*

Para avaliar a possibilidade de reutilização dos cartuchos, 50 mL de amostras de água de torneira fortificados com uma mistura de atenolol, metoprolol e propranolol a 1,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de cada fármaco foram eluídos pelos cartuchos contendo o sorvente Si(PDAS), previamente ativados com a passagem de água ultrapura. Para a limpeza dos extratos, 5 mL de hexano foram eluídos pelos cartuchos. Os analitos foram recuperados com 1 mL de metanol. Os cartuchos foram então reutilizados após a passagem de 10 mL de metanol, substituindo a amostra de água fortificada por água ultrapura sem a presença dos analitos.

Os extratos dos fármacos obtidos na primeira e segunda extração foram analisados por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama. Foi utilizado um cromatógrafo a gás Thermo Focus GC (Waltham, EUA) acoplado a um injetor manual split/splitless a 250 °C, com divisão de fluxo de 1:10; coluna capilar OV-5 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme de poli(5%-difenil-95%-dimetilsiloxano) e detector por ionização em chama a 300 °C. O gás de arraste empregado foi o  $\text{N}_2$  na vazão de 2 mL  $\text{min}^{-1}$ . A programação de temperatura do forno de coluna foi de temperatura inicial de 150 °C por 2,33 min, seguida de aquecimento de 30 °C  $\text{min}^{-1}$  até 290 °C. Volume de injeção de 1,0  $\mu\text{L}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PDAS é um polissiloxano que apresenta uma cadeia monomérica alternada pelos grupamentos metila e octadecila ou hexadecila (Figura 1). O objetivo do uso deste polímero é produzir uma camada menos hidrofóbica, porém com seletividade similar a de sorventes  $\text{C}_{18}$  convencionais. A utilização da imobilização polimérica sobre o suporte inorgânico é uma alternativa simples e de baixo custo para a preparação de sorventes, viabilizando a redução de custos dos cartuchos SPE. O material preparado foi submetido à caracterização físico-química para determinar como e quanto do PDAS foi imobilizado no suporte de sílica.

A deposição do polímero PDAS na superfície da sílica foi confirmada por meio das análises por espectroscopia de absorção no infravermelho. A Figura 2 apresenta os espectros IV obtidos para o suporte de sílica e para o sorvente Si(PDAS) imobilizado termicamente. Os sinais em 2850  $\text{cm}^{-1}$  e 2930  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos aos estiramentos C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente, são provenientes do PDAS que confirmam sua deposição sobre a sílica. A camada polimérica é depositada normalmente na forma de “plugs” ou gotas,<sup>35</sup> deixando parte da superfície da sílica exposta ao contato com a amostra. A presença do sinal em 975  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à vibração de grupos hidroxilas ligados ao átomo de silício (Si-OH) no espectro de Si(PDAS) indica que a superfície da sílica não foi completamente recoberta pela camada polimérica, permanecendo alguns grupos silanóis descobertos. Apesar do recobrimento incompleto, normalmente a quantidade de grupos residuais expostos é inferior ao obtido pela reação com reagentes organossilanos.<sup>31,35</sup>

A ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  foi utilizada a fim de determinar as espécies químicas de silício presentes no sorvente Si(PDAS) avaliando, desta forma, o tipo de ligação formada entre

