



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULIANA CASARIN

**PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS
MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA EXTRAÇÃO DE
HERBICIDAS DA FAMÍLIA DAS IMIDAZOLINONAS EM
AMOSTRAS DE ÁGUAS E ALIMENTOS**

JULIANA CASARIN

**PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS
MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA EXTRAÇÃO DE
HERBICIDAS DA FAMÍLIA DAS IMIDAZOLINONAS EM
AMOSTRAS DE ÁGUAS E ALIMENTOS**

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: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Casarin, Juliana.

PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA EXTRAÇÃO DE HERBICIDAS DA FAMÍLIA DAS IMIDAZOLINONAS EM AMOSTRAS DE ÁGUAS E ALIMENTOS / Juliana Casarin. - Londrina, 2018.
154 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Coorientador: Affonso Celso Gonçalves Jr..

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

1. MIP - Tese. 2. Imazetapir - Tese. 3. Métodos de extração - Tese. 4. Isotermas - Tese. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Gonçalves Jr., Affonso Celso. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

JULIANA CASARIN

**PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS
MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA EXTRAÇÃO DE
HERBICIDAS DA FAMÍLIA DAS IMIDAZOLINONAS EM AMOSTRAS
DE ÁGUAS E ALIMENTOS**

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. Dimas Augusto Zaia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná -
UNIOESTE

Londrina, 27 de Fevereiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida, por me amparar nos momentos difíceis, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as necessidades.

Ao meu professor, orientador e amigo, Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley. Agradeço por todo apoio e pela gama de conhecimentos que, brilhantemente, transmitiu-me durante esta etapa. Obrigado pelo acompanhamento exercido durante a execução do trabalho por meio de suas críticas e sugestões.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agradeço pelos conselhos e amizade em todos os momentos.

Ao meu noivo, Leandro Ferreira Bonfim Junior, pelo amor incondicional, cumplicidade e por estar ao meu lado sempre. Obrigado por ser um homem íntegro, amoroso, dedicado e um amigo sincero.

Aos meus pais, Reduzindo Casarin e Cleuza Salete Casarin, pelo carinho e amor. Agradeço por sempre confiarem em mim e pelo apoio incondicional ao longo destes quatro anos longe de casa, mas dentro do coração. Vocês são o bem mais precioso que possuo.

Aos meus amigos e colegas do grupo: Fábio Cajamarca, Fernanda Midori, Guilherme Luiz, Leandro Luan, Alexandra Beal, Maiyara Carlyne, Luana Rianne, Jhessica Mendonça, Tainara Capelari, Gabriel Coelho, Fernanda Garcia, Eduardo Duarte, Dayana Moscardi, Ederson Moretti, Felipe Gorla, Fábio Luiz, Lucinéia Pacheco, Daniel Nanicuaca, Raquel Justos e Débora Clausen. Agradeço por todas as sugestões e esclarecimentos dispensados para a realização desse trabalho, e principalmente por me proporcionarem momentos de alegria.

As técnicas Dalva, Ana e Márcia, por toda amizade, cumplicidade e auxílio.

As amigas Sara Hermógenes, Antonieli Luciano, Carla Valesi e Larissa Oliveira. Agradeço pela paciência e cumplicidade durante esta etapa.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanalítica – INCTBio, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes, pela bolsa de doutorado.

Agradeço a Universidade Estadual de Londrina – UEL e ao Laboratórios de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMBM-UEL) e Laboratório de Espectroscopia (ESPEC-UEL) pelas análises realizadas.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigada!

*“ Não é sobre chegar no topo do mundo e saber
que venceu
É sobre escalar e sentir que o caminho te
fortaleceu ”*

Ana Vilela

CASARIN, Juliana **Planejamento e Desenvolvimento de Polímeros Molecularmente Impressos para Extração de Herbicidas da Família das Imidazolinonas em Amostras de Águas e Alimentos**. 2018. 154 f. Tese. (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

No presente trabalho, foi avaliada a influência dos monômeros básico (1-vinilimidazol) e ácido (ácido metacrílico) no desempenho sortivo e restrito de polímeros impressos para extração de imazetapir em amostras aquosas e alimentos. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica, análise elementar e dados texturais. Com base nos coeficientes de seletividade relativa (k'), o polivinilimidazol molecularmente impresso mostrou maior seletividade em relação ao imazetapir e alguns compostos estruturalmente semelhantes pertencentes a família das imidazolinonas (imazapique e imazapir) quando comparados ao poli(ácido metacrílico) molecularmente impresso. Considerando o seu melhor desempenho seletivo, os estudos de cinética, isotermas de sorção e parâmetros termodinâmicos foram realizados utilizando o polivinilimidazol. Observou-se que os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem proporcionaram um adequado ajuste para sorção de imazetapir. Em relação à isoterma de sorção, o modelo de Langmuir-Freundlich de dois sítios apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais, sugerindo a existência de locais de sorção com diferentes afinidades. As capacidades máximas de sorção obtidas para o polímero impresso e seu material controle (não impresso) foram de 27,1 e 24,4 mg g⁻¹, respectivamente. De acordo com os parâmetros termodinâmicos obtidos, ΔG (0,96 kJ mol⁻¹), ΔH (-22,81 kJ mol⁻¹) e ΔS (-79,73 J mol⁻¹ K⁻¹), pode-se sugerir que o processo de sorção não é espontâneo, é exotérmico e é acompanhado da diminuição da entropia do sistema. Neste caso, a baixa temperatura favorece a sorção de imazetapir no polímero. Estes dados implicam que o processo de sorção é de natureza física, corroborando com o baixo valor de energia de ativação (21,68 kJ mol⁻¹) determinado a partir da equação de Arrhenius. Após a etapa de caracterização, o polímero impresso foi utilizado como sorvente para extração em fase sólida (SPE) de imazetapir, imazapir e imazapique. A faixa linear para os herbicidas usando o polivinilimidazol impresso foi do limite de quantificação (LQ) até 200 µg L⁻¹ ($r^2 \geq 0,989$), sendo que o LQ para o imazapir, imazapique e imazetapir encontrados foram de 0,29, 0,25 e 0,15 µg L⁻¹, respectivamente. O método de SPE apresentou alto fator de pré-concentração (>92), característica importante para uma fase extratora. A aplicabilidade do método foi realizada fazendo-se análise multi resíduo dos herbicidas em diferentes amostras de águas superficiais e arroz. As recuperações ficaram em torno de 92–104% para águas e 85–107% para as amostras de arroz.

Palavras-chave: MIP. Imazetapir. Métodos de extração. Isotermas.

CASARIN, Juliana. **Planning and Development of Molecularly Imprinted Polymers for Extraction of Herbicides of the Imidazolinones Family in Water and Food Samples.** 2018. 154 p. Thesis (Doctoral Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

In the present work, the influence of the basic (1-vinylimidazole) and acid (methacrylic acid) monomers on the sorptive and restricted performance of imprinted polymers for the selective extraction of imazethapyr in aqueous and food samples was evaluated. The materials were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, thermal analysis, elemental analysis and textural data. Based on relative selectivity coefficients (k'), the molecularly imprinted polyvinylimidazole showed higher selectivity towards imazethapyr and some structurally similar compounds belonging to the imidazolinones family (imazapic and imazapyr) when compared to the molecularly imprinted poly(methacrylic acid). Considering its better selectivity, sorption kinetics, sorption isotherms and thermodynamic parameters studies were carried out using the polyvinylimidazole imprinted polymer. It was observed that pseudo-first and pseudo-second order models provided the best fit for imazethapyr sorption. Regarding the sorption isotherm, dual-site Langmuir–Freundlich model presented the best fit for the experimental data, thus suggesting the existence of sorption sites with different affinities. The maximum sorption capacities obtained for the imprinted polymer and its control material (non-imprinted) were found to be 27.1 and 24.4 mg g⁻¹, respectively. According to the obtained thermodynamic parameters, ΔG (0.96 kJ mol⁻¹), ΔH (-22.81 kJ mol⁻¹) and ΔS (-79.73 J mol⁻¹ K⁻¹), it might be suggested that the sorption process is non-spontaneous, exothermic and accompanied by decrease in the disorder system. In this case, the low temperature favors the adsorption of imazethapyr on the polymer. These data imply that the adsorption is a process of physical nature, corroborating with the low sorption activation energy (21.68 kJ mol⁻¹) determined from Arrhenius equation. After the characterization step, the imprinted polymer was used as a sorbent for solid phase extraction of imazethapyr, imazapic and imazapyr. The linear range for the herbicides using the printed polyvinylimidazole was from the limit of quantification (LQ) up until 200 µg L⁻¹ ($r^2 \geq 0,989$) and the LOQ for imazapyr, imazapic and imazethapyr were 0.29, 0.25 and 0.15 µg L⁻¹, respectively. The SPE method presented a high preconcentration factor (>92), an important characteristic for an extraction phase. The applicability of the method was carried out by making analysis of the above mentioned herbicides in surface waters from different sites and different rice samples. The recoveries were about 92-104% for surface water samples and 85-107% for rice samples.

Keywords: MIP. Imazethapyr. Extraction methods. Isotherms.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1-VN	1-vinilimidazol
ACN	Acetonitrila
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutironitrila
AME	Ametrina
AR	Agente reticulante
ATR	Refletância total atenuada
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
C18	Octadecil
C8	Octil
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CHCl ₃	Clorofórmio
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CORSAN	Companhia Riograndense de Saneamento
DAD	Detector de arranjo de diodo
DIU	Diuron
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DPR	Desvio padrão relativo
D-SPE	Extração em fase sólida dispersiva
DTG	Derivada termogravimétrica
EGDMA	Etileno glicol dimetacrilato
EU	União europeia
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FPC	Fator de pré-concentração
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatógrafo gasoso com detector de massas
GC-NFD	Cromatógrafo gasoso com detecção por nitrogênio - fósforo
HAc	Ácido acético
HCl	Ácido clorídrico

HEX	Hexazinona
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodo
HS-SPME	Microextração em fase sólida Headspace
IMP	Imazapir
IMQ	Imazapique
IMT	Imazetapir
IR	Iniciador radicalar
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
Kow	Coeficiente de partição octanol/água
LC/MS	Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial
LD	Limite de detecção
LLE	Extração líquido-líquido
LMR	Limite máximo residual
LQ	Limite de quantificação
MAA	Ácido metacrílico
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Monômero funcional
MIP	Polímeros molecularmente impressos
MIP-1VN	Polímero molecularmente impresso de polivinilimidazol
MIP-MAA	Polímero molecularmente impresso de poli(ácido metacrílico)
MISPE	Extração em Fase Sólida Molecularmente Impressa
MM	Molécula molde
MS	Ministério da Saúde
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OAc	Acetato de amônio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
NIP	Polímero não impresso
NIP-1VN	Polímero não impresso de polivinilimidazol

NIP-MAA	Polímero não impresso de poli(ácido metacrílico).
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Constante de acidez
PMOS	Poli(metiloctilsiloxano)
PMTDS	Poli(metiltetradecilsiloxane)
PS-DVB	Poliestireno-divinilbenzeno
SBSE	Extração em barra sortiva magnética
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Microextração em fase sólida.
TBT	Tebutiuron
TG	Termogravimétrica
TGA	Análise termogravimétrica
TRIM	Trimetilpropano trimetacrilato
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta/Visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil, no período de 2000 a 2016.	25
Figura 2.	Fórmula estrutural dos herbicidas imazetapir (IMT) (A), imazapique (IMQ) (B) e imazapir (IMP) (C).	28
Figura 3.	Representação da metodologia de extração de fase sólida dispersiva (D-SPE) com as etapas de adição do sorvente (fase sólida) no extrato (A), agitação para obter distribuição uniforme do meio (B) e eluição dos analitos com adição de solvente (C).	36
Figura 4.	Representação da metodologia de microextração em fase sólida (SPME). Exposição da fibra na amostra aquosa (A) até o equilíbrio ser atingido (B) e dessorção dos analitos retidos (C).	38
Figura 5.	Diagrama simplificado demonstrando as etapas da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).	39
Figura 6.	Diagrama demonstrando as etapas da extração em fase sólida (SPE).	40
Figura 7.	Representação esquemática do processo de formação dos MIP.	45
Figura 8.	Reações envolvidas na polimerização radicalar livre. I = iniciador; M = monômero; R = qualquer espécie radicalar.	50
Figura 9.	Esquema representando as etapas para síntese de um polímero via polimerização em <i>bulk</i> . MF: monômero funcional; MM: molécula molde; AR: agente reticulante; IR: iniciador radicalar; SP: solvente porogênico.	52
Figura 10.	Proposta de mecanismo para a síntese do polímero MIP-1VN.	68
Figura 11.	Proposta de mecanismo para a síntese do polímero MIP-MAA.	69
Figura 12.	Sistema manifold a vácuo utilizado na otimização do protocolo MISPE para extração de IMT.	74
Figura 13.	Cartucho de MISPE contendo MIP-1VN acoplado a bomba peristáltica.	75
Figura 14.	Representação gráfica da curva de ruptura.	76
Figura 15.	Representação gráfica do modelo de Thomas aplicado aos dados da curva de ruptura.	77

Figura 16. Espectro de infravermelho dos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, NIP-1VN e MIP-1VN, de 4000 a 2000 cm^{-1} (A) e 2000 a 450 cm^{-1} (B).	82
Figura 17. Curva TG e DTG para os polímeros MIP-MAA (A), NIP-MAA (B), MIP-1VN (C) e NIP-1VN (D). Vazão de N_2 : 20 mL min^{-1} com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 700°C	87
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros MIP-MAA (A) e (B), NIP-MAA (C) e (D), MIP-1VN (E) e (F) e NIP-1VN (G) e (H) com ampliações de 12000 e 30000 vezes, respectivamente.	92
Figura 19. Imagens de TEM para o MIP-MAA (A), NIP-MAA (B), MIP-VN (C) e NIP-VN (D) com ampliação de 97000 vezes.	93
Figura 20. Distribuição das espécies do herbicida imazetapir em função do pH.	95
Figura 21. Representação gráfica do estudo de otimização da sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN e MIP-MAA em função do pH. C_0 : 10,0 mg L^{-1} , agitação em 150 rpm, por 120 minutos.	96
Figura 22. Estrutura química (A) imazapir (IMP), (B) imazapique (IMQ), (C) tebutiuron (TEB), (D) diuron (DIU), (E) ametrina (AME) e (F) hexazinona (HEX).	97
Figura 23. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (K_d), na sorção binária, para os sistemas IMT/IMP (A), IMT/IMQ (B), IMT/TEB (C), IMT/DIU (D), IMT/AME (E) e IMT/HEX (F) nos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN. C_0 : 10,0 mg L^{-1} , agitação em 150 rpm, por 120 minutos.	100
Figura 24. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (K_d), na sorção em soluções individuais de IMT e IMP (A), IMT e IMQ (B), IMT e TEB (C), IMT e DIU (D), IMT e AME (E) e IMT e HEX (F) nos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN. C_0 : 10,0 mg L^{-1} , agitação em 150 rpm, por 120 minutos.	101
Figura 25. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (k'), na sorção binária, para os sistemas IMT/IMP, IMT/IMQ, IMT/TEB, IMT/DIU, IMT/AME e IMT/HEX C_0 : 10,0 mg L^{-1} , agitação em 150 rpm, por 120 minutos.	102

Figura 26. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (k'), na sorção em sistema individual, para o IMT frente aos herbicidas IMP, IMQ, TEB, DIU, AME e HEX. C_0 : 10,0 mg L ⁻¹ , agitação em 150 rpm, por 120 minutos.	102
Figura 27. Influência do tempo de contato na quantidade sorvida de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B) e ajuste dos dados empregando os modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). C_0 : 10,0 mg L ⁻¹ , 150 rpm, pH 4,0.....	105
Figura 28. Ajuste dos dados cinéticos empregando o modelo linear de difusão intrapartícula (DI) para o MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B). C_0 : 10,0 mg L ⁻¹ , 150 rpm, pH 4,0.	105
Figura 29. Isotermas de sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B) e ajuste dos dados empregando modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para 1 sítio e Langmuir-Freundlich para 2 sítios.	107
Figura 30. Representação gráfica da relação entre $\ln k_d$ versus $1/T$ (K ⁻¹) para os polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B).....	111
Figura 31. Gráfico de Arrhenius, para o cálculo da energia de ativação da sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B).	112
Figura 32. Percentual de eluição de imazetapir (IMT) em cartucho de MIP-1VN utilizando diferentes solventes de eluição na vazão de 0,5 mL min ⁻¹ e com emprego de 3,0 mL de cada solvente/mistura.	114
Figura 33. Percentual de eluição dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) em cartucho de MIP-1VN utilizando a mistura de solventes MeOH:CH ₂ Cl ₂ (35:65, v/v) e MeOH:CH ₂ Cl ₂ :HAc (34:62,4 v/v).....	115
Figura 34. Efeito da vazão da mistura dos solventes MeOH:CH ₂ Cl ₂ :HAc (34:62:4, v/v) na porcentagem eluída dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT). Volume da mistura de solventes utilizada: 3,0 mL.	116

