



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RAQUEL JUSTO DA FONSECA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
ADSORVENTES POLIMÉRICOS PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE HERBICIDAS E POSTERIOR
DETERMINAÇÃO POR HPLC-DAD**

Londrina
2017



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA



Programa de Pós-Graduação em Química

CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA

UEL/UEPG/UNICENTRO

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
ADSORVENTES POLIMÉRICOS PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE HERBICIDAS E POSTERIOR
DETERMINAÇÃO POR HPLC-DAD**

Raquel Justo da Fonseca

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Abril / 2017

Londrina– PR

RAQUEL JUSTO DA FONSECA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
ADSORVENTES POLIMÉRICOS PARA PRÉ-
CONCENTRAÇÃO DE HERBICIDAS E POSTERIOR
DETERMINAÇÃO POR HPLC-DAD**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.

Londrina
2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F676s Fonseca, Raquel Justo da.

Síntese, caracterização e aplicação de adsorventes poliméricos para pré-concentração de herbicidas e posterior determinação por HPLC-DAD / Raquel Justo da Fonseca. - Londrina, 2016.
144 f.: il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.
Tese (Doutorado em Ciência Animal) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Herbicidas - Teses. 3. Polímeros - Teses. 4. Extração (Química) - Teses. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 543

RAQUEL JUSTO DA FONSECA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ADSORVENTES
POLIMÉRICOS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE HERBICIDAS E
POSTERIOR DETERMINAÇÃO POR HPLC-DAD**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dra. Marcela Zanetti Corazza
Universidade Federal da Grande Dourados -
UFGD

Prof. Dra. Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dra. Vanessa Egea dos Anjos
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG

Londrina, 24 de Abril de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela minha vida, por todas as minhas conquistas e por ter me dado serenidade, paz e sabedoria para continuar em momentos em que eu me julguei incapaz de prosseguir.

Agradeço aos meus pais, Geraldo e Aparecida, pelo apoio e incentivo durante todas as fases da minha vida, onde não mediram esforços para que eu cumprisse toda essa jornada. Aos meus irmãos, Renato e André, que sempre confiaram em meu potencial, mais do que eu mesma, e me animaram tantas vezes que eu pensei em cair.

Agradeço ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley pela oportunidade de fazer o doutorado na Universidade Estadual de Londrina, por compartilhar sua experiência e conhecimento, contribuindo para a minha formação acadêmica, pelo seu comprometimento e principalmente, pela paciência durante todos os anos de orientação.

Ao Cristiano por ter sido meu companheiro durante anos, muitas vezes apoiando ou não as minhas escolhas, porém, respeitando todas elas. E claro, agradeço por ter me dado meu melhor presente, meu filho Murilo, ao qual peço desculpas por muitas vezes ter me feito ausente, demonstrando falta de paciência, mas sei que quando crescer entenderá que todo sacrifício foi para o nosso bem.

Agradeço de forma especial as Beres, Bruna e Talitha, por estarem comigo não só durante o período acadêmico, mas também por todas as horas que me ouviram desabafar e aconselharam-me em decisões que foram primordiais na minha vida.

Agradeço aos mais que companheiros de trabalho da UTFPR-Câmpus Apucarana, Edna, Marcélia, Patrícia, Samanda (Best), Soraya, Vietro, entre tantos outros amigos que lá tenho e que incentivaram e ajudaram como podiam para que eu conseguisse concluir este trabalho.

Agradeço aos meus pares no trabalho, técnicos de laboratório como eu, Flavianny, Luana e Orlando, que absorveram os meus afazeres para que eu tivesse a oportunidade de ser afastada das minhas atividades e assim poder me dedicar a este trabalho.

Agradeço a todos os companheiros de grupo, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização e finalização deste trabalho. Agradeço à amizade do Eduardo, da Debora, da Juliana, e da Marcela, que estavam comigo em todos os

perrengues. Em especial agradeço a Marcela pelo companheirismo e principalmente as discussões que foram essenciais para a formação desse trabalho.

Enfim, agradeço imensamente a todas as pessoas amigas que me incentivaram e acima de tudo me deixaram uma lição de vida.

MUITO OBRIGADA A TODOS!

*“[...]E até lá, vamos viver!
Temos muito ainda por fazer...
Não olhe pra trás, apenas começamos.
O mundo começa agora, apenas começamos.”*

Metal contra as Nuvens – Renato Russo – Legião Urbana

FONSECA, Raquel Justo. **Síntese, caracterização e aplicação de adsorventes poliméricos para pré-concentração de herbicidas e posterior determinação por HPLC-DAD.** 2017.144 f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Devido ao crescente aumento na produção agrícola, os herbicidas das classes das uréias, triazinas e triazinonas têm sido muito empregados nas lavouras, podendo causar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Em face a baixa concentração destes analitos, métodos analíticos sensíveis são necessários para o adequado monitoramento e etapas de pré-concentração são usualmente necessárias. Com isso, a busca por técnicas de preparo de amostras simples, de baixo custo, com menores riscos de contaminações ambientais e baixo consumo de solventes, tem grande predominância. Dentre as técnicas de preparo de amostra, destaca-se a extração em fase sólida (SPE, do inglês, *Solid Phase Extraction*). Outro aspecto desejado no preparo de amostras é o emprego de um adsorvente que ofereça maior capacidade adsorptiva e elevada estabilidade quando comparado àqueles convencionais como, por exemplo, sílica modificada (ex. C18), resinas Amberlite XAD, entre outros. Nesse âmbito, o presente trabalho apresenta a síntese de dois polímeros orgânicos a partir de diferentes monômeros funcionais e suas aplicações em análise de multirresíduos contendo as moléculas dos herbicidas ametrina, diuron, hexazinona e tebutiuron, com separação, identificação e quantificação feitas por HPLC-DAD. Os polímeros PMA-TRIM e PVI-TRIM foram sintetizados, respectivamente, empregando os monômeros ácido metacrílico e 4-vinilimidazol e o timetilolpropano trimetacrilato (TRIM) como agente de ligação cruzada. Os estudos de caracterização e a viabilidade destes polímeros como adsorventes em extração em fase sólida foram realizados com o herbicida tebutiuron. No estudo de caracterização, isotermas de adsorção foram construídas e os dados de adsorção de tebutiuron em meio aquoso nos polímeros orgânicos mostraram bom ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios, mostrando uma capacidade adsorptiva de 213,89 mg g⁻¹ e 186,76 mg g⁻¹ para o PVI-TRIM e PMA-TRIM, respectivamente. Os dados de cinética de adsorção foram descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem para ambos os polímeros. A faixa linear para tebutiuron usando o polímero PVI-TRIM foi de 0 – 200 µg L⁻¹, (r² = 0,997) e o LOD e LOQ encontrados foram de 0,07 µg L⁻¹ e 0,24 µg L⁻¹, respectivamente. Para o polímero PMA-TRIM a faixa linear foi de 0 – 200 µg L⁻¹, (r² = 0,989) e o LOD e LOQ encontrados foram de 0,11 µg L⁻¹ e 0,389 µg L⁻¹, respectivamente. Ambos os materiais sintetizados obtiveram alto fator de pré-concentração, característica importante para uma fase extratora. Testes de adição e recuperação foram realizado para ambos materiais utilizando os herbicidas citados acima, obtendo-se uma recuperação satisfatória para todos os analitos na faixa de 98-101%. A aplicabilidade do método de pré-concentração foi realizada no material PVI-TRIM, fazendo-se análise multirresíduo em diferentes amostras de águas superficiais coletadas próximos a cultivos de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Herbicidas. Polímeros orgânicos. Métodos de extração. HPLC.

FONSECA, Raquel Justo. **Synthesis, characterization, and application of polymer adsorbents for preconcentration of herbicides and determination by HPLC-DAD.** 2017. 144 p. Thesis (Doctoral Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

Due to the large increase in agricultural production, the herbicides of the urea, triazines and triazinones classes have been used extensively in crops and they can cause serious risks to human health and the environment. In view of the low concentration of these analytes, sensitive analytical methods are required for proper monitoring and preconcentration steps are usually required. Therefore, the search for simple sample preparation techniques, low cost, with lower risks of environmental contamination and low consumption of solvents, has a great predominance. Among the techniques of sample preparation, Solid Phase Extraction (SPE) stands out. Another aspect desired in the preparation of samples is the use of an adsorbent which offers greater adsorptive capacity and high stability when compared to conventional ones such as, for example, modified silica (eg C18), Amberlite XAD resins, among others. In this context, the present work presents the synthesis of two organic polymers from different functional monomers and their applications in multi-residues analysis containing the molecules of the herbicides ametrine, diuron, hexazinone and tebuthiuron, with separation, identification and quantification by HPLC-DAD. The PMA-TRIM e PVI-TRIM polymers were synthesized using the monomers methacrylic acid and 4-vinylimidazole respectively and trimethylpropane trimethacrylate (TRIM) as the cross-linking agent. The characterization studies and the viability of these polymers as solid phase adsorption adsorbents were carried out with the herbicide tebutiron. In the characterization study, adsorption isotherms were constructed and aqueous adsorption data of tebutiron in the organic polymers showed good fit to the Langmuir-Freundlich model for two sites, showing an adsorptive capacity of 213.89 mg g⁻¹ and 186,76 mg g⁻¹ for PVI-TRIM and PMA-TRIM, respectively. The adsorption kinetics data were described by the pseudo-second order model for both polymers. The linear range for tebuthiuron using PVI-TRIM as the polymer was 0-200 µg L⁻¹ (r² = 0.997) and the LOD and LOQ were 0.07 µg L⁻¹ and 0.24 µg L⁻¹, respectively. For the PMA-TRIM polymer the linear range was 0-200µg L⁻¹, (r² = 0.989) and the LOD and LOQ found were 0.11 µg L⁻¹ and 0.389 µg L⁻¹, respectively. Both synthesized materials obtained high preconcentration factor, an important characteristic for an extractive phase. Addition and recovery tests were performed for both materials using the herbicides mentioned above, obtaining a satisfactory recovery for all analytes in the range of 98-101%. The applicability of the preconcentration method was carried out in the PVI-TRIM material, making multi-residue analysis in different surface water samples collected near sugarcane crops.

Keywords: Herbicides. Organics polymers. Extraction methods. HPLC.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1-IV	1- vinilimidazol.
2,4-D	ácido diclorofenoxiacético
ABDV	azo-bis-dimetilvaléronitrila.
ACN	acetonitrila.
AIBN	2,2' – azo-bis-isobutironitrila.
AME	ametrina
BET	Brunauer, Emmett, Teller.
BJH	Barrett, Joyner e Halenda.
BPO	peróxido de benzoila.
C18	octadecil
CAR/PDMS	carboxen/polidimetilsiloxano
CAS	Chemical Abstracts Service.
CHCl ₃	clorofórmio.
CO ₂	dióxido de carbono
CW/DVB	carbowax/divinilbenzeno
DIU	diuron
DLLME	micro-extração líquido-líquido dispersiva.
DNA	ácido desoxirribonucleico.
D-SPE	extração em fase sólida dispersiva.
DTG	derivada termogravimétrica.
EDS	espectroscopia de energia dispersiva.
EGDMA	etileno glicol dimetacrilato.
EU	União Europeia.
FT-IR	infravermelho com transformada de Fourier.
GC – ECD	cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons.
GC-MS/MS	cromatógrafo gasoso com detector de massas.
GOF	óxido de grafeno.
HAc	ácido acético.
HEX	hexazinona
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência.
HPLC – DAD	cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodo.
KBr	brometo de potássio

Koc	coeficiente de carbon orgânico.
k_{ow}	coeficiente de partição octanol/água.
LaDeMA-UEL	Laboratório de Desenvolvimento de Metodologias Analíticas – Universidade Estadual de Londrina.
LD ₅₀	dose letal 50 %.
LLE	extração líquido-líquido.
LMR	limite máximo de resíduos.
LOD	limite de detecção.
LOQ	limite de quantificação.
MAA	ácido metacrílico.
MeOH	metanol.
MEV	microscopia eletrônica de varredura.
MIP	polímeros molecularmente impresso.
MS	Ministério da Saúde.
NH ₂ Pr-PDMS	aminopropil poli-(dimetilsiloxano)
PA	poliacrilato
PDMS	polidimetilsiloxano.
PDMS/DVB	polidimetilsiloxano/divinilbenzeno.
pH	potencial Hidrogeniônico.
pK _a	constante de acidez.
PMA-TRIM	poli(ácido metacrílico)-timetilolpropano trimetacrilato
PMODS	poli (metiloctadecilsiloxano)
PPy-DS	polipirrol dopado com dodecilsulfato
PS-DVB	poliestireno-divinilbenzeno.
PVI-TRIM	poli(vinilimidazol)-timetilolpropano trimetacrilato
SBSE	extração adsortiva em barra de agitação.
SPE	extração em fase sólida.
SPME	micro-extração em fase sólida.
TBT	tebutiuron
TFME	microextração em filme fino.
TG	termogravimétrica.
TGA	análise termogravimétrica.
TRIM	timetilolpropano trimetacrilato.
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.
UV	ultravioleta.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Fórmula Estrutural do herbicida Tebutiuron	24
Figura 2	– Fórmula Estrutural do herbicida Diuron.....	26
Figura 3	– Fórmula Estrutural do herbicida Ametrina	27
Figura 4	– Fórmula Estrutural do herbicida Hexazinona	30
Figura 5	– Representação esquemática do procedimento do método de DLLME	31
Figura 6	– Representação esquemática do procedimento da técnica de QuEChERS (ACN = acetonitrila, MgSO ₄ =sulfato de magnésio,NaCl = cloreto de sódio, PSA = sorvente amina primária-secundária).	33
Figura 7	– Representação esquemática do procedimento do método de SPME	35
Figura 8	– Representação esquemática do procedimento do método de SPE	37
Figura 9	– Estruturas moleculares dos iniciadores radicalares empregados na síntese dos polímeros. (a) 2,2' – azo-bis-isobutironitrila (AIBN); (b) azo-bis-dimetilvaléronitrila (ABDV); (c) dimetilacetil de benzila; (d) peróxido de benzoila (BPO) e (e) ácido 4,4' – azo-bis (4-ciano pentaenóico)	51
Figura 10	– Estruturas moleculares dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese dos polímeros. (A) etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA); (B) N,N'-metileno-bis-acrilamina; (C) N,O-bisacrilóila-L-fenilalaninol; (D) N,N'-fenilendiacrilamida e (E) timetilopropano trimetacrilato (TRIM).....	53
Figura 11	– Proposta de mecanismo para a síntese do polímero de PVI-TRIM	68
Figura 12	– Proposta de mecanismo para a síntese do polímero de PMA-TRIM	69
Figura 13	– Infravermelho dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.....	76
Figura 14	– Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros com ampliação de (a) 3000x (b) 15000x e (c) 30000x – para o PVI-	

TRIM – e (d) 3000x (e) 15000x e (f) 30000x – para o PMA-TRIM.....	78
Figura 15 – Curva TG e DTG para (a) PVI-TRIM e (b) PMA-TRIM.....	82
Figura 16 – Efeito do pH na retenção de tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.....	83
Figura 17 – Influência do tempo de contato na quantidade adsorvida de herbicida TBT no PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□).....	85
Figura 18 – Modelos cinéticos de adsorção do herbicida TBT sobre os polímeros PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□): (a) pseudo-primeira ordem; (b) pseudo-segunda ordem; (c) Elovich; (d) Difusão Intrapartícula e (e) Boyd.....	87
Figura 19 – Isotherma de Adsorção do herbicida TBT nos polímeros PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□), onde (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção, (d) Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção e (e) Dubinin-Radushkevich.....	92
Figura 20 – Sistema manifold a vácuo utilizado na otimização do procedimento SPE para pré-concentração de tebutiuron. (fonte: arquivo pessoal, 2014).....	96
Figura 21 – Porcentagem de eluição do herbicida TBT cada polímero (PVI-TRIM ou PMA-TRIM) com cada solvente estudado (1-diclorometano, 2-acetona, 3-etanol, 4-metanol, 5-clorofórmio, 6-acetonitrila).....	97
Figura 22 – Curvada ruptura de eficiência da adsorção de TBT nos polímeros PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□). Concentração de TBT 100 mg L ⁻¹ , quantidade de adsorvente 200 mg, velocidade de percolação 1,0 mL min ⁻¹	99
Figura 23 – Curvas de calibração do herbicida TBT nas colunas de PVI-TRIM, PMA-TRIM, C18 e a curva sem a etapa de préconcentração com soluções na faixa de concentração de 1 – 200 µg L ⁻¹	102
Figura 24 – Cromatogramas do herbicida tebutiuron na faixa 1-200 µg L ⁻¹ , (a) sem PC, (b) préconcentrado em Coluna C18, (c) préconcentrado em Coluna PMA-TRIM e (d) préconcentrado	

em Coluna PVI-TRIM	106
Figura 25 – Cromatograma da mistura binária de diuron (t_{ret} 13,13 min) e tebutiuron (t_{ret} 8,69 min). Fase móvel, MeOH:H ₂ O (65:35, v/v), eluição isocrática, vazão 0,7 mLmin ⁻¹ , coluna Shimpak CLC-ODS, $\lambda=254$ nm, tempo de corrida 20 min	109
Figura 26 – Cromatograma da solução quaternária dos herbicidas. Fase móvel, ACN:H ₂ O (35:65, v/v), eluição isocrática, vazão 1,0 mL min ⁻¹ , coluna Gemini C8 Phenomenex, $\lambda=254$ nm, tempo de corrida 30 min	111
Figura 27 – Cromatograma da solução quaternária dos herbicidas. Fase móvel: MeOH:H ₂ O (65:35, v/v), eluição isocrática, vazão 0,5 mL min ⁻¹ , coluna Shimpak CLC-ODS, $\lambda=254$ nm, , tempo de corrida 60 min	111
Figura 28 – Porcentagem de (a) adsorção e (b) eluição dos herbicidas TBT, DIU, HEX, AME e TBT nos cartuchos de PVI-TRIM e PMA-TRIM (massa do adsorvente 200 mg, velocidade de percolação 2 mL min ⁻¹)	113
Figura 29 – Curvas de calibração da solução quaternária dos herbicidas nas colunas de PVI-TRIM (a) e PMA-TRIM (b) com soluções na faixa de concentração de 1,00 – 150 $\mu\text{g L}^{-1}$	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Monômerostipicamente usados no preparo dos polímeros com matriz funcional orgânica.....	52
Tabela 2	– Parâmetros texturais para os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.....	77
Tabela 3	– Determinação da % em mol de 1-vinilimidazol, ácido metacrílico e TRIM dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM a partir de análise elementar	80
Tabela 4	– Parâmetros Cinéticos para a adsorção do TBT pelos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM	86
Tabela 5	– Parâmetros das isotermas do herbicida TBT nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM	93
Tabela 6	– Valores do Fator de pré-concentração para cada volume de eluente utilizados nas colunas de PVI-TRIM e PMA-TRIM.....	98
Tabela 7	– Parâmetros de adsorção em condições dinâmicas do herbicida TBT nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.....	100
Tabela 8	– Figuras de mérito para a adsorção de TBT em PVI-TRIM, PMA-TRIM e C ₁₈ comercial.....	103
Tabela 9	– Aplicação do método de pré-concentração TBT em amostras de águas superficiais e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação	105
Tabela 10	– Diferentes sistemas de extração/quantificação para o herbicida TBT em diversas matrizes e suas características	107
Tabela 11	– Parâmetros relacionados ao efeito de seletividade do material (K _d e k) para tebutiuron e diuron.....	110
Tabela 12	– Figuras de mérito para o método de pré-concentração multirresíduo adsorção herbicidas utilizados na análise multirresíduo na colunas de PVI-TRIM e PMA-TRIM com soluções na faixa de concentração de 1 – 150 µg L ⁻¹	117
Tabela 13	– Valores obtidos para a precisão analítica da análise multirresíduo de herbicidas para os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.....	118
Tabela 14	– Aplicação do método de pré-concentração no polímero PVI-TRIM da análise multirresíduo em amostras de águas superficiais e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação (n=3).....	121

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	AGROTÓXICOS	22
2.1.1	Tebutiuron	24
2.1.2	Diuron	25
2.1.3	Ametrina	27
2.1.4	Hexazinona.....	28
2.2	TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS	30
2.3	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE HERBICIDAS.....	38
2.4	POLÍMEROS ORGÂNICOS A PARTIR DE MONÔMEROS FUNCIONAIS COMO EXTRATORES EM FASE SÓLIDA.....	47
2.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	54
2.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	58
3	OBJETIVO GERAL	63
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	63
4	METODOLOGIA	65
4.1	EQUIPAMENTOS	65
4.2	REAGENTES.....	66
4.3	SÍNTESE DOS POLÍMEROS PVI-TRIM E PMA	67
4.4	EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO TEBUTIURON.....	70
4.5	ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO	70
4.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	71
4.7	OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SPE	72
4.7.1	Estudo do Solvente de Eluição.....	72
4.7.2	Efeito do Volume do Solvente De Eluição	72
4.8	CURVA DE RUPTURA	72
4.9	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS.....	73
4.10	ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DE HERBICIDAS	74

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	75
5.1.1	Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	75
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Método de B.E.T. e Análise Elementar (C.H.N.)	76
5.1.3	Análise Termogravimétrica	80
5.2	EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE TBT NOS POLÍMEROS	83
5.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TBT NOS POLÍMEROS PVI-TRIM E PMA- TRIM.....	84
5.4	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	90
5.5	OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SPE	95
5.5.1	Escolha do Solvente de Eluição	95
5.5.2	Efeito do Volume do Solvente de Eluição.....	97
5.6	CURVA DE RUPTURA	98
5.7	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS.....	101
5.8	ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DOS HERBICIDAS.....	107
6	CONCLUSÕES	122
	REFERENCIAS	124

1 INTRODUÇÃO

A frequente produção e utilização de novos produtos pela sociedade moderna acarretaram como principais consequências à geração e acúmulo de compostos químicos indesejáveis no ambiente [1]. A agricultura que é praticada no Brasil vem batendo recordes em produção, que reflete paralelamente num crescente volume de agrotóxico comercializado em todo território nacional, que geralmente são tóxicos e causam problemas de poluição ambiental e de saúde [2]. Segundo a legislação vigente, agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, utilizados nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais[3]. Uma quantidade considerável de todo agrotóxico aplicado para fins agrícolas atinge rios, lagos, aquíferos e oceanos por meio do transporte por correntes atmosféricas, eliminação incorreta de restos de formulações, limpeza de acessórios e recipientes empregados na aplicação desses produtos, e também pelo carregamento do material aplicado no solo pela ação erosiva da chuva [4].

Um dos principais alvos dos estudos envolvendo preocupação ambiental é o monitoramento da qualidade das águas, visto o seu papel importante junto aos outros segmentos da natureza. Mesmo que essas substâncias cheguem aos rios e lagos em pequenas quantidades, a acumulação fará com que sua ação seja prejudicial ao longo da cadeia alimentar, incluindo os seres humanos. Entre as categorias de agrotóxicos mais utilizados, o grupo dos herbicidas é o mais comercializado mundialmente, e dentre esses produtos, tem-se destaque para herbicidas como o tebutiuron (TBT), hexazinona (HEX), diuron (DIU) e ametrina (AME). O tebutiuron e o diuron pertencem ao grupo das ureias substituídas, o

ametrina ao grupo das triazinas e o hexazinona ao grupo das triazinonas, e estes compostos foram escolhidos como analitos de estudo neste trabalho de Tese de Doutorado devido a sua ampla utilização em plantações de cana-de-açúcar no Brasil e por apresentar risco de chegar a corpos d'água, incluindo recursos de água potável.

Análises de resíduos de agrotóxicos em água são difíceis de serem executadas, uma vez que essas substâncias possuem diferentes propriedades físico-químicas, ocorrem em concentrações extremamente baixas e na presença de altas concentrações de compostos interferentes [5]. Em geral, a quantificação destes poluentes em matrizes de relevância ambiental se apresenta bastante complexa, não apenas em função das matrizes envolvidas (ex. solos, águas naturais, esgoto, entre outros), mas também em razão das baixas concentrações apresentadas (na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) acarretando incompatibilidade entre a concentração das espécies de interesse e a sensibilidade das técnicas instrumentais disponíveis. Em função disso, o desenvolvimento de métodos de extração e pré-concentração se torna de suma importância, particularmente quando se objetiva a proposta de métodos robustos, rápidos e de baixo consumo de reagentes e solventes [6].

Muitas técnicas analíticas têm sido relatadas para a determinação de agrotóxicos, como: cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês, *high performance liquid chromatography*) [7,8] e cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD, do inglês, *gas chromatography with electron capture detector*) [9]. Dependendo da concentração dos agrotóxicos em água, essas técnicas podem necessitar de etapas de extração e/ou pré-concentração para viabilizar a análise. Os métodos de extração mais utilizados na extração de herbicidas são: a extração líquido-líquido (LLE, do inglês, *liquid-liquid extraction*)[10],

microextração em fase sólida (SPME, do inglês, *solidphase microextraction*) [8], microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês, *dispersive liquid-liquid microextraction*) [11,12], QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) para análise multirresíduo [13] e extração em fase sólida (SPE, do inglês *solidphase extraction*) [14].

A SPE ainda tem sido a técnica de extração mais aplicada em análises de águas para determinação de agrotóxicos por técnicas cromatográficas, devido à simplicidade de operação e a quantidade de adsorventes comercialmente disponíveis. Dentre os adsorventes disponíveis comercialmente para utilização em SPE, fases sólidas como octil (C8), octadecil (C18), sílica gel, carvão ativado ou grafitizado, florisil, resina de troca catiônica e aniônica entre outros, comercializados em cartuchos e discos [14,15]. Assim, a escolha do adsorvente apropriado é um fator importante para obter desempenho analítico satisfatório em procedimentos de SPE, sendo que a escolha de um ou outro adsorvente depende da polaridade do analito e da possível coextração de interferentes [4]. O desenvolvimento de novos materiais adsorventes poliméricos, contendo monômeros funcionais capazes de interagir por meio de diferentes interações intermoleculares com o analito de interesse é de grande importância para serem usados como fases extratoras em sistemas extração, visando como melhoria maior capacidade adsortiva em relação aos materiais convencionais disponíveis no mercado.

Durante os últimos anos, novas estratégias para polimerização têm sido propostas a fim de melhorar o desempenho adsortivo dos polímeros, dentre as novas estratégias, cita-se a polimerização de precipitação [16-18]. Este método consiste na polimerização do sistema (monômero funcional e agente de ligação cruzada) na presença de uma maior quantidade de solvente porogênico, visando obtenção de

partículas mais esféricas e mais uniformes sem a necessidade de etapas como moagem e peneiramento, conferindo ao material maior capacidade adsorptiva, maior área superficial sítios capazes de interagir através de ligações intermoleculares com os analitos de interesse, características que são claramente melhoradas em relação aos polímeros obtidos por polimerização em *bulk* [19,20].

A polimerização por precipitação foi a metodologia de síntese escolhida para o trabalho, pois apresenta vantagem em relação a formação de partículas esféricas e mais uniformes. Nesta metodologia de síntese, o crescimento da cadeia polimérica ocorre num meio mais diluído, o que evita a ocupação de volume de massa polimérica no frasco reacional e, por consequência, as partículas poliméricas ficam dispersas no solvente, com maior rendimento de sítios de interação e assim maior capacidade adsorptiva [21,22]. O trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM) foi o agente de reticulação escolhido para a síntese dos polímeros, pois pode conferir maior capacidade de adsorção ao polímero formado e rápida transferência de massa [23], além de promover a formação de polímeros com estabilidade térmica e mecânica [24]. Por ser um reticulador trifuncional, o TRIM é considerado superior ao EGDMA (etilenoglicoldimetacrilato) que é um reticulador bifuncional, o que pode proporcionar aos polímeros sintetizados uma maior carga de monômeros [25].

Os monômeros ácido metacrílico (MAA) e 1-vinilimidazol (1-IV) foram escolhidos devido suas propriedades ácidas e básicas, respectivamente, para que seja realizada uma comparação entre as características analíticas obtidas pelos polímeros na adsorção dos herbicidas. O monômero MAA apresenta a função carboxila capaz de interagir por ligação de hidrogênio com moléculas do tipo dos herbicidas escolhidos para o trabalho. O monômero 1-IV possui pares de elétrons livres do átomo de nitrogênio e possui também, grupos doadores como anel imidazol

[26], capazes de interagir com os herbicidas selecionados para esse trabalho por ligação de hidrogênio e forças de dispersão de London, visto que os herbicidas possuem grupos receptores (carboxilas) e doadores (grupos aminos).

O solvente constitui o meio onde estão presentes todos os componentes que intervêm no processo de polimerização (monômeros funcionais, agente reticulante e iniciador radicalar) e desempenha ainda uma segunda função extremamente importante. É responsável pela formação dos poros nos polímeros [27] e são chamados de solventes porogênicos podendo influenciar nas características morfológicas e o volume total dos poros do material [24]. Usualmente, solventes apróticos, voláteis e com constante dielétrica baixa, são os mais indicados na síntese, pois terão pouca interação com os monômeros e agentes reticulantes e, por consequência, serão removidos das cadeias poliméricas ao longo da síntese gerando poros na matriz polimérica [28].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AGROTÓXICOS

O Brasil cresceu exponencialmente a partir da década de 90 no comércio internacional do agronegócio, tornando-se um dos líderes mundiais na produção e exportação de diversos produtos agropecuários. Os agrotóxicos são usados como a principal estratégia no combate e prevenção de pragas agrícolas e no aumento da produção de alimentos [29].

O uso de herbicidas na agricultura tem se mostrado obrigatório, para que as culturas possam atender a grande demanda, o que nos tem levado a serias preocupações ambientais, devido a seu uso de forma inadequada e sua toxicidade em seres humanos e organismos do ecossistema. Além disso, há evidências de efeitos danosos ao meio ambiente como a presença de resíduos após o uso prolongado do herbicida, podendo afetar direta ou indiretamente os organismos do solo e água, a colheita e, em especial, os animais usados na alimentação humana [30].

Dentre os agrotóxicos empregados em larga escala na agricultura brasileira, destacam-se os herbicidas tebutiuron e o diuron pertencentes ao grupo das uréias substituídas, o ametrina ao grupo das triazinas e o hexazinona ao grupo das triazinonas. Esses herbicidas, apesar de proibidos na Europa, são largamente utilizados no Brasil em culturas de cana-de-açúcar. São aplicados diretamente ao solo, podendo ser transportados para o lençol freático, rios e lagos. Devido à sua mobilidade e persistência no ambiente, esses herbicidas mesmo em concentrações a níveis traços são freqüentemente detectados em superfícies de água e, em alguns casos, águas subterrâneas.