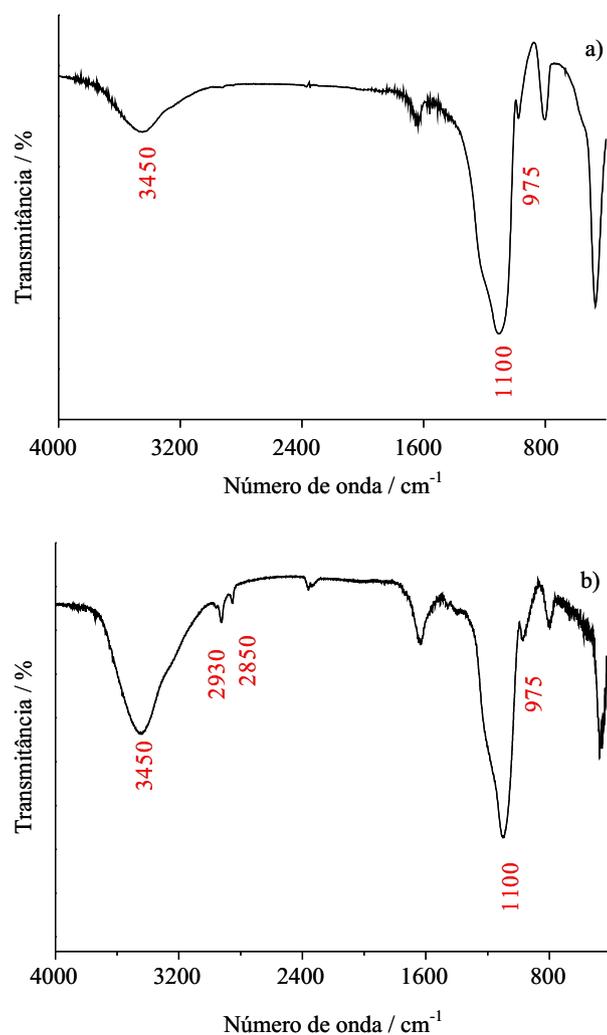


Figura 2. Espectros de infravermelho do a) suporte de sílica e b) do sorvente Si(PDAS)

o polímero e a superfície da sílica. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do suporte de sílica e do sorvente Si(PDAS), apresentados na Figura 3, indicam apenas sinais devido às espécies de silício da sílica. Os sinais detectados em -92 ppm, -101 ppm e -110 ppm, são atribuídos à presença das espécies de silanóis geminais,  $\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{Q}^2$ ); silanóis livres e vicinais,  $\text{Si}-\text{OH}$  ( $\text{Q}^3$ ), e; ligações siloxano,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ( $\text{Q}^4$ ), respectivamente. A ausência do sinal característico das espécies de silício ligadas a átomos de carbono provenientes dos polímeros na região de -40 a -70 ppm<sup>38</sup> indica que o polímero encontra-se apenas adsorvido, recobrando fisicamente a superfície da sílica, sem a promoção da ligação química entre o polímero e a sílica.

A ausência da ligação química entre o PDAS e a sílica não implica em um sorvente de qualidade inferior aos sorventes quimicamente ligados. Devido à inércia química do PDAS, evitando a sua solubilização nos eluentes orgânicos e aquosos, e ao seu recobrimento mais eficiente da superfície do suporte, o contato de substâncias adsorventes à sílica pode ser minimizado, promovendo majoritariamente interações hidrofóbicas entre o sorvente e os analitos.

O teor de carbono da fase sólida Si(PDAS) foi determinado por análise elemental, sendo possível, dessa forma, inferir sobre a quantidade de polímero imobilizado sobre a superfície do suporte. Foi realizado também um estudo para verificar o efeito da temperatura de imobilização do polímero PDAS na sílica sob temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C por 12 h. Os resultados obtidos dessas medidas estão apresentados na Tabela 1. A massa de PDAS imobilizada na sílica