- Figura 35.** Efeito do volume da mistura dos solventes MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v) na porcentagem eluída dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT). Vazão utilizada: 0,5 mL min⁻¹.117
- Figura 36.** Modelagem das curvas de ruptura da sorção de IMP (imazapir), IMQ (imazapique) e IMT (imazetapir) no polímero MIP-1VN, em diferentes vazões: (A) 1 mL min⁻¹, 10 mg L⁻¹, (B) 3 mL min⁻¹, 5 mg L⁻¹, (C) 5 mL min⁻¹, 1 mg L⁻¹ e (D) 8 mL min⁻¹, 1 mg L⁻¹, obtidas de acordo com o modelo de Thomas.119
- Figura 37.** Porcentagem recuperada dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT), nas concentrações de 1,0 µg L⁻¹, 30,0 µg L⁻¹ e 150,0 µg L⁻¹, na presença de 5,0 mg L⁻¹ e 12,5 mg L⁻¹ de ácido húmico.122
- Figura 38.** Curvas analíticas dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) sem a etapa de pré-concentração, com soluções na faixa do LQ – 1000 µg L⁻¹ (A) e com a etapa de pré-concentração na cartucho de MIP-1VN (B), C₁₈ (C) e PS-DVB (D). As curvas B, C e D foram construídas na faixa que compreende o LQ até 200,0 µg L⁻¹.123
- Figura 39.** Cromatogramas da mistura ternária de imazapir (IMP) (t_{ret} 7,38 min), imazapique (IMQ) (t_{ret} 8,20 min) e imazetapir (IMT) (t_{ret} 9,95 min) na faixa LQ-1000,0 µg L⁻¹ sem pré-concentração (A) e na faixa LQ-200,0 µg L⁻¹ pré-concentrado em coluna MIP-1VN (B). Fase móvel, MeOH:HAc 1% (60:40, v/v), eluição isocrática, vazão 0,5 mL min⁻¹, coluna C8, λ=253 nm, tempo de corrida 11,0 min.124
- Figura 40.** Cromatograma do extrato da amostra de arroz submetida ao método MISPE.131
- Figura 41.** Cromatogramas do extrato da amostra de arroz submetida ao método MISPE com e sem a etapa de lavagem com 3,0 mL de CHCl₃.132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Monômeros tipicamente usados no preparo dos MIP.....	47
Tabela 2.	Determinação da % em mol de 1-vinilimidazol (1VN), ácido metacrílico (MAA) e agente reticulante (TRIM) dos polímeros MIP-1VN, NIP-1VN, MIP-MAA e NIP-MAA a partir de análise elementar.....	85
Tabela 3.	Parâmetros texturais dos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN.....	89
Tabela 4.	Parâmetros cinéticos para a sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN usando os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e o modelo linear de difusão intrapartícula.....	106
Tabela 5.	Parâmetros referentes as isotermas de sorção de imazetapir (IMT) pelos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN aplicando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para 1 e 2 sítios. Q_{exp} para o MIP-1VN = 21,78 mg g ⁻¹ , Q_{exp} para o NIP-1VN = 19,42 mg g ⁻¹	109
Tabela 6.	Comparação entre as capacidades de sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros sintetizados MIP-1VN e NIP-1VN e outros sorventes.....	110
Tabela 7.	Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de sorção de imazetapir (IMT) sobre os polímeros MIP-1VN e NIP-1VN. C_0 : 10,0 mg L ⁻¹	111
Tabela 8.	Parâmetros obtidos experimentalmente e a partir do modelo de Thomas da sorção em condições dinâmicas dos herbicidas IMP (imazapir), IMQ (imazapique) e IMT (imazetapir) no polímero MIP-1VN.....	120
Tabela 9.	Regressão linear das curvas analíticas sem pré-concentração e com pré-concentração em MIP-1VN, C18 e PS-DVB.....	125
Tabela 10.	Figuras de mérito para a sorção de imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) sem e com a etapa de pré-concentração em MIP-1VN, C ₁₈ e PS-DVB.....	127

Tabela 11. Aplicação do método de pré-concentração em MISPE para análise multi resíduo dos herbicidas IMP (imazapir), IMQ (imazapique) e IMT (imazetapir) em amostras de águas superficiais e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação (n=3).	129
Tabela 12. Porcentagem de recuperação dos analitos imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) utilizando diferentes volumes do solvente de lavagem clorofórmio	131
Tabela 13. Recuperação dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) em diferentes amostras de arroz após extração com MISPE (n = 3).	133
Tabela 14. Diferentes sistemas de extração/quantificação para os herbicidas imazapir (IMP) imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) em diversas matrizes e suas características.	134

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	AGROTÓXICOS	25
2.2	AGROTÓXICOS DA FAMÍLIA DAS IMIDAZOLINONAS	26
2.3	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA HERBICIDAS.....	34
2.4	DETERMINAÇÃO DE IMIDAZOLINONAS EM DIFERENTES MATRIZES	41
2.5	POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS - MIP	44
2.6	MÉTODOS DE SÍNTESE DOS POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS.....	50
2.7	POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA EXTRAÇÃO OU PRÉ- CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS	54
2.8	ESTUDOS DE SORÇÃO.....	56
2.8.1	Cinética de Sorção	56
2.8.2	Isotermas de Sorção.....	58
2.8.3	Parâmetros termodinâmicos	60
2.8.4	Energia de ativação	60
3.	OBJETIVO GERAL	62
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	62
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1	EQUIPAMENTOS	63
4.1.1	Espectroscopia FT-IR	64
4.1.2	Análise termogravimétrica	64
4.1.3	Análise morfológica	64
4.1.4	Análise Textural	65
4.1.5	Análise Elementar.....	65
4.2	MATERIAIS E REAGENTES	65
4.3	SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL.....	66
4.4	ESTUDOS DE SORÇÃO EM FUNÇÃO DO PH.....	70
4.5	AVALIAÇÃO DO EFEITO DE IMPRESSÃO QUÍMICA.....	70

4.6	CINÉTICA DE SORÇÃO.....	72
4.7	ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	72
4.8	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	72
4.9	ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	73
4.10	ESTUDO DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO.....	73
4.11	EFEITO DA VAZÃO E VOLUME DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO.....	74
4.12	CURVA DE RUPTURA.....	75
4.13	INTERFERENTE: MATÉRIA ORGÂNICA	77
4.14	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS.....	78
4.15	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS	79
4.16	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS ALIMENTÍCIAS.....	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	81
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS	81
5.1.1	Espectros de Infravermelho	81
5.1.2	Análise Elementar CHN	83
5.1.3	Análise Termogravimétrica	86
5.1.4	Análise Textural	89
5.1.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	90
5.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	93
5.2	EFEITO DO PH NA SORÇÃO DE IMAZETAPIR	94
5.3	AVALIAÇÃO DO EFEITO DE IMPRESSÃO	96
5.4	CINÉTICA DE SORÇÃO DE IMAZETAPIR.....	103
5.5	ISOTERMA DE SORÇÃO	106
5.6	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	110
5.7	ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	111
5.8	UTILIZAÇÃO DO MATERIAL MOLECULARMENTE IMPRESSO COMO SORVENTE EM EXTRAÇÃO EM FASE EM FASE SÓLIDA (MISPE) PARA EXTRAÇÃO DOS HERBICIDAS IMP, IMQ E IMT	113
5.8.1	Otimização do Solvente de Eluição	113
5.8.2	Otimização da Vazão e Volume do Solvente de Eluição	116
5.9	ESTUDO DA CAPACIDADE EXAUSTIVA DO POLÍMERO SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS (CURVA DE RUPTURA).....	117

5.10	INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO	120
5.11	CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DO MÉTODO MISPE.....	122
5.12	APLICAÇÃO DO MÉTODO MISPE EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE SUPERFÍCIE E ARROZ	127
6	CONCLUSÕES	135
	REFERÊNCIAS	137

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos constituem uma categoria de agroquímicos projetados especificamente para o controle de pragas, ervas daninhas e doenças de plantas. A produtividade das culturas em campo está intimamente ligada ao uso de agrotóxicos e, desta forma, continuamente grandes quantidades desses produtos vêm sendo introduzidas no meio ambiente, o que representa hoje um importante problema de saúde pública devido as suas propriedades físico-químicas que lhes conferem persistência, bioacumulação e toxicidade (RIGOTTO, PAIXÃO e ROCHA, 2014; DIAMOND, *et al.*, 2015).

Dentre as categorias de agrotóxicos mais utilizados, o grupo dos herbicidas é o mais comercializado mundialmente, e entre esses produtos, se destaca o herbicida imazetapir (IMT). Devido a sua ampla utilização em plantações de arroz, soja e milho no Brasil e por apresentar risco de chegar a corpos d'água superficiais, incluindo recursos de água potável (TAN, *et al.*, 2005; KRAEMER, *et al.*, 2009; PIGNATI, *et al.*, 2017), este herbicida foi escolhido como analito de estudo neste trabalho de Tese de Doutorado, juntamente com os herbicidas imazapir (IMP) e imazapique (IMQ), todos pertencentes a família das imidazolinonas.

Em virtude da preocupação com o monitoramento ambiental, alguns países estabeleceram limites regulatórios para níveis máximos de IMP, IMQ e IMT em amostras de alimentos (MEADOR e JIE, 2014; HEALTH CANADA, 2011), cujos valores de tolerância permitidos são muito parecidos uns com os outros. Em geral, em alimentos, o limite máximo permitido está em torno de 0,05 a 1,2 mg kg⁻¹ do produto final, dependendo da cultura (ANVISA, 2018a, b, c; NCBI, 2018a, b, c; HEALTH CANADA, 2011).

Por outro lado, para amostras de água potável e natural, não foram estabelecidos padrões ou critérios de qualidade para estes herbicidas pelos governos Brasileiro, dos Estados Unidos da América, da Comunidade Europeia e Canadense (ANVISA, 2018a, 2018b, 2018c; USEPA, 2016; HEALTH CANADA, 2011). Entretanto, devido à sua suscetibilidade de lixiviação, alguns estudos detectaram estes herbicidas em amostras de água em níveis muito baixos (µg L⁻¹) (BATTAGLIN, *et al.*, 2000; CABRERA, COSTA e PRIMEL, 2008; DEMOLINER, 2008; PHILLIPS e BODE, 2004).

A determinação de IMP, IMQ e IMT é frequentemente realizada por instrumentação analítica bem desenvolvida e avançada, como cromatografia líquida (LC) e cromatografia gasosa (GC) usando detectores de massas ou de arranjo de diodos (DAD) (DEMOLINER, 2008; VIGNA, *et al.*, 2006; DONATO, *et al.*, 2015). No entanto, devido à alta complexidade de amostras de água e alimentos, associadas aos baixos níveis de concentração, os métodos de preparo de amostra baseados em procedimentos de *clean-up* e/ou pré-concentração antes da determinação no instrumento ainda são considerados necessários para uma análise confiável e viabilizar a quantificação nos níveis requeridos (KUSTER, ALDA e BARCELO, 2006; GONÇALVES, MATOS e ZANELLA, 2013; HOGENDOORN e ZONEN, 2000).

Nesse sentido, a SPE ainda tem sido a modalidade de extração mais aplicada para determinação de agrotóxicos associada com técnicas cromatográficas, devido à simplicidade de operação, vasta gama de sorventes comercialmente disponíveis, possibilidade de pré-concentrar elevados volumes de amostra e por requerer menor quantidade de solventes (CALDAS, *et al.*, 2011; GONÇALVES, DE MATOS e ZANELLA, 2013; GAN, *et al.*, 2016).

Atualmente, os sorventes mais comuns empregados para a extração de herbicidas da família das imidazolinonas são materiais de divinilbenzeno (LiChrolut EN e ENVI-Chrom P) (CURINI, *et al.*, 2000), carbono grafitizado (PHILLIPS e BODE, 2004) C18 (StrataTM C18), sorvente polimérico funcionalizado com N-Vinilpirrolidona (StrataTM- X), sorvente polimérico funcionalizado com N-vinilpirrolidona e divinilbenzeno (Oasis-HLB) (DONATO, *et al.*, 2015), poli (metiloctilsiloxano) (PMOS) imobilizado em sílica (VIGNA, *et al.*, 2006) e poli (metiltetradecilsiloxano) (PMTDS) (FARIA, *et al.*, 2007).

As principais limitações desses materiais, especialmente aqueles comercialmente disponíveis, são atribuídas a baixa seletividade, reutilização e repetibilidade em estudos de recuperação (MOORS, MASSART e MCDOWALL, 1994; JARDIM, COLLINS e COLLINS, 2004; DONATO, *et al.*, 2015). Nesse sentido, pesquisas no campo da ciência de separação têm sido cada vez mais focadas na síntese de materiais sorventes com propriedades excepcionais, isto é, alta capacidade de sorção, seletividade, baixo custo, fácil regeneração, resistência ao armazenamento e simplicidade na síntese (PTOTKA-WASYLKA, *et al.*, 2016)

Neste sentido, estudos vêm demonstrando o emprego de polímeros molecularmente impresso (MIP, do inglês *Molecularly Imprinted Polymers*) para a extração ou *clean-up* de amostras (HOGENDOORN e ZOONEN, 2000). Os MIPs podem atuar na etapa de pré-concentração de analitos de interesse e apresentar melhor seletividade quanto comparado com os sorventes tradicionais de SPE (HU, *et al.*, 2010).

Os MIPs são polímeros dotados de sítios com reconhecimento molecular sintético e sua elevada seletividade pré-determinada para um analito, é atribuída ao arranjo de monômeros funcionais polimerizáveis ao redor do analito alvo. Assim, na síntese dos MIPs, o analito de interesse ou uma molécula semelhante, é utilizado como modelo molecular para criar os sítios de reconhecimento seletivo (MATTIASSON e YE, 2015; TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

Os MIPs vêm sendo utilizados como materiais seletivos nos procedimentos de extração em fase sólida (FIGUEIREDO, *et al.*, 2016). Muitos pesquisadores relataram a síntese de MIPs para várias classes de herbicidas, como triazinas (FERRER, *et al.*, 2000; CHIMUKA, *et al.*, 2011), sulfonilureia (PENG, *et al.*, 2010; SHE, *et al.*, 2010), cloroacetamida (ZHANG, *et al.*, 2012) entre outros.

A polimerização em "*bulk*" (meio homogêneo) é o método mais comum de síntese devido à sua simplicidade de operação (YEMIŞ, *et al.*, 2013). Entretanto, o polímero resultante necessita de uma etapa de moagem, o que torna-se a principal desvantagem desse processo, visto que durante essa etapa sítios seletivos podem ser destruídos (PÉREZ-MORAL e MAYES, 2004). O processo de moagem é insatisfatório por produzir inevitavelmente partículas irregulares, além de ser considerado trabalhoso. Novas estratégias para polimerização têm sido propostas visando melhorar as propriedades texturais dos polímeros e assim obter adequado desempenho analítico. Dentre elas, destaca-se a polimerização por precipitação (TARLEY, *et al.*, 2012). Nesta metodologia de síntese o crescimento da cadeia polimérica ocorre num meio mais diluído, o que evita a formação de uma 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 adsortiva, além da formação de partículas esféricas e mais uniformes (KAREUHANON, *et al.*, 2009; ZHANG, *et al.*, 2006; PEÇANHA, *et al.*, 2013).

Para que a síntese do MIP seja obtida com êxito, deve ser realizada uma avaliação acerca da solubilidade e natureza dos reagentes que serão utilizados, como monômero funcional, agente reticulante e solvente porogênico, para que ocorra a apropriada conversão de cada unidade dos reagentes na composição final do polímero.