Os agrotóxicos podem ser absorvidos por via oral, dérmica ou respiratória. Quando ingeridos em doses altas, podem acarretar lesões em órgãos onde são metabolizados (fígado e rins) e, eventualmente, depressão do sistema nervoso central [158]. Vários regulamentos e normas internacionais definem as concentrações máximas destes herbicidas [31]. Os níveis máximos permitidos na água potável sem que não haja dano para vida para os herbicidas ametrina, hexazinona, diuron e tebutiuron estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) foram 0,06, 0,4, 0,01 e 0,5 mg L⁻¹, respectivamente [32,33]. A União Europeia estabelece o valor máximo em água potável a uma concentração de 0,1 µg L⁻¹ para qualquer pesticida individual ou 0,5 µg L⁻¹ para os níveis totais de pesticidas [34].

As diretrizes canadenses dos níveis de tebutiuron na água de irrigação, água para consumo de bovinos e água doce são limitadas em 0,27, 130,0 e 1,6 µg L⁻¹, respectivamente [35]. Para a qualidade da água potável, as diretrizes canadenses aceitam a concentração máxima para diuron de 150 µg L⁻¹ [36]. Os valores máximos aceitáveis, de acordo com a regulação na Nova Zelândia em água potável são 20,0 µg L⁻¹ para diuron e 400 µg L⁻¹ para hexazinona [37].

As diretrizes de água potável na Austrália estabelecem valores de saúde para ametrina, diuron e hexazinona de 70,0, 20,0 e 400,0 µg L⁻¹, respectivamente [38]. Com relação ao Brasil, o Ministério da Saúde (MS), dentre esses herbicidas inclui somente o diuron, e sua recomendação para o limite máximo em água potável de 90,0 µg L⁻¹ [39]. Em sequência são apresentadas as características físico-químicas de cada herbicida utilizado neste trabalho [40,41].

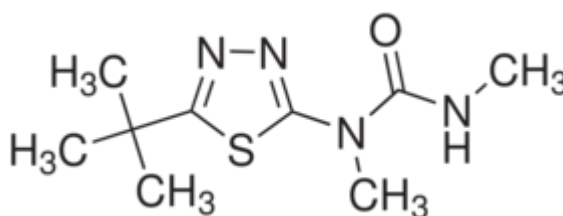
2.1.1 Tebutiuron

O tebutiuron é um herbicida pertencente à família das ureias, empregado para o controle de plantas daninhas, em pré ou pós-emergência, nas culturas de cana-de-açúcar. Este herbicida possui alto potencial de lixiviação e, conseqüentemente, pode atingir às águas subterrâneas [10].

Ressalta-se que o tebutiuron possui meia vida aproximada de 360 dias em solo e coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (Koc) de 80 dias, dados que auxiliam na classificação do produto como perigoso a água subterrânea ou superficial [42]. Diversos estudos realizados com este herbicida mostram seu comportamento no solo que influencia na sua mobilidade pode ser devido ao fato do tebutiuron ser quimicamente neutro, ou seja, sem qualquer interação iônica com o solo, facilitando assim sua lixiviação [156].

A fórmula estrutural do herbicida tebutiuron é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Fórmula Estrutural do herbicida Tebutiuron.



Nome Comum:	Tebutiuron	Abreviação:	TBT
Nome químico:	1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetilureia		
Fórmula molecular:	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	Número CAS:	34014-18-1
Peso molecular:	228,31 g mol ⁻¹	Densidade:	0,7 g cm ⁻³
Ponto de Fusão:	161-164 °C	pK_a:	1,20
Solubilidade em água:	2500 mg L ⁻¹ a 20°C	logK_{ow}:	1,79
Tempo de meia vida:	360 dias	K_{oc}:	80 mL/g
Classe toxicológica:	IV (pouco tóxico)	LD₅₀:	> 5000 mg kg ⁻¹

1

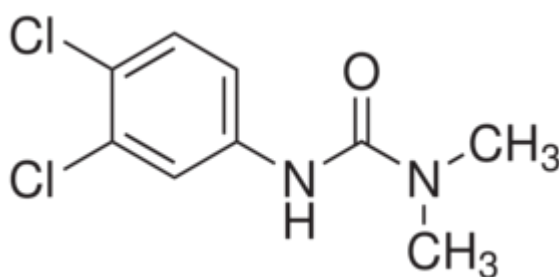
2.1.2 Diuron

O diuron é um herbicida pertencente a família das ureias. É empregado em pré ou pós-emergência para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar. Ele é prontamente absorvido pelas raízes das plantas e sua presença na água pode inibir o crescimento da cadeia alimentar [43]. Por ser um herbicida não ionizável, permanece em sua forma molecular na solução do solo, herbicidas não iônicos podem ser polares e, em virtude dessa condição, ser afetados pelo pH e adsorvidos ao material orgânico do solo [157].

As uréias substituídas são quimicamente persistentes e podem permanecer no solo por vários meses após a aplicação, além disso, são solúveis em água, tendo grande capacidade de migração para o solo e de entrar na cadeia alimentar onde são degradadas e metabolizadas por mamíferos [44]. A maioria dos herbicidas

derivados desse grupo químico apresenta elevada persistência no ambiente e a presença do diuron no solo até 267 dias após a aplicação, em condições de campo [159]. A fórmula estrutural do herbicida diuron é apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Fórmula Estrutural do herbicida Diuron.



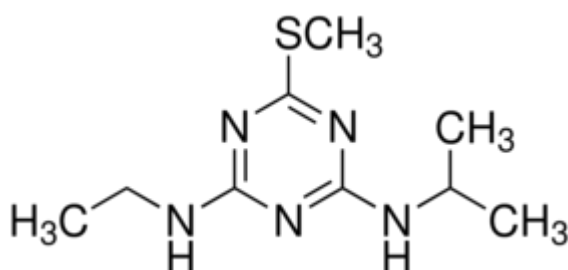
Nome Comum:	Diuron	Abreviação:	DIU
Nome químico:	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia		
Fórmula molecular:	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	Número CAS:	330-54-1
Peso molecular:	233,1 g mol ⁻¹	Densidade:	1,48 g cm ⁻³
Ponto de Fusão:	158-160°C	pK_a:	Não aplicável
Solubilidade em água:	40mg L ⁻¹ a 20°C	logK_{ow}:	2,68
Tempo de meia vida:	90 dias	K_{oc}:	480 mL/g
Classe toxicológica:	III(moderadamente tóxico)	LDo₅₀:	500 mg kg ⁻¹

2.1.3 Ametrina

O ametrina é um herbicida pertencente a família das triazinas. Ele é empregado em pré ou pós-emergência para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar. Apresenta persistência média no ambiente de quatro a seis meses em condições tropicais e subtropicais, podendo ser maior que nove meses se usado em doses elevadas, dependendo do clima e tipo de solo [45].

Devido a sua baixa adsorção no solo e alta solubilidade em água, estes compostos podem migrar do solo para água, aumentando os riscos para saúde humana [45]. Eles também são conhecidos como induzir o estresse oxidativo, celular e danos ao DNA e morte celular [46]. A fórmula estrutural do herbicida ametrina é apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Fórmula Estrutural do herbicida Ametrina.



Nome Comum:	Ametrina	Abreviação:	AME
Nome químico:	2-etilamino-4-isopropilamino-6metilmercapto-1,3,5-triazina		
Fórmula molecular:	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	Número CAS:	834-12-8
Peso molecular:	227,3 g mol ⁻¹	Densidade:	1,18 g cm ⁻³

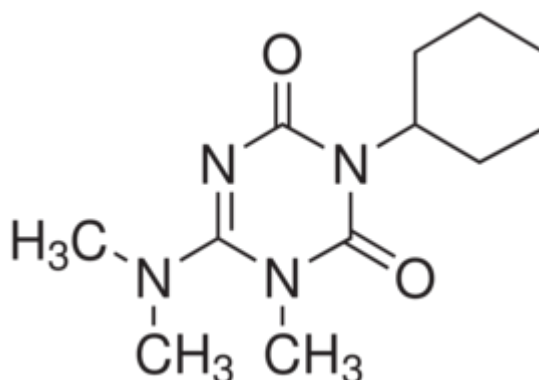
Ponto de Fusão:	84-85°C	pK_a:	4,1
Solubilidade em água:	200 mg L ⁻¹ a 20°C	logK_{ow}:	2,98
Tempo de meia vida:	60 dias	K_{oc}:	3600 mL/g
Classe toxicológica:	III (moderadamente tóxico)	LDo₅₀:	1009-1356 mg kg ⁻¹

2.1.4 Hexazinona

O hexazinona é um herbicida pertencente à família das triazinonas. Ele é empregado em pré ou pós-emergência para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar e pode ser absorvido através de raízes ou folhas das plantas. Como possui um grande potencial de lixiviação; hexazinona é considerado entre os mais suscetíveis de contaminar as águas subterrâneas e superficiais. Uma vez no ambiente aquático, hexazinona é estável, permanecendo inalterados durante um período de oito semanas [47].

O hexazinona é levemente tóxico para humanos por ingestão oral, peixes e outros organismos aquáticos [48]. A fórmula estrutural do herbicida hexazinona é apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Fórmula Estrutural do herbicida Hexazinona.



Nome Comum:	Hexazinona	Abreviação:	HEX
Nome químico:	3-ciclohexil-6-Dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona		
Fórmula molecular:	$C_{12}H_{20}N_4O_2$	Número CAS:	51235-04-2
Peso molecular:	$252,31\text{g mol}^{-1}$	Densidade:	$1,25\text{ g cm}^{-3}$
Ponto de Fusão:	$115-117\text{ }^{\circ}\text{C}$	pK_a:	2,20
Solubilidade em água:	33000 mg L^{-1} a 20°C	logK_{ow}:	1,2
Tempo de meia vida:	54 dias	K_{oc}:	90 mL/g
Classe toxicológica:	III(moderadamente tóxico)	LDo₅₀:	1690 mg kg^{-1}

2.2 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS

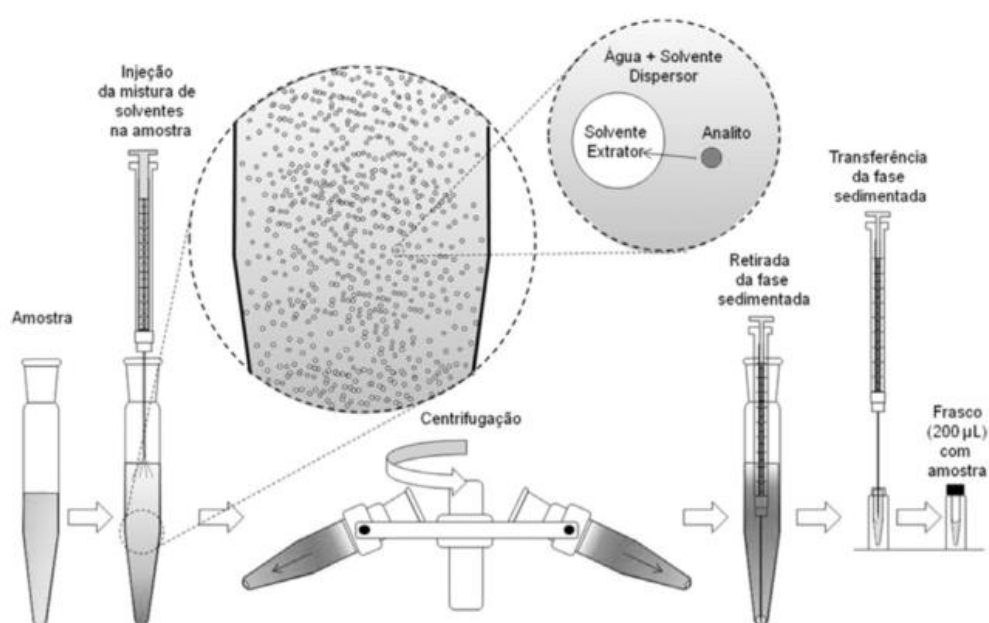
O preparo de amostra contribui significativamente para o aumento da seletividade e da detectabilidade em análises químicas. A importância desta etapa analítica contribuiu para que fossem desenvolvidas diversas técnicas e métodos de preparo de amostras, principalmente para amostras com matrizes complexas, tais como fluídos biológicos, amostras ambientais, alimentos, etc [49]. Além disso, o preparo de amostras deve ser rápido e conveniente com perdas mínimas dos analitos e também baixo custo de análise [50,51].

O método de extração líquido-líquido (LLE) é baseado na solubilidade de analitos envolvendo dois solventes e utilizado em muitas aplicações na determinação de elementos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas como amostras biológicas e ambientais, partindo de solventes idealmente imiscíveis, visando aumentar a sensibilidade e a seletividade [52]. Para isso, o analito deve ser extraído da amostra pela interação com o solvente, fazendo com que as espécies interferentes permaneçam na fase aquosa. A eficiência desse processo vai depender da afinidade do analito pelo solvente extrator, da proporção entre as fases e do número de extrações. Este método de preparo de amostra demanda tempo, custo, introduz quantidades elevadas de solventes orgânicos ao ambiente, apresenta baixa seletividade, os solventes usados devem possuir alto grau de pureza, além de apresentar baixas reprodutibilidade e repetibilidade devido às várias etapas que são realizadas [53,54].

A fim de encontrar novos procedimentos de extração que sejam mais eficientes, rápidos, de baixo custo e que utilizam menores volumes de solventes orgânicos os químicos analíticos tem focado seus estudos no desenvolvimento de

técnicas que forneçam dados mais precisos e exatos e com razoáveis limites de detecção. Assim, um dos métodos que tem atraído atenção é a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), esquematizada na Figura 5, que foi introduzido em 2006 por Rezaee *et. al.* [55] para pré-concentração de analitos orgânicos e inorgânicos a partir de soluções aquosas.

Figura 5 – Representação esquemática do método de DLLME [4].



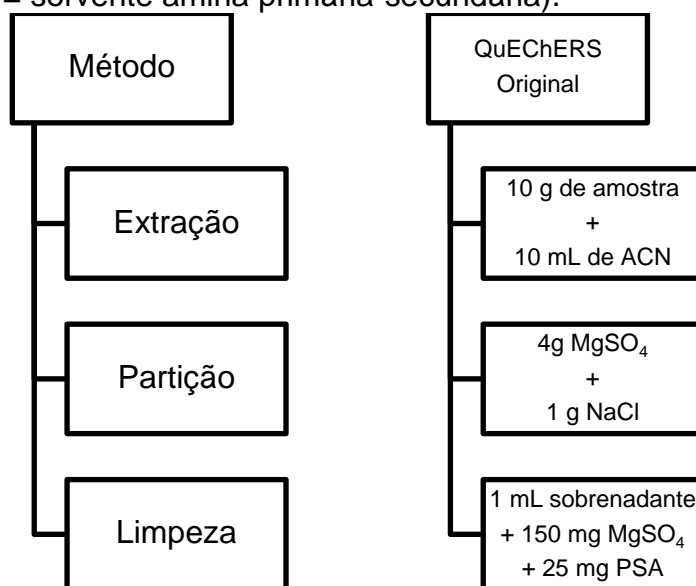
Esse método é uma miniaturização da extração líquido-líquido na qual, microlitros do solvente extrator são utilizados aumentando o fator de enriquecimento, onde consiste na rápida injeção de uma mistura de solvente extrator e dispersor com alta miscibilidade em ambas fases, orgânica e aquosa, em uma solução da amostra. No momento da injeção, uma solução turva é formada contendo gotículas muito finas do solvente extrator dispersas por toda fase aquosa promovendo uma rápida extração do analito a partir dessa fase. A dispersão formada é removida por

centrifugação e o solvente extrator contendo o analito é levado para análise com auxílio de uma microsseringa [56].

Alguns requisitos devem ser cumpridos para que o analito seja separado da amostra através da DLLME. A escolha do solvente extrator é a principal tarefa na DLLME, uma vez que pode afetar a eficiência de extração. O solvente extrator, além de ter potencial para extrair os analitos, deve ser miscível no solvente dispersor e ter baixa solubilidade em água. A densidade do solvente extrator deve ser suficientemente diferente da água para permitir a separação das fases orgânicas e aquosas [56,57].

O método QuEChERS para análise multirresíduo de pesticida foi desenvolvido por Anastassiades *et al.*[13] com o objetivo de superar as limitações práticas dos métodos multirresíduo existentes na época, com o objetivo de atender aos rigorosos Limites Máximos de Resíduos (LMR), estabelecidos por legislações internacionais, este método foi idealizado para gerar extratos de alimentos que pudessem ser analisados por Cromatografia Líquida e/ou Cromatografia Gasosa acopladas à Espectrometria de Massas em Série (GC-MS/MS e LC-MS/MS) [58].

Figura 6 – Representação esquemática do procedimento da técnica de QuEChERS (ACN = acetonitrila, MgSO_4 =sulfato de magnésio, NaCl = cloreto de sódio, PSA = sorvente amina primária-secundária).



O método baseia-se na extração com acetonitrila seguida de uma etapa de partição obtida com a adição de sulfato de magnésio anidro. Para a limpeza do extrato os autores utilizaram a extração em fase sólida dispersiva (D-SPE, do inglês, *dispersive solid phase extraction*). Uma limitação para esse tipo de análise é que ao ser comparado com métodos comumente utilizados para análise de resíduos de pesticidas, observa-se que a relação entre a quantidade de amostra:solvente (1 g mL^{-1}) obtida no método QuEChERS, Figura 6, é baixa se comparada com os valores dos métodos que utilizam solventes apolares [59].

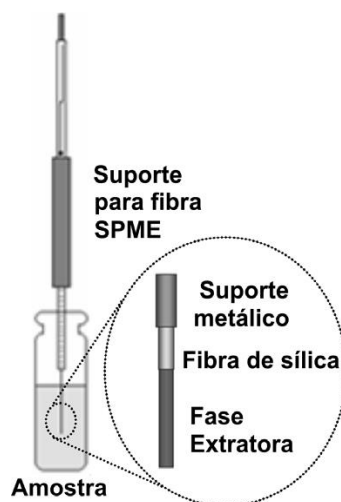
A microextração em fase sólida é um método eficiente de preparo de amostra, livre do uso de solvente, na qual integra amostragem, separação, e concentração do analito em uma única etapa. Este método foi introduzido em 1990 por Arthur e Pawliszyn [60] e é considerado como uma dos métodos mais atraentes no preparo de amostras em análises ambientais, de alimentos, bioanálises e monitoramento de medicamentos [61].

A SPME é um método na qual o analito é adsorvido sobre a superfície de uma fibra de sílica revestida, com posterior dessorção em um instrumento adequado como GC ou HPLC para separação e quantificação do mesmo. Nessa técnica, os processos de extração e pré-concentração ocorrem através da distribuição dos analitos entre a fase extratora e a matriz. O dispositivo básico de SPME consiste de um tubo capilar de sílica fundida de 100 µm de diâmetro e com a extremidade recoberta com um filme fino de um polímero ou de um sólido adsorvente. Quanto maior a afinidade do analito pela fase extratora em relação à matriz, maior será a quantidade extraída. A extração pode ser feita de maneira direta ou indireta. Na primeira, a fibra é mergulhada diretamente na solução da amostra que é submetida à agitação. A extração direta é empregada quando o analito não é volátil ou, no caso de analitos voláteis, quando a amostra não é tão complexa. A extração indireta ("headspace") é empregada para analitos voláteis, já que a fibra não entra em contato direto com a solução. A amostra é freqüentemente aquecida e os componentes voláteis são extraídos para a fibra pelo processo de sorção. No entanto, a SPME tem como principal limitação baixos valores de recuperação [160].

O método de SPME, Figura 7, desempenha um importante papel na taxa e eficiência de extração, bem como em suas aplicações. O método de SPME pode ser classificado em estático e dinâmico, sendo os processos estáticos realizados com a amostra sem agitação e incluem SPME em fibras de sílica fundida [13], microextração em filmes finos (TFME, do inglês, *thin-film microextraction*) [62] e extração sortiva em barra de agitação (SBSE, do inglês, *stir-bar sorptive extraction*) [63], enquanto que os métodos de microextração capilar [64] são exemplos de processos dinâmicos. Nesses processos, também chamados de SPME no tubo, a adsorção do analito ocorre no interior de tubo de sílica fundida revestido da fase

extratora (polímeros, resinas, etc.) ao invés de ocorrer na superfície da fibra de sílica fundida, como no dispositivo convencional de SPME [64].

Figura 7 – Representação esquemática do procedimento da técnica de SPME [4].



As fibras de sílica fundida têm sido empregadas desde a introdução do método de SPME. No entanto, a fragilidade inerente dessas fibras de extração perante os solventes orgânicos, sendo que somente solventes de alta polaridade (metanol, acetonitrila e misturas aquosas destes) devem ser utilizados para o processo de dessorção [160] bem como, estabilidade em baixa temperatura de operação e o inchaço na presença de solventes inorgânicos, levou a introdução fios metálicos como substratos a fim de melhorar a durabilidade e a estabilidade térmica das fibras de SPME. Estes fios metálicos, além de ter elevada força mecânica e facilitar o manuseio, podem ser preparados e suportados nas fibras de SPME por uma grande variedade de métodos [65-67].

Dentre todas as modalidades de pré-concentração mais freqüentemente utilizadas nos últimos tempos em procedimentos analíticos para preparo de

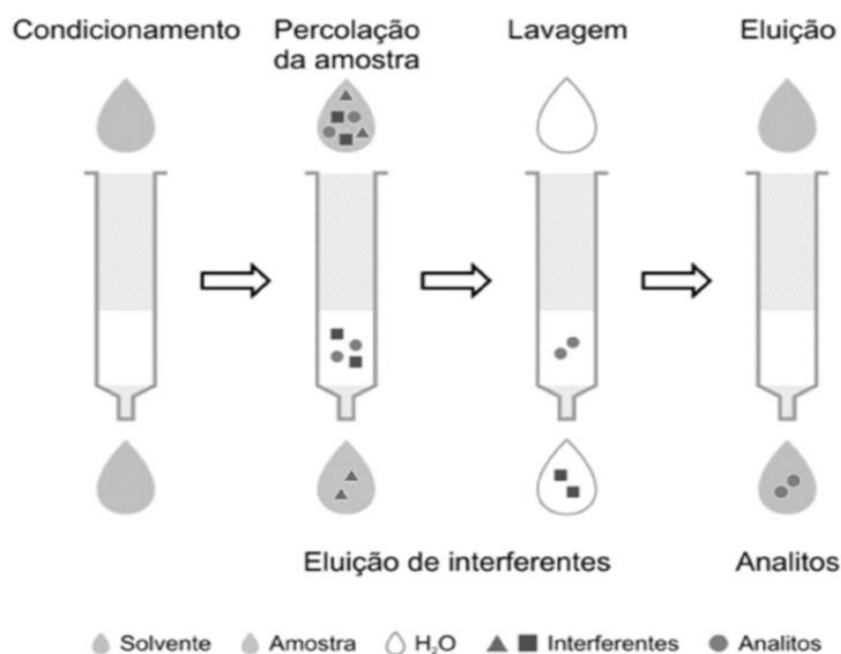
amostras, os métodos baseados em extração em fase sólida atualmente se destacam devido à sua simplicidade, elevados fatores de pré-concentração, fácil regeneração da fase sólida, baixo custo em virtude do baixo consumo de reagentes, além da possibilidade de ser aplicado em sistemas *on-line* ou *off-line* com automação [68,69].

A extração em fase sólida foi introduzida no início dos anos 70, é um método de separação líquido-sólido baseado nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão e é usualmente empregada com o propósito de isolar analitos presentes em uma matriz complexa [70]. Para o isolamento e pré-concentração de analitos a amostra aquosa é percolada por um cartucho contendo o adsorvente, onde os analitos são retidos para posterior eluição com uma pequena quantidade de solvente orgânico adequado [71]. As etapas da extração resumem-se na ativação do adsorvente, percolação da amostra e adsorção dos analitos no adsorvente, eliminação dos interferentes da matriz (*clean up*), eluição dos analitos e posterior concentração do composto de interesse. A escolha do tipo e quantidade de adsorvente, volume de amostra e de solvente para ativação dos cartuchos e para a eluição dos analitos são alguns parâmetros que devem ser considerados. Na escolha do adsorvente devem-se levar em conta as informações a respeito dos analitos de interesse, a natureza da matriz e das impurezas a serem eliminadas [69].

A extração em fase sólida, Figura 8, consiste na retenção de espécies de interesse em um adsorvente sólido apropriado, podendo o mesmo estar contido em um cartucho, disco ou tubo, colunas ou mini-colunas. Em etapa posterior, o analito sorvido é extraído com baixo volume de eluente, de modo que a recuperação do analito seja quantitativa e de forma que a diluição seja a menor possível [72,73]. Dessa forma, o analito encontra-se concentrado na matriz adsorvente e separado

dos interferentes e contaminantes da amostra, aumentando assim, a sensibilidade e seletividade na determinação analítica [4,74].

Figura 8 – Representação esquemática do procedimento da técnica de SPE [4].



A retenção das espécies químicas na fase extratora em SPE pode ocorrer por adsorção, partição, quelação e troca-iônica. Na adsorção, os analitos podem ser retidos através de um processo físico (fisissorção) ou processo químico (quimissorção). A fisissorção é um processo reversível no qual o adsorbato é depositado sobre o adsorvente por meio de ligações de hidrogênio, atingindo o equilíbrio rapidamente. Já o processo de quimissorção caracteriza-se por ser um processo irreversível, no qual o adsorvente é ligado à superfície do sólido por meio de ligações covalentes ou iônicas [72]. Na partição, os analitos se solubilizam na fase adsorvente e a retenção do mesmo ocorre por interações hidrofóbicas [75]. O mecanismo de quelação se dá pelo uso de agentes quelantes que possuem grupos funcionais contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, capazes de se ligar

com íons metálicos. Por último, os adsorventes de troca-iônica, contêm grupos funcionais catiônicos ou aniônicos que permitem a troca do analito pelo contra-íon do adsorvente [72]. A técnica SPE é um exemplo de técnica de preparo de amostra que visa a extração exaustiva dos analitos, ao passo que a SPME e a SBSE são técnicas adsorptivas baseadas no equilíbrio entre a matriz da amostra e o revestimento polimérico [4].

Tendo em vista que a retenção do analito no adsorvente está ligada ao tipo de material adsorvente, a escolha da fase sólida torna-se uma etapa determinante para desenvolvimento da análise [72, 76, 77]. Mediante ao exposto, uma fase sólida é considerada atraente quando apresenta elevada área superficial, estabilidade química, física e mecânica, rápida cinética de adsorção, além de ter sítios ativos distribuídos na superfície do material aumentando a capacidade de adsorção e, conseqüentemente, elevando o enriquecimento do analito e a detectabilidade do método [78,79].

2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE HERBICIDAS

Os herbicidas são compostos que possuem diferentes propriedades físico-químicas e ocorrem em concentrações extremamente baixas com relação à alta concentração de compostos interferentes na análise de águas, o que dificulta sua execução [80]. A sua determinação, nas mais diferentes matrizes, é tradicionalmente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas, em função de sua capacidade de separação, identificação e quantificação dos compostos através de detectores apropriados [81].

Nos últimos anos alguns trabalhos foram desenvolvidos mostrando a utilidade dos procedimentos de SPE na extração de diferentes compostos em diversas amostras: água [14, 82-85], biológicas [86], solo [87] e farmacêuticas [88].

Ferracini *et.al.*[10] propuseram um método de extração de tebutiuron e hexazinona em águas utilizando a extração líquido-líquido com diclorometano e posterior detecção em cromatografia líquida. Apesar de terem obtidos resultados satisfatórios para os herbicidas em questão, a extração líquido-líquido gera um grande volume de solvente indo na contramão dos objetivos atuais de análise limpa.

Uma vertente para extração em fase sólida de herbicidas em águas, são os polímeros molecularmente impressos (MIP, do inglês, *molecularly imprinted polymer*) como material adsorvente. Ferrer *et. al.*[89], sintetizaram dois polímeros impressos com monômero ácido metacrílico, modificando apenas o solvente porogênico (diclorometano ou tolueno) utilizando a molécula de terbutilazina como molde, para extração de clorotiazinas em amostras de águas e sedimentos. Mesmo sendo um polímero impresso molecularmente para um analito, houve a extração dos demais herbicidas da mesma classe, possibilitando o uso em análise de águas e sedimentos.

Chapui *et. al.*[90], desenvolveram um MIP com terbutilazina como molécula molde para extração de 14 triazinas. Comparando seu desempenho ao de um cartucho comercial contendo PS-DVB (estireno-divinilbenzeno) obtendo melhora na seletividade com o uso do material sintetizado.

Tamayo *et. al.* [91] sintetizaram MIP para extração de herbicida fenuron comparando monômeros funcionais de ácido metacrílico e 4-vinilpiridina, com resultados satisfatórios para o MIP a partir do monomero funcional de ácido metacrílico com LOD e LOQ de $2.3 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $7.7 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. Em

outro estudo compararam a síntese de MIPs utilizando polimerização por precipitação, a partir de monômeros funcionais como ácido metacrílico e ácido trifluormetacrílico utilizando como molécula molde o herbicida linuron da família das feniluréias, onde se observou que a presença de molécula molde não foi de grande vantagem na impressão, porém os materiais foram utilizados satisfatoriamente para a extração de herbicidas da classe de fenilureias [19].

Komatzu e Vaz [61] utilizaram a SPME com recobrimento de polímeros comerciais como PDMS (polidimetilsiloxano), CAR/PDMS (carboxen/polidimetilsiloxano), CW/DVB (carbowax/divinilbenzeno) e PA (poliacrilato) para determinação multiresíduo dos agrotóxicos trifluralina, simazina, atrazina, pentaclorofenol, bifentrina, cis-permetrina e transpermetrina em amostras de água, obtendo limites de detecção inferiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Brondi *et. al.* [5] desenvolveram um método de SPME acoplado a HPLC-DAD para determinação dos herbicidas tebutiuron e diuron em águas utilizando fibra de PDMS (polidimetilsiloxano) e (PA) poliacrilato. Mughari *et. al.* [92] a fim de determinar herbicidas da classe feniluréia (monolinuron, diuron, linuron e neburon) e propanil em águas subterrâneas, utilizaram fibras de SPME de PDMS/DVB (polidimetilsiloxano divinilbenzeno).

Mohammadi *et. al.* [93] utilizaram a SPME em *headspace* para determinação simultânea de atrazina e ametrina em amostras de água e solo com fibra de PPy-DS (polipirrol dopado com dodecilsulfato) com bons resultados em limites de detecção. Uma nova fibra de SPME revestida com líquido iônico sintetizado pelo método sol-gel foi proposta por Tian *et. al.* [94], o método mostrou-se simples e seletivo para monitoramento e determinação de herbicidas da classe das triazinas em frutas e vegetais.