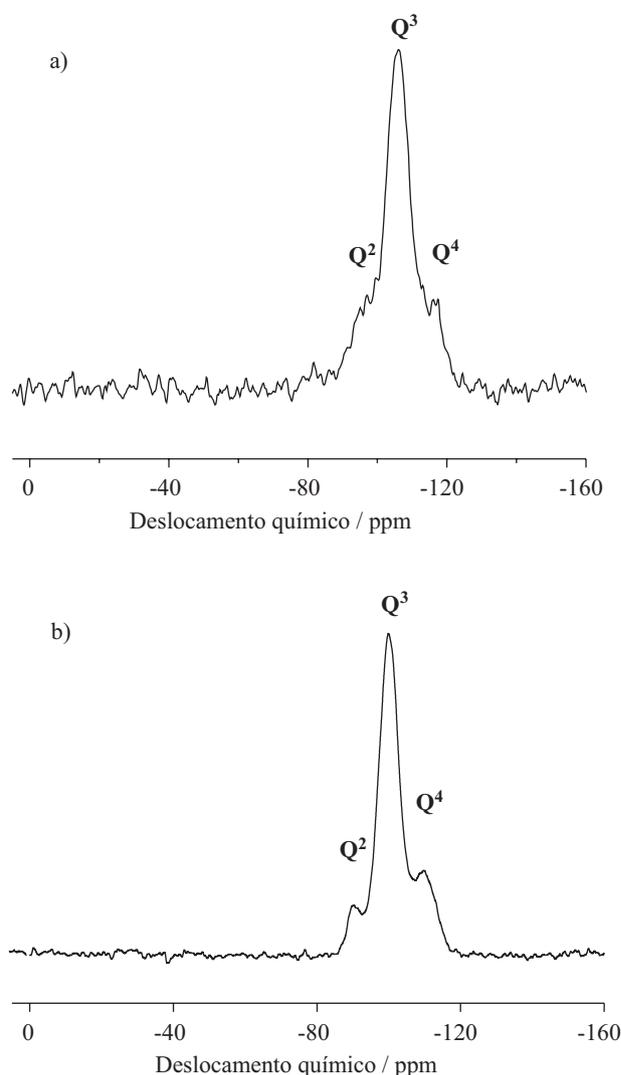


Figura 3. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do a) suporte de sílica e do b) sorvente Si(PDAS)

foi determinada pela expressão  $\% \text{ PDAS} = [\% \text{C}/(65 - \% \text{C})] \times 100$ , em que 65 refere-se a quantidade percentual de carbono por unidade monomérica do polímero.<sup>39</sup>

Tabela 1. Porcentagem de carbono e de polímero nos sorventes submetidos a diferentes temperaturas de imobilização

Sorventes	% C	% PDAS
Si(PDAS) 90 °C	11,6 ± 0,2	21,7 ± 0,3
Si(PDAS) 100 °C	12,1 ± 0,2	22,9 ± 0,3
Si(PDAS) 110 °C	12,1 ± 0,4	22,9 ± 0,6
Si(PDAS) 120 °C	12,2 ± 0,3	23,1 ± 0,5
SiC <sub>18</sub> <sup>a</sup>	18,0	—

<sup>a</sup>sorvente comercial.

A quantidade de polímero depositada na sílica, observada pelo teor de carbono da fase sólida na Tabela 1, permaneceu praticamente constante com o aumento da temperatura de imobilização, indicando que a faixa de temperatura de imobilização estudada não afeta de forma significativa a deposição do polímero. Dessa forma, qualquer temperatura entre 100 e 120 °C poderia ser empregada na imobilização do PDAS para a preparação do sorvente, no entanto, optou-se pela

temperatura intermediária de 110 °C para a preparação do Si(PDAS) nesse trabalho. O teor de carbono obtido para o sorvente Si(PDAS) é cerca de 2/3 do teor encontrado em fases sólidas comerciais baseadas em C<sub>18</sub> quimicamente ligado a sílica.

### Capacidade de retenção do sorvente Si(PDAS)

A capacidade e o modelo de retenção no sorvente Si(PDAS) foi avaliado a partir do estudo de isoterma de sorção. O soluto testado foi o fármaco propranolol, pois este interage com a fase sólida tanto por mecanismos hidrofóbicos com a camada polimérica como por mecanismos hidrofílicos com o suporte de sílica. Inicialmente, o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio entre o soluto e a fase sólida Si(PDAS) no processo de retenção foi determinado, sendo de 5 minutos. A partir desse tempo a quantidade de soluto retida na fase sólida não sofreu variação significativa.

A sorção de propranolol no Si(PDAS) foi estudada pelo contato entre o sorvente e o soluto sob diferentes concentrações, 25 a 150 µg mL<sup>-1</sup>, mantendo constantes o período de agitação (5 min), a temperatura (28 °C) e a quantidade de sorvente (100 mg). Após o tempo de contato, as soluções foram filtradas e suas absorvâncias medidas espectrofotometricamente a 290 nm. Em seguida, calculou-se a concentração de equilíbrio (C<sub>e</sub>) do propranolol na solução, concentração de propranolol que não foi retida na fase sólida, e a quantidade de propranolol que ficou sorvida (q<sub>e</sub>) no sorvente Si(PDAS), de acordo com as diferentes concentrações de propranolol. O modelo e a capacidade máxima de retenção do sorvente Si(PDAS) foram determinados por meio do gráfico apresentado na Figura 4a, que relaciona estas quantidades.