Uma ampla variedade de monômeros funcionais, tais como acrilamida, ácido metacrílico, 1-vinilimidazol e 4-vinilpiridina, têm sido empregados na síntese de polímeros impressos (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005, FERNANDES, *et al.*, 2015). Entretanto, a escolha do monômero funcional é ditada pela natureza do analito, sendo feita em função dos seus grupos funcionais e, de forma que, estes sejam complementares aos grupos funcionais da molécula molde (MATTIASSON e YE, 2015; TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

A escolha do monômero é de grande importância para a obtenção de materiais com impressão molecular, sendo que as interações moleculares não-covalentes entre monômero e modelo são cruciais para o processo de impressão (MATTIASSON e YE, 2015). Geralmente, analitos que possuem grupos básicos interagem mais facilmente com monômeros que contenham grupos ácidos, como o ácido metacrílico (MAA), enquanto que monômeros com caráter básico, como o 1-vinilimidazol (1-VN), interagem preferencialmente com analitos ácidos (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005). Porém, esta constatação é válida para moléculas simples que possuem apenas um grupo funcional. Para moléculas grandes que possuem grupos ácidos e básicos diferentes interações podem ser estabelecidas, seja por ligações de hidrogênio ou por interações intermoleculares como Van Der Waals, com monômeros de caráter ácido ou básico (FERNANDES, *et al.*, 2015, CHEN, FENG e HU, 2015). Nestes casos, ainda existem algumas dificuldades na preparação de MIPs para grandes compostos orgânicos contendo locais de ligações ácidos e básicos, o que pode dificultar a criação de sítios seletivos (PEREIRA, CERVINI e CAVALHEIRO, 2014; OLIVEIRA, SEGATELLI e TARLEY, 2016). Nestes sentido, estudos visando o desenvolvimento de MIPs para a extração de herbicidas da família das imidazolinonas têm sido pouco difundido. Esse fato provavelmente pode ser atribuído às propriedades anfotéricas, nas quais os diferentes grupos funcionais ionizáveis sofrem efeitos sobre a ionização, bem como pelo tamanho relativamente grande dessas moléculas. O único estudo dedicado à síntese de MIP

em relação à extração de imidazolinonas foi relatado por Chen e colaboradores (2015), o que demonstra que os estudos desta natureza ainda permanecem incipientes. Além disso, deve-se notar que a escolha do monômero funcional, que conduzirá a formação de cavidades seletivas, é um dos parâmetros mais importantes para a obtenção de polímeros altamente impressos, especialmente para moléculas maiores que apresentam grupos ácidos e básicos em sua estrutura, como imazetapir.

Os monômeros ácido metacrílico (MAA) e 1-vinilimidazol (1VN) apresentam propriedades ácidas e básicas, respectivamente, e portanto foram adotados como monômeros funcionais neste trabalho. O monômero MAA apresenta na sua estrutura a função carboxila, capaz de interagir por ligação de hidrogênio com moléculas do tipo dos herbicidas escolhidos para o trabalho. O monômero 1VN possui pares de elétrons disponíveis sobre o átomo de nitrogênio e também grupos doadores como anel imidazol (FIGUEIREDO, DIAS e ARRUDA, 2008), capazes de interagir com os herbicidas imazapir, imazapique e imazetapir por ligação de hidrogênio e forças de dispersão de London, visto que os herbicidas possuem grupos receptores (carboxilas) e doadores (grupos aminos).

A polimerização por precipitação foi a metodologia de síntese escolhida para o trabalho. O trimetilpropano trimetacrilato (TRIM) foi o agente de reticulação escolhido para a síntese dos polímeros, pois pode conferir maior capacidade de sorção ao polímero formado e rápida transferência de massa, por ser um reticulador trifuncional (KEMPE, *et al.*, 1996; RENKECZ, *et al.*, 2013), além de promover a formação de polímeros com estabilidade térmica e mecânica (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

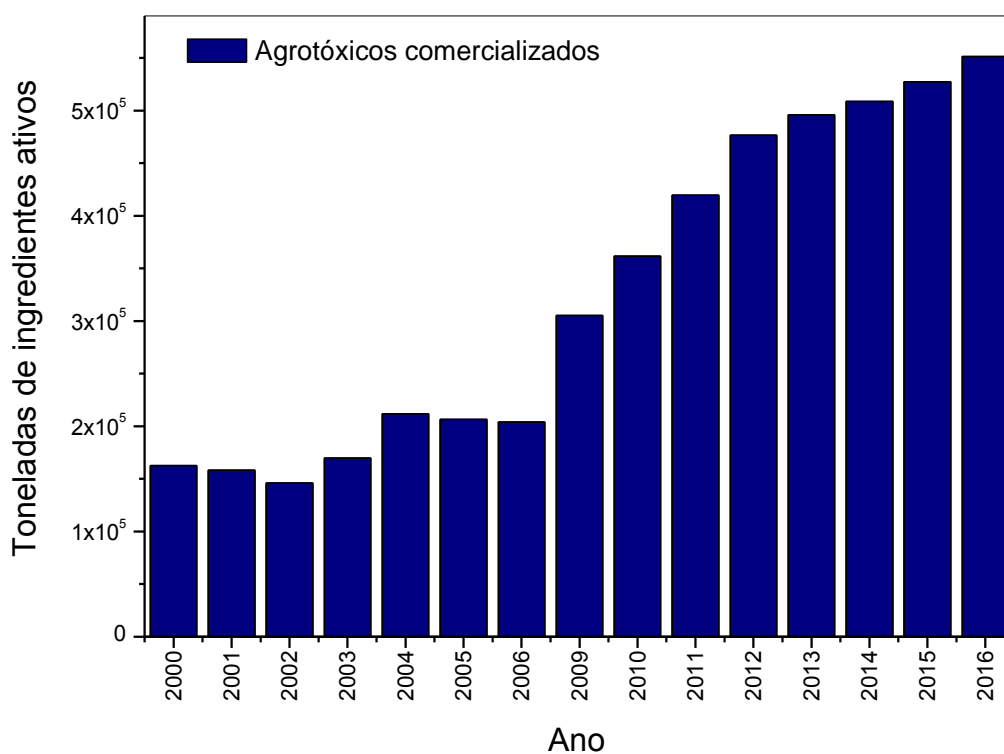
Os polímeros sintetizados foram caracterizados e para entender o processo de sorção de IMT no polímero impresso (MIP) e seu controle (NIP, polímero não impresso), estudos cinéticos, isotermas e estudos termodinâmicos foram aplicados. Por fim, foi desenvolvido um método empregando o MIP como material de preenchimento para SPE de herbicidas da família das imidazolinonas em águas e alimentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AGROTÓXICOS

Agrotóxico é qualquer substância ou mistura de substâncias, naturais ou sintéticas, formuladas para controlar ou repelir pragas que danificam os cultivos alimentícios ou que espalhem doenças (TADEO, *et al.*, 2000). A ampliação das atividades agrícolas, gerado pelo crescimento demográfico, tem relação direta com o aumento da utilização de agrotóxicos nestas atividades. Este aumento proporcionou um avanço na produtividade agrícola, auxiliando no controle de diversas doenças e pragas na agricultura. A Figura 1 mostra o crescimento na utilização de agrotóxicos no Brasil de 2000 a 2014 (IBAMA, 2016). Entretanto, os agrotóxicos têm demonstrado efeitos nocivos ao ambiente, sendo observado sua presença residual no solo, alimentos e águas (AKTAR, SENGUPTA E CHOWDHURY, 2009; BARCANSKA, RUSEK E SZATKOWSKA, 2012; CARNEIRO, *et al.*, 2015).

Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil, no período de 2000 a 2016.



Fonte: Ibama, 2018.

Independentemente do nível de toxicidade das moléculas de agrotóxicos elas representam não apenas um risco ambiental, mas também um perigo para a saúde (WHO, 1990; ALEWU e NOSIRI, 2011; NSW EPA, 2013). Devido a sua ampla utilização, os efeitos dos herbicidas no meio ambiente e na saúde humana atraíram cada vez mais atenção. No trabalho desenvolvido por Pignati e colaboradores (2017), os pesquisadores avaliaram a distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil visando gerar estimativas e associações na utilização desses produtos com indicadores de saúde e ambientais nos municípios brasileiros. Foi constatado que a exposição à substâncias químicas (agrotóxicos) em regiões de média e alta produção agrícola tem sido apontada como potenciais fatores causais de câncer. O câncer infantojuvenil representa um importante indicador de vulnerabilidade ambiental e no Brasil é a segunda causa de morte da população de 0 a 19 anos. A partir dos resultados deste estudo, observa-se que os indicadores de saúde (intoxicações agudas, incidência de malformação fetal e mortalidade por câncer infantojuvenil) apresentaram correlação positiva com o indicador ambiental (consumo de agrotóxicos) (PIGNATI, *et al.*, 2017).

A aplicação intensiva de agrotóxicos resultou contaminação da atmosfera, águas subterrâneas e superficiais, produtos agrícolas e, conseqüentemente, na poluição direta ou indireta de produtos alimentícios e sistemas biológicos (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014; MARTINI, *et al.*, 2012; SOUZA, *et al.*, 2017; ZHANG, *et al.*, 2010).

2.2 AGROTÓXICOS DA FAMÍLIA DAS IMIDAZOLINONAS

Existem diferentes classes de agrotóxicos de acordo com o seu tipo de uso. Inseticidas são utilizados para matar insetos e outros artrópodes; fungicidas, usados para matar fungos. Outros tipos de agrotóxicos são acaricidas, nematicidas, reguladores de crescimento de plantas, repelentes, entre outros (TADEU, 2008). Entretanto, o grupo de agrotóxicos que representa a maior quantidade em vendas (45% do total de agrotóxicos comercializados no Brasil) são os herbicidas, usados para matar plantas que crescem em lugares onde são indesejáveis (CARNEIRO, *et al.*, 2015). Os herbicidas têm desempenhado um papel importante no controle de pragas no cultivo de culturas e conseqüentemente no desenvolvimento da

agricultura, sendo que uma maior proporção de agricultores/trabalhadores seria necessária se os herbicidas não fossem utilizados (CARNEIRO, *et al.*, 2015).

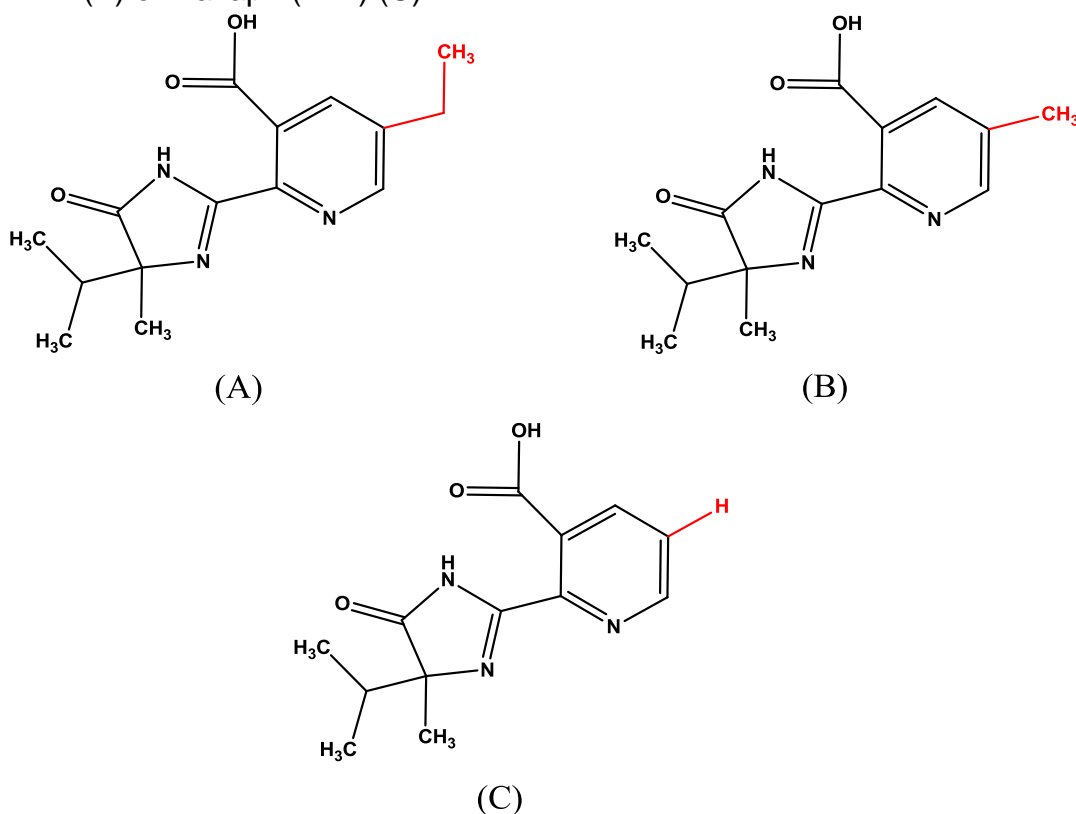
Os herbicidas podem ser classificados de acordo com a sua composição e propriedades físico-químicas. A seletividade de um herbicida pode depender da absorção, translocação (movimento dos herbicidas pelo interior das plantas) ou metabolismo das plantas, bem como diferenças no local de ação. As imidazolinonas atuam inibindo a enzima acetolactato sintase que interfere na síntese de DNA e crescimento celular (SHANER, ANDERSON e STIDHAM, 1984).

As imidazolinonas foram descobertas pelos cientistas da American Cyanamid Company durante a década de 70. Estes herbicidas controlam um amplo espectro de gramíneas e ervas daninhas e são eficazes em baixas taxas de aplicação ($<0,15 \text{ kg ha}^{-1}$). Além disso, plantas tolerantes à imidazolinonas com genes e enzimas acetolactato sintase alterados foram descobertas em muitas culturas. Isso permite desenvolver culturas tolerantes às imidazolinonas com base no mecanismo de resistência no local de ação para essas culturas (TAN, *et al.*, 2005).

As imidazolinonas estão entre os 20 princípios ativos mais frequentemente utilizados entre os anos 2012 a 2016 no Brasil (PIGNATI, *et al.*, 2017). Estes herbicidas são uma classe persistente, com baixa pressão de vapor e meias-vidas longas, que variam de 30 a 200 dias (ALISTER e KOGAN, 2005; MARTINS, *et al.*, 2014).

Os herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) são integrantes do grupo das imidazolinonas. Estes herbicidas contêm em suas moléculas uma estrutura em comum, o imidazol, e se diferenciam por um radical unido ao carbono 5 do anel piridina. O IMT apresenta um grupo etil no radical (Figura 2A), o IMQ um grupo metil (Figura 2B) e o IMP um hidrogênio (Figura 2C) (TAN, *et al.*, 2005).

Figura 2. Fórmula estrutural dos herbicidas imazetapir (IMT) (A), imazapique (IMQ) (B) e imazapir (IMP) (C).



Fonte: NCBI, 2018a, b e c.

O herbicida IMT, nome químico (RS)-5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il) ácido nicotínico, é um herbicida seletivo, sistêmico, de ação pós-emergencial para controle de plantas daninhas de folhas largas, bem como de gramíneas infestantes, principalmente nas culturas de feijão, arroz, milho e soja (ALISTER e KOGAN, 2005; TAN, et al., 2005; ANVISA, 2018c; GONÇALVES, MATOS e ZANELLA, 2013).

O IMQ, nome químico (RS) -2- (4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il) -5-metilnicotínico, é utilizado no Brasil para aplicação pré e pós-emergencial para plantas infestantes nas culturas de arroz e cana de açúcar, e pós emergencial para culturas de amendoim e milho (ANVISA, 2018b).

O IMP, (Ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il) nicotínico), é utilizado no Brasil para aplicação em pré ou pós-emergencial das plantas infestantes das culturas de arroz, cana-de-açúcar, pinus e seringueira e aplicação em pós-emergência nas culturas de milho e feijão (ANVISA, 2018a).

O Quadro 1 apresenta os limites máximos residuais (LMR) permitidos em alimentos dos herbicidas IMP, IMQ e IMT segundo regulamentações estabelecidas pelo ministério da agricultura (ANVISA, 2018a, b e c), governo canadense (HEALTH CANADA, 2017), Comissão Nacional de Planejamento Familiar e de Saúde da República Popular da China (NHFPC PRC, 2014) e *Codex Alimentarius International Food Standards* (CODEX, 2016) (coletânea de padrões reconhecidos internacionalmente, estabelecida pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura e da Organização Mundial da Saúde, OMS).

Quadro 1. Limites Máximos Residuais (LMR) permitidos para os herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) para diferentes produtos, segundo legislações nacional e internacionais.