Esses trabalhos, apesar do desempenho satisfatório em sua determinação analítica, oferecem as desvantagens da limitação da extração na fibra, uma vez que a extração realizada não é exaustiva e ocorre até o equilíbrio entre o analito e a capacidade máxima de adsorção na fibra, além da pequena quantidade de adsorvente na fibra proporcionando uma baixa capacidade de adsorção do analito.

Saraji e Tansazan [12] otimizaram e aplicaram um método de DLLME para a determinação de herbicidas de fenilureia em amostras de água, utilizando dissulfeto de carbono como solvente de extração, acetona como solvente dispersor e tolueno como co-solvente na intenção de diminuir a quantidade de dissulfeto de carbono que é tóxico, o desempenho do método mostrou-se satisfatório, uma vez que os efeitos de matriz não interferiram no processo de quantificação.

Zhang *et. al.* [95], determinaram cinco herbicidas da classe das fenilureias através da DLLME combinada com reação de metátese *in situ* em amostras de águas. Nesse procedimento utilizaram duas soluções formando um líquido iônico imiscível em água como solução de extração, o método forneceu boa repetibilidade, faixa de linearidade, fator de enriquecimento para cada composto, e os efeitos da matriz não interferiram no processo de quantificação dos herbicidas.

Colina *et. al.* [82] desenvolveram um método para determinação de vários agrotóxicos incluindo o diuron, fazendo a extração em SPE com cartucho comercial C18, obtendo resultados satisfatórios para a quantificação desses agrotóxicos em água. Rodriguez-Plasencia *et. al.* [96] utilizaram coluna cromatográfica contendo copolímero estireno-divinilbenzeno para a pré-concentração de triazinas em amostras de águas, mostrando que este adsorvente é útil na pré-concentração de compostos parcialmente polares com anéis aromáticos.

O emprego de cartucho C18 imobilizados com poli(metiloctadecilsiloxano) por radiação gama para utilização em SPE na extração de diversos agrotóxicos foi proposto por Queiroz *et. al.* [97], proporcionando segundo os autores, um procedimento de síntese associada a Química Verde, livre de resíduos tóxicos após a síntese. A metodologia analítica demonstrou valores satisfatórios na extração desses agrotóxicos utilizando o modo off-line de extração.

Para uma determinação simultânea de fungicida e triazinas, Melo *et. al.* [98], desenvolveram adsorventes para SPE imobilizando termicamente a sílica C18 com NH₂Pr-PDMS (aminopropil poli-(dimetilsiloxane)) e PMODS (poli(metiloctadecilsiloxano)) e compararam sua aplicabilidade na extração do fungicida e herbicidas em uva, obtendo resultados satisfatórios para detecção desses agrotóxicos em baixa concentração. Em outro trabalho, Melo *et. al.* [99] utilizaram o adsorvente aminopropil e C18 (feitos em laboratório) como extratores em fase sólida na determinação de multirresíduo de herbicidas da classe das fenilureias e triazinas além do fungicida benomil em matriz de tomate, comparando com materiais comerciais semelhantes, onde essas metodologias analíticas foram validadas e seus resultados apresentados de forma satisfatória.

Uma comparação entre a ELL, SPE e extração no fluído super crítico para extração de agrotóxicos amplamente utilizados em cultivo de cana-de-açúcar (tebutiuron, hexazinona, diuron, 2,4-D e ametrina) foi desenvolvido por Brondi e Lanças [80]. Comparando os métodos de extração e utilizando na SPE o cartucho C18 da Supelco[®] como adsorvente, como solvente na ELL o diclorometano, e na extração no fluído super crítico utilizou C18 como adsorvente e CO₂ no estado super crítico como solvente de extração, os autores relataram que as melhores recuperações dos herbicidas foram obtidas quando utilizaram para extração desses

agrotóxicos em amostras de águas as técnicas de SPE e ELL, aconselhando o uso da SPE, que apesar de não ter sido obtido resultados mais satisfatórios com relação a ELL, afirmam SPE é uma técnica muito apropriada para a análise de pesticidas, devido à sua simplicidade, a serem rápidos e consumindo volumes muito pequenos de solventes de alta pureza.

Li *et. al.* [100] utilizaram a SPE em discos comerciais 47 mm BAKERBOND Speedisk C18[®] para determinação de sete feniluréias em água potável. Neste trabalho os autores relatam que dentre as vantagens dessa metodologia, seria o tempo reduzido da preparação da amostra, além de boas recuperações para todos os compostos estudados, com limites de detecção obtido do método foram inferiores a 0,03 µg L⁻¹ e as recuperações médias foram de 74 – 128 % com um desvio padrão relativo de 2,6 – 8,3% para todos os compostos estudados.

Cinco tipos de adsorventes comerciais (Isolute SPE C18[®], Superclean Envi-Carb[®], Lichrolut[®], Oasis HLB[®] e Strata X[®]), foram comparados por D'Archivio *et. al.* [14] na extração multirresíduo de 16 agrotóxicos em águas subterrâneas. As melhores recuperações foram proporcionadas por dois adsorventes poliméricos baseados em divinilbenzeno-N-vinilpirrolidona (Oasis HLB[®]) e estireno-divinilbenzeno modificado superficialmente (Strata X[®]). Ao concentrar 1 litro de água, foram atingidos limites de detecção e quantificação significativamente abaixo dos níveis de concentração permitidos para a maioria dos pesticidas. É importante salientar que nesse estudo os autores indicaram que a etapa de evaporação do eluente é um passo crítico do procedimento de extração, pois alguns agrotóxicos são voláteis e sua quantificação fica comprometida.

O desenvolvimento e validação de um método em pequena escala foi desenvolvido por Lourencetti *et. al.* [87] para determinação simultânea de diuron,

tebutiuron e hexazinona em solo e vinhaça, a extração e limpeza foram combinadas em uma única etapa empregando SPE, utilizando como adsorvente o cartucho comercial AccuBOND II ODS-C18[®] (500 mg, 6 mL de capacidade). Foram obtidos como resultados deste trabalho, recuperações médias variando de 78 % a 120 % e desvios padrão relativos inferiores a 10%, o limite de detecção do método variou entre 0,025 e 0,050 mg kg⁻¹ para diuron, hexazinona e tebuthiuron no solo e na vinhaça do solo. Segundo os autores, este método pode ser apresentado como uma alternativa e poderia ser aplicado para avaliar o comportamento de herbicidas no solo, a fim de prevenir a contaminação da água e contribuir para estabelecer limites de pesticidas no solo.

Fenoll *et. al.* [83] desenvolveram um método de extração em fase sólida para análise multirresíduo de 30 herbicidas da classe sulfoniluréia em amostras de águas. Foram comparados como fases extratoras dois adsorventes comerciais, cartucho C18 Sep-Pack Plus[®] e Oasis HLB[®]. Os melhores resultados foram obtidos com Oasis HLB utilizando metanol como solvente de eluição. As recuperações médias de 30 analitos de amostras de água estavam na faixa de 79 – 115 % com um desvio padrão relativo de < 6,1 %. Os limites de quantificação (LOQs) obtidos em amostras de água de torneira e lixiviação estavam na faixa de 0,1 – 5,9 e 0,4 – 5,8 ng L⁻¹, respectivamente. A análise de amostras reais mostrou a validade do método utilizado, que permitiu a determinação e identificação dos herbicidas presentes nas amostras de água.

Um método simples e rápido foi proposto por Hurtado-Sánchez *et. al.* [101] para determinação de 37 agrotóxicos em amostras de águas superficiais utilizando como fase extratora cartucho HLB[®] comercial (500 mg, 6 mL). Os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) obtidos nesse trabalho foram

inferiores a 6,0 e 18,0 ng L⁻¹, respectivamente. Fazendo uma comparação entre o método SPE-online e SPE-offline, foi observado efeito de matriz para a maioria dos compostos e o método de adição padrão foi selecionado para análise de amostras reais de água.

Uma técnica que utiliza cartuchos SPE comerciais para extração de 5 sulfoniluréias, 8 fenoxiácidos, 12 triazinas e 6 outros herbicidas em águas ambientais foi proposta por Zhang *et. al.* [84]. O cartucho SPE de modo misto é capaz de reter uma ampla faixa de herbicidas com características ácido-neutro-básicas. Os cartuchos utilizados foram Oasis[®] MAX (500 mg, 6 mL), cartucho LP[®] e a Bond Elut[®] Plexa Pax (500 mg, 6 mL) e comparados a Oasis[®] MAX, para herbicidas triazinas e sulfoniureias. Os cartuchos LP[®] e a Bond Elut[®] Plexa Pax foram usados com sucesso, mas não se revelaram adequados para todos herbicidas neste estudo, sendo especialmente impossível reter os compostos ácidos mais polares, como dicamba e picloram. O método alcançou um LOD de 0,7 – 3 ng L⁻¹ para as sulfonilureias, 4 – 12 ng L⁻¹ para os ácidos fenoxi e 0,4 – 30 ng L⁻¹ para a triazina e herbicidas adicionais, com recuperações na faixa de 76 – 107 % , 73 – 126 % e 65 – 104 %, respectivamente. A precisão do método, calculado como desvio padrão relativo (RSD), foi inferior a 10 % para os herbicidas de sulfonilureia e ácido fenoxi e menos de 20 % para os herbicidas remanescentes. A capacidade de determinar múltiplos constituintes destes três grupos de herbicidas resultou em múltiplas detecções de herbicidas em águas de chuva.

Li *et. al.* [102] utilizaram óxido de grafeno (GOF) ligado a ácido 1,4 – difenil borônico para avaliar o desempenho de adsorção de feniluréias em amostras de água e aipo. Devido as propriedades do GOF produzido, o método desenvolvido mostrou uma ampla resposta linear, alta sensibilidade e reprodutibilidade, bem como

boa recuperação para o herbicida diuron (100,7 – 106,7 %). Os autores demonstraram possibilidade de usar o GOF como um adsorvente para o enriquecimento de analitos e propuseram uma nova maneira de fabricar um novo tipo de adsorvente para a aplicação em SPE.

Estudos realizados pelo grupo de pesquisa LaDeMA-UEL (Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos) coordenado pelo Prof. Dr. César Tarley, tem atuado no desenvolvimento e aplicação de diversos tipos de materiais adsorventes, em conjunto com metodologias analíticas para determinação de diversos compostos, incluindo agrotóxicos. Além do estudo desenvolvido neste trabalho de Tese, avanços em metodologias analíticas estão sendo realizados pelo grupo, como exposto a seguir:

Uma alternativa na análise multirresíduo de agrotóxicos apresentada por Prete *et. al.* [103] é a utilização de partículas de *carbon black* como adsorvente em SPE, onde avaliaram a capacidade de adsorção para a remoção dos agrotóxicos carbendazim, tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina em meio aquoso. Segundo os dados obtidos no trabalho, o *carbon black* tem como principais vantagens o baixo tempo de equilíbrio, baixo custo e capacidade de adsorção satisfatória (74,4; 63,1; 59,7; 89,5 e 105,2 mg g⁻¹ para carbendazim, tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina, respectivamente), quando comparado com outros materiais adsorventes carbonáceos.

Um procedimento de microextração supramolecular à base de solvente para a pré-concentração de diuron, hexazinona, ametrina e tebutiuron em amostras de águas subterrâneas e superficiais foi proposto por Scheel e Tarley [104], onde foram obtidos satisfatórios resultados para limites de detecção (LOD), quantificação (LOQ), precisão (RSD) e precisão do método desenvolvido variando entre 0,13 – 1,45 µg

L^{-1} , 0,43 – 4,85 $\mu g L^{-1}$, 2,4 – 6,8 % e 0,6 – 6,2 %, respectivamente. Os valores de recuperação obtidos pela aplicação do método proposto em amostras de águas subterrâneas e águas superficiais com níveis de $\mu g L^{-1}$ variaram na faixa de 95 – 111 %. A aplicação do método proposto é bastante simples, rápida e ambientalmente amigável por não exigir grandes quantidades de solvente orgânico para extração. Além de permitir uma análise direta uma vez que o solvente de extração não necessita de ser evaporado para que seja feita a análise.

2.4 POLÍMEROS ORGÂNICOS A PARTIR DE MONÔMEROS FUNCIONAIS COMO EXTRATORES EM FASE SÓLIDA

Polímeros orgânicos apresentam significativas vantagens em relação a outros materiais adsorventes, como por exemplo: simplicidade na síntese, ausência de modificação na sua superfície para torná-los mais seletivos (uma vez que a seletividade nesses materiais se dá pela escolha dos próprios monômeros funcionais), estabilidade química e física em diferentes solventes e em ampla faixa de pH, bem como a elevada estabilidade frente a vários ciclos de extração/eluição [105].

Uma etapa importante para o desenvolvimento de polímeros adsorventes é a combinação dos constituintes da reação, bem como a forma como a escolha do procedimento de síntese que será empregado, o que nos leva a obter as características desejadas no que diz respeito a sua morfologia, uniformidade de partículas e seus sítios seletivos [106].

A metodologia de polimerização em *bulk* é a mais comumente utilizada quando se diz respeito à síntese de polímeros orgânicos contendo monômeros funcionais. É conhecida por dar origem a uma matriz polimérica rígida com partículas de tamanho

relativamente grande e não uniformes e com os sítios de ligação distribuídos de forma heterogênea na matriz polimérica [24]. Nesse procedimento, a síntese é realizada em um sistema homogêneo onde todos os reagentes (monômero funcional, solvente porogênico, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) são misturados em um frasco selado na ausência de oxigênio, que deve ser eliminado do meio reacional, pois retarda a reação de polimerização, e mantidos em reação por 24 h. A polimerização é induzida por aquecimento e/ou radiação UV. O tempo reacional e a temperatura do sistema podem ser alterados em virtude do tipo de monômero funcional empregado na síntese. Ao final da síntese, o sólido obtido é moído e peneirado com a finalidade de uniformizar o tamanho de partículas [106,107].

Outras estratégias de síntese têm sido propostas a fim de evitar a formação de uma matriz rígida e a conseqüente etapa de moagem, como por exemplo, a polimerização por suspensão, polimerização em emulsão e polimerização por precipitação. Essas novas estratégias de síntese, ao contrário do método de polimerização em *bulk*, contemplam reações em sistemas homogêneos, produzindo partículas com tamanhos uniformes [24].

A técnica de polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em *bulk*, solução e emulsão, ao mesmo tempo em que procura eliminar algumas de suas desvantagens, corresponde grosseiramente a uma polimerização em *bulk* dentro de cada gotícula de monômero suspensa no meio aquoso. Dessa forma, aumenta-se a concentração do monômero e, conseqüentemente, as velocidades de reação (quando comparada à polimerização em solução). Como as partículas formadas são relativamente grandes (tipicamente na faixa de 20 a 500 nm) e como a separação do produto final por sedimentação é

fácil, não é necessário adicionar emulsificantes e nem agentes que previnam e/ou promovam a coagulação, de maneira que os níveis de impureza e aditivação no produto final são usualmente muito baixos, quando comparado com a polimerização em emulsão. O produto final é obtido na forma de partículas esféricas de tamanho e forma relativamente homogêneos [161].

Na polimerização por emulsão, metodologia que tem como objetivo a obtenção de microesferas com maior homogeneidade de tamanho, a reação polimérica ocorre dentro das gotas do monômero dispersas num solvente imiscível, geralmente apolar. No procedimento em questão, a síntese ocorre em duas etapas, sendo que na primeira os constituintes necessários para a reação (monômero, reagente de ligação cruzada e iniciador radicalar) são dissolvidos em solvente orgânico e, em seguida, adicionados em uma fase dispersiva (normalmente polar), formando uma emulsão (com a fase apolar no interior da micela) normalmente estabilizada pelo emprego de um tensoativo [26].

A reação de polimerização ocorre após aquecimento do meio reacional sob agitação, resultando em partículas com tamanho uniforme. Os agentes estabilizadores podem ser de dois tipos: polímeros orgânicos solúveis em água e à base de sais inorgânicos e ficam sorvidos como uma fina camada na superfície das gotas prevenindo a separação e diminuindo a tensão interfacial entre as fases [108]. A fim de evitar o uso de surfactantes e agentes estabilizadores na síntese de polimerização, e obter formação de microesferas altamente homogêneas sem a necessidade da formação de emulsões, um método que vem sendo amplamente utilizado devido a sua versatilidade e facilidade de operação é a polimerização por precipitação.

O método de polimerização por precipitação é semelhante ao método de polimerização em *bulk*, porém o volume de solvente empregado é superior, a fim de impedir a formação de uma pasta polimérica. Enquanto na polimerização em *bulk* o volume de solvente utilizado é de 10 mL, no método por precipitação é cerca de 5 vezes maior. A formação de partículas poliméricas a partir do método de polimerização por precipitação ocorre devido ao crescimento da cadeia polimérica ao longo da reação, o que torna o polímero menos solúvel no meio. Ao final do processo, a mistura tem aparência de uma suspensão leitosa e as partículas micrométricas (diâmetro < 1 μ m) são facilmente obtidas por meio da centrifugação [109,110].

A polimerização por radicais livres caracteriza-se por três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação [27]. Em uma reação de polimerização, o iniciador radicalar sofre quebra em sua estrutura, através de radiação ou aquecimento, gerando radicais responsáveis pelo início da reação de polimerização. O iniciador radicalar 2,2' – azo-bis-isso-butironitrila (AIBN) é o mais empregado na síntese dos polímeros, no entanto, outros iniciadores também podem ser utilizados conforme Figura 9. A escolha destes reagentes não depende somente da interação monômero-analito, mas também das condições de síntese empregada. Assim, iniciadores radicalares ativos fotoquimicamente são os mais indicados em reações de polimerização que ocorrem em baixas temperaturas.

A escolha do monômero funcional no preparo dos polímeros orgânicos é de extrema importância, visto que eles são responsáveis pelas interações e estão diretamente envolvidos na formação das interações químicas (interações intermoleculares) entre o analito e a matriz polimérica, refletindo em sua seletividade. Os polímeros preparados pelo método de polimerização por

precipitação apresentam partículas esféricas com dimensão micrométrica com um bom rendimento de síntese. Devido a esses fatores, juntamente com sua simplicidade no processo de síntese esse procedimento é muito empregado. Alguns dos monômeros orgânicos disponíveis para o preparo desses materiais estão reunidos na Tabela 1, indicando o tipo de interação que pode ocorrer entre analito e grupo funcional.

Figura 9 – Estruturas moleculares dos iniciadores radiculares empregados na síntese dos polímeros. (a) 2,2' – azo-bis-isobutironitrila (AIBN); (b) azo-bis-dimetilvaléronitrila (ABDV); (c) dimetilacetal de benzila; (d) peróxido de benzoila (BPO) e (e) ácido 4,4' –azo-bis (4-ciano pentaenóico).

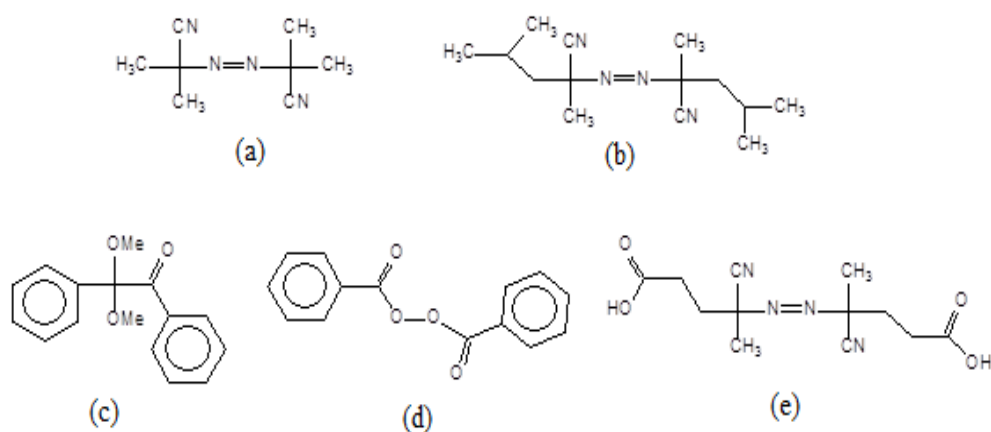
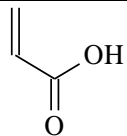
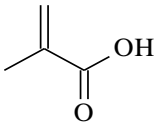
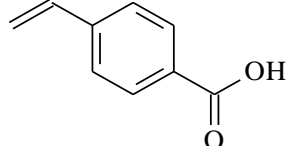
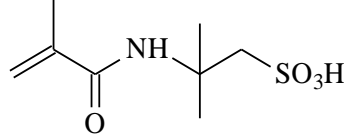
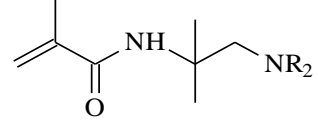
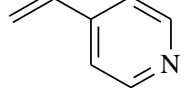
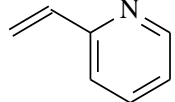
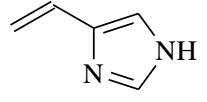
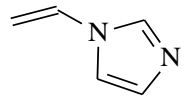
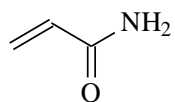
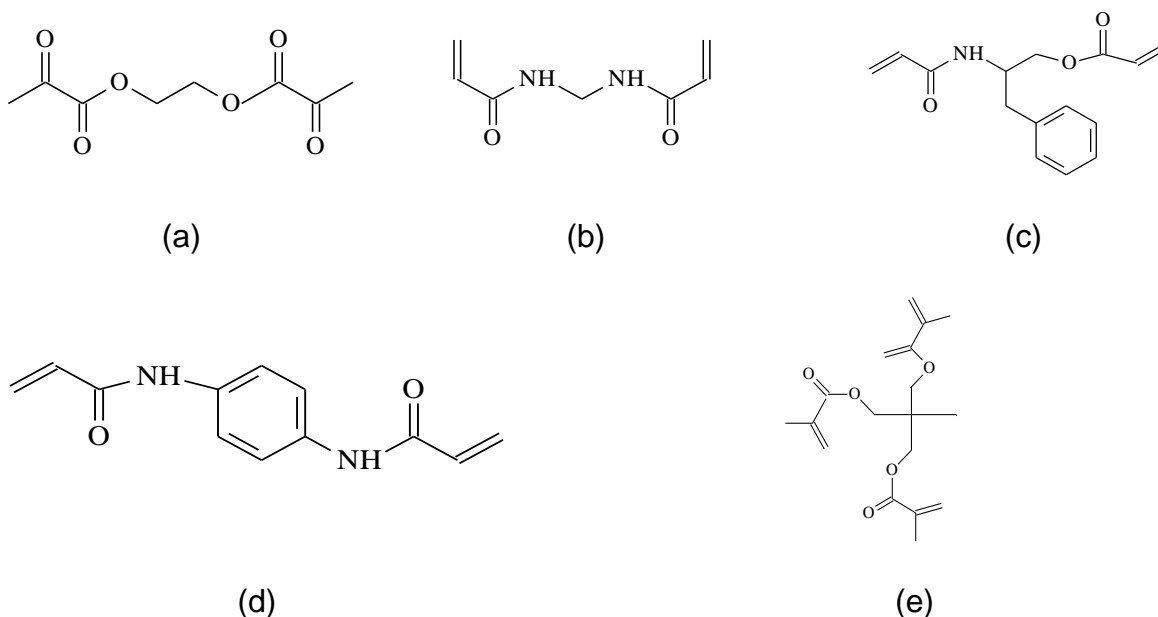


Tabela 1 – Monômeros tipicamente usados no preparo dos polímeros com matriz funcional orgânica.

Monômero funcional	Nome do monômero	Tipo de interação com o analito
	Ácido acrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido metacrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido p-vinilbenzóico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido acrilamidosulfônico	Interação iônica
	Amino metacrilaminada	Interação iônica
	4-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	2-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	4-Vinilimidazol	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	1-Vinilimidazol	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	Acrilamida	Ligação de hidrogênio

O grau de reticulação também está relacionado à estabilidade do polímero bem como a rigidez do sítio de ligação formado, pois a presença de ligações cruzadas na matriz polimérica é ajustada variando a quantidade de agente reticulante na solução do monômero. O agente reticulante usado na obtenção de um polímero desempenha as seguintes principais funções: controle da morfologia da matriz polimérica; estabilização dos locais de ligação; estabilização mecânica da matriz polimérica [27]. Além disso, os reagentes reticulantes podem ser denotados como monômeros e são responsáveis pela formação de uma estrutura porosa, juntamente com os solventes porogênicos. Diante dessas características, os polímeros com ligação cruzada podem ser diferenciados dos polímeros do tipo-gel [111].

Figura 10 – Estruturas moleculares dos reagentes de ligação cruzada empregados na síntese dos polímeros. (a) etileno glicol dimetacrilato (EGDMA); (b) N,N'-metileno-bis-acrilamina; (c) N,O-bisacrilóila-L-fenilalaninol; (d) N,N'-fenilendiacrilamida e (e) timetilolpropano trimetacrilato (TRIM).



Na Figura 10 temos a representação molecular de cinco tipos de agentes reticulantes, sendo o etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) o mais comumente utilizado na síntese dos polímeros orgânicos. O agente reticulante trifuncional trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM) é superior ao reticulante bifuncional EGDMA, pois pode conferir ao polímero formado um número maior de sítios com capacidade de adsorção, fornecendo uma maior carga de monômero funcional [115]. É importante ressaltar que a utilização de um reticulante tridentado promove a formação de polímeros térmica e mecanicamente estáveis e com rápida transferência de massa.

Até o presente momento, poucos trabalhos têm sido reportados na literatura no que diz respeito ao uso de polímeros contendo monômeros funcionais reticulados em estudos de pré-concentração de herbicidas, sendo apenas encontrado modificações na superfície de adsorventes comerciais, resina ou sílica C18 e/ou a síntese de polímeros molecularmente impressos.

2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é um importante parâmetro para estimar o mecanismo da adsorção e para avaliar o desempenho dos adsorventes [112]. A adsorção de muitos compostos orgânicos é um processo de duas etapas, do ponto de vista cinético, uma etapa inicial rápida que é responsável pela grande parte da adsorção total seguida por uma etapa mais lenta tendendo ao equilíbrio final [113]. Um bom ajuste do modelo cinético aos dados experimentais pode revelar o mecanismo de adsorção.

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, vários modelos cinéticos foram testados para interpretar os dados experimentais. Os modelos cinéticos utilizados foram: modelo cinético de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula e Boyd.

O modelo de pseudo-primeira ordem é muito utilizado para prever a cinética de adsorção do adsorvato e adsorvente, no qual a velocidade de adsorção pode ser determinada na capacidade de adsorção do sólido, onde se assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração e ao número de sítios ativos de sólido. Também, o modelo preconiza que o adsorvato é retido somente em um sítio ativo na superfície do adsorvente por um processo de fisiossorção [114]. A forma linear da equação é representada pela Equação 1:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

em que Q_e e Q_t são as quantidades do adsorvato adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio no tempo t (min), respectivamente e k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(Q_e - Q_t)$ vs t .

Os dados cinéticos são também analisados usando a cinética de pseudo-segunda ordem [115], onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio [116], a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado dos números de sítios desocupados, e a ligação pode acontecer em dois sítios de

energias diferentes, assumindo que a etapa limitante é a quimissorção. O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 2:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2)$$

em que Q_e e Q_t são as quantidades do adsorvato adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio no tempo t (min), respectivamente e k_2 é a constante de velocidade de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O modelo de Elovich [117] também pode ser utilizado para descrever a cinética de segunda ordem partindo do princípio que a superfície sólida é energeticamente heterogênea e a presença de duas linearidades no modelo indica que a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros tempos na camada externa do adsorvente seguido de uma lenta etapa de adsorção por conta de processo de adsorção e dessorção dentro dos poros [118]. A equação que descreve o modelo de Elovich é representada pela Equação 3:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

em que Q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio no tempo t (min), respectivamente; α é a taxa de adsorção inicial ($\text{min}^{-1} \text{mg g}^{-1}$) e β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção (g mg^{-1})

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos, então, o modelo da difusão intrapartícula pode ser

empregado, onde os valores de C dão uma idéia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite e, neste caso, a difusão intrapartícula não é o único mecanismo limitante que explica a retenção do adsorvato no adsorvente. Adicionalmente, a multilinearidade do modelo caracteriza os diferentes estágios na retenção do adsorvato: transferência de massa na superfície externa do adsorvente seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo e posterior estágio de equilíbrio [119]. A equação que descreve o modelo de difusão intrapartícula é representada pela Equação 4.

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

em que k_{id} é a constante da difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C é a constante relacionada com a espessura das camadas de difusão (mg g^{-1}).

O modelo cinético de Boyd [120] prediz a etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorvato/adsorvente, dada pela Equação 5, e a fração de soluto adsorvida em um tempo t (F) é obtida pela Equação 6:

$$F = 1 - (6\pi^2)e^{-Bt} \quad (5)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (6)$$

em que q_e é quantidade de adsorbato adsorvido no tempo (mg g^{-1}), q_t a quantidade de analito adsorvida em um tempo t e Bt é uma função matemática de F .

Substituindo a Equação 6 na Equação 5 e simplificando a Equação, resulta na Equação 7:

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (7)$$

Os valores de Bt para diferentes tempos de contato são calculados usando a Equação 7 e podem ser plotados em função do tempo.

Segundo Boyd *et al.* [162], em baixas concentrações, a cinética é proporcional à concentração inicial e inversamente proporcional a r^2 (r é o raio da partícula), sendo controlada pela difusão no filme; em concentrações elevadas, a cinética é independente da concentração, inversamente proporcional ao valor de r^2 e controlada pela difusão intrapartícula. O gráfico Bt versus t é utilizado para identificar a etapa limitante do processo de retenção do adsorvato – se é a difusão no filme ou a difusão intrapartícula. Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem, o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados têm comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem, confirma que difusão no filme governa o processo adsorvativo [121].

2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Em um sistema de adsorção, descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático é muito importante. Os dados de adsorção são comumente apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, a relação de equilíbrio entre a quantidade do adsorbato adsorvido em função da concentração do adsorbato no equilíbrio a temperatura constante [116]. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente.

Os estudos de adsorção se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna [122]. Há na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Neste trabalho serão utilizados os modelos não lineares de isoterma de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de adsorção e Dubinin-Radushkevich, e cada modelo são descritos a seguir.