O comportamento obtido para a retenção do propranolol no sorvente Si(PDAS) segue o modelo de isoterma BET (Brunauer, Emmett, e Teller),<sup>40</sup> conforme pode ser observado na Figura 4a. Por este modelo, sugere-se que o soluto seja sorvido na forma de multicamadas na fase sólida, e cada camada possui uma capacidade de reter 6,6 mg (Q<sup>0</sup>) de soluto por grama da fase sólida.<sup>40</sup>

O mesmo teste foi realizado com cartuchos comerciais C<sub>18</sub>, obtendo comportamento similar. No entanto, cada camada possui uma capacidade de retenção de 12,7 mg de soluto por grama de SiC<sub>18</sub>, Figura 4b. Esta maior capacidade de retenção dos sorventes comerciais está relacionada à maior densidade de grupamentos C<sub>18</sub> se comparados ao sorvente Si(PDAS), que também apresenta grupos C<sub>18</sub>. Este fato indica que o sorvente Si(PDAS) possui menor hidrofobicidade e, portanto, menor capacidade de retenção de solutos hidrofóbicos que sorventes a base de C<sub>18</sub>. Este fato pode ser desejável durante o processo de eluição dos solutos no processo SPE, uma vez que um menor volume de solvente orgânico será necessário para a sua recuperação da camada polimérica de PDAS.

O comportamento não ideal dos dados na Figura 4b pode estar associado à retenção do propranolol por mecanismos hidrofílicos nos grupos ativos residuais da fase sólida comercial, que não foram modificados quimicamente pelas moléculas de C<sub>18</sub>.<sup>28,29</sup> Desta forma o propranolol, além de ficar retido na camada líquida de C<sub>18</sub> por mecanismos de partição, também ficou retido nos grupos silanóis residuais da superfície do suporte por mecanismos de adsorção.

### Avaliação do efeito *carry over* no sorvente Si(PDAS)

A possibilidade de reutilização dos cartuchos SPE recheados com Si(PDAS) foi avaliada pelo efeito de memória no sorvente. Uma amostra de água de torneira fortificada com 1,0 µg mL<sup>-1</sup> de atenolol, propranolol e metoprolol foi submetida à extração em fase sólida empregando o cartucho recheado com Si(PDAS), os fármacos foram recuperados e pré-concentrados em metanol e o extrato analisado

