

Evaluación del uso de una fibra de SPME con recubrimiento a base del tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazolio en la extracción de residuos de productos farmacéuticos y de cuidado personal.

Omar J. Portillo Castillo^a, Rocío Castro Ríos^a, Marsela Garza Tapia^{a,*}

^a Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Medicina, Departamento de Química Analítica. Av. Madero y Dr. Eduardo Aguirre Pequeño s/n, Col. Mitras Centro, C.P. 64460, Monterrey, N.L., México.

*marsela.garzatp@uanl.edu.mx

Palabras clave: SPME, recubrimiento, líquidos iónicos, PPCPs.

Introducción

Los recubrimientos de fibras de SPME comercialmente disponibles presentan limitaciones en cuanto a su selectividad, incompatibilidad con algunos disolventes o diferentes matrices; lo que dificulta en muchas ocasiones el empleo de estas en la modalidad de inmersión directa.¹ Para superar estos inconvenientes, se han desarrollado nuevos recubrimientos con materiales que presentan una mayor diversidad en su composición química; algunos de los materiales empleados son los líquidos iónicos (ILs).²

Un grupo importante de contaminantes emergentes son los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs).³ Estos compuestos han llamado la atención debido a su continua introducción al medio ambiente y su potencial efecto negativo en los ecosistemas y en la salud humana.⁴ Debido a lo anterior, un grupo diverso de PPCPs fueron seleccionados como analitos modelo para el desarrollo del presente trabajo. En este trabajo, se presenta la evaluación de una fibra de SPME basada en el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazolio en la extracción de diversos PPCPs por la modalidad de inmersión directa y su posterior análisis por HPLC-DAD.

Metodología

La fibra se fabricó con alambres de acero inoxidable, desgastados con HCl 5 N por 30 min a 50 °C. Se recubrió 2 cm del alambre desgastado con una mezcla de líquido iónico, pegamento UHU® y diclorometano (0.3 mL: 0.3 g: 0.15 mL), realizando 3 inmersiones de 30 seg cada una. Después se secó 1 h a temperatura ambiente y luego a 40 °C por 30 min. Para los analitos modelo se utilizaron estándares de metformina (97 %), cafeína (reagent plus), benzofenona-4 (≥ 97 %), metilparabeno (≥ 99 %), propilparabeno (≥ 99 %), naproxeno (USP), diclofenaco (95 %) y benzofenona-3 (98 %), todos de Sigma-Aldrich. Todas las extracciones se llevaron a cabo con 5 mL de solución acuosa estándar de los analitos en mezcla (2 µg/mL). Las extracciones se realizaron a temperatura ambiente y 800 rpm. La desorción se llevó a cabo en 200 µL de agua y metanol (80:20) durante 30 min, sin agitación. Todos los experimentos se realizaron por triplicado, utilizando fibras recubiertas con la mezcla de líquido iónico-pegamento y fibras solo recubiertas con pegamento. De los experimentos, se evaluó solamente el número de señales y el área de los picos cromatográficos de los analitos extraídos después de la inyección de las soluciones de desorción en el equipo de HPLC bajo las condiciones del método cromatográfico previamente validado. Por otra parte, para evaluar la reutilización o durabilidad de las fibras, se realizaron extracciones consecutivas con cada una de las fibras fabricadas bajo las condiciones antes mencionadas.

Resultados y discusión

Tanto las fibras recubiertas con DMIM-BF₄ + UHU, como las fibras recubiertas únicamente con el pegamento, demostraron tener capacidad para extraer al metilparabeno, propilparabeno, naproxeno, diclofenaco y benzofenona-3, como puede verse en los cromatogramas de la Figura 1. En dichos cromatogramas, se observa una deriva importante de la línea base producto de los cambios en la composición de la fase móvil, debido al sistema de gradiente utilizado; lo cual se corroboró al realizar inyecciones blanco en cada corrida analítica. Además, la detección se hizo a 270 nm durante toda la corrida, aunque no es el máximo de absorción de las moléculas estudiadas; es la longitud de onda en la que se obtiene una absorción significativa para la mayoría de ellas. Por otro lado, la fibra recubierta con DMIM-BF₄ + UHU® mostró tener mayor eficiencia en la recuperación de dichos compuestos, es decir, las áreas de los picos cromatográficos fueron superiores a las encontradas con las fibras recubiertas solo con el UHU®.

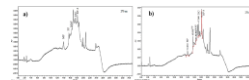


Figura 1. Cromatogramas obtenidos para una mezcla de PPCPs extraídos con a) la fibra recubierta con UHU® y b) la fibra recubierta con DMIM-BF₄ + UHU®.

Al realizar las extracciones consecutivas con la misma fibra, se observó que el área de los picos disminuye conforme aumenta el número de extracción, esto puede deberse a la pérdida de recubrimiento. Debido a lo anterior, se decidió utilizar una fibra por proceso de extracción. La extracción de las fibras, relacionada con las interacciones entre los materiales del recubrimiento y los analitos.⁵ Probablemente las interacciones que prevalecen en la extracción sean las del tipo hidrofóbicas, esto debido al mayor volumen de cadenas alquílicas del líquido iónico y del adhesivo, en comparación con otros grupos funcionales que poseen en su estructura; es por ello que los analitos más favorecidos en la extracción son los que poseen los mayores valores de log P, es decir, los más hidrofóbicos.

Conclusiones

El recubrimiento de la nueva fibra presentó afinidad hacia los compuestos más hidrofóbicos de los analitos modelo estudiados.

Agradecimientos

Omar J. Portillo-Castillo agradece a CONACYT (Beca: 247590). Este trabajo fue financiado por fondos de SEP-CONACYT 2015 (256711) y UANL-PAICYT 2015 (CE340-15).

Referencias

1. Souza Silva, E. A.; Risticovic, S.; Pawliszyn, J. *TrAC*. **2013**, 43, 24–36.
2. Ho, T. D.; Zhang, C.; Hantao, L. W.; Anderson, J. L. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 262–285.
3. B. Kasprzyk-Hordern; Dinsdale, R. M.; Guwy, J. A. *Anal. Bional. Chem.* **2008**, 391, 1293 - 1308.
4. Gracia Lor, E.; Martínez, M.; Sancho, J. V; Peñuela, G.; Hernández, F. *Talanta*. **2012**, 99, 1011 - 1023.
5. Zheng, J.; Huang, J.; Yang, Q.; Ni, C.; Xie, X.; Shi, Y.; Sun, J.; Zhu, F.; Ouyang, G. *TrAC*. **2018**, 108, 135 – 153.