Produto	IMP (mg kg ⁻¹)			IMQ (mg kg ⁻¹)				IMT (mg kg ⁻¹)		
	Anvisa	Health Canada	Codex	Anvisa	Health Canada	NHFPC PRC	Codex	Anvisa	Health Canada	NHFPC PRC
Arroz	0,05	-	-	0,05	-	-	0,05	0,05	-	-
Soja	-	4,00	5,00	-	0,10	0,10	0,50	0,10	0,10	0,10
Milho	0,10	-	0,05	0,10	-	-	0,01	-	-	-
Feijão	0,02	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05	-
Trigo	-	-	0,05	-	-	-	0,05	-	-	-
Cana-de-açúcar	0,05	-	-	0,10	0,05	-	0,01	-	-	-
Amendoim e derivados	-	-	-	0,10	-	0,10	0,05	-	-	0,10
Linhaça	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
Girassol	-	-	0,08	-	-	-	-	-	0,10	-
Carne	-	0,05	0,05	-	-	-	0,01	-	-	-
Leite	-	0,01	0,01	-	-	-	0,10	-	-	-
Ovos	-	0,05	0,01	-	-	-	0,01	-	-	-

Fonte: ANVISA, 2018a, b e c; HEALTH CANADA, 2017; CODEX, 2016; NHFPC PRC, 2014.

No Brasil, os herbicidas avaliados não estão contemplados na Portaria do Ministério da Saúde n. 2.914 de 2011, que dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano (BRASIL, 2011a) e na Resolução n. 357 do CONAMA que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e estabelece padrões de qualidade (BRASIL, 2011b).

Entretanto, para a qualidade das águas destinadas para consumo humano a União Europeia determina os LMR permitidos para pesticidas. Essa legislação não estabelece limites residuais especificamente para o IMP, IMQ e IMT, mas estabelece a concentração máxima admissível de cada pesticida individual, como sendo $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$, e a quantidade total de pesticidas a $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ (EUR, 1998). No que diz respeito às águas superficiais, a detecção de muitos compostos orgânicos é relativamente baixa entre $1-3 \mu\text{g L}^{-1}$ (ZANELLA, *et al.*, 2000).

A natureza anfotérica dos herbicidas da família das imidazolinonas permite que esta classe exista no estado aniônico, neutro ou catiônico, dependendo do pH do ambiente. Conseqüentemente, a sorção das imidazolinonas no solo é governada principalmente pelo pH e pelos teores de matéria orgânica e argila do solo (PUSINO, PETRETTO e GESSA, 1997; STOUGAARD, SHEA e MARTIN, 1990).

A sorção regula o comportamento das imidazolinonas no solo, determinando quanto do herbicida estará disponível para fotólise, degradação microbiana, lixiviação e para ser absorvido pelas plantas; dessa forma, tem influência na persistência do herbicida no meio. Entretanto, segundo Oufqir e colaboradores (2013), considerando os fatores apontados, normalmente as imidazolinonas apresentam coeficiente de sorção baixo em solo (OUFQIR, *et al.*, 2013). Entretanto, estudos já têm demonstrado que traços de resíduos de IMT no solo podem alterar a estrutura da comunidade microbiana além de causar danos de fitotoxicidade em culturas subsequentes (ZHANG, *et al.*, 2010, OUFQIR, *et al.*, 2013).

Jourdan e colaboradores (1998) monitoraram a movimentação de IMT no perfil de um solo arenoso até 90 dias após a aplicação do herbicida. Foi constatado que a mobilidade do herbicida no perfil do solo é menor em condições de baixas temperaturas e umidades. McDowell e colaboradores (1997) observaram que IMP atingiu maior profundidade em condições de maior precipitação, alcançando 25 cm aos 90 dias após a aplicação.

A combinação de baixa sorção e o tempo de permanência no solo aumentam a possibilidade das imidazolinonas serem transportadas através do solo e eventualmente entrarem em sistemas de águas subterrâneas. A solubilidade em água do IMP, IMQ e IMT é de, 11,3 g L⁻¹, 2,2 g L⁻¹ e 1,4 g L⁻¹, respectivamente, considerados altamente solúveis favorecendo a contaminação das águas superficiais e subterrâneas através do processo de lixiviação e/ou percolação (SOUZA, *et al.*, 1999; BATTAGLIN, *et al.*, 2000; SONDHIA, 2013; KEGLEY, *et al.*, 2014, PORFIRI, *et al.*, 2015).

Battaglin e colaboradores (2000) realizaram um monitoramento de 16 pesticidas no Centro-Oeste dos Estados Unidos, onde foram coletadas amostras de águas superficiais e subterrâneas. Para extração e pré-concentração dos analitos os pesquisadores percolaram 1,0 litro de cada amostra em dois cartuchos comerciais de SPE empilhados em série, sendo o primeiro um cartucho de troca aniônica e o segundo um cartucho de estireno-divinil benzeno. As análises foram realizadas em LC/MS (Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas). Nas amostras de água subterrânea o herbicida imazaquim e IMP foram detectados em até 0,024 e 0,059 µg L⁻¹, respectivamente. Já nas amostras de água de superfície o IMP, imazaquim e IMT foram detectados em até 0,072, 1,110 e 0,689 µg L⁻¹, respectivamente. Dentre todos os pesticidas analisados o IMT foi detectado com maior frequência (71% das amostras).

O US Geological Survey (USGS), em cooperação com o Departamento de Conservação Ambiental do Estado de Nova York (NYSDEC), realizou um programa de monitoramento para avaliar a ocorrência de pesticidas nas águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Croton (Rio Kisco e Rio Middle Branch), que faz parte do sistema de abastecimento de água da cidade de Nova York, entre os anos 2000 e 2001. Para extração e pré-concentração dos analitos os pesquisadores percolaram 1 litro de cada amostra em cartuchos comerciais de SPE a base de carbono grafitizado. O eluato era então analisado em LC/MS. Dentre os herbicidas detectados estavam o IMT e o imazaquim. O imazaquim foi detectado, em média, 48% das amostras do Rio Kisco, numa concentração máxima de 0,850 µg L⁻¹, e no rio Middle Branch em 19% das amostras numa concentração máxima de 0,110 µg L⁻¹. Já o IMT foi detectado em 8 e 25% das amostras dos rios Kisco e Middle Branch,

numa concentração máxima de 0,074 e 0,096 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (PHILLIPS e BODE, 2004).

Silva e colaboradores (2009) monitoraram a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais de regiões do sul do Brasil associadas ao cultivo de arroz irrigado. As amostras coletadas passaram por uma etapa de pré-concentração percolando 250 mL em cartucho comercial de SPE a base de C18. A análise foi realizada em cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS). O IMT e IMQ estavam entre os herbicidas frequentemente detectados após a drenagem das lavouras de arroz, presentes em 95 e 50% das amostras, respectivamente. O IMT foi detectado entre as concentrações de 0,050-0,131 $\mu\text{g L}^{-1}$ enquanto o IMQ nas concentrações de 0,007-0,085 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SILVA, *et al.*, 2009).

Demoliner (2008) realizou um monitoramento para determinação e quantificação de dezoito pesticidas e dois metabólitos em amostras de água, sendo que, dentre estes pesticidas constavam o IMT e o IMQ. A água foi coletada na estação de tratamento de água no Rio Grande (CORSAN), de janeiro a outubro de 2008. Foram coletadas amostras de água de superfície na entrada de água da estação de tratamento, e amostras de água potável coletadas após o tratamento da água (na saída da estação). As determinações foram realizadas a partir do método analítico desenvolvido baseado na percolação de 250 mL de amostra em cartuchos de SPE de C18 e análise em LC-MS/MS. Os herbicidas imidazolinonas analisados neste estudo foram detectados durante todo o período de amostragem, tanto nas águas superficiais como na água potável. Para as águas de superfície a maior concentração encontrada para o IMQ foi de $161,8 \pm 3,9 \text{ ng L}^{-1}$ e para o IMT $72,6 \pm 2,8 \text{ ng L}^{-1}$. Para a água de abastecimento público as concentrações mais elevadas para o IMQ e IMT foram de $103,3 \pm 3,4 \text{ ng L}^{-1}$ e $50,7 \pm 3,2 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Segundo os autores, o fato de serem frequentemente detectados nas amostras pode ser explicado, por exemplo, pelo cultivo de arroz da região, o qual estes herbicidas são amplamente utilizados.

Embora esta classe de herbicida seja especificamente tóxica para plantas, podem ocorrer efeitos prejudiciais na exposição aguda ou repetida, uma vez que esses compostos sintéticos apresentam características físico-químicas que permitem a vida longa no meio ambiente (GALON, *et al.*, 2014). Em prova disso, alguns pesquisadores relataram distúrbios em parâmetros metabólicos e toxicidade aguda

em peixes criados em águas contaminadas por IMT e IMQ (MORAES, *et al.*, 2011; GOLOMBIESKI, *et al.*, 2016). Estudos toxicológicos têm apontado que o IMQ pode ocasionar vários efeitos na saúde de agricultores devido a exposição a longo prazo (FUAD, *et al.* 2012). Além disso, as imidazolinonas, como compostos aromáticos heterocíclicos com grupo amino, podem ser associadas como substâncias com potencial carcinogênico (WEISBURGER, 2002).

Dado o potencial de lixiviação das imidazolinonas, a crescente adoção de culturas tolerantes a elas e o potencial risco de contaminação ambiental e humana é essencial realizar um monitoramento destes compostos, visando reduzir a potencial poluição ambiental, além do monitoramento destes compostos em matrizes alimentícias.

2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA HERBICIDAS

Análises de resíduos de agrotóxicos em matrizes ambientais e alimentícias são consideradas de difícil execução, dado que esses compostos apresentam diferentes propriedades físico-químicas e ocorrem em concentrações extremamente baixas na presença de compostos interferentes. Em função de sua capacidade de separação, identificação e quantificação dos compostos através de detectores apropriados, a determinação de resíduos de imidazolinonas é tradicionalmente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas, como a cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS) (RODRIGUEZ e ORESCAN, 1998) e cromatografia líquida acoplada a detectores ultravioleta visível (UV/vis) (LAGANÀ, FAGO e MARINO, 1998; HELLING e DOHERTY, 1995; RODRIGUEZ e ORESCAN, 1998; PACE, *et al.*, 1999; BRESNAHAN, *et al.*, 2002; ESPY, *et al.*, 2011; RAMEZANI, *et al.*, 2009; DONG, *et al.*, 2013; MADANI, *et al.*, 2015), com detector com arranjo de diodo (DAD) (FARIA, *et al.*, 2007; VIGNA, *et al.*, 2006) ou espectrômetro de massas (MS) (LAGANÀ, FAGO e MARINO, 1998; BATTAGLIN, *et al.*, 2000; MARTINS, *et al.*, 2014).

Entretanto, muitas vezes esses resíduos de compostos não são detectados ou quantificados, visto que, em amostras ambientais e alimentícias, encontram-se em concentrações baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Desta forma, existe a necessidade de uma etapa que inclui o isolamento e a pré-concentração dos analitos, pois caso as

interferências não sejam removidas poderão afetar a identificação e a quantificação. A extração e a limpeza da amostra são as etapas mais desafiadoras para análises multi resíduos. Em amostras alimentícias e ambientais muitas vezes são as etapas críticas para decidir os níveis de limites de detecção e quantificação dos métodos.

Entre os métodos mais antigos de preparo da amostra, cita-se a extração líquido-líquido (LLE). A LLE é considerada um método clássico de preparação de amostra e tem sido ainda muito utilizada em análises de diversos tipos de substâncias presentes em fluidos biológicos, pois extratos bastante limpos podem ser obtidos com alta seletividade para alguns analitos (QUEIROZ, COLLINS e JARDIM, 2001). Na LLE ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis, uma orgânica e outra aquosa. A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações.

A extração utilizando solvente é o método mais utilizado para a extração de herbicidas a partir de alimentos e ainda está entre os métodos mais populares para a preparação de amostras de rotina (CSERHATI, *et al.*, 2004). Porém, mesmo apresentando vantagens como simplicidade, fiabilidade e adaptabilidade a uma grande variedade de tipos de amostras e analitos, bem como, compatibilidade com a maioria dos instrumentos analíticos, apresenta também inconvenientes e limitações, como o uso de grandes volumes de solventes orgânicos. Além disso, impurezas do solvente são concentradas junto com a amostra, implicando no uso de solventes ultrapuros (ARMENTA, GARRIGUES, e LA GUARDIA, 2008).

Nesse sentido, novos métodos que consumam menos tempo, e que necessitem uma menor quantidade de solventes vêm sendo desenvolvidos e aplicados para extração de agrotóxicos em amostras aquosas e alimentícias. Dentre estes métodos, destacam-se a extração em fase sólida (SPE - *Solid Phase Extraction*), extração em fase sólida dispersiva (D-SPE, do inglês *Dispersive Solid Phase Extraction*), microextração em fase sólida (SPME - do inglês *Solid Phase Micro Extraction*), microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME - *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) entre outras.

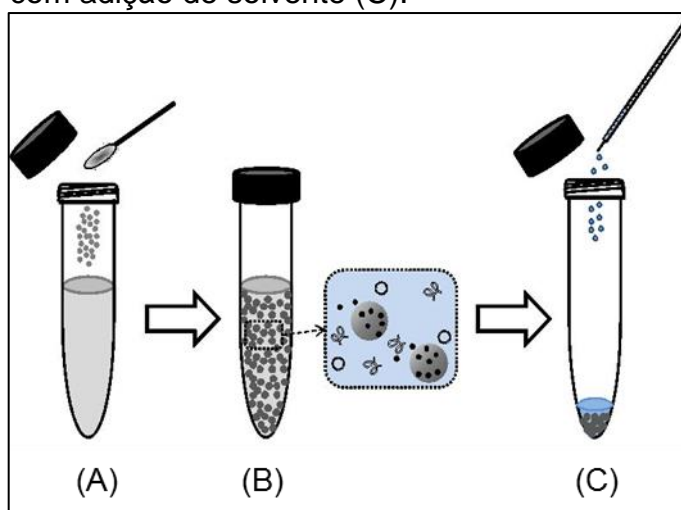
A D-SPE proposta por Anastassiades e colaboradores (2003), está baseada em um procedimento para ser empregado na limpeza de extratos destinados à análise cromatográfica de resíduos e contaminantes em alimentos. Na D-SPE agita-se o extrato com pequena quantidade de sorvente (25 mg). A agitação tem objetivo

a distribuição uniforme do sorvente e assim facilitar o processo de extração. Após a centrifugação da suspensão, o sorvente estará no fundo do tubo de ensaio. Um solvente orgânico apropriado é então utilizado para eluir os analitos do sorvente sólido antes da análise do extrato orgânico (Figura 3A, B e C) (ANASTASSIADES, *et al.*, 2003; CABRERA, *et al.*, 2012).

A D-SPE apresenta algumas vantagens, dentre elas a possibilidade de realizar a fácil combinação de diferentes tipos de sorventes de acordo com o tipo de matriz e equipamento que será utilizado na determinação dos analitos de interesse. O contato entre os analitos e o sorvente é maior do que na SPE tradicional (em coluna), aumentando a taxa de equilíbrio e proporcionando maiores rendimentos de extração.

Este método já foi utilizado para a extração de herbicidas de fenilureias em diversos alimentos (WANG, XIAO e CHENG, 2011). Entretanto, após a eluição dos analitos retidos na fase sólida, foi necessário uma limpeza adicional dos extratos. Além disso, o custo elevado dos sorventes limita o tamanho da amostra que pode ser usada. Assim, a D-SPE, quando utilizada, deve garantir a representatividade e homogeneidade da amostra (CABRERA, *et al.*, 2012).

Figura 3. Representação da metodologia de extração de fase sólida dispersiva (D-SPE) com as etapas de adição do sorvente (fase sólida) no extrato (A), agitação para obter distribuição uniforme do meio (B) e eluição dos analitos com adição de solvente (C).

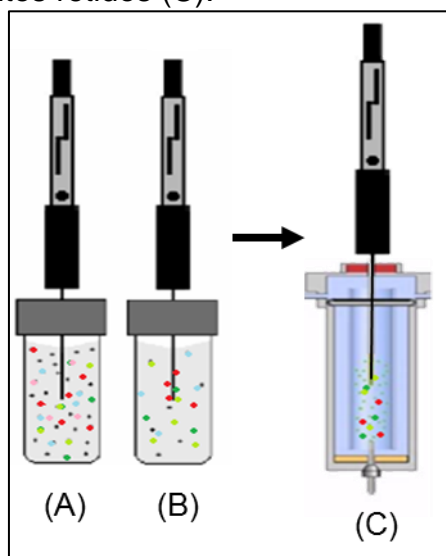


Fonte: RODRIGUEZ, *et al.*, 2013.