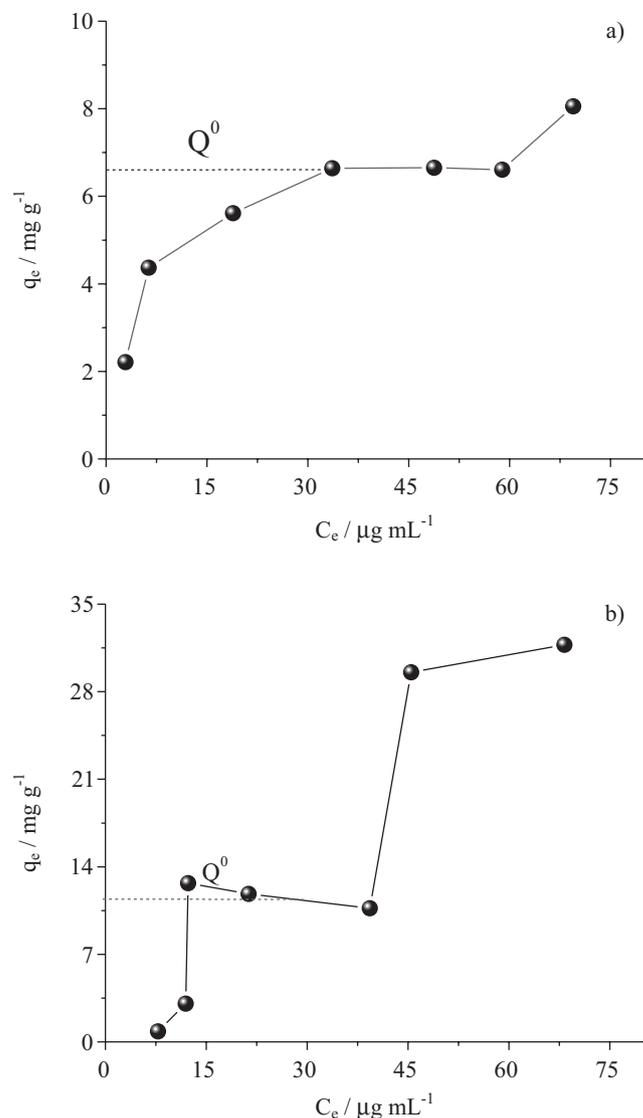
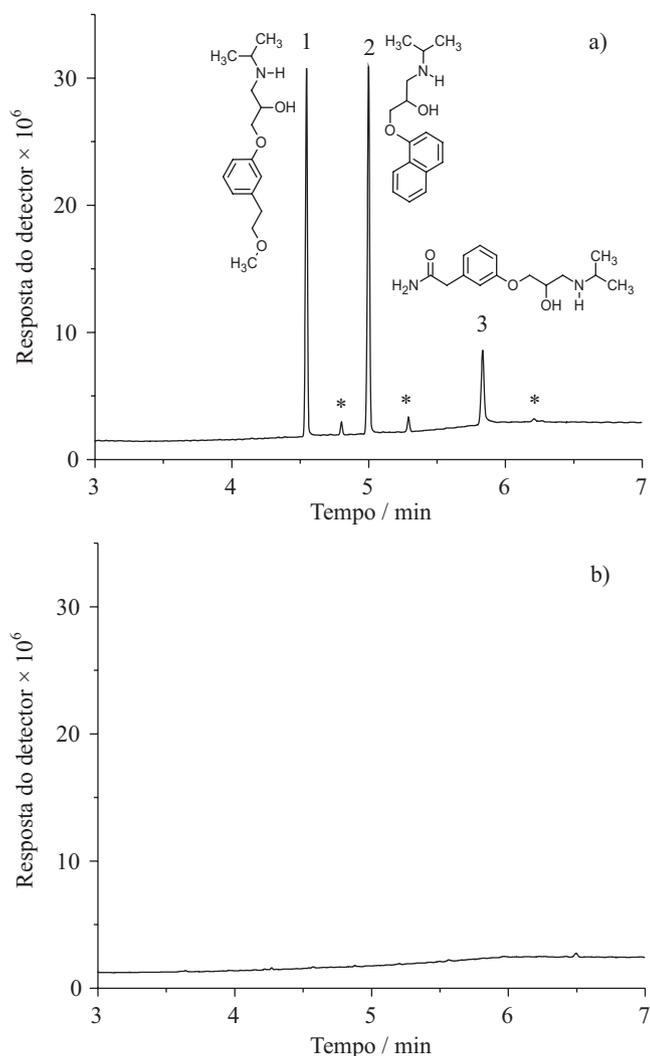


Figura 4. Isotermas de sorção a 28 °C do propranolol a) no sorvente Si(PDAS) e b) no sorvente SiC<sub>18</sub> quimicamente ligada

por cromatografia gasosa. O cromatograma obtido está apresentado na Figura 5a.