O modelo de adsorção de Langmuir assume que a superfície do adsorvente é homogênea. Esse modelo é baseado na suposição que o máximo de adsorção ocorre na superfície do adsorvente (monocamada saturada), sem que haja qualquer outro tipo de interação entre as moléculas adsorvidas. Esse modelo considera que as moléculas serão adsorvidas somente nos sítios livres do polímero, onde as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície adsorvente em monocamada [123]. Teoricamente, alcança-se um valor de saturação além do qual não ocorre mais a adsorção. As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície adsorvente em monocamada. A Equação 8 representa o modelo de Langmuir:

$$Q_{eq} = k_L b C_{eq} / (1 + k_L C_{eq}) \quad (8)$$

em que b representa a adsorção máxima (mg g^{-1}), Q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_{eq} a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_L é constante do modelo (L mg^{-1}) equivalente à constante de equilíbrio químico em reações.

O modelo matemático de Freundlich que modela o fenômeno da isoterma descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, onde ocorre adsorção em

multicamadas com interação entre as moléculas [124] de adsorbato e é representada na Equação 9:

$$Q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

em que Q_{eq} a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_{eq} a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_F (L mg^{-1}) é a constante de Freundlich, relacionada a capacidade de adsorção, ao passo que n representa o fator de heterogeneidade.

Por descrever processos de adsorção em superfícies heterogêneas, considera-se que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície [125]. Quando o valor do expoente $1/n$ é igual a 1, a adsorção é considerada linear com energias de adsorção idênticas em todos os sítios [126]. Quanto maior for o valor de $1/n$ maior é a interação entre o adsorvente e o adsorbato [127].

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich indica que a superfície do material adsorvente pode apresentar diferentes tipos de sítios de ligação. A Equação 10 mostra o modelo híbrido de Langmuir-Freundlich para um sítio, em que os sítios de ligação são energeticamente homogêneos, ao passo que a Equação 11 mostra o modelo híbrido para dois sítios, na qual os sítios de ligação são energeticamente heterogêneos. Neste modelo presume-se que em baixas concentrações, a adsorção ocorra em multicamadas, respeitando o modelo de Freundlich. Já em maiores concentrações, a adsorção segue o modelo de Langmuir, em monocamadas, prevendo saturação dos sítios de ligação [128].

$$Q_{eq} = \frac{b_1[(k_1 \cdot C_e)]^{n_1}}{(1+[(k_1 \cdot C_e)]^{n_1})} \quad (10)$$

$$Q_{eq} = \frac{b_1(k_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (k_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(k_2 C_{eq})^{n_2}}{1 + (k_2 C_{eq})^{n_2}} \quad (11)$$

sendo Q_{eq} a quantidade adsorvida de herbicida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_{eq} é a concentração do herbicida no equilíbrio (mg L^{-1}), k_1 e k_2 são as constantes de Langmuir-Freundlich (L mg^{-1}), b_1 e b_2 é a capacidade máxima de adsorção em cada sítio (mg g^{-1}) e n é o parâmetro de heterogeneidade, podendo variar de 0 a 1. Se $n = 1$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir, e se $n < 1$ representa aumento da heterogeneidade [129].

O modelo de Dubinin-Radushkevich é aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Baseando-se no modelo de Dubinin-Radushkevich, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de adsorção [116]. O modelo é similar ao de Langmuir, mas não assume superfície homogênea ou energia potencial constante. A isoterma de Dubinin-Radushkevich linearizada pode ser representada pela Equação 12:

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (12)$$

sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido em (mol g^{-1}), q_m a capacidade máxima de adsorção (mol g^{-1}), K a constante de energia de adsorção em $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ e ε é o potencial polanyi. O potencial polanyi (ε) pode ser obtido pela Equação 13:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (13)$$

em que R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T a temperatura (K) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}).

A constante de Dubinin-Radushkevich, K , está relacionada à energia média de adsorção (E) através da Equação 14:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K}} \quad (14)$$

A energia média de adsorção, kJ mol^{-1} , é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção é de 1 a 8 kJ mol^{-1} , enquanto que, no caso de adsorção química a energia de adsorção varia de 8 a 16 kJ mol^{-1} .

3 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e avaliar novas fases extratoras poliméricas [(poli(vinilimidazol) e poli(ácido metacrílico)] sintetizadas por meio da polimerização por precipitação e avaliar a aplicabilidade destes materiais em procedimento de SPE visando pré-concentração dos herbicidas tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina em águas e posterior determinação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por arranjo de diodo.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar polímeros a partir de diferentes monômeros funcionais como 1-vinilimidazol e ácido metacrílico e avaliá-los como fase extratora explorando as potencialidades da extração em fase sólida visando a determinação dos herbicidas tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina em águas por HPLC.
- ✓ Realizar a caracterização química, morfológica e textural dos polímeros orgânicos por FTIR, análise termogravimétrica (TGA), análise elementar (C:H:N), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de área superficial, tamanho e volume de poros através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.
- ✓ Investigar os processos de adsorção do herbicida tebutiuron nos polímeros a partir dos modelos cinéticos e de isotermas de adsorção
- ✓ Avaliar o desempenho polímero de polivinilimidazol (PVI-TRIM) e poli(ácido metacrílico) (PMA-TRIM) para extração do herbicida tebutiuron em meio aquoso
- ✓ Determinar das figuras de mérito da metodologia analítica como limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão e recuperação.

- ✓ Aplicar do método em amostras reais.
- ✓ Avaliar o desempenho dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM como extratores de herbicidas em águas para análise multirresíduo.

4 METODOLOGIA

4.1 EQUIPAMENTOS

A morfologia dos polímeros foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio Quanta200 (Philip-FEI) equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para análise, as amostras foram dispersas em fita dupla face revestidas com uma fina camada de ouro (30 nm) utilizando equipamento Bal-Tec SDC SputternCoatter (New York, EUA). A presença dos grupos funcionais oriundos dos materiais de partida foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros de infravermelhos foram obtidos na região $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de Brometo de potássio (KBr), utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Shimadzu 8300).

As análises de área superficial e tamanho médio de poros dos polímeros foram realizadas pelo método de adsorção física usando isothermas de nitrogênio em um Quantachrome Model Nova 1200 e acoplado a um instrumento automático de gás N_2 e os resultados foram determinados pelo método multipontos BET e BJH. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando um analisador termogravimétrico da marca Perkin Elmer, modelo TGA 4000. Para realização das análises cerca de 10 mg de polímero foram aquecidas de 30 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio a 20 mL min^{-1} .

Os teores de carbono, de hidrogênio e oxigênio nos polímeros polivinilimidazol e poli (ácido metacrílico) foram determinados usando Analisador Elementar Perkin Elmer 2400. As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido modelo LC-20AD-T LPGE kit, Shimadzu, coluna CLC-ODS (M) (250 mm x 4,6

mm i.d., 5 μm de tamanho de partícula) operando com eluição isocrática e temperatura de 25°C, com alça de injeção de 20 μL e fluxo foi de 0,7 mL min^{-1} utilizando fase móvel constituída de metanol e água (65:35, v/v) e a detecção foi feita a 254 nm para determinação do herbicida tebutiuron.

O valor de pH foi determinado com um pHmetro digital Metrohm 827. As análises de pré-concentração foram realizadas utilizando Manifold extração SPE Agilent com integração ao sistema de vácuo e 12 pontos para acoplamento de cartuchos (colunas de extração) com capacidade de 20 mL de amostra. Para a análise multirresíduo foi utilizado o mesmo equipamento com as seguintes condições: coluna Gemini C8 Phenomenex, operando com eluição isocrática e temperatura de 25°C, com alça de injeção de 20 μL , fluxo de 1,0 mL min^{-1} utilizando fase móvel constituída de acetonitrila e água (35:65, v/v) tempo de corrida 30 min e a detecção a 254 nm.

4.2 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico, exceto os herbicidas Tebutiuron (TBT), Diuron (DIU), Ametrina (AME) que foram cedidos pela Makhteshin Agan e o Hexazinona pela Nortox SA. 1-Vinilimidazol (1-IV), ácido metacrílico (MAA), timetilopropano trimetacrilato (TRIM), 2,2'- azo-bis-isobutironitrila (AIBN) e ácido acético (HAc) foram adquiridos pela Sigma-Aldrich. Clorofórmio (CHCl_3) e Metanol (MeOH) grau HPLC foram adquiridos pela VETEC, enquanto a acetonitrila (ACN) grau HPLC foi adquirida J.T. Baker. As soluções de trabalho dos herbicidas e a água ultrapurificada Milli Q (Millipore) utilizada no

preparo da fase móvel foram filtradas em membrana de nylon 0,45 μm (GVS), diariamente.

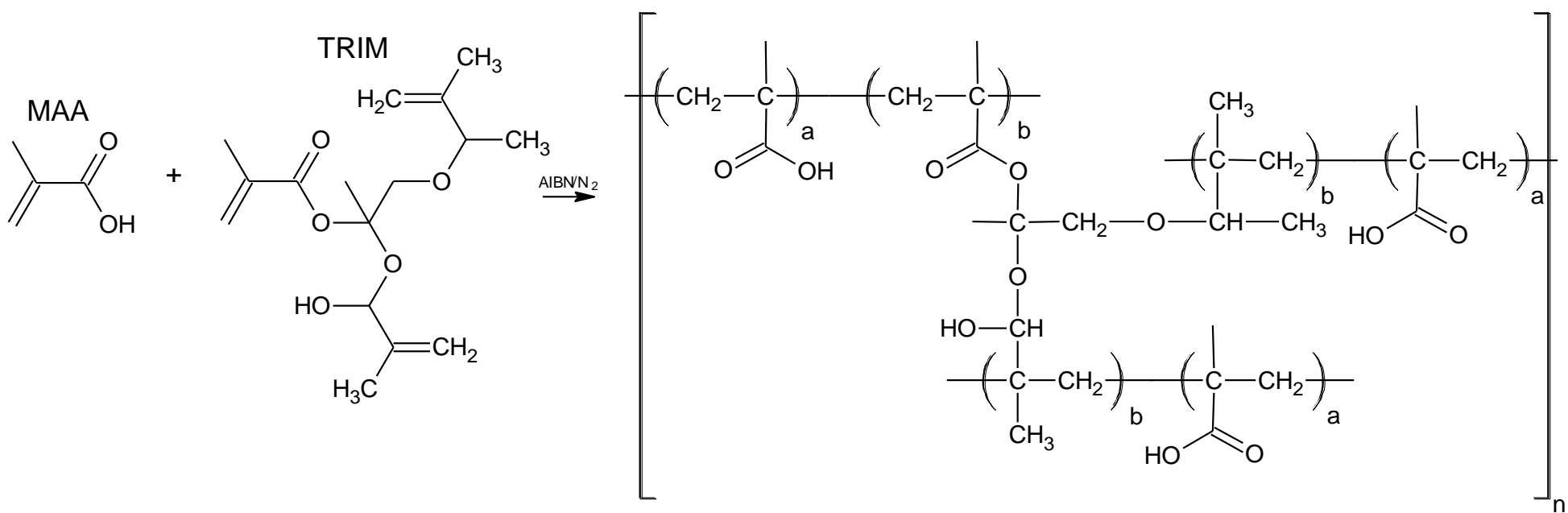
4.3 SÍNTESE DOS POLÍMEROS PVI-TRIM E PMA

Em um balão de fundo chato foram adicionados 8,0 mmol do monômero funcional (1-IV ou MAA) em 20,0 mL de uma mistura de solventes de ACN:CHCl₃ (19:1, v/v). Em seguida, foram adicionados no meio reacional 25,0 mmol de agente de ligação cruzada (TRIM) e 300,0 mg de iniciador radicalar (AIBN). A solução foi purgada com nitrogênio por 15 minutos e selada. O frasco foi adicionado em um banho com aquecimento com agitação magnética. A temperatura da rampa foi alterada de 25 a 60 °C em 90 minutos e depois mantido a 60°C por 24 horas.

As partículas poliméricas obtidas foram posteriormente filtradas a vácuo e colocadas em estufa por 48 h a 60°C. Após a síntese os polímeros PVI-TRIM e PMAA foram submetido a lavagem por Soxhlet onde foram utilizados 200 mL de solvente MeOH:HAc (4:1, v/v) por 24 horas para o PVI-TRIM e MeOH:HAc (4:1, v/v) para o PMA. A lavagem foi realizada com intuito de remover os reagentes em excesso.

Após a secagem dos materiais sintetizados foi realizado avaliação granulométrica dos materiais e obtido que o diâmetro das partículas poliméricas obtidas na síntese foi menor que 63 μm . As Figuras 11 e 12 mostram, respectivamente, o mecanismo proposto para as sínteses dos polímeros PVI-TRIM-TRIM e PMA-TRIM.

Figura 12 – Proposta de mecanismo para a síntese do polímero de PMA-TRIM.



4.4 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO TEBUTIURON

Dez mililitros de uma solução de TBT $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram agitados com $50,0 \text{ mg}$ de material adsorvente PVI-TRIM ou PMA por 60 min a 120 rpm . Os valores de pH estudados foram: $2,0$; $4,0$; $6,0$; $8,0$ e $10,0$ e foram ajustados com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para ambas soluções. Após a agitação, a mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi filtrado em membranas de nylon $0,22 \mu\text{m}$ e analisadas por HPLC. A porcentagem de adsorção do TBT foi determinada pela Equação 15.

$$\%adsorção_{TBT} = \frac{C_f}{C_o} \cdot 100 \quad (15)$$

sendo C_0 a concentração inicial de tebutiuron (mg L^{-1}), C_f é a concentração do analito no sobrenadante em cada valor de pH estudado (mg L^{-1}).

4.5 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Os estudos relativos ao efeito do tempo de agitação no perfil de adsorção de TBT nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM foram realizados utilizando o método em batelada. Para tanto, uma alíquota de $10,0 \text{ mL}$ da solução de TBT $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH $6,0$ foi agitada com $50,0 \text{ mg}$ do polímero adsorvente (PVI-TRIM ou PMA) em intervalos de 0 a 90 min . Ao final de cada período a solução foi separada do adsorvente por centrifugação a 1600 rpm por 5 min , o sobrenadante foi filtrado em membrana de nylon $0,22 \mu\text{m}$ e analisado por HPLC. Para calcular a quantidade de

analito adsorvida (Q_t) no polímero em cada tempo de agitação avaliado foi empregada Equação 16.

$$Q_t = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \quad (16)$$

sendo C_o a concentração inicial de tebutiuron (mg L^{-1}), C_t a concentração do analito no sobrenadante em cada tempo de agitação estudado (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa do polímero (g).

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A partir de experimentos em batelada foram construídas isotermas de adsorção, em que 10,0 mL de solução de TBT em pH 6,00 nas concentrações de 5,0 a 2000,0 mg L^{-1} foram agitadas com 50,0 mg de polímero PVI-TRIM ou PMA-TRIM durante 20 min. O sobrenadantes foram separados por centrifugação e filtrados em membrana de nylon 0,22 μm para posterior análise no HPLC. Para calcular a quantidade de analito adsorvida em equilíbrio (Q_e) no polímero foi empregada Equação 17.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (17)$$

sendo C_o a concentração inicial de tebutiuron (mg L^{-1}), C_e a concentração do analito no equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa do polímero (g).

4.7 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SPE

4.7.1 Estudo do Solvente de Eluição

Em cartucho de SPE foram recheados 200,0mg de PVI-TRIM e PMA-TRIM separadamente. Para os estudos de pré-concentração uma alíquota de 6,00 mL de solução do herbicida tebutiuron 20,0 mg L⁻¹ em pH 6,00 foi percolada nos cartuchos. Foram testados diferentes tipos de solventes (diclorometano, acetona, etanol, clorofórmio, acetonitrila e metanol) para eluição utilizando alíquotas de 2,00 mL (x3). O eluato da coluna para ser analisado foi evaporado até a secura, recuperado em 6,00 mL da fase móvel MeOH:H₂O (65:35, v/v) e analisado por HPLC.

4.7.2 Efeito do Volume do Solvente de Eluição

Uma alíquota de 100,0 mL de uma solução de TBT 5,0 µg L⁻¹, em pH 6,00, foi percolada através de uma coluna com capacidade para 25,0 mL contendo 200,0 mg de PVI-TRIM ou PMA-TRIM sob vazão de 2,0 mL min⁻¹. Em seguida, foram utilizados volumes de 6,00; 3,00 e 2,00 mL de metanol para eluição do analito retido na coluna.

4.8 CURVA DE RUPTURA

Para determinar o volume de ruptura da coluna contendo PVI-TRIM ou PMA-TRIM, bem como para obter a capacidade máxima adsorvida sob condições dinâmicas, uma curva de ruptura foi construída (*Breakthrough curve*). Alíquotas de 5,0 mL de solução de TBT na concentração de 100,0 mg L⁻¹ em pH 6,00 foram

percoladas através do cartucho SPE contendo 200,0 mg de PVI-TRIM ou PMA-TRIM até alcançar saturação. A quantidade de tebutiuron no efluente do cartucho foi determinada por HPLC.

4.9 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

Para avaliar as características analíticas do método, curvas analíticas para o herbicida TBT foram construídas utilizando os materiais adsorventes sintetizados (PVI-TRIM e PMA-TRIM), e outra curva analítica com material C18 comercial da marca Chromabond® na faixa de concentração de 1,0 a 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, percolando 50,0 mL de solução aquosa de tebutiuron e eluindo com 3,0 mL de metanol. O eluato foi analisado por HPLC. Foi realizada também uma curva analítica na mesma faixa de concentração, mas sem a etapa de pré-concentração. A precisão do método foi avaliada em termos da repetibilidade ($n=10$) para pré-concentração de soluções de tebutiuron de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Uma amostra de água superficial foi coletada no interior do estado de São Paulo em dois pontos distintos, próximo a uma cultura de cana-de-açúcar e seu pH foi ajustado para 2,0 utilizando ácido sulfúrico. Para a análise, a amostra foi ajustada para pH 6,00 com hidróxido de sódio 1,0 mol L^{-1} , filtrada a vácuo com membrana de nylon 22 μm (diâmetro 50mm) e 50,0 mL da água foram percolados nos cartuchos de SPE contendo PVI-TRIM ou PMA-TRIM e eluído com 3,00 mL de metanol.

4.10 ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DE HERBICIDAS

Com intuito de avaliar o desempenho adsorptivo dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM em relação a outros herbicidas, foram realizados estudos de adsorção de TBT na presença de diuron, hexazinona e ametrina. Primeiramente foi realizado um estudo em batelada, no qual uma solução binária de herbicida TBT (20 mg L^{-1}) e diuron (10 mg L^{-1}) foi colocada em contato com $50,0 \text{ mg}$ do material adsorvente (PVI-TRIM ou PMA-TRIM) e agitados por 20 minutos, o sobrenadante foi analisado por HPLC. Em outro estudo, $6,0 \text{ mL}$ de uma solução quaternária dos herbicidas (tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina) na concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram percolados em um cartucho contendo $200,0 \text{ mg}$ do material e foi feita a eluição com $3,0 \text{ mL}$ de metanol conforme estudo anterior (seção 2.8). Após a constatação que os materiais adsorvem outros herbicidas uma curva analítica foi construída pré-concentrando maiores volumes de amostra e, utilizando, concentrações menores dos herbicidas.

A curva analítica foi construída pré-concentrando $50,0 \text{ mL}$ de solução quaternária dos herbicidas tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina em coluna, contendo $200,0 \text{ mg}$ de material adsorvente (PVI-TRIM ou PMA-TRIM) e em seguida fez-se a eluição com $3,00 \text{ mL}$ de metanol. A faixa de concentração para curva analítica foi de $1,0$ a $150,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ da solução quaternária de herbicidas. Para a determinação dos herbicidas em amostras reais, foram utilizadas amostras de água de rio próximas a cultivos de cana-de-açúcar, sendo a água do Rio Tietê – SP, água de um poço artesiano próximo a cidade de Clementina – SP e em uma usina de cana-de-açúcar também no estado de São Paulo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

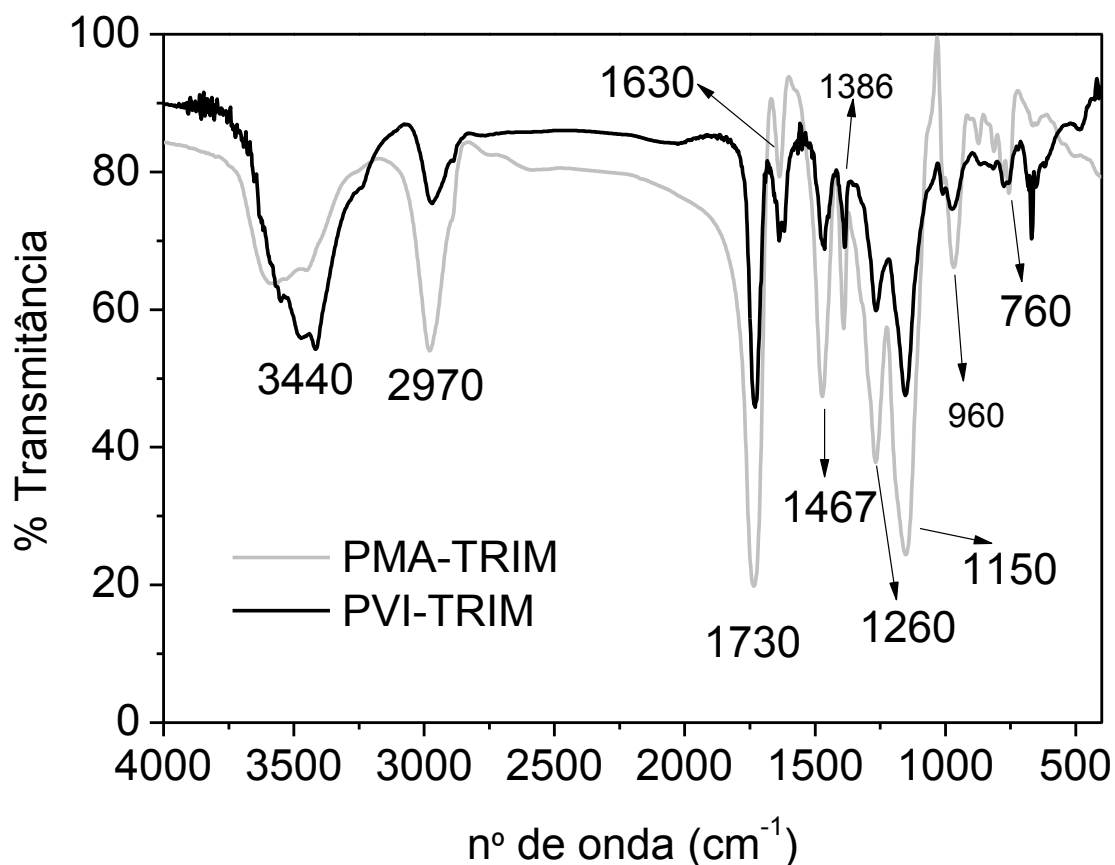
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

5.1.1 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier

A presença das bandas características dos grupos funcionais dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM foi avaliada por FTIR conforme Figura 13. A região de 3440 cm^{-1} é atribuída a vibração de grupos OH provenientes de moléculas de água adsorvida nos polímeros e do monômero funcional do ácido metacrílico [130]. A banda em 2970 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos simétricos e assimétricos dos estiramentos CH_2 e CH_3 da cadeia polimérica relacionados aos monômeros funcionais (ácido metacrílico e 1-vinilimidazol) e ao reagente de ligação cruzada, TRIM. Em 1730 cm^{-1} observa-se uma banda correspondente ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ do grupo éster do TRIM e carboxila do ácido metacrílico com maior intensidade no PMA-TRIM devido à presença de MAA.

Em 1150 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída à deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ de éster e em 1260 cm^{-1} característica de deformação axial de $\text{C}-\text{O}$ de ácido carboxílico [131]. Em 1467 e os sinais podem ser atribuídos, aos estiramentos de $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ do anel imidazol e também a deformação do grupo CH_2 do material [132,133]. Observa-se também uma banda de menor intensidade em 1630 cm^{-1} que pode ser atribuída à deformação OH da água ou ao estiramento de grupos vinílicos residuais nos polímeros $\text{C}=\text{C}$ [134]. Em 1386 cm^{-1} é atribuída a deformação fora do plano de grupos metil (CH_2CH_3) [135] e em $960, 760\text{ cm}^{-1}$ os picos são atribuídos a deformação angular $\text{C}-\text{H}$ (anel imidazol) fora do plano [25,130,136].

Figura 13 – Infravermelho dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.



5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Método de B.E.T. e Análise Elementar (C.H.N.)

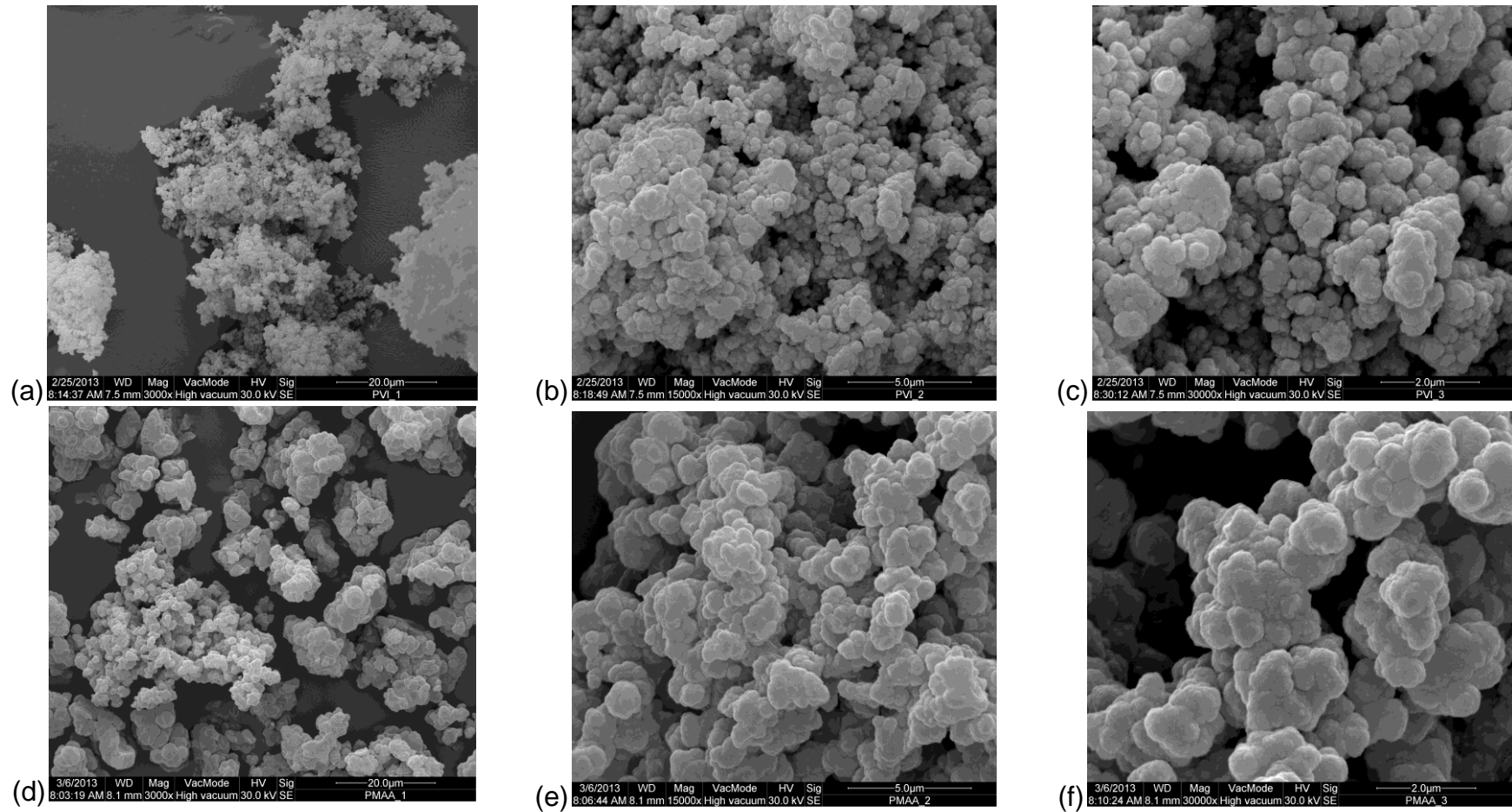
As imagens de MEV dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM são mostradas na Figura 14. Como esperado, as partículas apresentam forma de aglomerados esféricos, característicos de polímeros preparados por meio do método de precipitação. As partículas obtidas por essa metodologia de síntese, que fornece partículas esféricas, constituem uma importante característica para a capacidade de adsorção contribuindo para uma maior área superficial do material sintetizado.

Apesar das aparências morfológicas serem relativamente semelhantes entre si, é possível notar que as partículas do PVI-TRIM são menores, mais esféricas, bem definidas e com distribuição de tamanho bastante uniforme diferente das partículas de PMA-TRIM, o que caracteriza um menor grau de agregação dessas partículas. As partículas de PMA-TRIM possuem maior grau de agregação, menor rugosidade e superfície mais hidrofílica quando se comparada ao PVI-TRIM, devido à presença de ácido metacrílico [25]. Esta avaliação da imagem de MEV dos polímeros ajudam a compreender os dados sobre os texturais apresentados na Tabela 2, em que o PMA-TRIM apresenta menor volume, menor tamanho médio de poros e menor área superficial quando comparado ao PVI-TRIM.

Tabela 2 – Parâmetros texturais para os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.

Polímero	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de Poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio do Poro (nm)
PVI-TRIM	377,80	0,123	1,56
PMA-TRIM	245,70	0,091	1,48

Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros com ampliação de (a) 3000x (b) 15000x e (c) 30000x – para o PVI-TRIM – e (d) 3000x (e) 15000x e (f) 30000x – para o PMA-TRIM.



De acordo com os dados da Tabela 2, é possível observar que os polímeros possuem altas áreas superficiais quando comparados a adsorventes comerciais como NH_2 (amina) e C18 (octadecil), que possuem 254 e 95 m^2/g [98] respectivamente, e são considerados microporosos (<2 nm) [137], provavelmente devido às propriedades intrínsecas de polímeros obtidos por meio de síntese por precipitação. O maior volume e diâmetro médio de poro obtido para o PVI-TRIM em relação ao PMA-TRIM, embora pouco pronunciado, pode ser explicado pelo menor grau de agregação das partículas do PVI-TRIM, podendo ser um indicativo para que ocorra maior adsorção de herbicida no material PVI-TRIM.

A composição em porcentagem de monômero e reagente de ligação cruzada dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM foi realizada por meio da análise elementar do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados da análise mostraram que o teor de C, H e N no PVI-TRIM foram 54,16; 7,36 e 1,24%, respectivamente, enquanto que para o PMA-TRIM os valores obtidos foram: 57,99% de C, 7,79% de H e 0,86% de N.

A quantificação de nitrogênio (N) no polímero PMA-TRIM pode ser atribuída à presença do iniciador radicalar (AIBN) na cadeia polimérica. As composições dos polímeros (% em mol), determinadas a partir de cálculo estequiométrico são apresentadas na Tabela 3.