Na SPME, introduzida por Arthur e Pawliszyn em 1989, uma fibra de sílica fundida é coberta com a fase estacionária que é exposta na amostra aquosa ou gasosa (em *headspace*) por um tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido (Figura 4A e B). Posteriormente, o analito é dessorvido pela fase móvel ou por aquecimento diretamente no injetor do sistema cromatográfico (Figura 4C). Este método é considerado rápido e simples, sendo que em alguns casos não há a necessidade do uso de solventes orgânicos (CALDAS, *et al.*, 2011).

A SPME é muito útil para determinar resíduos de agrotóxicos de amostras de água (Silva, *et al.*, 2017). Embora a fibra não possa ser submersa em um sólido, algumas aplicações da SPME para analisar resíduos de pesticidas em matrizes sólidas já foram relatadas usando o *headspace*-microextração em fase sólida (HS-SPME) (ABDULRA'UF, HAMMED e TAN, 2012) ou obtendo um extrato aquoso da amostra (BERRADA, FONT e MOLTÓ, 2004). A SPME direta ou como HS-SPME já foi aplicada para determinar resíduos de agrotóxicos em alimentos líquidos como vinho e sucos de frutas (OTERO, *et al.*, 2002; CANUTI, *et al.*, 2009; SOARES, 2012), além de solo, cereais e vegetais (BERRADA FONT e MOLTÓ, 2004; CHEN, FENG e HU, 2015). Entretanto, alguns trabalhos têm apontado que em matrizes complexas, como o solo, frutas e mel, pode ocorrer a interferência da matriz por outros compostos serem extraídos juntamente com o analito (FROMBERG, *et al.*, 1996; SIMPLICIO e VILAS BOAS, 1999; JIMENEZ, *et al.*, 1998).

Figura 4. Representação da metodologia de microextração em fase sólida (SPME). Exposição da fibra na amostra aquosa (A) até o equilíbrio ser atingido (B) e dessorção dos analitos retidos (C).

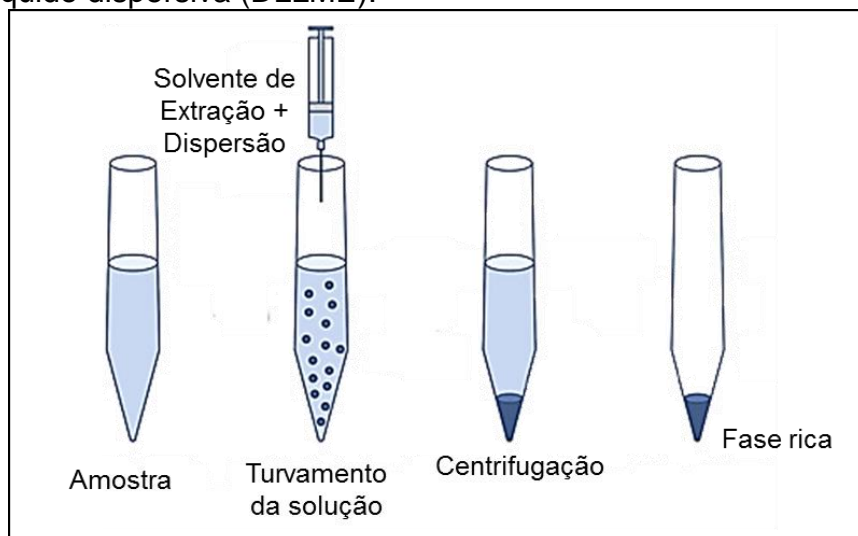


Fonte: Adaptado de RODRIGUES, SILVA e SILVA, 2010.

A DLLME foi desenvolvida em 2006 por Rezaee e colaboradores e é baseado na partição dos analitos de interesse empregando-se pequenos volumes de uma mistura de solvente extrator (imiscível com água) e um solvente dispersor (miscível em água e no solvente extrator) em uma solução aquosa, o que proporciona uma grande área de contato entre a fase aquosa e o solvente extrator. Conforme visualizado na Figura 5, uma solução turva com microgotas é formada após agitação dos solventes. Após centrifugação, ocorre a sedimentação das microgotas formando uma fase sedimentada, que é retirada com o auxílio de uma seringa e é efetuada a quantificação dos analitos pela técnica mais apropriada (MARTINS, *et al.*, 2012).

A DLLME apresenta como principais vantagens a miniaturização, baixo tempo de extração e alto fator de enriquecimento (MARTINS, *et al.*, 2012). Este método se mostrou eficiente para extração de agrotóxicos em matrizes aquosas (CHOU, LIN e FUH, 2009), solo (ASENSIO-RAMOS, *et al.*, 2011) e matrizes alimentícias, como chá, melancia, pepino, vinho, mel, leite, entre outras (ZHAO, *et al.*, 2007; MOINFAR e HOSSEINI, 2009; WANG, *et al.*, 2010; CABO, *et al.*, 2011; FARAJZADEH, DJOZAN e MOGADDAN, 2011; PASTOR-BELDA, *et al.*, 2017). No entanto, apresenta algumas desvantagens como uso de solvente tóxico e a etapa de centrifugação, que dificulta a automação da técnica. Além disso, é mais usada para compostos apolares.

Figura 5. Diagrama simplificado demonstrando as etapas da microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME).



Fonte: Adaptado de MARTINS, *et al.*, 2012 e RODRIGUEZ, *et al.*, 2010.

Entre as modalidades de extração/pré-concentração de moléculas frequentemente utilizadas em procedimentos analíticos, a SPE tem sido considerada como uma das mais importantes e populares por possibilitar pré-concentrar elevados volumes de amostra, utilização de volume reduzido de solvente, fácil regeneração da fase sólida, possibilidade de extrair seletivamente o analito e facilmente ser combinada com várias técnicas de detecção, como as cromatográficas.

A SPE foi introduzida em meados da década de 70, e passou a ser disponível comercialmente em 1978 na forma de cartuchos descartáveis. Em 1994 este método de extração/pré-concentração se popularizou, quando foi inserido no mercado cerca de 84 produtos com inúmeras fases extratoras (LANÇAS, *et al.*, 2004).

A Figura 6 ilustra o processo da SPE em quatro etapas descritas a seguir:

a) Condicionamento do cartucho contendo a fase sólida. Um solvente é percolado através do sorvente para umedecer o material empacotado e para solvatar os grupos do sorvente. Além disso, o ar presente na coluna é removido e os espaços vazios são cheios de solvente. Esta etapa visa ativar a coluna para que o mecanismo de sorção funcione adequadamente para amostras aquosas (BERRUETA, GALLO e VICENTE, 1995; IBRAHIM, *et al.*, 2014).

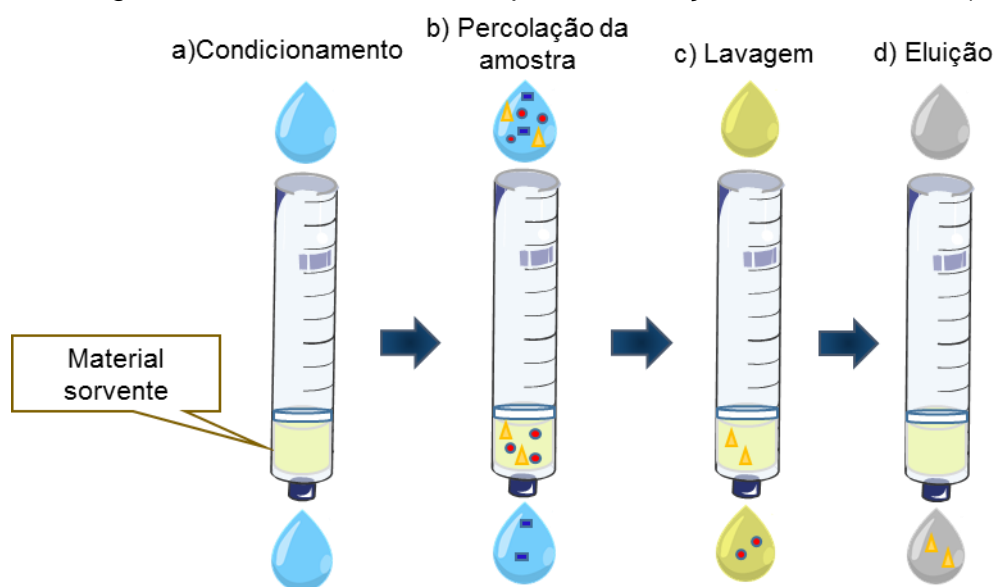
b) Percolação da amostra pela coluna. Dependendo do tipo de amostra, 1,0 mL a 1,0 L da amostra podem ser aplicados à coluna por alimentação por gravidade, bombeamento, vácuo, ou por um sistema automatizado. A possibilidade de carregar

uma quantidade bastante grande de amostra é uma das vantagens da SPE, o que possibilita um fator de pré-concentração bastante elevado (IBRAHIM, *et al.*, 2014). Os mecanismos de retenção do analito incluem interações de Van Der Waals, ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, exclusão por tamanho e troca catiônica ou aniônica. A retenção é o passo fundamental da extração em fase sólida. Durante esta etapa, o analito é pré-concentrado no sorvente. Alguns dos componentes da matriz também podem ser retidos e outros podem passar através do qual se obtém uma certa purificação do extrato.

c) Passo de limpeza/lavagem. Consiste em remover os compostos interferentes do polímero e manter os analitos especificamente retidos sobre ele. Esta etapa é crucial e tem que ser cuidadosamente otimizada para o bom uso do sorvente, o que possibilita a análise direta de compostos de amostras mais complexas (QUEIROZ, COLLINS e JARDIM, 2001; CHAPUIS, *et al.*, 2003).

d) Eluição. O analito é eluído com emprego de um solvente que possibilite desfazer a interação analito-sorvente (IBRAHIM, *et al.*, 2014; HUERTAS-PÉREZ, *et al.*, 2017).

Figura 6. Diagrama demonstrando as etapas da extração em fase sólida (SPE).



Fonte: adaptado de BIZIUK, 2006.

Nos últimos anos um novo tipo de SPE originou-se, a Extração em Fase Sólida Molecularmente Impressa, do inglês *Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction*

(MISPE), e vem sendo aplicada para a extração de agroquímicos (YI, FANG e CHEN, 2013). Refere-se a aplicação de polímeros molecularmente impressos (MIP) na limpeza e pré-concentração de analitos como um sorvente seletivo de extração em fase sólida (SPE). Os trabalhos que utilizam esse método tem apontado que o MISPE é uma ferramenta poderosa para seletivamente isolar agroquímicos de amostras reais com maior extração e eficiência de limpeza em relação a cartuchos comerciais e tem ótimo potencial para amplas aplicações (HU, *et al.*, 2007; CACHO, TURIEL e PÉREZ-CONDE, 2009; VERMA e XIA, 2010).

2.4 DETERMINAÇÃO DE IMIDAZOLINONAS EM DIFERENTES MATRIZES

Os herbicidas presentes no solo e na água podem poluir culturas e pastagens e, portanto, podem entrar na cadeia alimentar. Desta forma, atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos adequados e seletivos para o monitoramento de resíduos de herbicidas em alimentos e águas (TADEO, *et al.*, 2000; TEKEL e KOVACICOVA, 1993, CSERHÁTI *et al.*, 2004). Sem essas etapas de controle, a avaliação de risco seria impossível.

A ampla utilização das imidazolinonas na produção de alimentos reforçam ainda mais a importância de métodos de extração e análise que permitam a detecção e quantificação destes herbicidas em amostras aquáticas e em alimentos de origem vegetal.

Gonçalves e colaboradores (2013) desenvolveram um método para determinação de resíduos dos herbicidas IMQ e IMT em água de lavoura de arroz irrigado. Para obter um fator de pré-concentração (FPC) adequado utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por Arranjo de Diodos (HPLC-DAD) o método envolveu o preparo de amostra empregando SPE, utilizando como sorvente o cartucho comercial Strata C18-E (sorvente a base de octadecilsilano), (500 mg). Segundo os autores, a SPE com sorvente C18 possibilitou o preparo de várias amostras simultaneamente, permitindo a pré-concentração de resíduos dos herbicidas de forma eficiente e com baixo consumo de solvente. Os resultados mostraram excelente linearidade, entre o limite de quantificação e $2,50 \text{ mg L}^{-1}$, para todos os compostos ($R^2 > 0,99$). O método apresentou recuperações entre 81% e 107%, com desvio padrão $< 9\%$, e foi

aplicado na determinação de resíduos dos herbicidas em água de lavoura irrigada. Os limites de quantificação obtidos foram $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ para IMQ e IMT (GONÇALVES, MATOS e ZANELLA, 2013).

Uma técnica para extração de 3 imidazolinonas (IMT, imazaquim e IMP) em solos utilizando extração com NaOH (0,5 M) com posterior limpeza em cartuchos SPE comerciais foi proposta por Ramezani e colaboradores (2006). Os sorventes de SPE testados individualmente ou em conjunto foram Varian Bond Elut-C18 (C18), Varian Bond Elut SCX (SCX), Varian Bond Elut PPL, Phenomenex NH_2 e Phenomenex X-AW. Dos cartuchos testados, o uso sequencial de C18 e SCX foi o que apresentou as maiores recuperações (em torno de 85%) para os três herbicidas no solo. Segundo os autores o método se mostrou adequado, sendo que o uso de dois sorventes de SPE em série permitiu a remoção das substâncias co-extraíveis, que resultou em alta recuperação de herbicidas e sem interferência de outros componentes do solo (RAMEZANI, *et al.*, 2009).

Outro método que se mostra eficiente para extração de resíduos de imidazolinonas em amostras de solo e de vegetais é a extração assistida por micro-ondas. As vantagens da extração assistida por micro-ondas versus extração convencional, como a LLE, incluem a utilização de menor consumo de solvente, rapidez no preparo de amostra e a potencial liberação de analitos firmemente ligados a matriz, não facilmente liberados por técnicas convencionais (CAMEL, 2000; INTAWONGSE e DEAN, 2006).

Stout, *et al.*, (1996) desenvolveram um método para extração do herbicida IMT nas seguintes amostras vegetais: plântula de milho, forragem de milho, grão de milho, forragem de trigo, feno de trigo, grão de trigo, feno de alfafa, casca de amendoim, grãos de amendoim, forragem de soja e sementes de soja. A extração do herbicida IMT nas amostras de vegetais enriquecidas foi realizada utilizando água, sem ajuste de pH. Os frascos foram colocados no forno micro-ondas e a extração se dá a $125,0^\circ\text{C}$ durante 3 min. Para limpeza os extratos foram percolados num cartucho comercial de SPE contendo 500 mg do sorvente SCX (troca catiônica). Após evaporação do eluato o resíduo era retomado e preparado para análise em LC/MS. A recuperação média para o IMT nas diferentes amostras ficou em torno de 98 a 100% com desvio padrão de 5 a 10%. Segundo os autores a extração assistida por micro-ondas auxiliou no procedimento de limpeza, sendo

possível realizar a extração utilizando solvente 100% aquoso. Além disso, os autores ressaltaram que a simplicidade e a aplicabilidade geral desta abordagem analítica reduziu o tempo de preparo de amostras.

A partir desse estudo, os mesmos autores realizaram um segundo trabalho adaptando as condições do método para extração de IMT de amostras de solo. Para a extração em micro-ondas os pesquisadores utilizaram uma solução de NH_4OAc 0,1 M/ NH_4OH , pH 10,0. Os frascos foram colocados no forno micro-ondas e a extração ocorreu a 125,0 °C durante 3 min. O extrato sobrenadante foi então percolado num cartucho de 200 mg de Bond Elut C18 previamente condicionado para etapa de SPE. Após evaporação do eluato, o resíduo foi retomado e levado para análise em CG-MS. O limite de quantificação obtido pelo método foi de 1,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, com recuperação média de 92% e desvio padrão de 13%. Os autores ressaltaram que o tempo de preparo de amostra foi de apenas 10 min (STOUT, DACUNHA e ALLARDICE, 1996).

Além destes materiais comerciais utilizados para limpeza dos extratos e/ou pré-concentração, novas pesquisas têm desenvolvido e estudado novos sorventes para uso em SPE de pesticidas. Vigna e colaboradores (2006) sintetizaram um sorvente para SPE via imobilização térmica de poli(metiloctilsiloxano) sobre sílica (PMOS) para a determinação simultânea de IMT, nicossulfurão, diuron, linuron e clorimurão-etilo em águas. Os cartuchos PMOS sintetizados em laboratório foram comparados com alguns materiais disponíveis comercialmente à base de sílica e polímeros contendo grupos C18, C8 e NH_2 . As recuperações obtidas com os cartuchos PMOS foram satisfatórias (72-111%) obtendo limite de quantificação de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os agrotóxicos utilizados no estudo.