As recuperações dos fármacos foram alcançadas pelo método de extração em fase sólida, empregando os cartuchos recheados com Si(PDAS) foi de 93,7%; 93,7% e 46,9% para o metoprolol, propranolol e atenolol, respectivamente. A recuperação menor do atenolol está associado à sua maior polaridade se comparado aos demais fármacos, não ficando eficientemente retido na fase sólida Si(PDAS). Aos cartuchos previamente utilizados foram passados 10 mL de metanol para remoção dos possíveis resíduos dos fármacos que não foram recuperados da fase sólida. Logo após, uma amostra de água ultrapura, sem a presença de qualquer traço dos fármacos, foi submetida ao processo de extração em fase sólida, empregando os cartuchos recém-utilizados, e os extratos analisados por CG. A Figura 5b apresenta o cromatograma de um dos extratos obtidos da reutilização do Si(PDAS). Como observado, não há qualquer pico significativo nos tempos de retenção do metoprolol (t<sub>R</sub> = 4,54 min), propranolol (t<sub>R</sub> = 5,00 min) ou atenolol (t<sub>R</sub> = 5,83 min). Este é um indicativo de que o cartucho recheado com o sorvente Si(PDAS) imobilizado termicamente não apresenta de forma significativa o efeito *carry over*, isto é, o sorvente não acumula resíduos de solutos provenientes de extrações prévias. Possivelmente, o recobrimento da superfície do suporte de sílica é mais eficiente com a



**Figura 5.** Cromatograma dos extratos de amostras de água obtidos na a) primeira eluição e na b) segunda eluição empregando o mesmo sorvente Si(PDAS). Identificação dos picos: 1- metoprolol, 2- propranolol, 3- atenolol e \*- impurezas

imobilização de polímero que em fases sólidas quimicamente ligadas, em que uma elevada quantidade de grupos ativos superficiais da sílica permanece sem reagir no processo de organossilanização. Isto faz com que compostos contendo grupos polares interajam com grupos residuais da superfície do suporte de sílica mais fortemente, sendo liberados de forma contínua e lenta ao longo das extrações causando o efeito de memória nesses sorventes.

## CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, a fase sólida baseada na imobilização térmica do poli(dimetil-*co*-alquilmetilsiloxano) sobre sílica apresenta como principal característica a menor hidrofobicidade se comparada com sorventes C<sub>18</sub> convencionais. O sorvente Si(PDAS) possui uma camada polimérica adsorvida fisicamente sobre a superfície da sílica de forma incompleta, porém com grau de proteção maior que sorventes quimicamente ligados. A principal vantagem de um sorvente de menor hidrofobicidade é a recuperação de analitos mais hidrofóbicos com menor quantidade de solventes orgânicos, aumentando o fator de concentração do analito no extrato. Além de eficiente e robusta, a preparação de fases sólidas pelo método de imobilização polimérica é simples e economicamente

viável, uma vez que o método utiliza reagentes e materiais de baixo custo e de fácil acesso. A reutilização do sorvente Si(PDAS) no processo de extração em fase sólida também se mostrou viável, uma vez que os cartuchos não apresentaram efeito *carry over*. Portanto, o novo sorvente Si(PDAS) apresenta potencial para ser empregado em processos de extração em fase sólida, principalmente quando o objetivo é a análise de compostos altamente hidrofóbicos, os quais são fortemente retidos em sorventes SPE convencionais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Rede Mineira de Química (RQ-MG) pelo auxílio financeiro. Os autores agradecem também as professoras C. H. Collins e I. C. S. F. Jardim pela colaboração nas caracterizações do sorvente.