Como pode ser observado, ambos os monômeros foram muito mais reativos quando comparado ao reagente de ligação cruzada, considerando que houve apenas um ligeiro aumento na taxa de conversão de ácido metacrílico com relação ao 1-vinilimidazol, corroborando com a escolha do agente reticulante trifuncional, onde se espera obter uma maior quantidade molar de monômero funcional no polímero.

Quanto maior o teor de monômeros em relação ao reagente de ligação cruzada, mais eficaz é a extração dos herbicidas nas amostras, sendo assim, a partir da análise elementar e tendo em mente a utilização dos polímeros para a extração de herbicidas, é possível inferir que as sínteses foram realizadas com sucesso.

Tabela 3 – Determinação da % em mol de monômero de 1-vinilimidazol, ácido metacrílico e TRIM dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM a partir de análise elementar.

Monômeros	PVI-TRIM	
	Antes Polimerização (mol %)	Depois Polimerização (mol %)
1-Vinilimidazol	24,24	81,82
TRIM	75,76	18,18
Monômeros	PMA-TRIM	
	Antes Polimerização (mol %)	Depois Polimerização (mol %)
Ácido Metacrílico	24,24	85,71
TRIM	75,76	14,26

5.1.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é útil na obtenção de informações a respeito da estabilidade térmica sobre polímeros, e aplicável quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas, sendo seus resultados de ordem quantitativa além de colaborar com a seleção de materiais para estudos analíticos voltados para adsorção. As curvas TG e DTG dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM são mostrados na Figura 15, na qual é observado um perfil térmico semelhante entre os polímeros com três eventos.

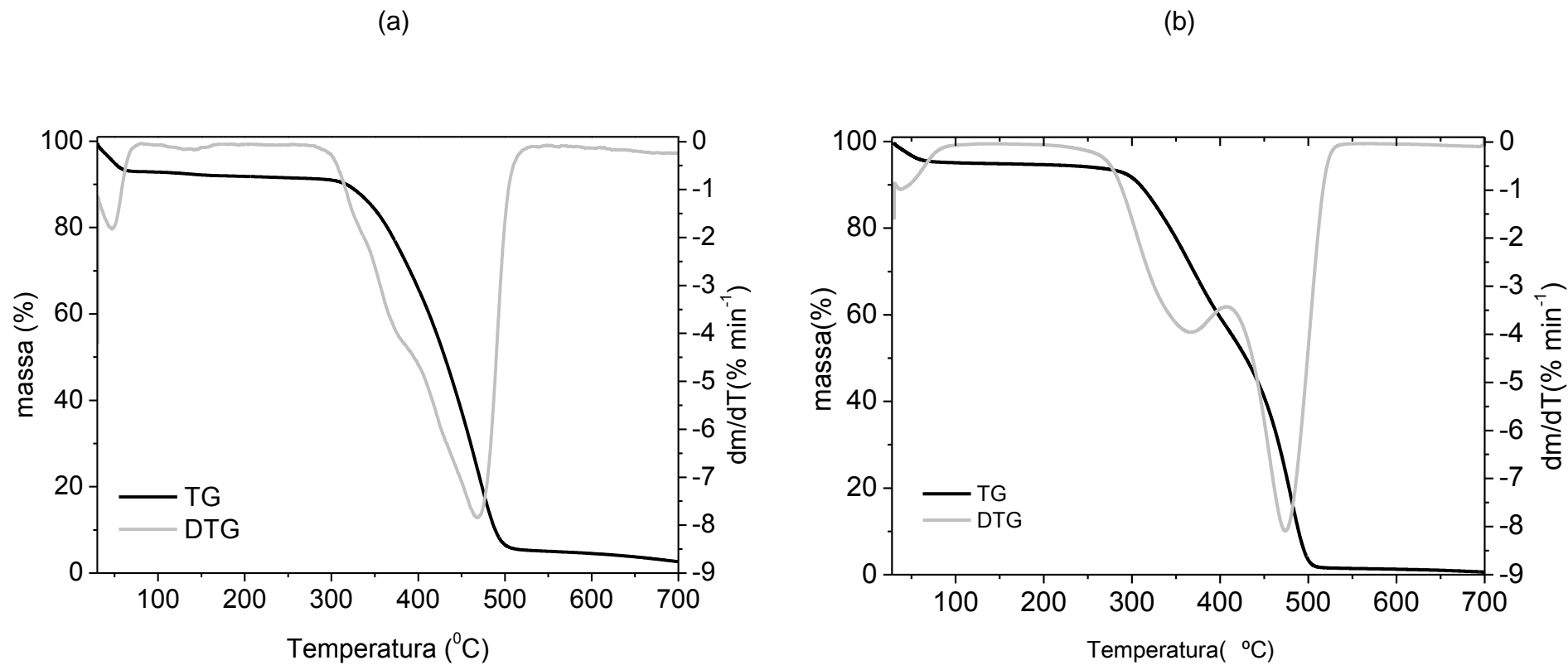
O primeiro evento com perda de massa de 6,45 e 4,12 % para o PVI-TRIM e PMA-TRIM, respectivamente, é observado no intervalo de temperatura entre 40 – 50

°C, e pode ser atribuído à remoção de água fisicamente adsorvida na superfície dos polímeros.

O segundo evento não tão evidenciado para o PVI-TRIM com a perda de massa de 31,48 % que ocorre a 369,51 °C pode ser atribuída à decomposição do segmento poli(vinilimidazol) [130,136,138] enquanto o segundo evento para o PMA-TRIM bem definido e observado em 366,10 °C, correspondendo a uma perda de massa de 47,26 % é atribuída ao segmento de ácido metacrílico [139].

O terceiro evento para os dois materiais ocorre próximo a 470,00 °C, é referente à decomposição do reagente de ligação cruzada TRIM com uma perda de massa de 44,07 % e 46,92 % do polímero PVI-TRIM e PMA-TRIM, respectivamente [140]

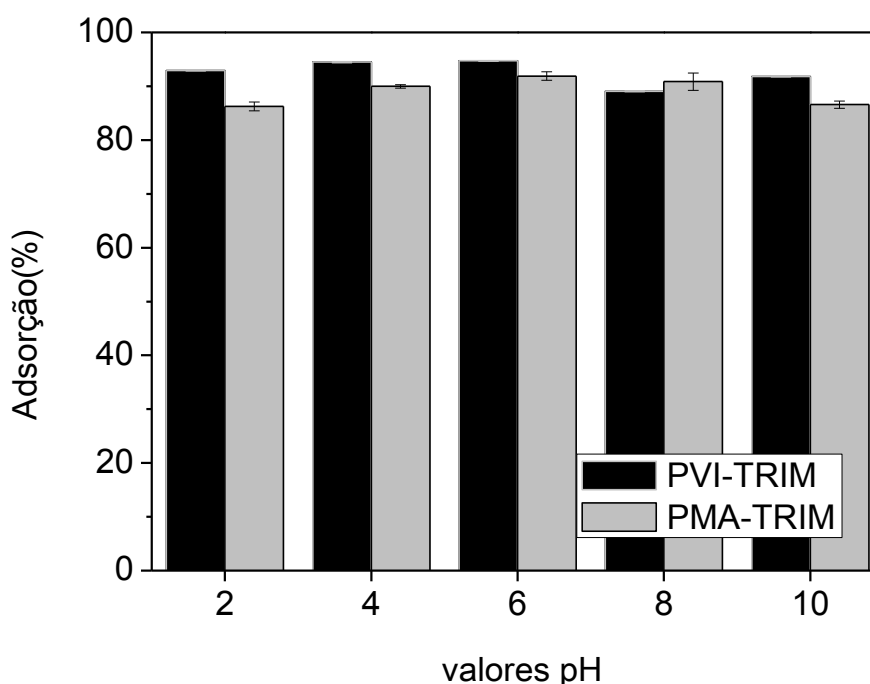
Como pode ser observado no gráfico não há diferença na estabilidade térmica dos dois polímeros, já que ambos possuem perda acentuada de massa na mesma faixa de temperatura (300 – 500 °C). É oportuno mencionar que após a decomposição do reagente de ligação cruzada, observa-se para o PVI-TRIM, uma menor perda de massa em relação ao PMA-TRIM, o que pode ser explicado pela maior quantidade de agente reticulante trimetilolpropano trimetacrilato (18,18 %) no polímero PVI-TRIM (Tabela 3).

Figura 15 – Curva TG e DTG para (a) PVI-TRIM e (b) PMA-TRIM.

5.2 EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE TBT NOS POLÍMEROS

A Figura 16 mostra a influência do pH na adsorção do herbicida nos polímeros. É possível observar que ocorre elevada adsorção de tebutiuron do herbicida nos materiais (PVI-TRIM e PMA-TRIM) em toda faixa de pH estudada (2-10), indicando que os polímeros possuem uma excelente robustez no tocante a adsorção em função do pH.

Figura 16 – Efeito do pH na retenção de tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.



Como o pH não influenciou na adsorção entre o herbicida tebutiuron e os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM, a interação entre o analito e os polímeros pode ser atribuída aos diferentes sítios de ligação da molécula de tebutiuron (grupo amida e o anel com nitrogênio e enxofre) e os sítios de ligação dos polímeros PMA-TRIM

(grupo carboxila proveniente do ácido metacrílico e grupo éster do timetilopropano trimetacrilato) e PVI-TRIM (anel imidazol e grupo éster do timetilopropano trimetacrilato).

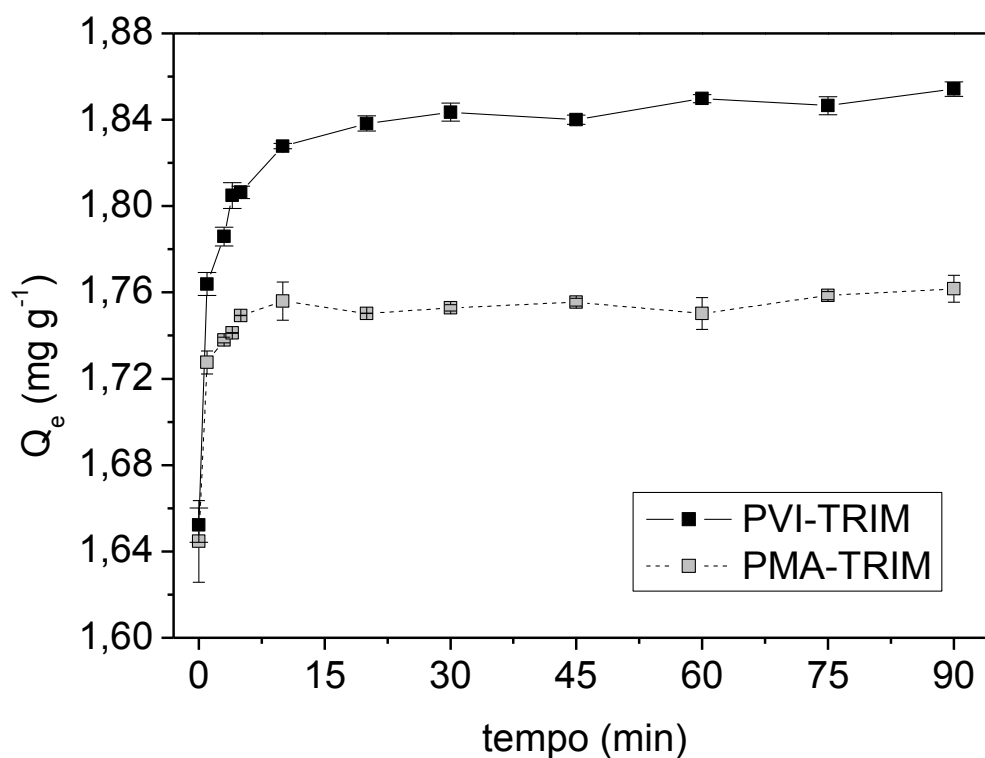
O tebutiuron é considerado uma base fraca com um pKa de 1,2, e acima de pH 2,0 tebutiuron existe principalmente na sua forma molecular [141] e pode estabelecer ligações de hidrogênio e/ou interações dipolo-dipolo com os sítios dos monômeros ácido metacrílico (pKa 4,66), 1-vinilimidazol (pKa 6,46), bem como do agente reticulante TRIM [142]. Optou-se por trabalhar em pH 6,0 para adsorção do herbicida tebutiuron até o final dos experimentos, tendo em vista que este valor de pH é próximo ao de águas naturais.

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE TBT NOS POLÍMEROS PVI-TRIM E PMA-TRIM

A cinética de adsorção desempenha um importante papel na compreensão do mecanismo de adsorção entre analito/adsorvente [25]. De acordo com os dados cinéticos experimentais apresentados na Figura 17, é possível observar que houve elevada adsorção de tebutiuron nos polímeros logo nos primeiros minutos, mas que foi diminuindo gradativamente até alcançar o tempo de equilíbrio em 20 min para ambos os materiais, com capacidade de adsorção nessas condições de 1,85 mg de analito/g de polímero PVI-TRIM e 1,76 mg de analito/g de polímero PMA-TRIM.

A remoção de tebutiuron com maior velocidade no início pode ser atribuída ao fato dos materiais estarem com maior quantidade de sítios disponíveis para adsorção. A rápida remoção associada ao alcance de equilíbrio em um curto período de tempo evidencia a eficiência dos materiais para adsorção do herbicida.

Figura 17 – Influência do tempo de contato na quantidade adsorvida do herbicida TBT no PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□).



Os dados cinéticos experimentais foram explorados e analisados por meio dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula e Boyd. A Figura 18 mostra graficamente a linearidade de cada modelo cinético aplicado e sua viabilidade foi verificada através dos dados experimentais com base em seus coeficientes de determinação (R^2) bem como pelos valores de adsorção encontrados experimentalmente ($Q_{e_{exp}}$) com os valores preditos pelos modelos. A Tabela 4 reúne os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do herbicida tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM, os quais foram obtidos por meio das regressões lineares das curvas de cada modelo cinético.

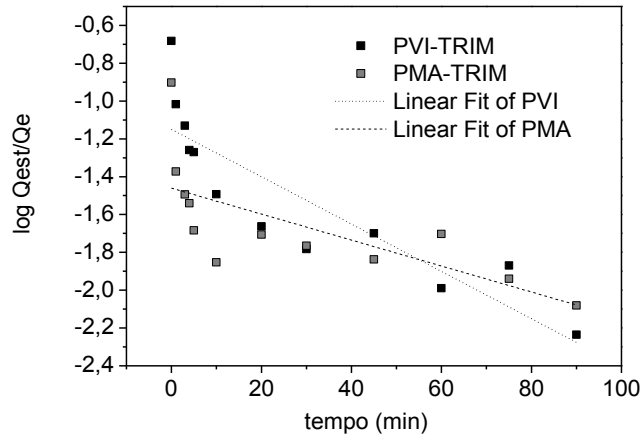
Tabela 4 – Parâmetros Cinéticos para a adsorção do TBT pelos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.

Pseudo-primeira ordem					Pseudo-segunda ordem			
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$					$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$			
	k_1 (min^{-1})	Q_e (mg g^{-1})	$Q_{e_{\text{exp.}}}$ (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$Q_{e_{\text{calc}}}$ (mg g^{-1})	$Q_{e_{\text{exp.}}}$ (mg g^{-1})	R^2
PVI-TRIM	0,0288	0,0708	1,8498	0,7563	4,7363	1,8524	1,8498	0,9999
PMA-TRIM	0,0158	0,0347	1,7559	0,4489	10,6372	1,7591	1,7559	0,9999
Elovich					Difusão Intrapartícula			
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$					$Q_t = k_{di} t^{1/2} + C$			
	β (g mg^{-1})	α ($\text{min}^{-1} \text{mg g}^{-1}$)	R^2	k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C (mg g^{-1})	R^2		
PVI-TRIM	35,5366	$4,360 \times 10^{25}$	0,9599	0,0542	1,6819	0,8352		
	112,9940	$6,7852 \times 10^{86}$	0,6331	0,0027	1,8262	0,6772		
PMA-TRIM	78,2472	$5,5345 \times 10^{56}$	0,8959	0,0435	1,6427	0,8577		
	166,9449	$2,1659 \times 10^{123}$	0,4329	0,0019	1,7415	0,4897		

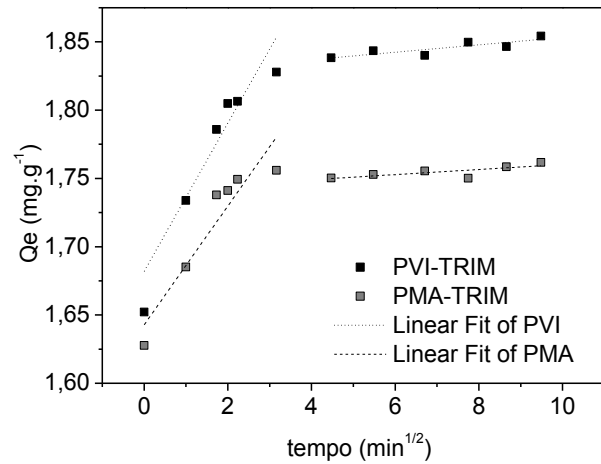
K_1 – é a constante de velocidade do processo de pseudo primeira ordem (min^{-1}); K_2 – é a constante de velocidade do processo de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); β - relação entre do grau de cobertura da superfície e a energia de ativação (g mg^{-1}); α - constante de velocidade de adsorção inicial ($\text{min}^{-1} \text{mg g}^{-1}$); K_{di} – coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C – constante relacionada com a espessura da camada limite.

Figura 18 – Modelos cinéticos de adsorção do herbicida TBT sobre os polímeros PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□): (a) pseudo-primeira ordem; (b) pseudo-segunda ordem; (c) Elovich; (d) Difusão Intrapartícula e (e) Boyd.

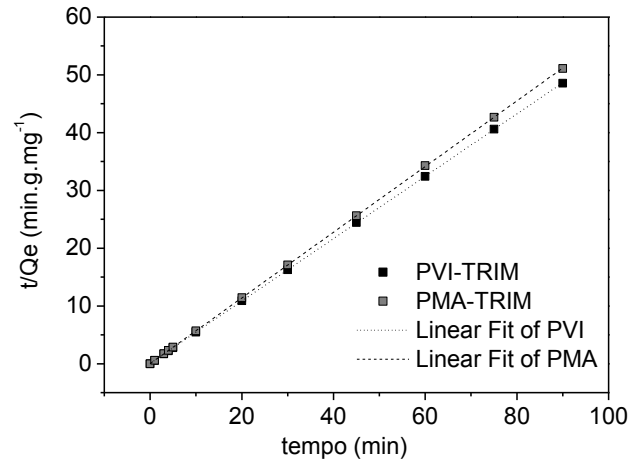
(a)



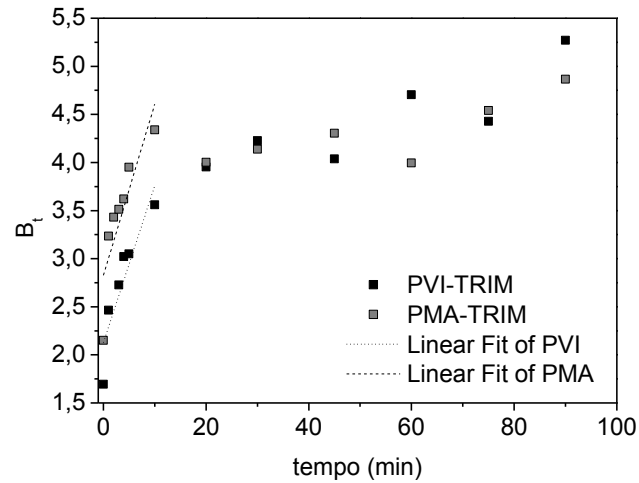
(d)



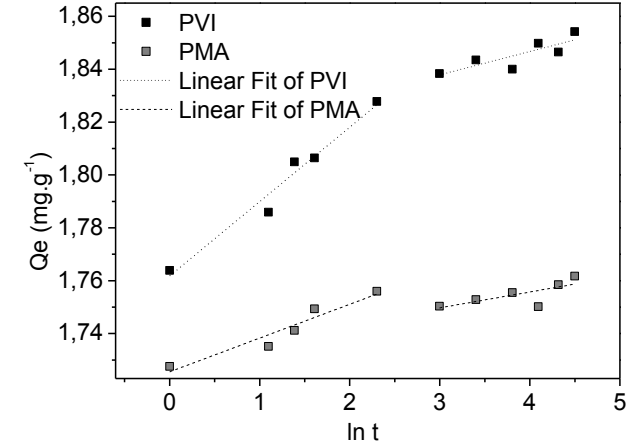
(b)



(e)



(c)



Os resultados revelam que o modelo de pseudo segunda ordem forneceu uma descrição adequada ao processo de adsorção do tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM, o que pode ser confirmado pelos elevados coeficientes de determinação encontrados ($R^2 = 0,9999$), além, do valor de Q_e calculado ter sido muito próximo ao valor de Q_e experimental. Este modelo reconhece que a quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente e a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados; e pressupõe que a presença de sítios de ligação com diferentes energias e que a retenção de adsorbato no adsorvente é controlada por meio de um processo de natureza química, o que indica um processo de quimissorção [143-145].

Estes diferentes sítios de adsorção presentes nos materiais podem ser atribuídos ao anel imidazol do monômero orgânico para o PVI-TRIM, e ao ácido carboxílico para o PMA-TRIM além da carbonila proveniente do agente de reticulação para os dois materiais.

O modelo de Elovich também pode ser usado para descrever a cinética de adsorção e supõe que a superfície adsorvente é energeticamente heterogênea. Além disso, este modelo também reconhece um processo de adsorção de natureza química [146].

Como mostrado na Tabela 4, o modelo de Elovich fornece ajuste razoável para os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM conforme seus coeficientes de determinação de Q_t vs. $\ln t$ ($R^2 = 0,9599$ e $R^2 = 0,8959$). No entanto, o ajuste foi observado somente para os primeiros tempos de contato (antes de atingir o equilíbrio de adsorção), o que indica que a etapa limitante da velocidade é a difusão do filme na superfície dos polímeros [147].

Os dados obtidos até então acerca do emprego dos modelos de

pseudossegunda ordem e Elovich podem ser corroborados pelo modelo de difusão intrapartícula. Quando o processo de adsorção também é influenciado pelo fenômeno da difusão, a taxa de adsorção pode ser descrita matematicamente pelo modelo de difusão intrapartícula. Os valores de C (mg g^{-1}) a partir do modelo (Tabela 4) dão uma idéia da espessura da camada limite. Quanto maior o valor de C maior é o efeito da camada limite [119,148]. Além disso, a presença de multilinearidade sobre o modelo caracteriza adsorção de diferentes fases: transferência de massa externa intrapartícula seguida de difusão nos poros.

De acordo com a Tabela 4 e Fig. 17d, duas porções lineares para o PVI-TRIM e PMA-TRIM no modelo de difusão intrapartícula foram obtidas, com um melhor ajuste para o primeiro segmento de reta. O intercepto (C) da curva é acentuadamente diferente de zero ($1,68 \text{ mg g}^{-1}$ para a PVI-TRIM e $1,64 \text{ mg g}^{-1}$ para PMA-TRIM), sugerindo, como já foi observado a partir de modelo de Elovich, que o transporte de tebutiuron em direção à superfície externa dos polímeros através da difusão do filme desempenha um papel mais importante quando comparado com a difusão intrapartícula nos poros dos materiais.

A fim de confirmar os dados cinéticos obtidos até o momento, os dados foram analisados utilizando a expressão cinética de Boyd. Pode ser verificado, que para ambos os polímeros, seus dados não se comportam linearmente. Além do que, seus segmentos de reta não passam pela origem, mostrando que o processo de adsorção do herbicida tebutiuron nos materiais pode ser controlado de fato pelos dois efeitos, difusão intrapartícula e adsorção na superfície externa dos polímeros, corroborando com os modelos cinéticos já apresentados.

5.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Após o estudo cinético, isotermas de adsorção foram construídas com o objetivo de encontrar a relação entre a quantidade de analito adsorvido (Q_e) e a concentração de analito remanescente na solução depois do sistema atingir o equilíbrio (C_e), sob o aumento da concentração do analito. Com os modelos de isotermas de adsorção é possível obter a capacidade máxima de adsorção do analito em mg por grama de adsorvente e na maioria das vezes, estes modelos predizem informações sobre mecanismo de adsorção, presença de diferentes sítios de ligação e afinidade do adsorvente [114]. Os modelos de isotermas de adsorção foram utilizados para estimar a capacidade máxima de adsorção de tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM, em condições de equilíbrio, bem como a existência de diferentes sítios de ligação nos adsorventes e informações sobre o mecanismo de adsorção.

A Figura 19 mostra os dados experimentais das isotermas de adsorção do tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM e o ajuste dos modelos de adsorção é apresentado na Tabela 5. Embora tenha sido observado um bom ajuste para todos os modelos de isoterma de adsorção avaliados, o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich com dois sítios de adsorção mostrou o melhor ajuste para os dados nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM, com capacidade máxima adsortiva de 213,89 mg g⁻¹ e 186,76 mg g⁻¹, respectivamente. Este modelo descreve que as interações de ligação de adsorção possuem diferentes afinidades. Assim a adsorção do tebutiuron pode ocorrer em superfície energeticamente heterogênea, podendo ser atribuída a propriedades dos grupos carboxílicos ou carbonila do PMA-TRIM e grupos imidazol ou carbonila de PVI-TRIM.

O melhor ajuste do modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich com dois sítios de adsorção também pode ser simplificado tendo em mente que ele combina as equações de Langmuir e Freundlich superando algumas das restrições que estes modelos com único sítio adsorptivo possuem como a heterogeneidade de locais de fase sólida envolvidos no processo de adsorção [149]. Sendo assim, durante a adsorção de tebutiuron em baixas concentrações, o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich com dois sítios de adsorção é efetivamente reduzido a isoterma de Freundlich, enquanto que em concentrações elevadas, a adsorção segue o modelo da isoterma de Langmuir, que prevê capacidade de adsorção monocamada [150].

Observando a Tabela 5, é importante enfatizar que para concentrações baixas de tebutiuron, a quantidade adsorvida no PVI-TRIM avaliado pelo valor de b_1 (28,49 mg g⁻¹) foi inferior ao valor de b_2 obtido para concentrações mais elevadas de tebutiuron (185,40 mg g⁻¹), o que mostra que a interação entre o analito e o adsorvente PVI-TRIM ocorre mais fortemente em altas concentrações. As energias de ligação (k_1 e k_2) no PVI-TRIM são muito semelhantes, o que indica claramente que os locais de ligação atribuídos aos grupos imidazol e carbonila do PVI-TRIM possuem afinidades semelhantes com relação ao tebutiuron.

Figura 19 – Isoterma de Adsorção do herbicida TBT nos polímeros PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□), onde (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção, (d) Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção e (e) Dubinin-Radushkevich.

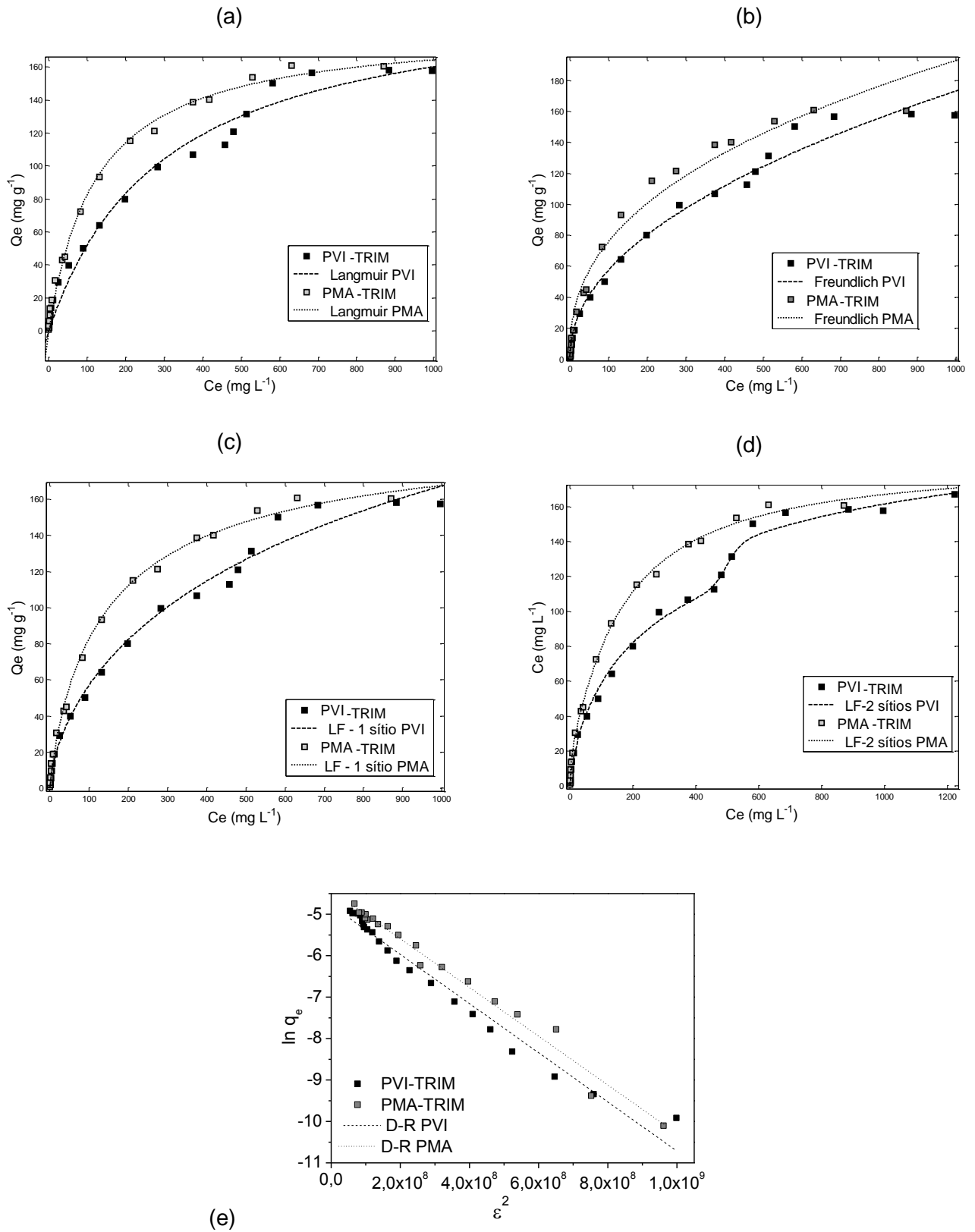


Tabela 5 – Parâmetros das isotermas do herbicida TBT nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.