Semelhantemente, Faria e colaboradores (2007) sintetizaram um novo material à base de poli(metiltetradecilsiloxane) (PMTDS) termicamente imobilizado sobre um suporte de sílica como um sorvente para a SPE de IMT, imazaquim, metsulfurão-metilo, bentazona, clorimurão-etílico e tebuconazole. O sorvente a base de PMTDS apresentou resultados semelhantes ao sorvente comercial C18. Os limites de quantificação, após a pré-concentração de todos os agrotóxicos avaliados, foram de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Segundo Vigna (2006) e Faria (2007) os materiais foram facilmente sintetizados, apresentaram reprodutibilidade, menor custo e desempenho igual ou melhor, em alguns casos, em comparação aos cartuchos comerciais.

Contudo, os sorventes comerciais e sintetizados, como os citados acima, geralmente apresentam limitações, atribuídas a baixa seletividade, reutilização e repetibilidade em estudos de recuperação (DONATO, *et al.*, 2015; MOORS, MASSART e MCDOWALL, 1994; JARDIM, *et al.*, 2004). Nesse sentido, as pesquisas no campo de separações analíticas têm sido cada vez mais focadas na síntese de materiais sorventes com excelentes propriedades, isto é, alta capacidade de sorção, seletividade, baixo custo, simples regeneração, resistência ao armazenamento e simplicidade na síntese (PTOTKA-WASYLKA, *et al.*, 2016).

Sendo assim, os MIPs são uma tendência de materiais para extração em fase sólida de herbicidas em diversas matrizes. Nos tópicos a seguir será tratada a síntese destes materiais, reagentes empregados, bem como exemplos de aplicações.

2.5 POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS - MIP

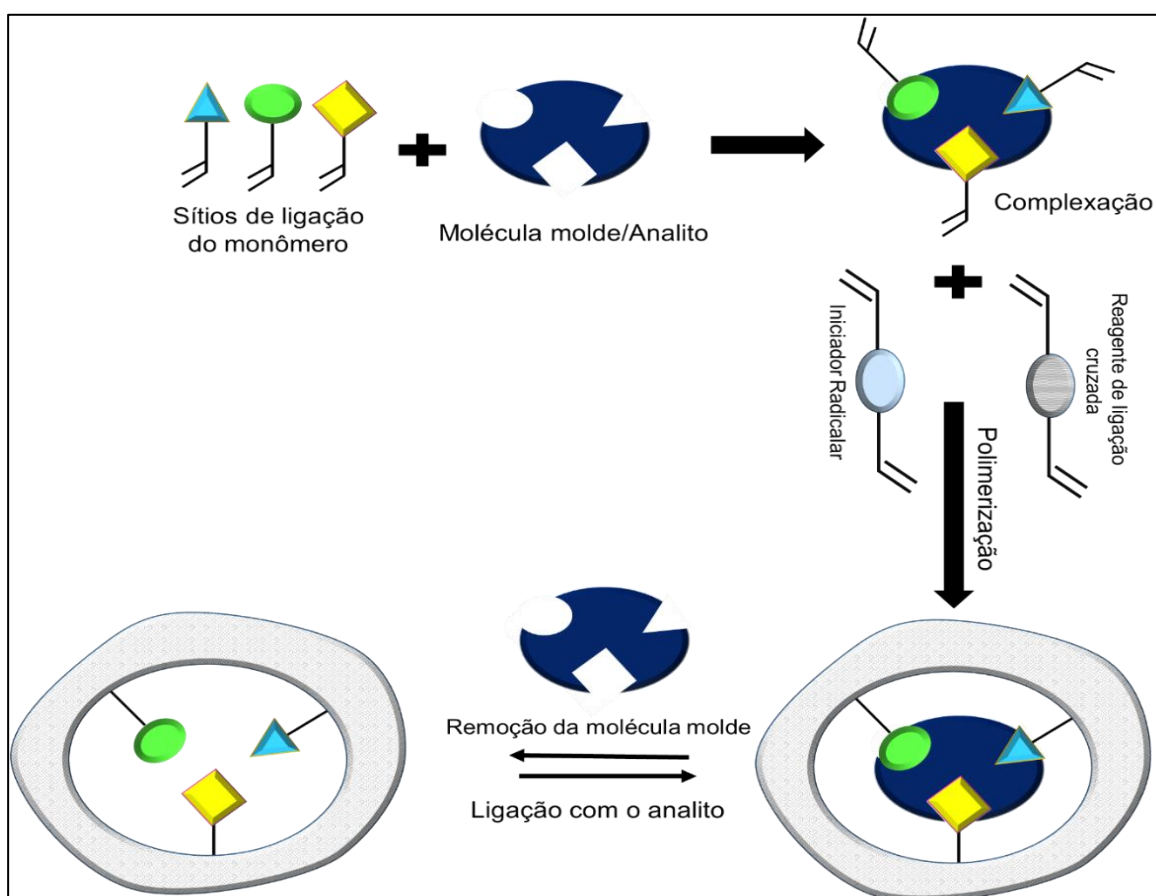
Com o intuito de explicar o funcionamento do sistema imunológico, utilizando uma molécula alvo como *template* para se ligar seletivamente a um sítio de reconhecimento, Mudd, em 1932 e Pauling em 1940, foram os precursores da tecnologia de impressão molecular. Em 1942 Pauling e Campbell mostraram o preparo de anticorpos artificiais tendo como *template* moléculas de antígeno (MUDD, *et al.*, 1932; PAULING, 1940; PAULING e CAMPBELL, 1942). Inspirado na teoria de Linus Pauling sobre como os anticorpos são formados Dickey, em 1949 publicou o primeiro trabalho de síntese de materiais com impressão molecular (DICKEY, 1949). O cientista pesquisava a afinidade das moléculas de um corante (alaranjado de metila) sobre sílica gel, associando as sílicas como os primeiros materiais impressos. Os polímeros impressos orgânicos apareceram pela primeira vez na década de 1970, relatando a impressão covalente de compostos vinílicos. A impressão não covalente, mais usada hoje em dia foi introduzida uma década depois (MAYES e WHITCOMBE, 2005).

A pesquisa em materiais sintéticos capazes de simular processo de reconhecimento tornou-se uma área importante nos últimos anos. Os MIPs são considerados versáteis, visto que podem ser utilizados para moléculas biológicas e químicas, incluindo aminoácidos e proteínas (BOSSI, *et al.*, 2007; SCORRANO, *et*

al., 2011), poluentes (PICHON e CHAPUIS-HUGON, 2008; TAMAYO, CASILLAS e MARTIN-ESTEBAN, 2005), drogas e alimentos (PUOCI, *et al.*, 2007; BAGGIANI, ANFOSSI e GIOVANNOLI, 2007; NOBILI, *et al.*, 2015).

A Figura 7 apresenta um esquema do processo de impressão molecular. Conforme visualizado, primeiramente é realizada a mistura do monômero funcional com a molécula de interesse (analito), a qual serve de molde para as cavidades tridimensionais a serem impressas no polímero. Após esta etapa, um reagente de ligação cruzada e um iniciador radicalar são adicionados para estabilizar as ligações e iniciar a polimerização, respectivamente. Após a formação do MIP, o molde é removido com um solvente apropriado, deixando espaços ou cavidades tridimensionais com seus respectivos sítios de reconhecimento ativos para serem ligados à espécie química em que foi moldada.

Figura 7. Representação esquemática do processo de formação dos MIP.



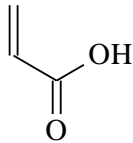
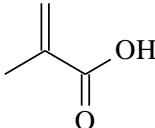
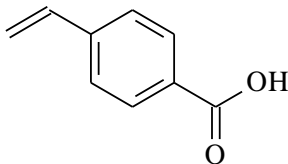
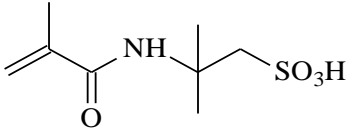
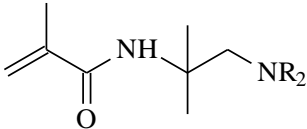
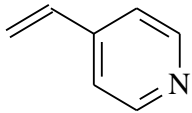
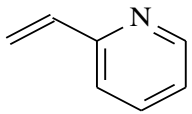
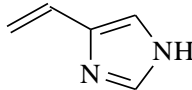
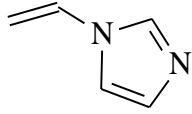
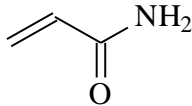
Fonte: Adaptado de MATTIASSON e YE, 2015.

A combinação e escolha dos reagentes para síntese de MIPs devem ser criteriosamente avaliadas para cada analito, de forma a minimizar algumas características indesejáveis, como a formação de polímeros com baixa eficiência de separação devido à formação de poucos sítios ativos (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

Normalmente o *template* é o analito para o qual se deseja que seja formada a cavidade seletiva. Entretanto, muitas vezes, mesmo utilizando um único analito a cavidade seletiva pode ser formada para o grupo ou família na qual a molécula pertence. Em alguns casos, onde o analito é uma molécula muito tóxica ou difícil de ser adquirida, uma molécula semelhante pode ser usada para criar os sítios seletivos. Inicialmente, a molécula molde deve ser avaliada quanto à presença de grupos capazes de interagir quimicamente aos monômeros funcionais. Por outro lado, essa molécula não deve possuir grupos que acelerem ou retardem a reação de polimerização (como, por exemplo, o grupo tiol), bem como grupos polimerizáveis que certamente promoverão sua inserção dentro da rede polimérica e, conseqüentemente, à não formação dos sítios de reconhecimento (GORMACK e ELORZA, 2004). Além disso, a molécula molde deve ser estável a temperaturas de aproximadamente 60°C, se o 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) for empregado como iniciador radicalar (GORMACK e ELORZA, 2004).

Na maioria dos casos para síntese dos polímeros emprega-se um monômero funcional doador de próton (caráter ácido), quando a molécula molde é aceptora de próton (caráter básico), ou vice-versa. Existem vários monômeros funcionais (Tabela 1) que podem ser usados resultando em diferentes tipos de interação com a molécula molde (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

Tabela 1. Monômeros tipicamente usados no preparo dos MIP.

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

Em termos de concentração molar, o mais indicado é que o monômero funcional esteja em quantidade superior à molécula molde (normalmente 4:1 - fração molar), garantindo, assim, o deslocamento do equilíbrio para a formação do maior número possível de sítios específicos (TAMAYO, TURIEL e MARTÍN-ESTEBAN, 2007). A proporção molar também é responsável pela rigidez, porosidade e estabilidade mecânica do MIP (MAYES e MOSBACH, 1996).

O papel do agente de ligação cruzada na rede polimérica é controlar a morfologia da matriz polimérica, estabilizar os sítios de ligação na impressão e fornecer estabilidade mecânica a matriz do polímero, e assim preservar a estrutura do local de ligação (cavidade) (GORMACK e ELORZA, 2004). A capacidade de reconhecimento dos MIPs e suas propriedades físicas e químicas dependem fortemente do grau de reticulação. Geralmente, a quantidade ideal de reticulante no polímero deve ser cerca de 80% (GORMACK e ELORZA, 2004; MUHAMMAD, *et al.*, 2012). O dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) e o trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) são agentes reticulantes mais utilizados. Entretanto, segundo alguns pesquisadores, o TRIM como reticulante confere à matriz polimérica resultante maior rigidez, estabilidade estrutural e locais de religação efetivos, do que os polímeros com EGDMA como reticulante (VILLOSLADA, SAN VICENTE e MORENO-BONDI, 2004, SHI, *et al.*, 2007; MARESTONI, *et al.*, 2013).

A utilização de um solvente porogênico na síntese visa dissolver os reagentes utilizados na síntese não interferindo na formação do complexo monômero funcional: molécula molde. Caso o solvente interaja com o complexo pode ocorrer a formação sítios de ligação pouco seletivos e em pequena quantidade. Dessa forma, busca-se utilizar um solvente apolar, aprótico e de baixa constante dielétrica, como o clorofórmio (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

O solvente porogênico também desempenha um papel determinante na porosidade e tamanho dos poros do polímero. Isto porque a solubilidade dos monômeros no solvente porogênico afeta o início da separação de fases dos polímeros formados a partir da solução de partida. Quando um solvente apresenta elevada afinidade com os monômeros, a concentração do monômero no solvente torna-se maior do que aquela nos núcleos dos polímeros que estão sendo formados. Assim, os tamanhos dos núcleos das partículas e os poros formados entre as partículas correspondentes são pequenos. Por outro lado, quando um solvente

possui reduzida afinidade com os monômeros, os núcleos que vão sendo formados no solvente preferem agrupar-se nos núcleos dos polímeros já formados. Como resultado, a polimerização crescerá nestes núcleos resultando em partículas e poros maiores, em relação ao sistema citado anteriormente (Yu, et al. 2013).

Para início e manutenção da reação de polimerização é necessário algum estímulo físico, como o aumento da temperatura ou a incidência de radiação UV. Esse estímulo é dado para o iniciador radicalar, sendo que sua escolha é feita com base nos outros reagentes da síntese, visto que algum outro reagente pode ser termo ou fotossensível (GORMACK e ELORZA, 2004). O 2,2'- azobisisobutironitrila (AIBN) é um dos iniciadores que mais tem sido utilizado na síntese de MIPs (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

Além do que foi citado anteriormente, existe a necessidade de eliminar o oxigênio do ambiente de síntese (purgando nitrogênio ou argônio, ou empregando banho ultrassom), pois esse produz um excesso de radicais que prejudicam a reação de polimerização (TARLEY, SOTOMAYOR e KUBOTA, 2005).

Os MIPs apresentam características vantajosas como estabilidade, robustez, resistência a altas temperaturas e inércia química a ácidos, bases e solventes orgânicos. Em função destas características, e dada sua alta seletividade, estes polímeros têm sido empregados no preparo de amostras atuando como sorventes em técnicas de separação tais como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (HUANG, *et al.*, 2003, KANDIMALLA e JU, 2004), eletroforese capilar (HERNÁNDEZ-MESA, CRUCES-BLANCO e GARCÍA-CAMPAÑA, 2017), cromatografia em camada delgada (RONG, *et al.*, 2006), bem como em métodos como extração em fase sólida (CLAUSEN, PIRES e TARLEY, 2015, OLIVEIRA, SEGATELLI e TARLEY, 2015), microextração em fase sólida (CHEN, FENG e HU, 2015), extração em fase sólida dispersiva, sendo muito empregado nas áreas biológicas, farmacológicas e alimentícias (KANDIMALLA e JU, 2004; SANTOS *et al.*, 2012).

2.6 MÉTODOS DE SÍNTESE DOS POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS

A polimerização via radicais livres é a técnica mais comum utilizada para a síntese MIP e é normalmente desencadeada fotoquimicamente, termicamente ou eletroquimicamente (CORMACK e ELORZA, 2004). Esta polimerização pode ser realizada em condições de reação leve (por exemplo, temperatura ambiente e pressão atmosférica), este processo de síntese é baseado em três etapas: Iniciação, Propagação e Terminação, representados na Figura 8 e descritos a seguir.

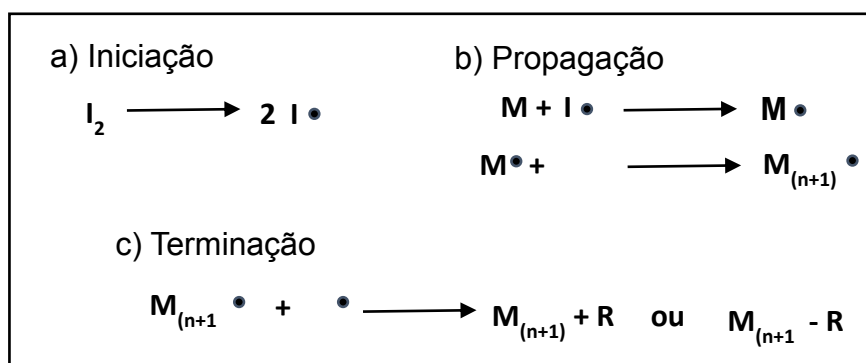
a) Iniciação: na iniciação uma molécula de iniciador (I_2) se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres ($I\cdot$);

b) Propagação: os radicais livres, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômero (M) presentes no meio reacional. Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômero, fazendo com que a cadeia do radical livre cresça;

c) Terminação: a propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres (terminação) e formando uma ou duas moléculas de polímero.