## REFERÊNCIAS

- Chimalakonda, K. C.; Moran, C. L.; Kennedy, P. D.; Endres, G. W.; Uzieblo, A.; Dobrowolski, P. J.; Fifer, E. K.; Lapoint, J.; Nelson, L. S.; Hoffman, R. S.; James, L. P.; Radominska-Pandya, A.; Moran, J. H.; *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 6381.
- Baker, D. R.; Hordern, B. K.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 1620.
- Huang, K. J.; Jing, Q. S.; Wei, C. Y.; Wu, Y. Y.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *79*, 1860.
- Lee, T. P.; Saad, B.; Khayoon, W. S.; Salleh, B.; *Talanta* **2012**, *88*, 129.
- Castro, A. L.; Tarelho, S.; Silvestre, A.; Teixeira, H. M.; *Journal of Forensic and Legal Medicine* **2012**, *19*, 77.
- Giovannoli, C.; Anfossi, L.; Biagioli, F.; Passini, C.; Baggiani, C.; *Microchim. Acta* **2013**, *180*, 1371.
- Chen, L.; Wang, H.; Zeng, Q.; Xu, Y.; Sun, L.; Xu, H.; Ding, L.; *J. Chromatogr. Sci.* **2009**, *47*, 614.
- Augusto, F.; Carasek, E.; Silva, R. G. C.; Rivellino, S. R.; Batista, A. D.; Martendal, E.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2533.
- Pérez, L. M. R.; Herrera, A. V. H.; Borges, J. H.; Delgado, M. A. R.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2618.
- Vidal, L.; Riekkola, M. L.; Canals, A.; *Anal. Chim. Acta* **2012**, *715*, 19.
- Augusto, F.; Hantao, L. W.; Mogollón, N. G. S.; Braga, S. C. G. N.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2013**, *43*, 14.
- Duran, A.; Tuzen, M.; Soyulak, M. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 466.
- Stafiej, A.; Pyrzynska, K.; *Microchem. J.* **2008**, *89*, 29.
- Fontanals, N.; Ronka, S.; Borrull, F.; Trochimczuk, A. W.; Marcé, R. M.; *Talanta* **2009**, *80*, 250.
- Vidal, L.; Parshintsev, J.; Hartonen, K.; Canals, A.; Riekkola, M. L.; *J. Chromatogr. A* **2012**, *1226*, 2.
- Fontanals, N.; Borrull, F.; Marcé, R. M.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2012**, *41*, 15.
- Yang, H. H.; Zhou, W. H.; Guo, X. C.; Chen, F. R.; Zhao, H. Q.; Lin, L. M.; Wang, X. R.; *Talanta* **2009**, *80*, 821.
- Ambrosini, S.; Shinde, S.; De Lorenzi, E.; Sellergren, B.; *Analyst* **2012**, *137*, 249.
- Li, Y.; Xie, X.; Lee, M. L.; Chen, J.; *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 8608.
- Qureshi, M. N.; Stecher, G.; Huck, C.; Bonn, G. K.; *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9*, 206.
- Du, F.; Ruan, G.; Liang, S.; Xie, F.; Liu, H.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *404*, 489.
- Benavente, F.; Casanellas, S. M.; Barbosa, J.; Sanz-Nebot, V.; *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 1294.
- Ramautar, R.; de Jong, G. J.; Somsen, G. W.; *Electrophoresis* **2012**, *33*, 243.
- Magiera, S.; Hejniak, J.; Baranowski, J.; *J. Chromatogr. B* **2014**, *958*, 22.

25. Zygler, A.; Wasik, A.; Namiesnik, J.; *Talanta* **2010**, *82*, 1742.
26. El-Sheikh, A. H.; Sweileh, J. A.; Al-Degs, Y. S.; Insisi, A. A.; Al-Rabady, N.; *Talanta* **2008**, *74*, 1675.
27. Salam, M. A.; Burk, R.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 2159.
28. Engelhardt, H.; Blay, Ch.; Saar, J.; *Chromatographia* **2005**, *62*, S19.
29. Lahaie, M.; Mess, J. N.; Furtado, M.; Garofolo, F.; *Bioanalysis* **2010**, *2*, 1011.
30. Sun, H.; Wang, L.; Ai, L.; Liang, S.; Wu, H.; *Food Control* **2010**, *21*, 686.
31. Melo, L. F. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr. A* **2005**, *1073*, 75.
32. Vigna, C. R. M.; Morais, L. S. R.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr. A* **2006**, *1114*, 211.
33. Queiroz, S. C. N.; Melo, L. F. C.; Jardim, I. C. S. F.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 637.
34. Faria, A. M.; Maldaner, L.; Santana, C. C.; Jardim, I. C. S. F.; Collins, C. H.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *582*, 34.
35. Faria, A. M.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1385.
36. Jardim, I. C. S. F.; *Scientia Chromatographica* **2010**, *2*, 13.
37. Maldaner, L.; Jardim, I. C. S. F.; *Talanta* **2012**, *100*, 38.
38. 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.
39. Faria, A. M.; Marcos, C. A.; Vigna, C. R. M.; Collins, C. H.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 417.
40. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K. S. W.; *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press: Oxford, 2013.