		PVI-TRIM	PMA-TRIM
Langmuir $Q_{eq} = k_L b C_{eq} / (1 + k_L C_{eq})$	k _L	3,36E ⁻³	8,14 E ⁻³
	b	207,90	184,60
	R ²	0,983	0,994
	RSME	7,900	4,901
Freundlich $Q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n}$	k _F	6,35	11,77
	n	2,09	2,47
	R ²	0,988	0,982
	RSME	6,647	8,487
Langmuir-Freundlich (1sítio) $Q_{eq} = \frac{b_1 (k_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (k_1 C_{eq})^{n_1}}$	k ₁	5,96E ⁻⁴	6,50E ⁻³
	b ₁	339,90	202,40
	n ₁	0,634	0,8405
	R ²	0,991	0,997
	RSME	5,998	3,657
Langmuir-Freundlich (2sítios) $Q_{eq} = \frac{b_1 (k_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (k_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2 (k_2 C_{eq})^{n_2}}{1 + (k_2 C_{eq})^{n_2}}$	k ₁	1,99E ⁻³	5,94E ⁻³
	b ₁	28,49	166,10
	n ₁	24,150	1,123
	k ₂	3,68E ⁻³	3,58E ⁻¹
	b ₂	185,40	20,66
	n ₂	0,476	0,916
	R ²	0,997	0,998
	RSME	3,644	2,681
Dubinín-Radushkevich $\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2$	q _m	8,376	12,104
	K	-5,933E ⁻⁹	-5,883E ⁻⁹
	E	9,18	9,21
	R ²	0,970	0,983

*K_L: constante de Langmuir (L g⁻¹), K_F: constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹) – parâmetros relacionados à afinidade adsorvente-adsorvato; b_{1,2}– capacidade de adsorção máxima (mg g⁻¹); n_{1,2}– constante relacionado à intensidade ou grau de adsorção; q_m – capacidade de adsorção máxima (mmol g⁻¹); K – constante de energia de adsorção (mol² kJ⁻²); E – Energia média de sorção (kJ mol⁻¹). RSME – erro médio quadrático.

Por outro lado, para PMA-TRIM, quando analisado o valor b_1 ($166,10 \text{ mg g}^{-1}$) com relação ao valor de b_2 ($20,66 \text{ mg g}^{-1}$), observa-se o comportamento inverso ao do PVI-TRIM, pois ocorre maior interação de tebutiuron com o material quando o analito encontra-se em baixas concentrações.

As energias de ligação (k_1 e k_2) para o PMA-TRIM são diferentes, sendo k_1 ($5,94\text{E}^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$) menor que k_2 ($3,58\text{E}^{-1}\text{kJ mol}^{-1}$), mostrando que os sítios de interação que o PMA-TRIM apresenta possuem afinidades diferentes com relação ao herbicida tebutiuron. Portanto, considerando que a composição molar do ácido metacrílico é superior ao TRIM no PMA-TRIM (Tabela 3), é possível inferir que a adsorção do tebutiuron em concentrações baixas ocorre nos sítios de ligação do grupo carboxílico. Além disso, como o valor k_1 é bastante baixo. Pode-se inferir que o grupo carboxílico do ácido metacrílico apresenta um caráter de baixa energia com relação ao grupo carbonila do TRIM. Este resultado também pode ser avaliado pelo baixo valor de pK_a (4,66) [138] do ácido metacrílico, na qual em pH 6 (pH escolhido para os ensaios), o sítio de ligação encontra-se em sua forma desprotonada, o que diminui a interação com tebutiuron que está na sua forma molecular.

A heterogeneidade da superfície do adsorvente foi confirmada pelos valores de $n < 1$ (Tabela 5). Através desse resultado, o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich com dois sítios de adsorção, confirma que para altas concentrações de tebutiuron a sua adsorção ocorre preferencialmente em monocamada na superfície heterogênea do adsorvente.

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich permite distinguir entre adsorção física e química por meio do cálculo a energia média de adsorção ($E = \text{kJ mol}^{-1}$). De acordo com dados da literatura [151], as interações químicas de compostos orgânicos com adsorventes podem ocorrer por meio de ligações

covalentes ou ligação de hidrogênio, enquanto que as interações eletrostáticas envolvem forças íon-íon e íon-dipolo.

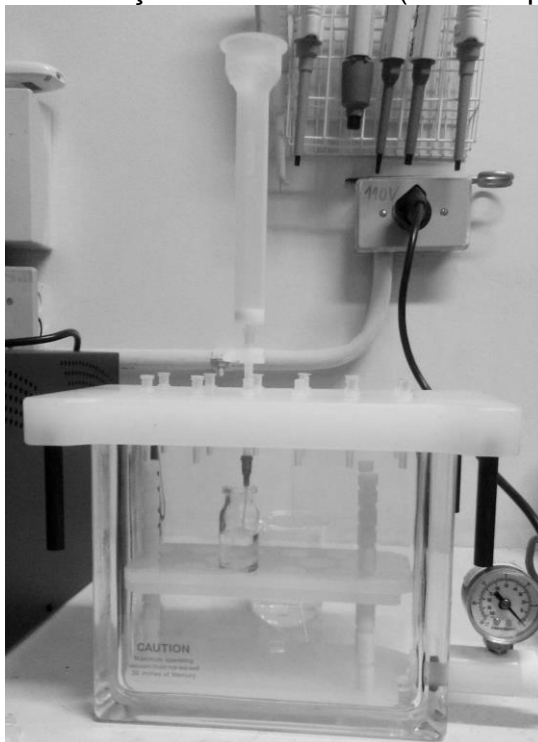
A partir do ponto de vista energético, a interação de van der Waals e as ligações de hidrogênio envolvem energia de adsorção na faixa de 4 – 8 kJ mol⁻¹ e 2 – 40 kJ mol⁻¹, respectivamente. Conforme observado na Tabela 5, o modelo de Dubinin-Radushkevich proporcionou um bom ajuste aos dados de isoterma para os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM com coeficientes de determinação de 0,970 e 0,983, respectivamente. As energias médias de adsorção (E) foram determinadas resultando nos valores de 9,18 e 9,21 kJ mol⁻¹ para o PVI-TRIM e PMA-TRIM, respectivamente. Pode-se inferir que, de fato, a adsorção de tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM pode ser considerado um processo de adsorção de natureza química, corroborando assim os resultados já obtidos através dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e Elovich.

5.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SPE

5.5.1 Escolha do Solvente de Eluição

Para avaliar a eficiência do solvente de eluição, 200 mg dos polímeros PVI-TRIM ou PMA-TRIM foram empacotados em cartuchos de SPE e na parte superior e inferior foram fechados com *frits* de polietileno em discos. Os cartuchos SPE foram acoplados num sistema manifold à vácuo, conforme mostra Figura 20.

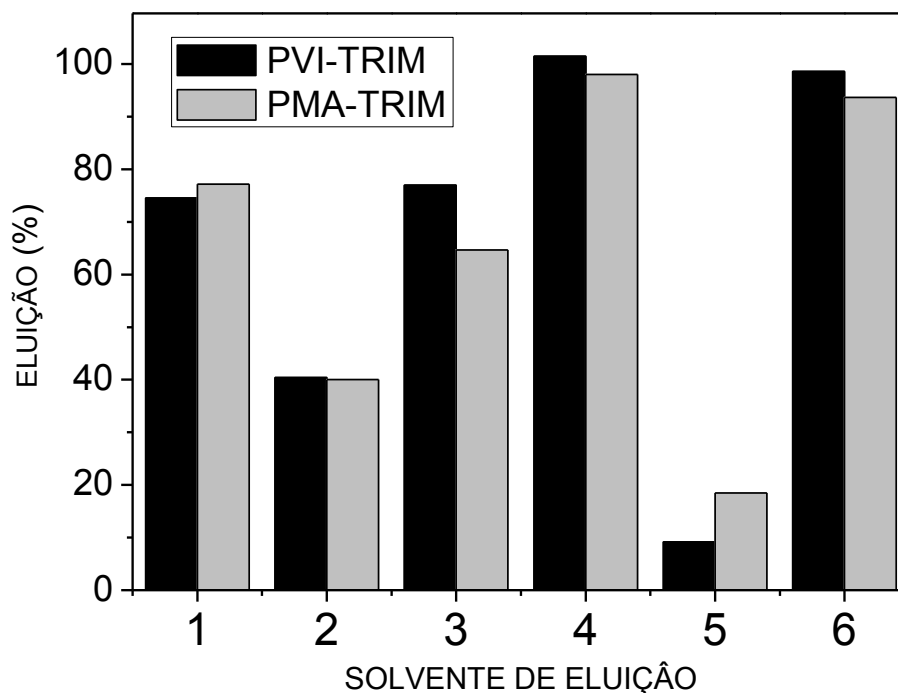
Figura 20 – Sistema manifold a vácuo utilizado na otimização do procedimento SPE para pré-concentração de tebutiuron. (fonte:arquivo pessoal, 2014)



Após o condicionamento do cartucho com 5,0 mL de água ultra-pura, percolou-se a solução de tebutiuron e fez-se a eluição com os seguintes solventes com diferentes polaridades: diclorometano, acetona, etanol, clorofórmio, acetonitrila e metanol. Os resultados estão reunidos na Figura 21.

Como pode ser constatado, o solvente metanol, polar e prótico foi adequado para eluir o tebutiuron. Utilizando acetonitrila foi obtida também uma porcentagem de eluição elevada, o que pode ser justificado pela elevada solubilidade do tebutiuron no solvente, enquanto que uma desorção muito baixa foi observada quando se fez uso de clorofórmio como solvente de eluição, o que pode estar relacionado às suas propriedades apolares, tornando assim muito difícil romper a ligação entre os polímeros e o tebutiuron. A partir dos resultados obtidos com porcentagem de recuperação do herbicida adsorvido, o solvente metanol foi adotado como solvente de eluição para o procedimento SPE.

Figura 21 – Eluição do herbicida TBT cada polímero (PVI-TRIM ou PMA-TRIM) com cada solvente estudado (1-diclorometano, 2-acetona, 3-etanol, 4-metanol, 5-clorofórmio, 6-acetonitrila).



5.5.2 Efeito do Volume do Solvente de Eluição

Após a adoção de metanol como solvente de eluição de TBT adsorvido no PVI-TRIM e PMA-TRIM, foram avaliados diferentes volumes do eluente com intuito de determinar menor volume de solvente necessário para realizar a eluição do herbicida. O fator de pré-concentração teórico foi determinado a partir da razão do volume de pré-concentração (100,0 mL) pelo volume de eluição e o fator de pré-concentração experimental foi obtido através da área do pico cromatográfico do herbicida tebutiuron com etapa de pré-concentração (eluato) pela área do pico cromatográfico do tebutiuron na solução inicial (antes da préconcentração).

Tabela 6 – Valores do Fator de pré-concentração para cada volume de eluente utilizados nas colunas de PVI-TRIM e PMA-TRIM.

Material	Volume Eluente	FPC*_{teórico}	FPC*_{exp.}
Adsorvente	(mL)		
PVI-TRIM	6,00	16,6	17,0
	3,00	33,3	32,5
	2,00	50,0	40,7
PMA-TRIM	6,00	16,6	16,8
	3,00	33,3	33,6
	2,00	50,0	43,1

*FPC – Fator de pré concentração

De acordo com os dados apresentados da Tabela 6, 3,0 mL de metanol foram suficientes para proporcionar eluição quantitativa do herbicida em ambos os polímeros, uma vez que o fator de preconcentração teórico ($FPC_{teórico}$) foi muito semelhante aos obtidos experimentalmente (FPC_{exp}) e, dinamicamente, nessas condições foi possível obter um fator de pré-concentração de aproximadamente 33 vezes. Estes resultados revelam que o procedimento SPE pode melhorar significativamente a detecção de herbicidas.

5.6 CURVA DE RUPTURA

Um importante parâmetro para o desenvolvimento e controle do método dinâmico, é o volume de ruptura da eficiência do adsorvente, pelo volume de amostra percolada pelo adsorvente, no qual uma determinada quantidade de analito é detectada na saída da coluna. A curva de ruptura fornece valores da capacidade

máxima adsortiva em condições dinâmicas, além de avaliar a possibilidade de melhorar os limites de detecção do método, pré-concentrando maiores volumes de solução.

Os dados obtidos da curva de ruptura, Figura 22, são mostrados na Tabela 7.

Figura 22 – Curvada ruptura de eficiência da adsorção de TBT nos polímeros PVI-TRIM (■) e PMA-TRIM (□). Concentração de TBT 100 mg L^{-1} , quantidade de adsorvente 200 mg , velocidade de percolação $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

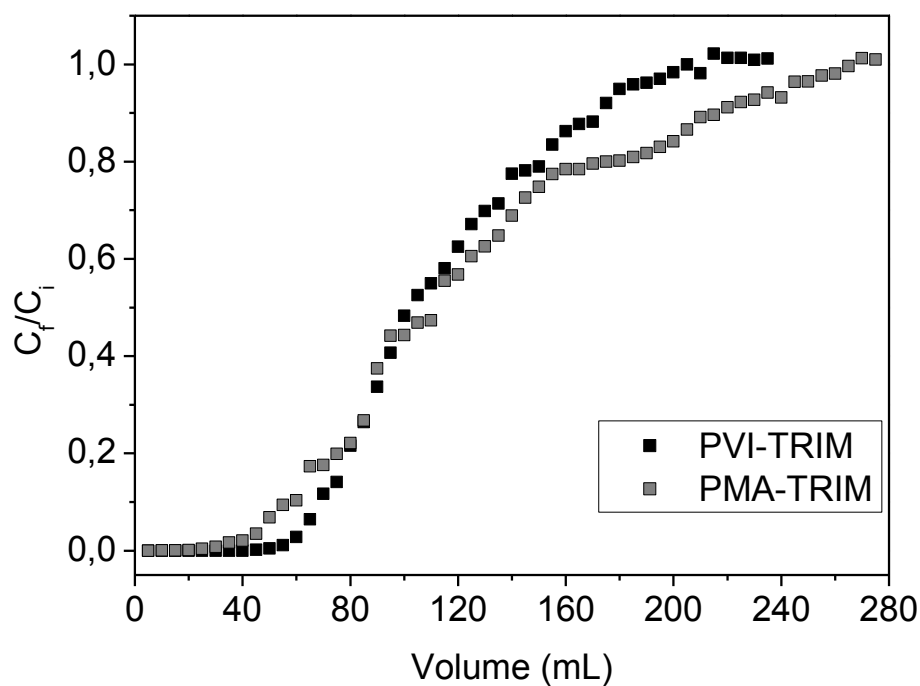


Tabela 7 – Parâmetros de adsorção em condições dinâmicas do herbicida TBT nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.

Adsorvente	$V_r^{(a)}$ (mL)	$V_s^{(b)}$ (mL)	$Q_{rup}^{(c)}$ (mg g⁻¹)	$Q_{máx}^{(d)}$ (mg g⁻¹)
PVI-TRIM	60,0	220,0	30,0	110,0
PMA-TRIM	35,0	265,0	17,5	132,5

(a) V_r – Volume de ruptura da coluna; (b) V_s – Volume de saturação da coluna; (c) Q_{rup} – quantidade em massa de tebutiuron adsorvida na coluna no ponto de ruptura; (d) $Q_{máx}$ – quantidade máxima em massa de tebutiuron adsorvida na coluna.

Observou-se que o volume de ruptura (V_r) para o PVI-TRIM foi de 60,0 mL, o que corresponde à quantidade de tebutiuron adsorvido (Q_{rup}) no polímero de 30,0 mg g⁻¹. O volume de saturação da coluna (V_s) de PVI-TRIM foi obtida percolando 220,0 mL de solução de tebutiuron 100,0 mg L⁻¹, proporcionando uma capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) de 110,0 mg g⁻¹.

Para o PMA-TRIM, foi observado um volume de ruptura (V_r) de 35,0 mL; correspondente à quantidade de tebutiuron adsorvido (Q_{rup}) no polímero de 17,5 mg g⁻¹ enquanto a saturação da coluna (V_s) foi obtida percolando 265,0 mL de solução de tebutiuron 100,0 mg L⁻¹, com uma capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) de 132,5 mg g⁻¹.

Do ponto de vista analítico, os valores do volume de ruptura revelam que o desempenho do método de pré-concentração pode ser substancialmente melhorado pré-concentrando um volume maior de amostra sem perdas de capacidade adsortiva. Verifica-se que a adsorção quantitativa de tebutiuron no cartucho contendo 200,0mg de polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM é de 6,0 mg e 3,5 mg, respectivamente. Assim sendo, se for utilizada uma solução de tebutiuron a uma concentração de 100 µg L⁻¹, 60,0 e 35,0 litros podem ser pré-concentrados nos cartuchos de PVI-TRIM e PMA-TRIM, respectivamente sem perdas de capacidade

adsortiva. Deve-se notar ainda que o PVI-TRIM apresenta maior adsorção em relação ao tebutiuron muito provavelmente devido à sua maior porosidade (Tabela 1).

5.7 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

Para avaliar o desempenho do método de pré-concentração do herbicida tebutiuron nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM, foram avaliadas as seguintes figuras de mérito: limite de detecção, limite de quantificação e fator de pré-concentração.

As curvas analíticas foram obtidas pré-concentrando soluções de TBT sob as condições otimizadas (Figura 23) em cartuchos recheados com 200 mg de PVI-TRIM e PMA-TRIM. Adicionalmente, para efeito de comparação, curvas analíticas foram construídas sem a etapa de pré-concentração e com a etapa de pré-concentração empregando o adsorvente comercial C₁₈ comercial.

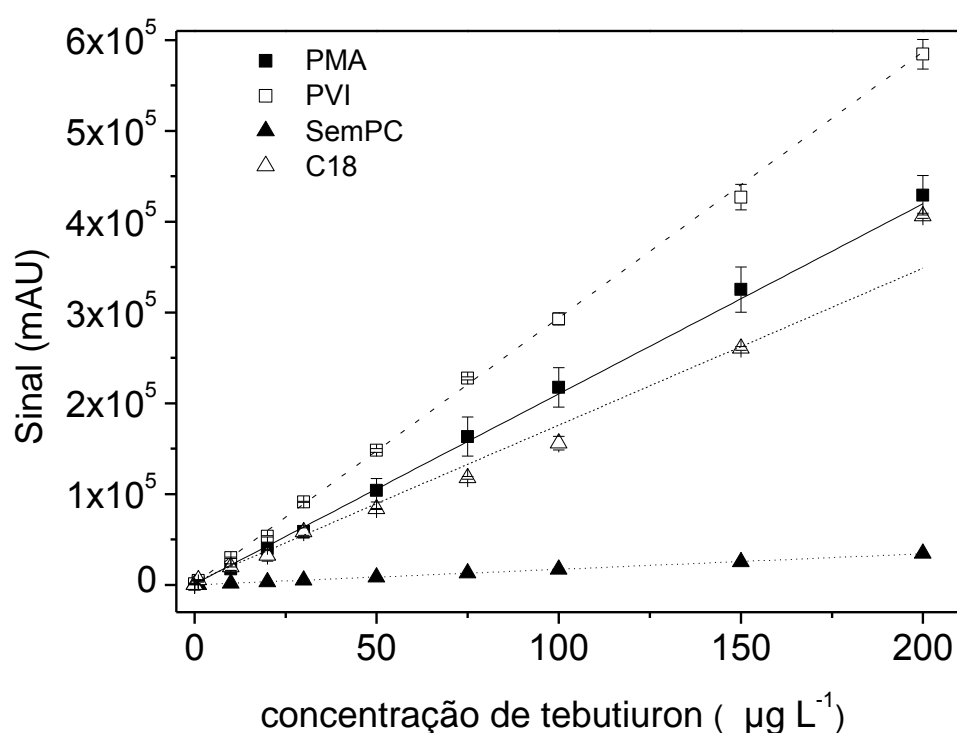
Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o método de pré-concentração foram determinados. Segundo a IUPAC [152], o limite de detecção e o limite de quantificação podem ser obtidos a partir das equações 19 e 20, respectivamente.

$$LD = \frac{3xstd}{b} \quad (19)$$

$$LQ = \frac{10xstd}{b} \quad (20)$$

onde std é o desvio padrão de dez leituras do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica.

Figura 23 – Curvas analíticas do herbicida TBT nas colunas de PVI-TRIM, PMA-TRIM, C18 e a curva sem a etapa de préconcentração com soluções na faixa de concentração de 1,0 – 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Como é observado na Figura 23, a curva analítica construída com polímero PVI-TRIM possui uma maior inclinação que a curva utilizando o polímero PMA-TRIM, e ambas possuem melhor inclinação e faixa linear quando comparadas com o adsorvente C₁₈ comercial.

Quando é feita a comparação entre os polímeros sintetizados nesse trabalho, observa-se maior sensibilidade da curva analítica quando se emprega o PVI-TRIM. Este resultado pode ser explicado pelo fato deste polímero possuir maior área

superficial e maior capacidade adsortiva, proporcionando assim um melhor fator de pré-concentração.

A Tabela 8 mostra as figuras de mérito obtidas por meio do procedimento de SPE do herbicida tebutiuron nos materiais sintetizados e em um cartucho C₁₈ comercial. O fator de pré-concentração foi determinado como a relação entre a inclinação da curva de calibração com e sem pré-concentração.

Tabela 8 – Figuras de mérito para a adsorção de TBT em PVI-TRIM, PMA-TRIM e C₁₈ comercial.

Material	Regressão Linear	R ²	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)	FPC*
Sem PC	Sinal=127,04-171,16[TBT(µg L ⁻¹)]	0,999	1,59	5,29	--
PVI-TRIM	Sinal=1297,15-2928,26[TBT(µg L ⁻¹)]	0,997	0,07	0,25	17,11
PMA-TRIM	Sinal=1005,36-2093,86[TBT(µg L ⁻¹)]	0,989	0,12	0,39	12,23
C ₁₈	Sinal=3173,41-1728,21[TBT(µg L ⁻¹)]	0,972	0,16	0,53	10,09

* FPC – Fator de Pré-Concentração.

Em condições otimizadas, o fator de pré-concentração encontrado foi de 17,1, 12,2 e 10,1 para PVI-TRIM, PMA-TRIM e C₁₈, respectivamente. Os valores obtidos de LD foram de 0,07 µg L⁻¹, 0,12 µg L⁻¹ e 0,16 µg L⁻¹ e o LQ foram de 0,25 µg L⁻¹, 0,39 µg L⁻¹ e 0,53 µg L⁻¹ para PVI-TRIM, PMA-TRIM e C₁₈, respectivamente. Utilizando o PVI-TRIM, obteve-se menores LD e LQ e um ganho no fator de préconcentração de 1,40 vezes quando comparado ao PMA-TRIM, e um ganho de enriquecimento de 1,70 vezes quando comparado ao cartucho comercial C₁₈.

A Figura 24 reúne os cromatogramas referentes a cada curva analítica variando a concentração de 1,0 a 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A precisão analítica para o método de pré-concentração dos polímeros foi avaliada em termos da repetibilidade ($n=10$) da pré-concentração da solução de TBT 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ rendendo desvios padrão relativo de 1,73 % e 1,43 % para o polímero PVI-TRIMe de 4,62% e 1,96% para o polímero PMA-TRIM, respectivamente.

O método de pré-concentração do herbicida tebutiuron foi aplicado em análises de diferentes pontos amostras de águas superficiais (Tabela 9). Essas amostras foram coletadas no rio Tietê próximo a cultivo de cana-de-açúcar no estado de São Paulo, a análise da amostra do Ponto 1 só foi realizada no material PVI-TRIM devido ao fato de que quando ela foi coletada não tínhamos sintetizado o PMA-TRIM.

Através do teste de adição e recuperação de padrão em amostras reais, cujos resultados variaram de 98,3 – 102,7 % pode-se inferir que o método proposto é capaz de quantificar o herbicida TBT em amostras de água sem efeitos de matriz. Além disso, devido aos elevados fatores de pré-concentração, similar ou menores limites de detecção foram obtidos para o herbicida tebutiuron quando comparados à outros métodos de pré-concentração reportados na literatura (Tabela 10).

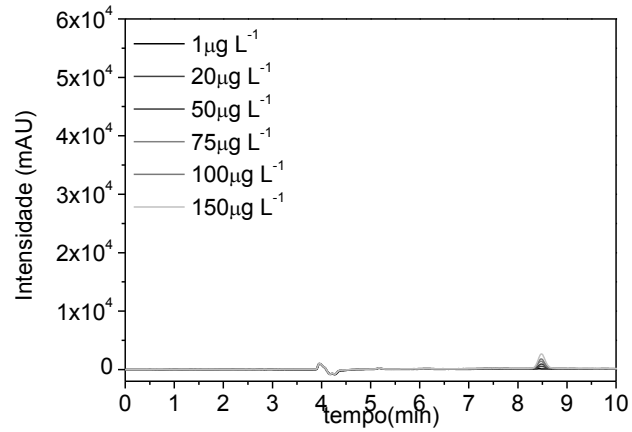
Tabela 9 – Aplicação do método de pré-concentração TBT em amostras de águas superficiais e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação.

Amostras	PVI-TRIM			PMA-TRIM		
	TBT	TBT	Recuperação (%)	TBT	TBT	Recuperação (%)
	adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
PONTO						
1	0	ND*	-	-	-	-
	3,00	3,01	100,3	-	-	-
	15,0	14,97	99,8	-	-	-
PONTO						
2	0	ND*	-	0	ND*	-
	3,00	2,95	98,3	3,00	3,05	101,7
	15,0	14,95	99,9	15,0	15,41	102,7

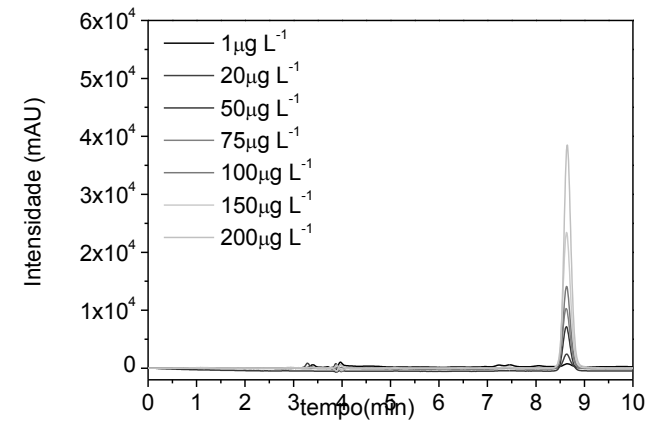
*ND – abaixo do limite de detecção.

Figura 24 – Cromatogramas do herbicida tebutiuron na faixa 1-200 $\mu\text{g L}^{-1}$, (a) sem PC, (b) pré-concentrado em Coluna C18, (c) préconcentrado em Coluna PMA-TRIM e (d) préconcentrado em Coluna PVI-TRIM.

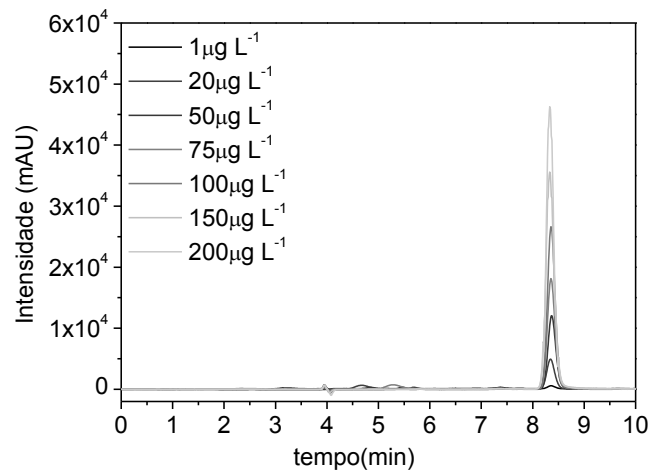
(a) Sem PC



(b) C18



(c) PMA-TRIM



(d) PVI-TRIM

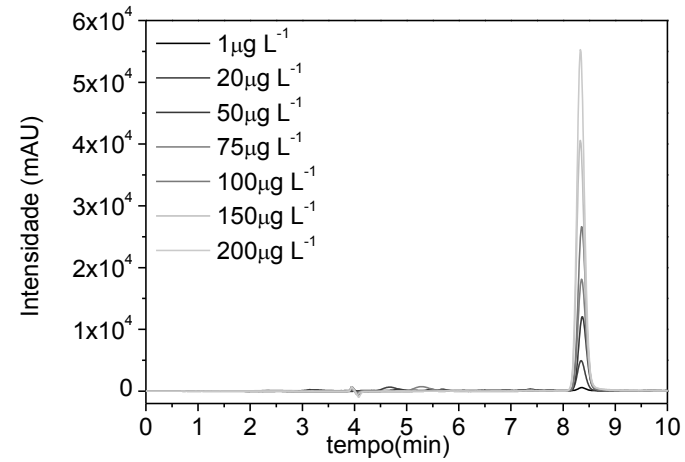


Tabela 10 – Diferentes sistemas de extração/quantificação para o herbicida TBT em diversas matrizes e suas características.