Em geral a etapa de propagação (crescimento da cadeia) é muito mais rápida do que a velocidade da etapa de iniciação, e o iniciador é normalmente ativo durante todo o processo da polimerização (MISHRA e KUMAR, 2012).

Figura 8. Reações envolvidas na polimerização radicalar livre. I = iniciador; M = monômero; R = qualquer espécie radicalar.



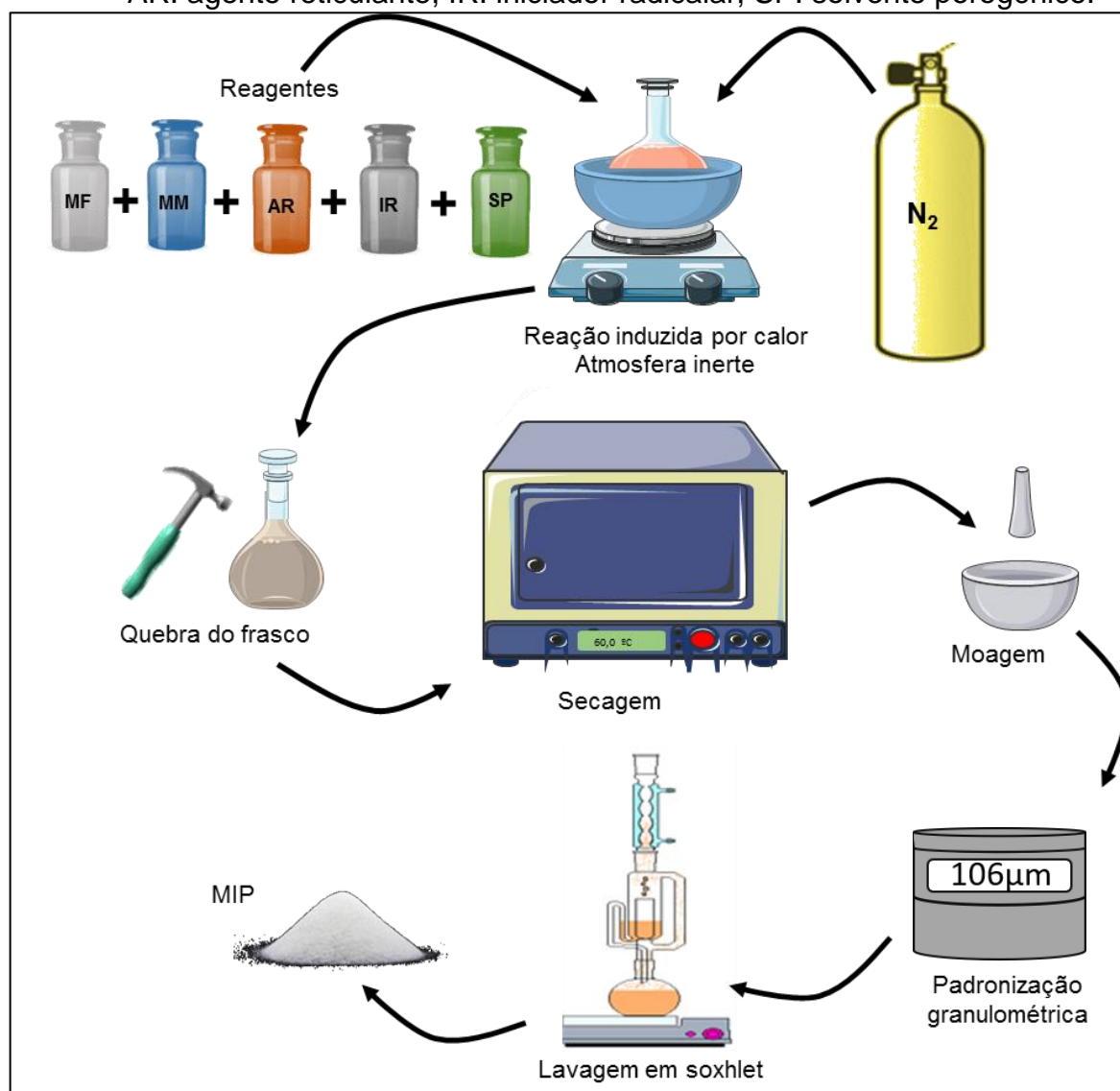
Fonte: Florenzano, 2008.

As diferentes aplicações dos MIPs exigem também diferentes propriedades ou características particulares destes materiais. Em razão disso, foram desenvolvidos diferentes métodos de síntese de MIPs. A literatura tem reportado a síntese de MIPs por polimerização em *bulk*, suspensão, precipitação, entre outros (YEMIŞ, *et al.*, 2013). Cada um destes procedimentos envolve o controle de diferentes parâmetros durante a síntese implicando em diferentes propriedades dos materiais.

Cronologicamente, o primeiro método de polimerização utilizado para síntese de MIPs baseou-se na polimerização em *bulk*. Este método é o mais utilizado pelos grupos que trabalham com tecnologia de impressão devido à sua simplicidade de operação (YEMIŞ, *et al.*, 2013). A síntese consiste em misturar todos os componentes (molde, monômero, agente reticulante, solvente e iniciador radicalar) e, por meio de aquecimento ou luz inicia-se a reação de polimerização. Ao final da síntese é obtido um bloco polimérico que precisa ser triturado para obtenção de partículas, conforme mostra a Figura 9. A principal desvantagem desse processo é justamente a etapa de moagem, visto que durante essa etapa sítios seletivos podem ser destruídos (PÉREZ-MORAL e MAYES, 2004). O processo de moagem é insatisfatório por produzir inevitavelmente partículas irregulares, além de ser considerado trabalhoso.

A polimerização por precipitação baseia-se na precipitação das cadeias poliméricas sob a forma de partículas à medida que elas crescem em um solvente. A polimerização por precipitação apresenta uma metodologia de síntese semelhante à polimerização em *bulk*, a não ser pelo volume de solventes (5 vezes maior) empregados na dissolução dos reagentes (PUOCI, *et al.*, 2004; CIARDELLI, *et al.*, 2004). Neste caso, as partículas são impedidas de coalescer pela rigidez obtida a partir da reticulação do polímero. A polimerização inicia-se de maneira pontual e o crescimento do MIP resulta da captura de oligômeros nascentes presentes na solução. A precipitação ocorre quando a microesfera adquire densidade maior que a solução (ULUBAYRAM, TUNC e BAYKARA, 2007).

Figura 9. Esquema representando as etapas para síntese de um polímero via polimerização em *bulk*. MF: monômero funcional; MM: molécula molde; AR: agente reticulante; IR: iniciador radicalar; SP: solvente porrogênico.



Fonte: Próprio autor.

Ara *et al.* (2012) sintetizaram um MIP seletivo para triazinas por meio da polimerização por precipitação. A síntese foi feita empregando-se a ametrina (0,53 mmol) como molécula molde, 40,0 mL da mistura metil-etil-cetona:heptano como solvente, MAA (1,3 μmol) como monômero funcional, divinilbenzeno como agente de reticulação e AIBN como iniciador radicalar. Após a síntese, as microesferas foram separadas por centrifugação e lavadas com metanol:ácido acético para extração da molécula molde. Os autores ressaltam que a principal vantagem desse procedimento foi a formação de esferas altamente uniformes (ARA, et al. 2012).

A polimerização por suspensão, por sua vez, tem como objetivo a obtenção de microesferas com maior homogeneidade de tamanho. Primeiramente, os reagentes da síntese são dissolvidos em solvente orgânico e na sequência, esta mistura reacional é adicionada em água contendo um agente estabilizador, a fim de evitar a coagulação das gotas dos monômeros durante o processo (MAYES e MOSBACH, 1996; WANG, et al., 2006).

Os estabilizadores podem ser polímeros orgânicos solúveis em água, como o álcool polivinílico, ou à base de sais inorgânicos. Os estabilizadores ficam adsorvidos como uma fina camada na superfície das gotas dos monômeros, o que faz com que ocorra uma diminuição da tensão interfacial entre as duas fases. A polimerização ocorre após o aquecimento do meio reacional, sob agitação, resultando em partículas poliméricas de tamanhos uniformes. Durante esse processo, as partículas do MIP são formadas na fase interna da emulsão (reagentes de síntese e solvente orgânico), permanecendo em suspensão com a fase dispersiva (WANG, WU e WANG, 2009).

As partículas poliméricas obtidas por meio dessa síntese apresentam um diâmetro que pode variar entre 5 a 50 μm , dependendo da velocidade de agitação e da quantidade de tensoativo empregado. Apesar desta uniformidade das partículas, o método em questão apresenta a desvantagem de algumas moléculas de água se dissolverem na mistura polimérica interferindo na interação analito-monômero, principalmente quando esta é por ligação de hidrogênio (MAYES e MOSBACH, 1996; WANG, et al., 2006).

Lai, et al., (2001) utilizaram a polimerização em suspensão para preparar microesferas impressas molecularmente como fase estacionária de HPLC para separação da molécula 4-aminopiridina e outro isômero de posição e/ou homólogos utilizando interação não covalente. Segundo os autores os resultados obtidos foram satisfatórios e apresentam boa linearidade para curva analítica. Para síntese a 4-aminopiridina foi utilizada como molécula molde, MAA como monomérico funcional, clorofórmio como solvente porogênico, EGDMA como agente de ligação cruzada e o AIBN como iniciador radicalar. A mistura orgânica foi adicionada num frasco reacional contendo álcool polivinílico dissolvido em água para formação das micelas. Segundo os autores, foi possível obter microesferas com diâmetros que variaram de 8 - 25 μm , além de superfície porosa (LAI, et al., 2001).

2.7 POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA EXTRAÇÃO OU PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE PESTICIDAS

Uma análise completa inclui a etapa de coleta e preparação da amostra, isolamento, identificação e quantificação dos analitos. No entanto, a preparação das amostras e o isolamento dos analitos são etapas mais importantes, tediosas, demoradas e uma possível fonte de imprecisão da análise (YI, FANG e CHEN, 2013).

No que diz respeito a extração de pesticidas com MIPs, os trabalhos tem reportado que os polímeros resultantes apresentam seletividade para toda a família do pesticida. Cita-se por exemplo o estudo de Peng e colaboradores (2010), em que os pesquisadores revestiram nanopartículas de sílica quimicamente modificadas com MIP do herbicida metsulfurom-metílico para a análise de traços de herbicidas da família das sulfonilureias em matrizes complexas. Os pesquisadores comprovaram a seletividade e afinidade para herbicidas da família das sulfonilureias (metsulfurom-metílico, clorsulfurão, bensulfuron metilo, tribenurão-metilo e clorpirifós) por meio da comparação com nanopartículas do polímero não impresso. As partículas impressas foram utilizadas como material para D-SPE. Os pesquisadores aplicaram o método em amostras de solo, arroz, soja e milho e as recuperações, determinados por HPLC, foram de 80,2-99,5%, 83,8-102,4%, 77,8-93,3% e 73,8-110,8%, respectivamente (PENG, *et al.*, 2010).

Ferrer e colaboradores (2000) sintetizaram dois polímeros impressos com monômero ácido metacrílico, modificando apenas o solvente porogênico (diclorometano ou tolueno) e utilizando a molécula de terbutilazina como molde, para extração de triazinas 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. As recuperações, para as amostras de água, dos herbicidas deisopropilatrazina, deetilatrazina, simazina, atrazina e terbutilazina foram superiores a 80% e para a propazina 53%. Com a aplicação da metodologia desenvolvida os cromatogramas obtidos, após a pré-concentração das amostras de sedimento através do cartucho MISPE, apresentaram linha de base estável resultando em melhorias na relação sinal/ruído. Esses dados ressaltam que as

interações seletivas entre o analito e os sítios de reconhecimento dos materiais impressos proporcionam menores coeficientes de variação nas medidas a serem obtidas (FERRER, *et al.*, 2000).

Entretanto, cabe salientar que, mesmo apresentando essa característica de limpeza dos extratos, algumas amostras mais complexas, com interferentes que evitam interações específicas, os polímeros podem apresentar seletividade reduzida. Nestes casos é possível sanar esse problema com a etapa de lavagem do cartucho, visando eliminar os interferentes. Chapui e colaboradores (2003) sintetizaram um MIP com terbutilazina como molécula molde para extração de 14 triazinas. Comparando o desempenho do MISPE ao de um cartucho comercial contendo PS-DVB (poliestireno-divinilbenzeno) houve melhora na seletividade. No entanto, quando o procedimento otimizado foi aplicado a amostras de águas, baixas recuperações foram obtidas devido ao efeito da matriz, o que evitou interações específicas subsequentes. Segundo os autores o efeito da matriz foi causado pelos íons de cálcio presentes nas amostras de águas. Ao introduzir um passo de lavagem ácida (ácido clorídrico, 0,1 M), houve retirada dos interferentes e o procedimento foi aplicado com sucesso para a extração seletiva de herbicidas da classe das triazinas a partir de efluentes industriais e águas superficiais (CHAPUIS, *et al.*, 2003).

Cacho, Turiel E Pérez-Conde (2009) sintetizaram polímeros impressos usando o tiabendazol como molde e divinilbenzeno como reticulador para serem utilizados na MISPE. O procedimento proposto se mostrou um método rápido para a triagem de tiabendazol em amostras de água de torneira, rios e poço. Os autores compararam a eficiência de limpeza da MISPE e o cartucho comercial C18. Segundo os autores, em comparação com o MISPE, uma linha de base muito mais ruidosa foi obtida no cromatograma e foi difícil determinar tiabendazol em todas as amostras de água avaliadas quando as amostras foram pré-concentradas através do cartucho de C18.

Hu, *et al.*, (2007) sintetizaram, por polimerização por precipitação, um polímero impresso usando tebuconazol como molde. O polímero foi utilizado no sistema MISPE para extração de tebuconazol de diferentes amostras (repolho, suco de laranja, água da torneira, camarão). A recuperação do tebuconazol utilizando o cartucho comercial de C18 foi de apenas 60%, o que é significativamente menor do que o MISPE (75,8%).

Para herbicidas da classe das imidazolinonas o único trabalho que faz menção do exemplo de MIP como sorvente foi reportado por Chen, *et al.*, (2015). Neste trabalho os autores recobriram uma fibra de sílica de SPME com um MIP para extração seletiva. Os pesquisadores sintetizaram as partículas poliméricas do MIP utilizando o imazetapir como molde. Segundo os autores o revestimento de polímero molecularmente impresso foi homogêneo, denso, e apresentou resistência a temperatura e ao uso de solventes. O MIP apresentou seletividade específica para o herbicida IMT, imazamet, imazamox, IMP e imazaquim. Entretanto, vale ressaltar que os experimentos de seletividade não foram realizados utilizando sorção competitiva. Neste ponto, cabe uma crítica pois se faz necessário realizar estudos de sorção competitiva para avaliar a seletividade do sorvente e especialmente para atestar a aplicabilidade do mesmo em amostras reais. O método desenvolvido foi aplicado para determinações simultâneas e multi residual de imidazolinonas em arroz, amendoim e amostras de solo com recuperações em torno de 80%, 101% e 89%, respectivamente. O procedimento de extração foi realizado por meio da adição de 30,0 mL de diclorometano para as amostras enriquecidas. Os extratos obtidos foram secos e retomados novamente em 100,0 mL de *n*-hexano para serem então submetidas ao procedimento de SPME. Este procedimento pode ser considerado moroso e inapropriado devido aos volumes de solventes orgânicos tóxicos empregados.

2.8. ESTUDOS DE SORÇÃO

2.8.1. Cinética de Sorção

A cinética de sorção é expressa como a taxa de remoção do sorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para a superfície ou interior da partícula do sorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de sorção. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

O modelo de pseudo-primeira ordem pressupõem que a taxa de sorção é proporcional ao número de sítios disponíveis no sorvente. Esse modelo prediz que o sorvato liga-se em apenas um único sítio ativo na superfície do sorvente (PLAZINSKI, RUDZINSKI e PLAZINSKA, 2009). Esse modelo normalmente se ajusta a tempos iniciais de sorção, quando a quantidade de sítios disponíveis para a sorção é maior que a quantidade de sítios presentes no estado em equilíbrio (PLAZINSKI, RUDZINSKI e PLAZINSKA, 2009). A expressão do modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, é representada pela equação 1 (LAGERGREN, 1898).

$$Q_t = Q_e [1 - e^{-k_1 \cdot t}] \quad \text{Equação (1)}$$

Na equação, Q_e (mg g^{-1}) e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de sorvato retidas por grama de sorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

O modelo de pseudo-segunda ordem prediz que diferentes sítios de ligação estão ativos com diferentes energias de ligações. Além disso, segundo esse modelo, a taxa de ocupação dos sítios de sorção é proporcional ao quadrado do número de sítios disponíveis (HO e MCKAY, 1999, PLAZINSKI, RUDZINSKI e PLAZINSKA, 2009). A equação não linear deste modelo é representada pela Equação 2.