Tipo de Matriz	Técnica de Extração	Técnica para determinação	Faixa linear	Limite de detecção	Referência
água	SPME-PA	LC-DAD	0,5–0,05 ,mg L ⁻¹	10 µg L ⁻¹	[5]
água	LLE	HPLC-UV	0-300 µg L ⁻¹	0,03 µg L ⁻¹	[10]
água	DLLME	HPLC-DAD	1 – 200 µg L ⁻¹	0,2 µg L ⁻¹	[12]
solo vinhaça	SPE-C ₁₈	HPLC-UV	0,25-12,7 mg L ⁻¹	0,040 mg kg ⁻¹ 0,050 mg kg ⁻¹	[87]
uva	SPE-NH ₂ Pr SPE-PDMS	HPLC-UV	50µg L ⁻¹ -5mg L ⁻¹	18 µg kg ⁻¹	[98]
arroz milho	ELL-SPE- Florisil	HPLC-FL-UV	0,10-10 mg L ⁻¹	0,030 mg kg ⁻¹ 0,032 mg kg ⁻¹	[153]
garapa	SPME	GC-MS	10-1000 µg L ⁻¹	1,5 µg L ⁻¹	[154]
água	Supel- Select HLB	GC-MS	-	0,05 µg L ⁻¹	[155]
água	SPE (PVI- TRIM) SPE(PMA- TRIM)	HPLC-DAD	1,0-200,0 µg L ⁻¹	0,07 µg L ⁻¹ 0,11 µg L ⁻¹	<i>Este estudo</i>

5.8 Análise Multirresíduo dos Herbicidas

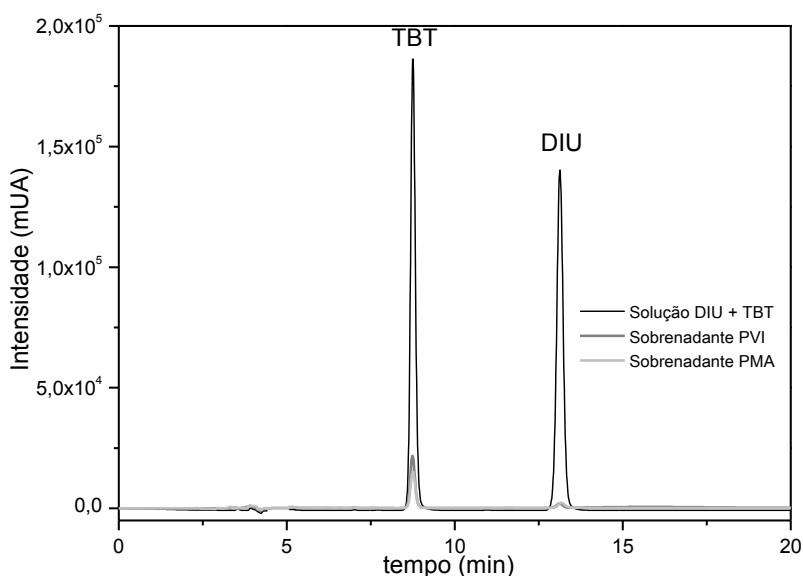
A partir dos resultados obtidos na utilização dos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM na extração e/ou pré-concentração do herbicida tebutiuron em águas, optou-se por avaliar o comportamento dos polímeros frente a adsorção de outros

herbicidas também utilizados no cultivo de cana-de-açúcar (com diuron, hexazinona e ametrina), a fim de explorar a potencialidade na extração e variedade de herbicidas em uma única análise.

Primeiramente, foi avaliada a adsorção competitiva no modo de bateladado herbicida de butiuron na presença de diuron. A escolha do herbicida diuron deve-se ao fato da utilização mais frequente desse herbicida com relação ao cultivo de cana-de-açúcar.

A Figura 25 mostra o cromatograma da solução binária antes da agitação em batelada com os dois polímeros e os cromatogramas respectivos da solução sobrenadante após a agitação, no qual é possível verificar a adsorção dos herbicidas através da diminuição na intensidade do sinal dos picos tanto para o TBT quanto para o DIU, mostrando que é possível utilizar os materiais para adsorção não apenas para um único herbicida, mas como também de uma classe.

Figura 25 – Cromatograma da mistura binária de diuron 10 mg L⁻¹ (t_{ret} 13,13 min) e tebuhiuron 20 mg L⁻¹ (t_{ret} 8,69 min). Fase móvel, MeOH:H₂O (65:35, v/v), eluição isocrática, vazão 0,7 mLmin⁻¹, coluna Shimpak CLC-ODS, λ=254 nm, tempo de corrida 20 min.



Com base nos estudos adsorptivos competitivo entre TBT e DIU, foram determinados os parâmetros relacionados ao desempenho da seletividade do adsorvente, tais como coeficiente de distribuição (K_d) e coeficiente deseletividade (k). Os valores de K_d fornecem o grau de retenção dos analitos nos polímeros. Os coeficientes de distribuição dos herbicidas TBT e DIU nos polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM foram calculados a partir da Equação 21:

$$K_{d_{herbicida}} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_f} \right] \times \frac{V_s (mL)}{m_{polímero} (g)} \quad (21)$$

sendo C_i , C_f e V_s a concentração inicial, final e o volume da solução, respectivamente. O coeficiente de seletividade (k) é definido como a relação entre o

coeficiente de distribuição para o tebutiuron e o coeficiente de distribuição para o diuron conforme Equação 21. Os coeficientes de seletividade (k) determinados fornecem um indicativo da seletividade do polímero em relação a um determinado analito. Verifica-se que, quanto maior o valor de k , maior a seletividade do adsorvente.

$$k_{polímero} = \frac{K_{d\ TBT}}{K_{d\ DIU}} \quad (21)$$

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para os parâmetros K_d e k referentes aos herbicidas e polímeros estudados. Conforme observado, os valores de $K_{d\ DIU}$ são maiores que o $K_{d\ TBT}$ para ambos os polímeros, mostrando assim uma maior afinidade para o diuron, o que pode ser associado ao fato da molécula de diuron ser menor que a molécula de tebutiuron e possuir assim menor impedimento estérico para a adsorção.

Tabela 11 – Parâmetros relacionados ao efeito de seletividade do material (K_d e k) para tebutiuron e diuron.

Adsorvente	Concentração inicial (mg L ⁻¹)		K_d (mL g ⁻¹)		k
	tebutiuron	diuron	tebutiuron	diuron	
PVI-TRIM	20	10	1577,78	15184,62	0,10
PMA-TRIM			2163,79	11812,01	0,18

Após verificar que os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM apresentam potencialidades de adsorção de outro herbicida da classe dos derivados da ureia,

avaliou-se a capacidade de adsorção de herbicidas de outras classes utilizados também no cultivo de cana-de-açúcar.

Primeiramente, foi otimizada a escolha da fase móvel e coluna cromatográfica que seria utilizada nessa fase do trabalho, visto que é necessário obter uma melhor separação dos compostos em um menor tempo de análise. A Figura 26 mostra um cromatograma de uma solução de 10 mg L^{-1} de cada herbicida (tebutiuron, diuron, hexazinona e ametrina) com o tempo de corrida de 30 min, enquanto a Figura 27 mostra o cromatograma da mesma solução com um tempo de retenção maior de 60 min em outra condição cromatográfica.

Figura 26 – Cromatograma da solução quaternária dos herbicidas. Fase móvel, ACN:H₂O (35:65, v/v), eluição isocrática, vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, coluna Gemini C8 Phenomenex, $\lambda=254 \text{ nm}$, tempo de corrida 30 min.

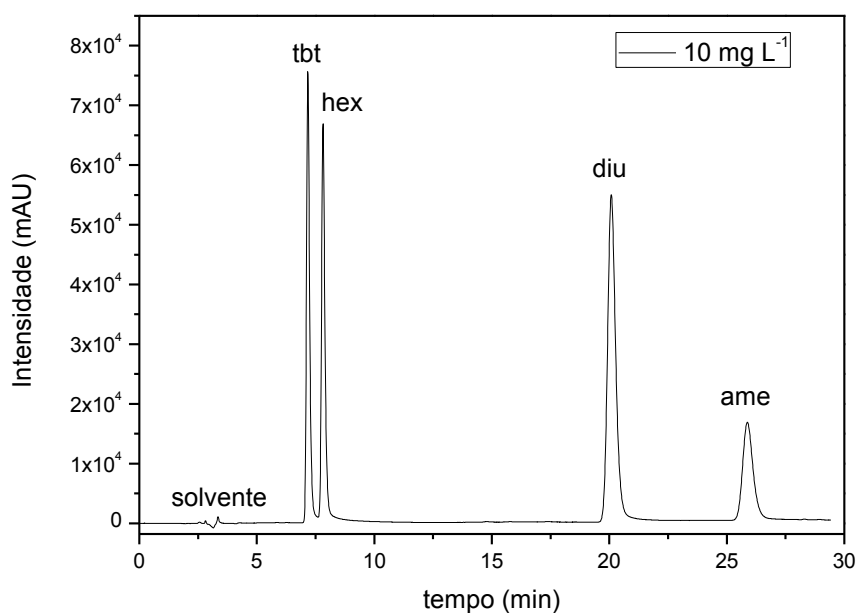
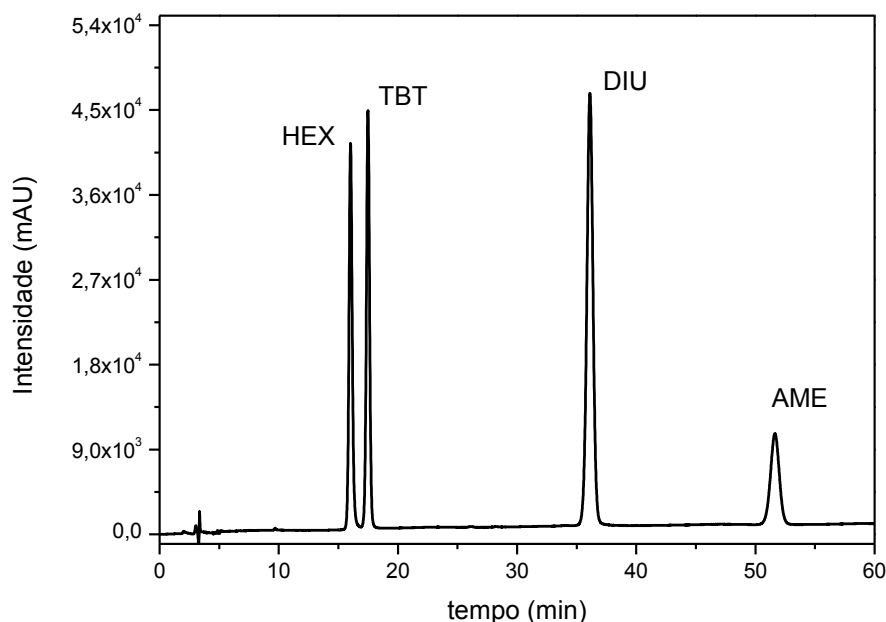


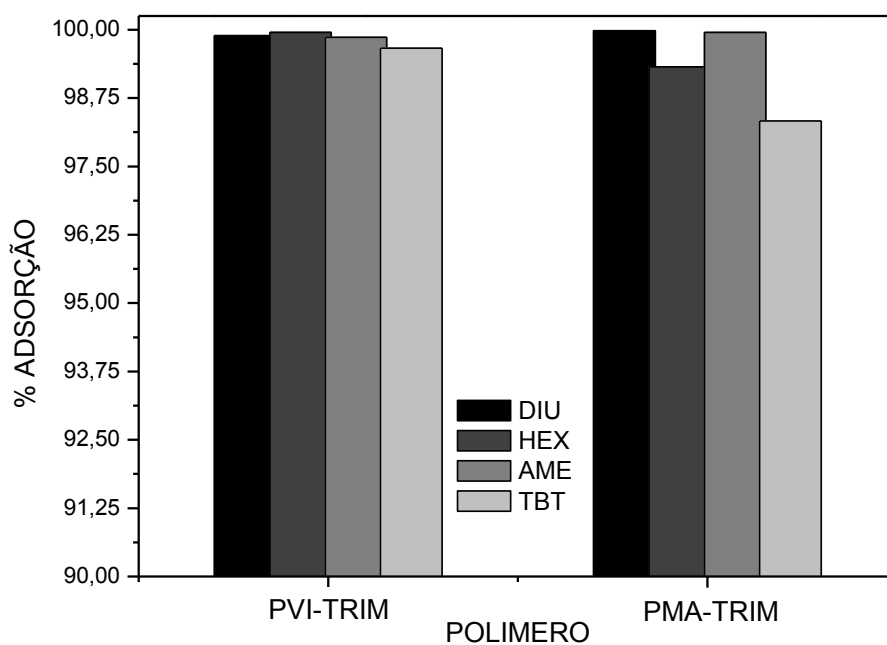
Figura 27 – Cromatograma da solução quaternária dos herbicidas. Fase móvel: MeOH:H₂O (65:35, v/v), eluição isocrática, vazão 0,5 mL min⁻¹, coluna Shimpak CLC-ODS, $\lambda=254$ nm, tempo de corrida 60 min.



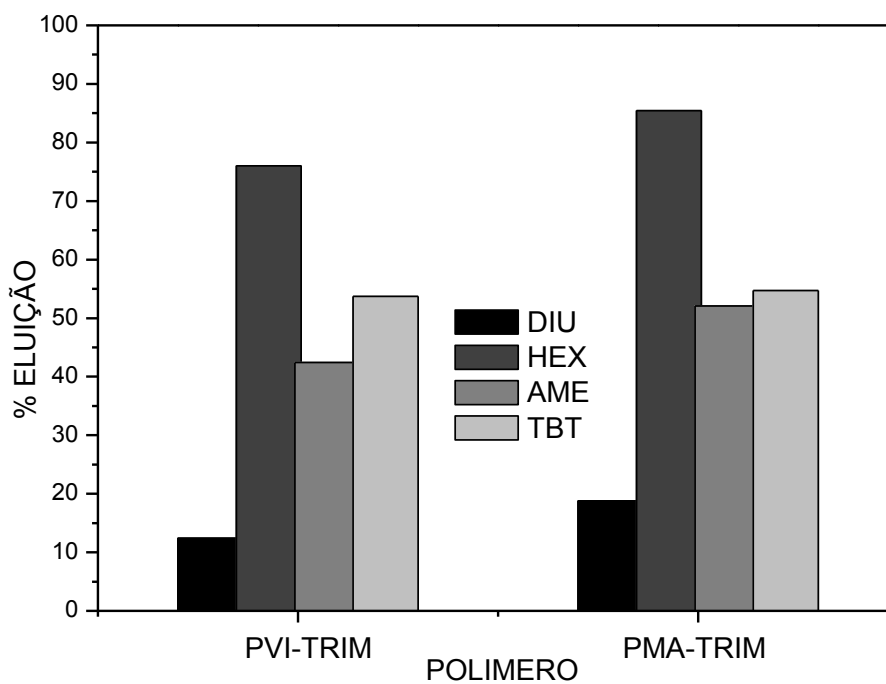
Dentre as condições cromatográficas analisadas a que forneceu melhor resposta com menor tempo foi ACN:H₂O (35:65, v/v), com eluição isocrática, vazão 1,0 mL min⁻¹ e coluna Gemini C8 Phenomenex. Após a otimização das condições cromatográficas e a adsorção de diuron na presença de tebutiuron, foi avaliado o potencial de polímeros para adsorção de multirresíduo em condições dinâmicas (coluna). Para tanto, foram percolados 6,0 mL de uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de cada herbicida nos cartuchos SPE contendo os polímeros e fez-se a eluição com 3 mL de metanol.

Figura 28 – Porcentagem de (a) adsorção e (b) eluição dos herbicidas TBT, DIU, HEX e AME nos cartuchos de PVI-TRIM e PMA-TRIM (massa do adsorvente 200 mg, velocidade de percolação 2 mL min⁻¹).

(a)



(b)



Conforme pode ser observado na Figura 28a, os resultados obtidos para a

adsorção de ametrina, diuron, tebutiuron e hexazinona indicam o alto potencial de adsorção nos polímeros para análise multirresíduo, considerando a taxa de adsorção superior a 97% de todos herbicidas em ambos os polímeros. Embora a condição experimental otimizada para adsorção de tebutiuron tenha sido adequada para adsorção de hexazinona, ametrina e diuron, a eluição com 3,0 mL de metanol não foi apropriada, Figura 28b. Esse comportamento pode ser atribuído a elevada concentração da solução (10 mg L^{-1} de cada herbicida) sendo que 3,0 mL metanol nessas condições não foram suficientes para eluição dos herbicidas adsorvidos nos materiais, em especial do diuron (eluição $< 20\%$). É oportuno mencionar que, embora a eluição com metanol não tenha sido quantitativa, a aplicabilidade dos polímeros para pré-concentração dos herbicidas é possível, pois em condições reais (amostras de água) as concentrações são substancialmente inferiores a 10 mg L^{-1} .

Tendo em vista a potencialidade dos materiais na adsorção de ureias, triazinas e triazinonas, iniciou-se um estudo para avaliar a capacidade de pré-concentração dos herbicidas nos polímeros. O método para preconcentração constituiu da percolação de 50,0 mL de solução quaternária dos herbicidas em colunas de SPE contendo os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM, com uma faixa de concentração entre 1,00 a $150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

A Figura 29 apresenta as curvas analíticas dos quatro herbicidas, onde foram avaliadas as seguintes figuras de mérito: limite de detecção, limite de quantificação e fator de preconcentração. O parâmetro fator de pré-concentração foi obtido pela divisão do coeficiente angular da curva de calibração com pré-concentração e o coeficiente angular da curva sem pré-concentração.

É possível verificar na Figura 29 uma pequena diferença entre as inclinações das curvas. No PVI-TRIM há uma inclinação levemente maior que no PMA-TRIM

que pode ser atribuída ao fato do material possuir maior capacidade de adsorção, fornecendo menores valores de LD, LQ e maior FPC.

A Tabela 12 mostra a regressão linear, os valores de LD e LQ e os fatores de pré-concentração dos herbicidas obtidos usando o método de pré-concentração multirresíduo nos polímeros. Os valores de LD e LQ para hexazinona, ametrina e diuron foram semelhantes quando comparados os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.

Contudo, LD e LQ inferiores para o tebutiuron foram observados quando o PVI-TRIM foi utilizado como adsorvente. Adicionalmente, é possível observar que as figuras de mérito obtidas nessa metodologia para o TBT são inferiores àquelas obtidas quando se utiliza apenas solução contendo esse herbicida na pré-concentração (seção 5.7). Isso pode ser relacionado ao fato da ocorrência de adsorção competitiva dos demais herbicidas nos sítios de ligação dos polímeros PMA-TRIM e PVI-TRIM.

Com relação ao FPC, tanto no polímero PMA-TRIM quanto no polímero PVI-TRIM no método multirresíduo, é possível inferir que ambos os materiais possuem capacidade adsorptiva elevada pois resultaram em FPC próximos para cada herbicida, mostrando que os polímeros são capazes de adsorver todos os herbicidas sem que exista competição acentuada entre os herbicidas. Portanto, para os analitos escolhidos para esse estudo, com relação a capacidade adsorptiva do material não há diferença na escolha dos monômeros funcionais 1-vinilimidazol (propriedades básicas) ou ácido metacrílico (propriedades ácidas)

A precisão analítica para o método multirresíduo nos dois polímeros foi avaliada em termos da repetibilidade ($n=10$) da pré-concentração da solução dos herbicidas nas concentrações de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ com os resultados

apresentados na Tabela 13, onde podem ser observados valores com desvio padrão relativo entre 0,97 e 3,25 %.

Tabela 12 – Figuras de mérito para o método de pré-concentração multirresíduo na dos herbicidas utilizados na análise multirresíduo nas colunas de PVI-TRIM e PMA-TRIM com soluções na faixa de concentração de 1 – 150 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Material	Herbicida	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Regressão Linear	R^2	LD ¹ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ² ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FPC ³
PVI-TRIM	TBT	1-150	Sinal=1008,32-1176,31[TBT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,998	0,14	0,47	15,27
	HEX	1-150	Sinal=346,115-1022,45[HEX($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999	0,44	1,48	14,88
	DIU	1-150	Sinal=661,70-1779,20[DIU($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999	0,17	0,58	11,94
	AME	1-200	Sinal=425,02-541,84[AME($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,986	0,39	1,31	11,07
PMA-TRIM	TBT	1-150	Sinal=522,71-1158,03[TBT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999	0,40	1,35	15,03
	HEX	1-150	Sinal=3147,08-1051,60[HEX($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,997	0,31	1,03	15,30
	DIU	1-150	Sinal=422,87-1931,33[DIU($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999	0,12	0,40	12,97
	AME	1-200	Sinal=522,96-573,70[AME($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,997	0,34	1,14	11,83

¹LD – limite de detecção, ²LQ – limite de quantificação, ³FPC – Fator de Pré-Concentração.

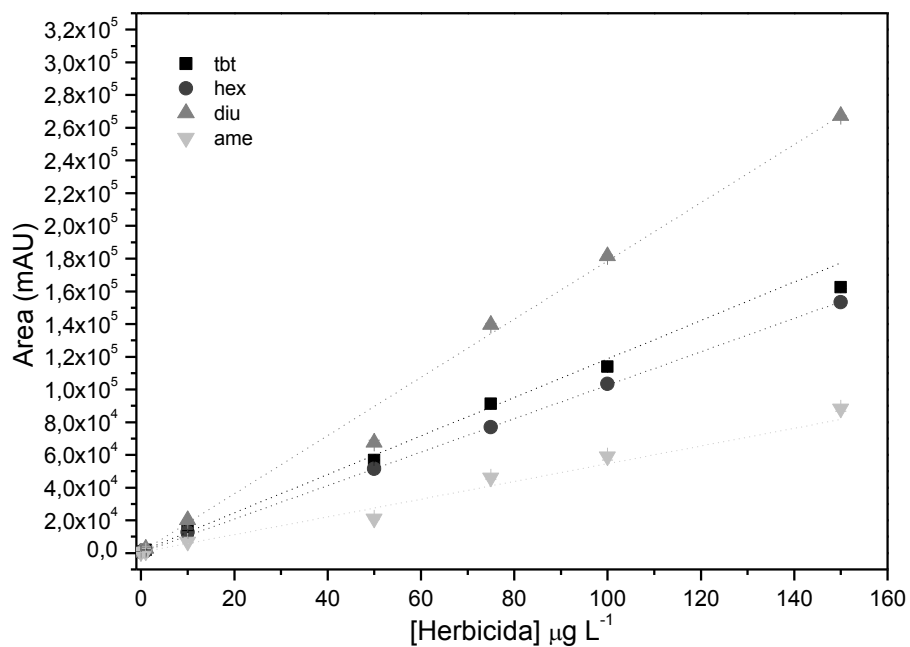
Tabela 13 – Valores obtidos para a precisão analítica da análise multirresíduo de herbicidas para os polímeros PVI-TRIM e PMA-TRIM.

herbicidas	PVI-TRIM							
	10 µg L ⁻¹				100 µg L ⁻¹			
	TBT	HEX	DIU	AME	TBT	HEX	DIU	AME
média(\bar{x})	10,00±1,96	10,56±0,20	10,21±0,18	10,17±0,19	100,40±1,06	100,33±1,27	100,85±0,98	101,52±1,79
D.P.R* (%)	1,23	1,88	1,77	1,91	1,05	1,26	0,97	1,79
herbicidas	PMA-TRIM							
	10 µg L ⁻¹				100 µg L ⁻¹			
	TBT	HEX	DIU	AME	TBT	HEX	DIU	AME
média (\bar{x})	10,14±0,31	9,79±0,32	9,84±0,21	9,78±0,32	99,34±1,96	102,17±1,46	101,19±2,45	103,20±2,91
D.P.R* (%)	3,04	3,31	2,13	3,25	1,97	1,43	2,42	2,91

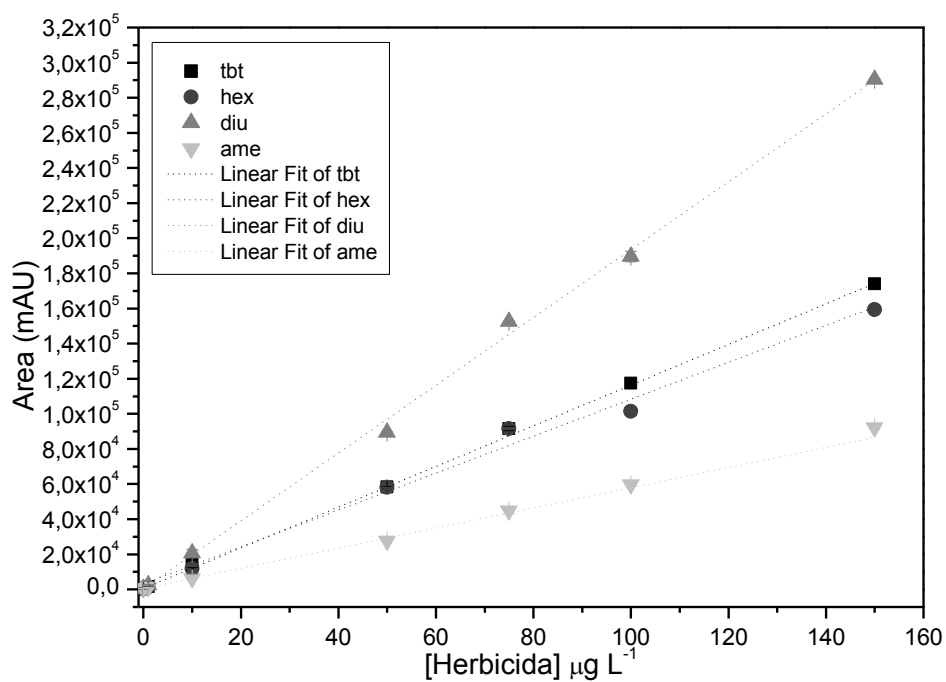
* D. P. R. - desvio padrao relativo.

Figura 29 – Curvas analíticas da solução quaternária dos herbicidas nas colunas de (a) PVI-TRIM e (b) PMA-TRIM com soluções na faixa de concentração de 1,00 – 150 $\mu\text{g L}^{-1}$.

(a)



(b)



A aplicabilidade do método de pré-concentração da análise multirresíduo foi

avaliada em diferentes amostras de águas superficiais coletadas próximo a cultivos de cana-de-açúcar, no Rio Tietê, poço artesiano e outra amostra em um rio próximo a uma usina sulcralcooleira, todos no interior do estado de São Paulo, e os dados referentes aos resultados encontrados estão dispostos na Tabela 14.

Como os herbicidas não foram encontrados nas amostras, o teste de adição e recuperação de padrão foi realizado e obteve-se uma recuperação satisfatória na faixa de 98-101%. Pode-se inferir, portanto, que os polímeros são propensos a adsorver os herbicidas e o método proposto é capaz de quantificar todos os herbicidas estudados em amostras de água sem efeitos de matriz. Embora os herbicidas não tenham sido determinados naturalmente nas amostras das águas analisadas, a detecção do método pode ser consideravelmente melhorada aumentando o volume da amostra, de acordo com os resultados provenientes da curva de ruptura. Além disso, a reutilização dos adsorventes foi excepcional, uma vez que os ciclos de adsorção/dessorção foram realizados repetidamente (161 ciclos) sem qualquer perda significativa na afinidade de ligação inicial.

Tabela 14 – Aplicação do método de pré-concentração no polímero PVI-TRIMda análise multirresíduo em amostras de águas superficiais e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação (n=3).

Local	Herbicidas					
	Tebutiuron			Hexazinona		
	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Poço	0	ND	-	0	ND	-
	8,00	8,01 \pm 0,05	100,1	8,00	8,09 \pm 0,04	101,0
	16,0	16,11 \pm 0,07	100,7	16,0	16,18 \pm 0,09	101,2
Usina	0	ND	-	0	ND	-
	8,00	8,02 \pm 0,04	100,2	8,00	8,05 \pm 0,03	100,6
	16,00	15,99 \pm 0,06	99,9	16,00	16,12 \pm 0,07	100,7
Tietê	0	ND	-	0	ND	-
	8,00	8,06 \pm 0,05	100,8	8,00	7,94 \pm 0,06	99,2
	16,00	16,07 \pm 0,05	100,5	16,00	15,87 \pm 0,02	99,2

Local	Herbicidas					
	Diuron			Ametrina		
	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Poço	0	ND	-	0	ND	-
	8,00	7,97 \pm 0,01	99,6	8,00	7,86 \pm 0,06	98,2
	16,0	15,96 \pm 0,07	99,8	16,0	15,88 \pm 0,06	99,3
Usina	0	ND	-	0	ND	-
	8,00	7,95 \pm 0,04	99,4	8,00	8,13 \pm 0,06	101,7
	16,00	15,86 \pm 0,05	99,1	16,00	15,94 \pm 0,01	99,6
Tietê	0	ND	-	0	ND	-
	8,00	7,88 \pm 0,06	98,5	8,00	7,89 \pm 0,07	98,6
	16,00	16,01 \pm 0,02	100,0	16,00	16,04 \pm 0,03	100,2

*ND – abaixo do limite de detecção.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposta a síntese via precipitação de PVI-TRIM e PMA-TRIM e a avaliação destes materiais como adsorventes de herbicidas das classes da ureia, triazina e triazinonas. Por meio das análises referentes à caracterização do material, foi possível mostrar que a técnica de polimerização por precipitação além de ser simples e com o controle adequado das condições operacionais, pode fornecer partículas de tamanho apropriado, com elevada capacidade adsortiva, alta área superficial e sítios adsortivos capazes de interagir através de ligações intermoleculares com os analitos de interesse. Estes são fatores de grande valia para a aplicação da técnica de extração em fase sólida.

É importante salientar que devido à elevada capacidade adsortiva dos materiais, foi possível obter satisfatórias figuras de mérito para o método de pré-concentração de tebutiuron, incluindo baixos valores de limite de detecção, quantificação e elevado fator de pré-concentração e precisão. Estes resultados foram superiores àqueles obtidos com o cartucho comercial C₁₈.

Com relação à estabilidade química e física, juntamente com a estabilidade adsortiva dos materiais sintetizados, foi possível observar que os polímeros mostraram um desempenho satisfatório, visto que os mesmos cartuchos (PVI-TRIM e PMA-TRIM) foram utilizados durante todos os estudos em SPE (161 ciclos de pré-concentração/eluição). Adicionalmente, por meio da curva de ruptura, é possível a utilização de um grande volume de amostra na pré-concentração de herbicidas sem que haja perda de sua capacidade adsortiva e conferindo maior detectabilidade ao método de pré-concentração.

Com o estudo multirresíduo foi possível observar também que os polímeros sintetizados possuem capacidade de pré-concentrar outros herbicidas de classes químicas diferentes em uma mesma etapa em amostras de água de rio sem efeitos de matriz.

Em uma etapa futura, é possível sugerir que esses materiais possam ser aplicados como extratores em fase sólida desses herbicidas ou de classes similares, em matrizes como alimentos, frutas e solo.

Por fim, conclui-se que polímeros orgânicos contendo monômeros funcionais mostram-se como fases extratoras interessantes no que se diz respeito à extração/pré-concentração de herbicidas em água, pois conferem aumento significativo na detectabilidade desses analitos em técnicas analíticas como cromatografia líquida de alta eficiência.

REFERENCIAS

- [1] Jardim, I. C. S. F.; Andrade, J. A.; Queiroz, S. C. N.. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. *Química Nova*, v.32, n.4, p. 996-1012, 2009.
- [2] Macedo Neto, D.; Froehner, S.; Machado, K.S. Avaliação do transporte do ácido 2,4-diclorofenoxiacético através de um lisímetro. *Química Nova*, v.35, n.9, p. 1809-1813, 2012.
- [3] Ministério do meio ambiente. <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>> acessado em 30/03/2017.
- [4] Caldas, S.S.; Gonçalves, F.F.; Primel, E. G.; Prestes, O.D.; Martins, M.L. Zanella, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. *Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.
- [5] Brondi, S. H.G. Lanças, F. M. HPLC Determination of Pesticide Residues Widely Employed in Sugar-Cane Cultures in River Water Samples. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, v. 27, n. 1, p. 171–179, 2004.
- [6] Lacorte, S.; Guiffard, I.; Fraisse, D.; Barceló, D. Broad Spectrum Analysis of 109 PriorityCompounds Listed in the 76/464/CEE Council Directive Using Solid-Phase Extraction and GC/EI/MS. *AnalyticalChemistry*, v. 72, n. 7, p. 1430-1440, 2000.
- [7] Chen, A. H.; Yang, C. Y.; Chen, C. Y.; Chen, C. W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p.1068–1075, 2009.
- [8] Zhou, Z.; Chen, J.; Zhao, D.; Yang, M. Determination of Four Carbamate Pesticides in Corn by Cloud Point Extraction and High-Performance Liquid Chromatography in the Visible Region Based on Their Derivatization Reaction.

Journal of agricultural and food chemistry, v.57, n. 19, p. 8722-8727, 2009.

[9] Costa, L.L.F.; Sant'ana, E.S.; Suchara, E.A.; Benato, V.S.; Carasek, E. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região sul do Estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. Química Nova, v. 31, n. 1, p. 79-83, 2008.

[10] Ferracini, V.L.; Queiroz, S. C. N.; Gomes, M. A. F.; Santos, G. L. Método para a determinação de hexazinona e tebutiuron em água. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 380-382, 2005.

[11] Vandecasteele, K.; GUS, I.; Debreuk, W.; Walraevens, K. Identification and Quantification of 77 Pesticides in Groundwater Using Solid Phase Coupled to Liquid-Liquid Microextraction and Reversed-Phase Liquid Chromatography. Analytical Chemistry, v. 72, n. 14, p. 3093-3101, 2000.

[12] Saraji, M.; Tansazan, N. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of phenylurea herbicides in water samples by HPLC-diode array detection. Journal of Separation Science, v. 32, p. 4186-4192, 2009.

[13] Anastassiades, M.; Lehottay, S. J.; Stajnbauer, D.; Schenck, F. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, v. 86, n. 2, p. 412-4314, 2003.

[14] D'Archivio, A. A.; Fanelli, M.; Mazzeo, P.; Ruggieri, F. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. Talanta, v. 71, p. 25-30, 2007.

[15] Morais, E. H. C.; Begnini, F. R.; Jardim, I. C. S. F. Técnicas de preparo de amostra empregadas na determinação de agrotóxicos carbamatos em água e solo. Scientia Chromatographica, v. 5, n. 2, p.146-162, 2013.

- [16] Ye, L., Cormack, P.A.G.; Mosbach, K. Molecularly imprinted monodisperse microspheres for competitive radioassay. *Analytical Communication*, v. 36, p. 35-38, 1999.
- [17] Li, P.; Rong, F.; Yuan, C. Morphologies and binding characteristics of molecularly imprinted polymers prepared by precipitation polymerization. *Polymer International*, v. 52, p. 1799-1806, 2003.
- [18] Wang, J.; Cormack, P.A.G.; Sherrington, D.C.; Khoshdel, E. Monodisperse, Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Prepared by Precipitation Polymerization for Affinity Separation Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 42, p. 5336-5338, 2003.
- [19] Tamayo, F.G.; Casilla, J.L.; Martin-Esteban, A. Evaluation of new selective molecularly imprinted polymers prepared by precipitation polymerisation for the extraction of phenylurea herbicides. *Journal of Chromatography.A*, v. 1069, p. 173-181, 2005.
- [20] Cacho, C.; Turiel, E.; Martin-Esteban, A.; Perez-Conde, C.; Camara, C. Characterisation and quality assessment of binding sites on a propazine-imprinted polymer prepared by precipitation polymerisation. *Journal of Chromatography. B.*, 2004, 802, 347-353, 2004.
- [21] Kareuhanon, W.; Lee, V. S.; Nimmanpipug, P.; Tayapiwatana, C. Pattarawarapan, M. Synthesis of molecularly imprinted polymers for nevirapine by dummy template imprinting approach. *Chromatographia*, v. 70, p. 1531-1537, 2009.
- [22] Zhang, J.; Jiang, M.; Zou, L.; Shi, D.; Mei, S. R.; Zhu, Y. X.; Shi, Y.; Dai, K.; Lu, B. Selective solid-phase extraction of bisphenol A using molecularly imprinted polymers and its application to biological and environmental samples. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, v. 385, p. 780-786, 2006

[23] Kempe, M. Antibody-mimicking polymers as chiral stationary phases in HPLC. *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 11, p. 1948-1953, 1996.

[24] Tarley, C. R. T.; Sotomayor, M. P.T.; Kubota, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicações de MIP (“molecularly imprinted polymers”) em técnicas de extração e separação. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 1076-1086, 2005.

[25] Renkecz, T.; Mistlberger, G.; Pawlak, M.; Hováth, V.; Bakker, E. Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Containing Photoswitchable Spiropyran-Based Binding Sites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 5, p. 8537–8545, 2013.

[26] Figueiredo, E. C.; Dias, A. C. B.; Arruda, M. A. Z. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 44, n. 3, 2008.

[27] Sousa, M. D.; Barbosa, C. M. Polímeros com capacidade de reconhecimento molecular no controlo da libertação de fármacos. Parte 1: síntese e caracterização. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1609-1619, 2009.

[28] Yan, H.; Row, K. H. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer International. *Journal of Molecular Sciences*, v. 7, p. 155-178, 2006.

[29] Bastos, L. H. P.; Gouvêa, A. V.; Málaga, F.; Cardoso, M. H. W. M.; Jacob, S. C.; Nóbrega, A. W. Implementação de método analítico para determinação de resíduos de organofosforados em leite por cromatográfica a gás com detector fotométrico de chama. *Quim. Nova*, v. 35, n. 8, p. 1657-1663, 2012.

[30] Almeida, L. L.; Teixeira, A. A. C.; Bezerra, N. S.; Wanderley-Teixeira, V. Efeito protetor da melatonina sobre intoxicações por herbicidas. *Pesquisa Veterinária Brasileira*. V. 36, n. 3, p. 174-180, 2016.

[31] D.J. Hamilton, Á. Ambrus, R.M. Dieterlie, A.S. Felsot, C.A. Harris, P.T. Holland, A.Katayama, N. Kurihara, J. Linders, J. Unsworth, S.-S. Wong, Regulatory limits for pesticide residues in water, International Union Of Pure And Applied Chemistry, V. 75, p. 1123, 2003.

[32] EPA. Drinking water standards and health advisories.U.S. Environment Protection Agency Office of Water 4304.EPA 822-B-00-001, 2000.

[33] EPA. Drinking water standards and health advisories.U.S. Environment Protection Agency Office of Water.EPA 822-S-12-001, 2012.

[34] EU. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption OJ L 330, 5.12.1998. European Commission, 2015.

[35] Canadian Council of Ministers of the Environment.<<http://stats.ccme.ca/en/index.html>> Acessado em março de 2017.

[36] Health Canada. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table.<www.healthcanada.gc.ca/waterquality> Acessado em março de 2017.

[37] Ministry of Health. Drinking-water standards for New Zealand 2005 (Revised 2008),<<http://www.health.govt.nz/water/>> Acessado em março de 2017.

[38] National Health and Medical Research Council. Australian drinking water guidelines 6: Version 3.2 Updated February 2016,<<https://www.nhmrc.gov.au/guidelines-publications/eh52>> Acessado em março de 2017.

[39] Ministério da saúde, PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011<<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt291412122011.html>> Acessado em março de 2017.

[40] IUPAC - International Union Of Pure And Applied Chemistry. <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>> acessado em 20/02/2017).

[41] PubChemCompound - <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound>> acessado em 21/02/2017

[42] Cerdeira, L. A.; Souza, M.; Queiroz, S. C. N.; Ferracini, V. L.; Bolonhezi, D.; Gomes, M. A. F.; Rosa, M. A.; Balderrama, O.; Rampazzo, P.; Queiroz, R. H. C.; Neto, C. F.; Matallo, M.B. Leaching and half-life of the herbicide tebutiuron on a recharge area of Guarany aquifer in sugarcane fields in Brazil. *Journal of Environmental Science and Health Part B*. V. 42, p. 635–639, 2007.

[43] Boyd, E. M.; Krupa, V. Protein-Deficient Diet and Diuron Toxicity. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. V. 18, n. 6, p. 1104-1107, 1970.

[44] Giacomazzi, S.; Cochet, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*. V. 56, p. 1021-1032, 2004.

[45] Rodriguez-Gonzalez, N.; Gonzalez-Castro, M. J.; Beceiro-Gonzalez, E.; Muniategui-Lorenzo, S. Development of a Matrix Solid Phase Dispersion methodology for the determination of triazine herbicides in mussels. *Food Chemistry*. V. 173, p. 391-396, 2015.

[46] Santos, T.; Cancian, G.; Neodini, D. N. R.; Mano, D. R. S.; Capucho, C.; Predes, F. S.; Barbieri, R.; Oliveira, C. A.; Pigozo, A. A.; Dolder, H.; Severi-Aguiar, G. D. C. Toxicological evaluation of ametrina effects in Wistar rats. *Experimental and Toxicologic Pathology*. V. 67, p. 525-532, 2015.

[47] Peterson, H. G.; Boutin, C.; Freemark, K. E.; Martin, P. A. Toxicity of hexazinone and diquat to green algae, diatoms, cyanobacteria and duckweed. *Aquatic Toxicology*. V. 39, p. 111-134, 1997.

[48] Armas, E. D.; Monteiro, R. T. R.; Antunes, P. M.; Santos, M. A. P. F.; Camargo, P. B.; Abakerli, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio corumbataí e principais afluentes. *Química Nova*, V. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

[49] Campos, C., D., M.; Campos, R., P., S.; Silva, J., A., F.; Jesus, D. P.; Orlando, R. M. Preparo de amostras assistido por campo elétrico: fundamentos, avanços, aplicações e tendências. *Química Nova*, V. 38, n. 8, p. 1093-1106, 2015.

[50] Johns, D. O.; Dillis, R. L.; Morgan, M.S. Evaluation of dynamic headspace with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of 1,1,1-trichloroethane, trichloroethanol, and trichloroacetic acid in biological samples. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, v. 817, p. 255-261, 2005.

[51] Huie, C. W. A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 373, p. 23-30, 2002.

[52] Wang, Z.; Fang, D.; Li, Q.; Zhang, L.; Qian, R.; Zhu, Y.; Qu, H.; Du, Y. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 725, p. 81 – 86, 2012.

[53] Huck, C. W.; Bonn, G. K. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A*, v. 885, p. 51, 2000.

[54] Hennion, M. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, v. 856, p. 3 -54, 1999.

[55] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Hosseini, M-R. M.; Aghaee, E.; Ahmadi, F.; Berijani, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1116, p. 1–9, 2006.

[56] Al-Saidi, H.M.; Emara, A.A.A. The recent developments in dispersive liquid-

liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 18, p. 745-761, 2014.

[57] Zgoła-Grzes'kowiak, A.; Grzes'kowiak, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 30, 2011.

[58] Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. *Scientia Chromatographica*, v. 3, n. 1, p. 51-64, 2011.

[59] Hiemstra, M.; Kok, A. Comprehensive multiresidue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v 1154, p. 3-25, 2007.

[60] Arthur, C.L.; Pawliszyn, J. Solid phase microextraction with thermal Desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, v. 62, p. 2145 – 2148, 1990.

[61] Komatsu, E.; Vaz, J. M. Otimização dos parâmetros de extração para determinação multirresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida. *Quim.Nova*, Vol. 27, n. 5, p. 720-724, 2004.

[62] Bruheim, I.; Liu, X.; Pawliszyn, J. Thin-Film Microextraction. *Anal.Chem.* V.75, p. 1002-1010, 2003.

[63] Rykowska, I.; Wasiak, W. Advances in Stir Bar Sorptive Extraction Coating: A Review. *Acta Chromatographica* V. 25, n.1, p. 27–46, 2013.

[64] Toffoli, A. N.; Lanças, F. M. Recentes avanços da microextração em fase sólida no tubo (in-tube SPME) e sua aplicação em análises ambientais e alimentícias. *Scientia Chromatographica*; V.7, n.4, p.297-315, 2015.

[65] Feng, J.; Qiu, H.; Liu, X.; Jiang, S. The development of solid-phase microextraction fibers with metal wires as supporting substrates. *Trends in Analytical*

Chemistry, v. 46, p. 44 – 58, 2013.

[66] Mehdinia, A.; Aziz-Zanjani, M.O.; Advances for sensitive, rapid and selective extraction in different configurations of solid-phase microextraction. Trends in Analytical Chemistry, v. 51, p. 13–22, 2013.

[67] Malik, A.K.; Kaur, V.; Verma, N. A review on solid phase microextraction—High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions. Talanta, v. 68, p. 842–849, 2006.

[68] Kassem, M.A.; Amim, A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction, v. 141, p. 1941 – 1946, 2013.

[69] Lanças, F. M.; Extração em Fase Sólida (SPE), RiMa: São Carlos, 2004. 96p.

[70] Queiroz, S.C.N.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F. métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em Fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica Química Nova, v. 24, n. 1, 68-76, 2001.

[71] Rial-Otero, R.; Gaspar, E. M.; Moura, I.; Capelo, J. L. Chromatographic-based methods for pesticide determination in honey: an overview. Talanta, v. 71, p. 503-514, 2007.

[72] Camel, V. Solid phase extraction of trace elements, v. 58, p. 1177 – 1233, 2003.

[73] Rao, T.P.; Kala R.; Daniel, S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics. Analytica Chimica Acta, v. 578, p. 105 – 116, 2006.

[74] Jardim, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. Scientia Chromatographica. V.2, n.1, p. 13-25, 2010.

[75] Chaves A.R.; Queiroz, M.E.C. Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluidos biológicos. *Química Nova*, v. 31, p. 1814 – 1819, 2008.

[76] Wells, M.J.M.; Yu, L.Z. Solid-phase extraction of acidic herbicides. *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 217 – 250, 2000.

[77] Hennion, M. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, v. 856, p. 3 -54, 1999.

[78] Augusto, F.; Hantao, L.W.; Mogollón, N.G.S.; Braga, S.C.G.N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 43, p. 14 – 23, 2013.

[79] Nacano, L.R.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. Selective Sorbent Enrichment of Nickel Ions from Aqueous Solutions using a Hierarchically Hybrid Organic-Inorganic Polymer Based on Double Imprinting Concept. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, p. 419 – 430, 2010.

[80] Brondi, S. H.G. Lanças, F. Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.* V.16, n.3b, p. 650-653, 2005.

[81] Galli, A.; Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca L. A.; Machado, S. A. S. Utilização De Técnicas Eletroanalíticas Na Determinação De Pesticidas Em Alimentos. *Quim.Nova*, V. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

[82] Colina, C.; Baez, M. E.; Pefia, A.; Romero, E.; Dios, G.; Sanchez-Rasero F. Simultaneous determination of various pesticides in water by solid-phase extraction/HPLC with photodiode array detection. *The Science of the Total Environment*, v.153 p. 1-6, 19947

[83] Fenoll, J.; Hellin, P.; Sabater, P.; Flores, P.; Navarro, S. Trace analysis of sulfonylurea herbicides in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, v.101, p.273–282, 2012.

[84] Zhang, P.; Bui, A.; Rose, G.; Allinson, G. Mixed-mode solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry to determine phenoxyacid, sulfonylurea, triazine and other selected herbicides at nanogram per litre levels in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, v. 1325, p. 56–64, 2014.

[85] Li, M.; Wang, J.; Jiao, C.; Wang, C.; Wu, Q.; Wang, Z. Graphene oxide framework: An adsorbent for solid phase extraction of phenylurea herbicides from water and celery samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1469, p.17–24, 2016.

[86] Pozzebon, J. M.; Queiroz, S. C. N.; Melo, L. F. C.; Kapor, M. A.; Jardim, I. C. S. F. Application of new high-performance liquid chromatography and solid-phase extraction materials to the analysis of pesticides in human urine. *Journal of Chromatography A*, v. 987, p. 381–387, 2003.

[87] Lourencetti, C.; Marchi, M. R. R.; Ribeiro, M. L. Determination of sugar cane herbicides in soil and soil treated with sugar cane vinasse by solid-phase extraction and HPLC-UV. *Talanta*, v. 77, p. 701-709, 2008.

[88] Gaffney, V. J.; Cardoso, V. V.; Rodrigues, A.; Ferreira, E.; Benoliel, M. J.; Almeida, C. M. M. Análise De Fármacos Em Águas Por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 138-149, 2014.

[89] Ferrer, I.; Lanza, F.; Tolokan, A.; Horvath, V.; Sellergren, B.; Horvai, G. Selective Trace Enrichment of Chlorotriazine Pesticides from Natural Waters and Sediment Samples Using Terbutylazine Molecularly Imprinted Polymers. *Analytical Chemistry*, vl.72, n. 16, p. 3934-3941, 2000.

[90] Chapuis, F.; Pichon, V.; Lanza, F.; Sellergren, S.; Hennion, M. C. Optimization of the class-selective extraction of triazines from aqueous samples using a molecularly

imprinted polymer by aq comprehensive approach of the retention mechanism. *Journal of Chromatography A*, v. 999, p. 23–33, 2003.

[91] Tamayo, F.G.; Casillas, J.L.; Martin-Esteban, A. Highly selective fenuron-imprinted polymer with a homogeneous binding site distribution prepared by precipitation polymerization and its application to the clean-up of fenuron in plant samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 482, p. 165–173, 2003.

[92] Mughari, A. R.; Vazquez, P. P.; Galera, M. M. Analysis of phenylurea and propanil herbicides by solid-phase microextraction and liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, v. 593, p. 157–163, 2007.

[93] Mohammadi, A.; Ameli, A.; Alizadeh, A. Headspace solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of atrazine and ametrina in soil and water samples. *Talanta*, v. 78, p. 1107–1114, 2009.

[94] Tian, M.; Cheng, C.; Ye, J.; Liu, X.; Jia, Q. Preparation and evaluation of ionic liquid-calixarene solid-phase microextraction fibres for the determination of triazines in fruit and vegetable samples. *Food Chemistry*, v. 145, p. 28–33, 2014.

[95] Zhang, J.; Liang, Z.; Li, S.; Li, Y.; Peng, B.; Zhou, W.; Gao, H. In-situ metathesis reaction combined with ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction method for the determination of phenylurea pesticides in water samples. *Talanta*, v. 98, p. 145–151, 2012.

[96] Rodriguez-Plasencia, F. J.; Navarro-Villoslada, F.; Perez-Arribas, L. V.; Leon-Gonzalez, M. E.; Polo-Diez, L. M. Preconcentration of triazine herbicides from water by an ion chromatography column and determination by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 760, p. 314–318, 1997.

[97] Queiroz, S. C. N.; Melo, L. F. C.; Jardim, I. C. S. F.

Poly(methyloctadecylsiloxane) immobilized on silica by γ radiation for use in solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, v. 948, p. 171–176, 2002.

[98] Melo, L. F. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. New materials for solid-phase extraction and multiclass high-performance liquid chromatographic analysis of pesticides in grapes. *Journal of Chromatography A*, v. 1032, p. 51-58, 2004.

[99]. Melo, L. F. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH₂ and C₁₈ solid-phase extraction materials. *Journal of Chromatography A*, v. 1073, p. 75–81, 2005

[100] Li, Y.; George, J. E.; McCarty, C. L.; Wendelken, S. C. Compliance analysis of phenylurea and related compounds in drinking water by liquid chromatography/electrospray ionization/mass spectrometry coupled with solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1134, p. 170–176, 2006.

[101] Hurtado-Sánchez, M. C.; Romero-González, R.; Rodríguez-Cáceres, M. I.; Durán-Merás, I.; Frenich, A. G. Rapid and sensitive on-line solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry analysis of pesticides in surface Waters. *Journal of Chromatography A*, v. 1305, p. 193–202, 2013.

[102] Li, M.; Wang, J.; Jiao, C.; Wang, C.; Wu, Q.; Wang, Zi. Graphene oxide framework: An adsorbent for solid phase extraction of phenylurea herbicides from water and celery samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1469, p.17–24, 2016.

[103] Prete, M. C.; Oliveiraa, F. M.; Tarley, C. R. T. Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinona, diuron and ametrina. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.5, p. 93–102, 2017.

[104] Scheel, G. L.; Tarley, C. R. T. Feasibility of supramolecular solvent-based

microextraction for simultaneous preconcentration of herbicides from natural waters with posterior determination by HPLC-DAD. *Microchemical Journal*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.007>.

[105] Panic, V.V.; Madzarevic, Z.P.; Volkov-Husovic, T.; Velickovic, S.J. Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 217, p. 192 – 204, 2013.

[106] Maskin, D.D.; Nastasovic, A.S.; Milutinovic-Nikoli, A.D.; Sandic, Z.P.; Hercigonjae, R.V.; Onjia, A.E. Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209–210, p. 99–110, 2012.

[107] Jiang, N.; Chang, X.; Zheng H.; He, Q.; Hu, Z. Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Analytica Chimica Acta*, v. 577, p. 225 – 231, 2006.

[108] Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

[109] Turiel, E.; Tadeo, J.L.; Cormack, P.A.G.; Martin-Esteban, A. HPLC imprinted-stationary phase prepared by precipitation polymerization for the determination of thiabendazole in fruit. *Analyst*, v. 130, p. 1601–1607, 2005.

[110] Li, J.; Zu, B.; Zhang, Y.; Guo, X.; Zhang, H. One-Pot Synthesis of Surface-Functionalized Molecularly Imprinted Polymer Microspheres by Iniferter-Induced “Living” Radical Precipitation Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, p. 3217 – 3228, 2010

[111] Gokmen, M.T.; Du Prez, F.E. Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Progress in Polymer*

Science, v.37, p. 365– 405, 2012.

[112] Duran,C., Ozdes, D.; Gundogdu,A.; Imamoglu, M. ; Senturk, H. B.Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium.Analytica Chimica Acta, v. 688, p. 75–83, 2011.

[113] Silva, M. S.; Cocenza, D. S.; Rosa, A. H.;Fraceto,L. F. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de alginato/quitosana na sorção em solos. Química Nova, v. 35, n. 1, p. 102-107, 2012.

[114] Carvalho , T. E. M.; Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. Química Nova, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

[115] Ho, Y. S.; McKay, g. Pseudo-second order model for sorption processes.Process Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

[116] Fávere, T. V.; Riella, H. G.; Rosa, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.

[117] Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. Chemical Engineering Journal, v. 150, p. 366-373, 2009.

[118] Li, Y.; Yue, Q.; Gao, B. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. Journal of Hazardous Materials, v. 178, p. 455-461, 2010.

[119] Dizge, N.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; Kobya, M.; Kara, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials, v. 150, p. 737-746, 2008.

[120] Vadivelan, V.; Kumar, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 90–100, 2005.

[121] Rocha, O. R. S.; Nascimento, g. E.; Campos, N. F.; Silva, V. L.; Duarte, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

[122] Roostei, N.; Tezel, F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, v.70, p. 157–164, 2003.

[123] Crini, G.; Badot, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature *Progress in Polymer Science.*, v. 33, n.4, p. 399-447, 2008.

[124] Sing, K.S.W.; Williams, r. t. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science & Technology*, v. 22, n. 10, p. 773-782, 2004

[125] Walker, G. M.; Weatherley, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution — the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chemical Engineering Journal*, v. 83, (2001) 201–206.

[126] Bekçi, Z.; Özveri, C.; Seki, Y.; Yurdakoç, K. Sorption of malachite green on chitosan bead. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 254–261, 2008.

[127] Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616–645, 2009.

[128] Praus, P.; Turicová, M. A Physico-Chemical Study of the Cationic Surfactants Adsorption on montmorillonite. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 2, p. 378-383, 2007.

[129] Shinzato, M. C.; Montanheiro, T. J.; Janasi, V. A.; Andrade, S.; Yamamoto, J. K. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. *Quimica. Nova*, v. 32, n. 8, p. 1989-1994, 2009.

[130] Segatelli, M.G.; Santos, V. S.; Presotto, A.B.T.; Yoshida, I.V.P.; Tarley, C.R.T. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). *Reactive & Functional Polymers*, v. 70, p. 325–333, 2010.

[131] Yeuk-Ki, T.; Yee-Man, H.; Sze-Yin, L. K. Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta*, v. 89, p. 162–168, 2012.

[132] Kim, H.; Jang, J. Effect of copolymer composition in vinyl silane modified poly(vinylimidazole) on copper corrosion protection at elevated temperature. *Polymer*, v. 39, p. 4065–4074, 1998.

[133] Bozkurt, A.; Karadedeli, B. Copolymers of 4(5)-vinylimidazole and ethylene glycol methacrylate phosphate: synthesis and proton conductivity properties. *React. Funct. Polym.*, v. 67, p. 348–354, 2007

[134] Oliveira, T.F.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; Tarley, C.R.T. Enhanced adsorption of Mn^{2+} ions from aqueous medium by inserting protoporphyrin as a pendant group in poly(vinylpyridine) network. *Chem. Eng. J.*, v. 22, p. 275–282, 2013.

[135] Santos, Q.O.; Bezerra, M.A.; Lima, G.F.; Diniz, K.M.; Segatelli, M.G.; Germiniano, T.O.; Santos, V.S.; Tarley, C.R.T. Synthesis, characterization and application of ion imprinted poly(vinylimidazole) for

zinc ion extraction/preconcentration with FAAS determination. *Quim. Nova*, v.37, p. 63–68, 2014.

[136] Li, J.; Zhang, Y.; Ping, Z.; Li, M.; Zhanga, Q. Synthesis and endotoxin removal properties of a novel affinity sorbent with poly(1-vinylimidazole) as the ligand. *Process Biochemistry*, v. 46, p. 1462–1468, 2011.

[137] Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis *Chem. Rev.*, v. 97, p. 2373–2419, 1997

[138] Corazza, M.Z.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; Tarley, C. R. T. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchemical Journal*, v. 117, p. 18–26, 2014.

[139] Jamieson, a.; Mcneill, i. c. The thermal degradation of copolymers of methyl methacrylate with methacrylic acid. *European Polymer Journal*. v. 10, p. 217-225, 1973.

[140] Matsumoto, K.; Sogabe, S.; Endo, T. Synthesis and Properties of Methacrylate-Based Networked Polymers Having Ionic Liquid Structures. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, p. 4515–4521, 2010.

[141] WEBER, J. B. Adsorption of Butimidazole, VEL 3510, Tebutiuron, and Fluridone by organic matter montmorillonite Clay, Exchange Resins and Sandy Loam Soil. *Weed Science*, v. 28, n. 5, p. 478-483, 1980.

[142] Peçanha, B. R. B.; Dias, L. R. S.; Spinelli, E.; Muri, E. M. F. Polímeros de impressão molecular obtidos através de polimerização por precipitação e sua aplicação na técnica de extração em fase sólida. *Polímeros*, v. 23, n. 4, p. 509-513, 2013.

[143] Witek-Krowiak, A.; Szafran, R.G.; Modelski, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination*,

v. 265, p. 126–134, 2011.

[144] Ibrahim, M.N.M.; Ngah, W.S.W.; Norliyana, M.S.; Daud, W.R.W.; Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, v. 182, p.377–385, 2010.

[145] Diniz, K.M.; Gorla, F.A.; Ribeiro, E.S.; Nascimento, M.B.O.; Corrêa, R.J.; Tarley, C.R.T.; Segatelli, M.G. Preparation of SiO₂/Nb₂O₅/ZnO mixed oxide by sol–gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium, *Chem. Eng. J.*, v. 239, p. 233–241, 2014.

[146] Cáceres, L.; Escudey, M.; Fuentes, E.; Báez, M.E. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andsols and Ultisols volcanic ash-derived soils: kinetics parameters and solute transport mechanisms, *J. Hazard. Mater.*, v. 179, p.795–803, 2010

[147] de Oliveira, F.M.; Somera, B. F.; Ribeiro, E.S.; Segatelli, M.G.; Yabe, M.J.S.; Galunin, E.; Tarley, C.R.T. Kinetic and isotherm studies of Ni²⁺ adsorption on poly(methacrylic acid) synthesized through a hierarchical double-imprinting method using a Ni²⁺ ion and cationic surfactant as templates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 5, p. 8550–8557, 2013

[148] Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbón from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, v. 89, p.31–60, 1963.

[149] E. Galunin, J. Ferreti, I. Zapelini, I. Vieira, C.R.T. Tarley, T. Abrão, M.J. Santos, Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi River watershed: environmental risk assessment, *J. Hazard. Mater.*, v. 265, p. 280–287, 2014

[150] D.N. Clausen, I.M.R. Pires, C.R.T. Tarley, Improved selective cholesterol adsorption by molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/silica (PMAA–SiO₂) hybrid material synthesized with different molar ratios, *Mater. Sci. Eng. C*, v. 44, p. 99–108,

2014.

[151] Site, A.D. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review, *J. Phys. Chem.*, v. 30, p. 187–439, 2001.

[152] Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S.F., Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

[153] Mou, R-X.; Chin, M-X.; Zhi, J-L. Simultaneous determination of 15 phenylurea herbicides in rice and corn using HPLC with fluorescence detection combined with UV decomposition and post-column derivatization. *Journal of Chromatography B*, v. 875, p. 437–443, 2008.

[154] Bruno Henrique Fumes, Felipe Nascimento Andrade, Álvaro José dos Santos Neto, Fernando Mauro Lanças. Determination of pesticides in sugarcane juice employing microextraction by packed sorbent followed by gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, v. 39, p. 2823–2830, 2016.

[155] R. El-Osmani, S. Net, D. Dumoulin, M. Bigan, B. Ouddane and M. Baroudi. An experimental design approach to the optimisation of pesticide extraction from water. : *Anal. Methods*, v. 6, p. 6514, 2014.

[156] Gomes, M. A. F.; Spadotto, C. A.; Pereira, A. S.; Matallo, M. B.; Luchini, L. C. Movimento do herbicida tebutiuron em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, p. 479-483, 2006.

[157] Rocha, P. R. R., Faria, A. T., Borges, L. G. F. C., Silva, L. O. C., Silva, A. A., Ferreira, E. A. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. *Planta Daninha*, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

.....

[158] ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária <<http://portal.anvisa.gov.br/web/guest/agrotoxicos>> Acessado em março de 2017.

[159] Rochal, P. R.R.; Fariall; A. T.; Silval, G. S.; Queiroz; M. E. L. R.; Guimarães; F. C. N.; Tironi, S. P.; Galon, L.; Silva, A. A. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. *Ciência Rural*, v.43, n.11, p. 1961-1966, 2013.

[160] Oliveira, A. R. M.; Magalhães, I. R. S.; Santana, F. J. M.; Bonato, P. S. Microextração em fase líquida (LPME): fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos. *Quím. Nova*, V.31, n.3 , 2008.

[161] Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. *Polímeros*. v.17, n.2, p. 166-179, 2007.

[162] Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers Jr, L. S. "The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II." *Journal of the American Chemical Society* 69(11): 2836–48, 1947.

.....