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

Sendo k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e, da mesma forma que o modelo descrito anteriormente, Q_t e Q_e são referentes à quantidade de analito sorvido no tempo t e no tempo de equilíbrio (mg g^{-1}), respectivamente.

Outro modelo amplamente utilizado é o modelo de difusão intrapartícula. Com a sua aplicação é possível verificar a influência da resistência à transferência de massa na ligação do sorvato ao sorvente, sendo inúmeras vezes citado como a etapa limitante no processo de sorção de compostos orgânicos (DELLE SITE, 2001).

A difusão intrapartícula pode ser expressa em sua forma linear pela Equação 3 (WEBER e MORRIS, 1963).

$$Q_e = K_{id}t^{1/2} + C \quad \text{Equação (3)}$$

Na equação, K_{id} ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula e C refere-se à resistência a difusão (espessura de cada limite) (HAN, *et al.*, 2010).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na sorção, então um gráfico de Q_e em função de $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta. Quando esse gráfico apresenta somente um segmento linear e o parâmetro C é muito próximo de zero, a taxa de sorção é dependente da difusão intrapartícula. No entanto, esses gráficos muitas vezes apresentam multi linearidade, indicando que duas ou mais etapas possam ocorrer. A primeira é a sorção de superfície externa ou fase de sorção instantânea. A segunda é a fase da sorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de sorção disponíveis (CLAUSEN, PIRES e TARLEY, 2014).

2.8.2 Isotermas de Sorção

Uma isoterma de sorção é uma curva que descreve o efeito da concentração da solução do analito na capacidade sortiva de um material sob temperatura constante e no tempo de equilíbrio. Aos dados experimentais são normalmente ajustados os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de interação, descritos a seguir.

O modelo de sorção de Langmuir (Equação 4) baseia-se na suposição que a sorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do sorvente, prevendo a existência de um número fixo e energeticamente equivalente de sítios de sorção (LANGMUIR, 1916; BERGMANN e MACHADO, 2015).

$$Q_e = k_L C_e / (1 + k_L C_e) \quad \text{Equação (4)}$$

Na equação de Langmuir, b representa a sorção máxima (mg g^{-1}), Q_e é a quantidade sorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do sorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_L é constante do modelo (L mg^{-1}).

O modelo de isoterma de Freundlich leva em conta a heterogeneidade da superfície do sorvente, considerando que os sítios de sorção possuem diferentes energias (MONTANHER, OLIVEIRA e ROLLEMBERG, 2005). Este modelo também assume que a sorção poder ocorrer por múltiplas camadas, sendo que a concentração do sorbato na superfície do sorvente aumenta com o aumento da concentração do sorbato (FREUNDLICH, 1906; BERGMANN e MACHADO, 2015). A isoterma de Freundlich é representada pela equação 5.

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação (5)}$$

Em que Q_e é a quantidade do sorbato sorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do sorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), k_F (L mg^{-1}) é a constante de Freundlich relacionada a capacidade de sorção e n representa o fator de heterogeneidade.

O modelo de Lagmuir-Freundlich originou-se da combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich para um sítio de sorção (Equação 6), e assume a presença de sítios com energias homogêneas, nos quais não há diferença de afinidade em relação ao analito. Esse modelo se reduz ao Freundlich quando o analito está em baixas concentrações, contudo, quando em altas concentrações, prediz capacidade de sorção em monocamada, característico ao modelo de Langmuir. Já o modelo de Lagmuir-Freundlich para dois sítios de sorção (Equação 7) assume a existência de sítios de ligação com energias heterogêneas, possuindo maior ou menor afinidade com o analito, sendo que, em baixas concentrações, o analito liga-se ao sítio de maior afinidade e, em altas concentrações, em sítios de menor afinidade. Nos modelos descritos, K é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) que representa a afinidade sorvente-sorbato (BERGMANN e MACHADO, 2015, WONG, et al., 2016).

$$Q_e = \frac{b (kC_e)^n}{1+(kC_e)^n} \quad \text{Equação (6)}$$

$$Q_e = \frac{b_1(k_1 C_{eq})^{n_1}}{1+(k_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(k_2 C_{eq})^{n_2}}{1+(k_2 C_{eq})^{n_2}} \quad \text{Equação (7)}$$

Em que Q_e é a quantidade sorvida de analito no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do analito 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 sorção em cada sítio (mg g^{-1}) e n é o parâmetro de heterogeneidade.

2.8.3. Parâmetros termodinâmicos

A partir dos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos (variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entalpia (ΔH) e variação da entropia (ΔS)) e investigada a natureza do processo de sorção (física ou química) (NOLLET, *et al.*, 2003; MENEGHEL, *et al.*, 2013). Estes parâmetros citados podem ser calculados conforme as Equações 8 e 9 (ARGUN, 2008, WU, *et al.*, 2010):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{Equação (8)}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Equação (9)}$$

Em que K_d é a razão entre a quantidade sorvida por unidade do sorvente (Q_e) e a concentração em equilíbrio na solução (C_e), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin).

2.8.4 Energia de ativação

A equação de Arrhenius expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade. Uma de suas principais aplicações é a determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas.

Aos dados obtidos pode ser aplicado o modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem para obtenção da constante k_2 ($\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, constante de velocidade de pseudo-segunda ordem) e, posteriormente, aplicado a equação de

Arrhenius (Equação 10) para obtenção do parâmetro de energia de ativação (NOLLET, *et al.*, 2003; WU, 2007):

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação (10)}$$

Em que A é o fator de Arrhenius, E_a é a energia de ativação da sorção (KJ mol^{-1}), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura da solução (K), k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$), uma vez que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou ajuste aos dados cinéticos experimentais (ISAH, *et al.*, 2015). A E_a pode ser determinada a partir do coeficiente angular fornecido no gráfico de $\ln k_2$ versus $1/T$.

3. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a influência dos monômeros funcionais ácido metacrílico e 1-vinilimidazol, para a síntese de MIPs, visando extração/pré-concentração do herbicida imazetapir em águas e alimentos com posterior determinação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar um MIP com o monômero funcional básico 1-vinilimidazol (MIP-1VN) e um MIP com o monômero ácido metacrílico (MIP-MAA);
- ✓ Caracterizar os MIPs sintetizados por infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análise elementar CHN e análise de área superficial, tamanho e volume de poros.
- ✓ Avaliar a capacidade de religação (efeito de impressão) dos polímeros sintetizados comparando-os com os materiais controle (NIP, polímero sintetizado na ausência da molécula molde).
- ✓ Para o polímero que apresentou efeito de impressão (MIP-1VN) e seu material controle (NIP-1VN) avaliar a capacidade de sorção por meio de modelos cinéticos, isotermas de sorção e parâmetros termodinâmicos.
- ✓ Avaliar o desempenho do MIP-1VN como sorvente de MISPE para extração/pré-concentração em meio aquoso de alguns herbicidas da família das imidazolinonas (IMT, IMP e IMQ);
- ✓ Desenvolver metodologia analítica de pré-concentração e determinação simultânea de IMT, IMP e IMQ;
- ✓ Aplicar o método em amostras ambientais (águas) e alimento (amostras de arroz).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTOS

As medidas cromatográficas foram realizadas com emprego de um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Shimadzu LC-20AD/T, com detector de arranjo de diodos (Toquio, Japão) equipado com uma coluna cromatográfica C18 (Shimadzu, 250 mm x 4,6 mm de diâmetro, tamanho de partícula de 5 μm), protegida por uma coluna guarda (Phenomenex, 4,0 mm x 3,0 mm, tamanho de partículas de 5 μm) operando isocriticamente a temperatura de 35°C, com alça de injeção de 20 μL e fluxo de 1,0 mL min^{-1} . A fase móvel constituiu-se de ácido acético glacial 1% (m/v) e metanol (40:60, v/v). O comprimento de onda para detecção foi fixado em 253 nm. Para a análise binária simultânea de imazetapir com outros agrotóxicos (imazapir, imazapique, diuron, tebutiuron, ametrina e hexazinone) foram utilizadas as mesmas condições cromatográficas especificadas anteriormente, porém a coluna C18 foi substituída por uma coluna Gemini C8 Phenomenex 250 mm x 4,6 mm de diâmetro, 5 μm de tamanho de partícula, e o fluxo alterado para 0,5 mL min^{-1} , a fim de obter melhor separação dos picos cromatográficos.

As medidas e ajustes de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Metrohm® 827 pH lab (São Paulo, Brasil). Para controlar a temperatura em experimentos termodinâmicos, utilizou-se um banho termostático Marconi® MA-184 (São Paulo, Brasil). Para preparar as soluções dos pesticidas a partir dos padrões foi utilizado um ultrassom Ultra Cleaner® 1400 (Ningbo, China). Para centrifugação dos extratos e dos experimentos em batelada foi utilizada a centrífuga QUIMIS® (Diadema, SP, Brasil). Os estudos em batelada foram realizados empregando uma mesa agitadora de bancada com plataforma de movimento orbital, modelo 155 da Novatecnica (Piracicaba, SP). No processo de pré-concentração/eluição foi utilizada uma bomba peristáltica Modelo ISM 936D da Ismatec (Wertheim, Alemanha). Para o processo de extração dos analito da matriz alimentícia foi utilizado um micro-ondas Milestone Inc® Ethos Plus (Sorisole, Itália). As amostras de arroz foram trituradas em moinho de facas IKA® A11 (Staufen, Alemanha) e desidratadas no liofilizador VirTis SP Scientific® Sentry 2.0 (Pensilvânia, EUA).

Os equipamentos utilizados para a caracterização dos polímeros sintetizados estão descritos nos itens a seguir.

4.1.1 Espectroscopia FT-IR

Com o propósito de avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais presentes nos polímeros foram obtidos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizando um espectrômetro de FT-IR Bruker® Vertex 70 (Ettlingen, Alemanha) com acessório de refletância Platinum ATR operando no modo de transmissão na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ e 4 cm^{-1} de resolução. Para tanto, aproximadamente 50,0 mg de cada material foram depositados no compartimento de leitura para obtenção dos espectros de infravermelho.

4.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) e a sua derivada (DTG) permitem avaliar a estabilidade térmica dos polímeros. A análise térmica foi realizada utilizando o equipamento Perkin Elmer TGA 4000 (Massachusetts, USA). Para a análise, aproximadamente 16,0 mg de cada material foram submetidos a uma temperatura que variou entre 30°C à 700°C (taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de nitrogênio.

4.1.3 Análise morfológica

A morfologia dos polímeros foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão. As análises de MEV foram realizadas utilizando um microscópio Philips® FEI Quanta 200 (FEI Company, Scientific and Technical Instruments, Oregon, USA). Para a análise, as amostras foram dispersas em fita dupla face revestidas com uma fina camada de ouro (30 nm) utilizando equipamento Sputtern Coatter Leica® Bal-Tec Med 020 (Wetzlar, Alemanha). As imagens TEM foram realizadas usando um microscópio JEOL JEM-1400 (Tóquio, Japão) a uma voltagem de aceleração de 80 kV. As amostras foram

dispersa em etanol ($1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) sob sonicação por 30 minutos. Em seguida as suspensões foram depositadas em redes de cobre e secas sob vácuo.

4.1.4 Análise Textural

A área superficial específica, o diâmetro médio dos poros e o volume dos poros foram determinados a partir de um analisador de área superficial e tamanho de poro marca Quantachrome® Nova Model 1200e (Boynton Beach, EUA) instrumento automático de sorção de N_2 (g). Para tanto, 500 mg dos materiais foram aquecidos a 100°C , sob vácuo, por 4 horas. Posteriormente, foi realizado o processo de adsorção e dessorção de N_2 (g). A área superficial foi calculada utilizando o padrão Brunauer, Emmett e Teller (BET) e diâmetro e volume do poro foram obtidos utilizando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Ambos foram calculados pelo *software* aliado ao equipamento utilizado.

4.1.5 Análise Elementar

A porcentagem molar de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nos polímeros foi determinada usando um Analisador Elementar Perkin Elmer® 2400 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EUA). As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados de grau analítico e usados sem purificação prévia foram: 1-vinilimidazol (1-VN, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), ácido metacrílico (MAA, Acros Organics, $\geq 99.5\%$), trimetilpropano trimetacrilato (TRIM, Sigma-Aldrich), 2,2'-Azobisisobutironitrila (AIBN, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), Acetonitrila (ACN, J.T. Baker $\geq 99,9\%$), diclorometano (CH_2Cl_2 , $\geq 99,8\%$) clorofórmio (CHCl_3 , Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$), ácido acético glacial (HAc, Sigma-Aldrich, $\geq 99,8\%$), metanol (MeOH, Vetec, $\geq 99,9\%$), ácido clorídrico (HCl, Panreac, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec $\geq 99\%$). Os padrões analíticos dos herbicidas imazetapir (IMT), imazapir (IMP), imazapique (IMQ) tebutiuron (TBT), diuron (DIU) e ametrina (AME) também foram

adquiridos da Sigma-Aldrich. O ácido húmico (Sigma- Aldrich) foi dissolvido em uma solução de $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH (Sigma-Aldrich). Cartuchos de SPE comerciais C_{18} , (Chromabond®) e PS-DVB (polímero de estireno-divinilbenzeno, Sigma-Aldrich). Todas as soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com água purificada proveniente do sistema ELGA PURELAB Máxima (High Wycombe, Bucks, UK.), resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, e posteriormente para o preparo da fase móvel foi filtrada em membrana de Nylon® $0,45 \mu\text{m}$ (GVS).

4.3 SÍNTESE DO POLI(ÁCIDO METACRÍLICO) E POLIVINILIMIDAZOL

A síntese do MIP com o monômero (ácido metacrílico) (MIP-MAA) e com 1-vinilimidazol (MIP-1VN) baseou-se no método de polimerização por precipitação segundo procedimento sugerido por Fonseca e colaboradores (2015). Foram adicionados $2,0 \text{ mmol}$ da molécula molde IMT e $20,0 \text{ mL}$ de uma mistura dos solventes acetonitrila:clorofórmio (19:1, v/v) em um balão de fundo redondo e mantido em ultrassom por 30 segundos. Em seguida, foi adicionado $8,0 \text{ mmol}$ do monômero funcional (1VN ou MAA) e agitado magneticamente por 30 minutos em banho de gelo (0°C). Posteriormente, foram adicionados ao meio reacional $25,0 \text{ mmol}$ do agente de ligação cruzada TRIM, $100,0 \text{ mg}$ do iniciador radicalar AIBN e mais $130,0 \text{ mL}$ da mistura dos solventes citada anteriormente. A solução foi purgada com nitrogênio por 15 minutos e selada. O frasco foi transferido em um banho com aquecimento e agitação mecânica com barra magnética. A temperatura da rampa de aquecimento foi alterada de 25 a 60°C em 90 minutos e depois mantido a 60°C por 20 horas. As partículas poliméricas obtidas foram, posteriormente, filtradas a vácuo e transferidas em estufa por 48 horas a 60°C . O polímero controle (NIP, do inglês *Non-Imprinted Polymer*), foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento do MIP, porém sem a adição da molécula molde: NIP-1VN e o NIP-MAA.

Os polímeros preparados foram peneirados para a obtenção de partículas menores que $106 \mu\text{m}$. O excesso de reagente e o IMT presente nos polímeros foram extraídos com $200,0 \text{ mL}$ de MeOH: CHCl_3 (35:65, v/v) por meio do sistema de Soxhlet por 24 horas. Para acompanhar a extração do analito retirou-se do eluato duas alíquotas de $3,0 \text{ mL}$ que foram evaporadas a temperatura de 30°C e redissolvidas em $3,0 \text{ mL}$ de fase móvel (MeOH:HAc 1%, 60:40, v/v). As alíquotas

foram filtradas em filtro 0,45 μm de Nylon[®] e analisadas por HPLC nas condições cromatográficas mencionadas. As Figuras 10 e 11 ilustram o mecanismo proposto para as sínteses dos polímeros MIP-1VN e MIP-MAA, respectivamente, e a possível interação com a molécula molde IMT.

Figura 10. Proposta de mecanismo para a síntese do polímero MIP-1VN.

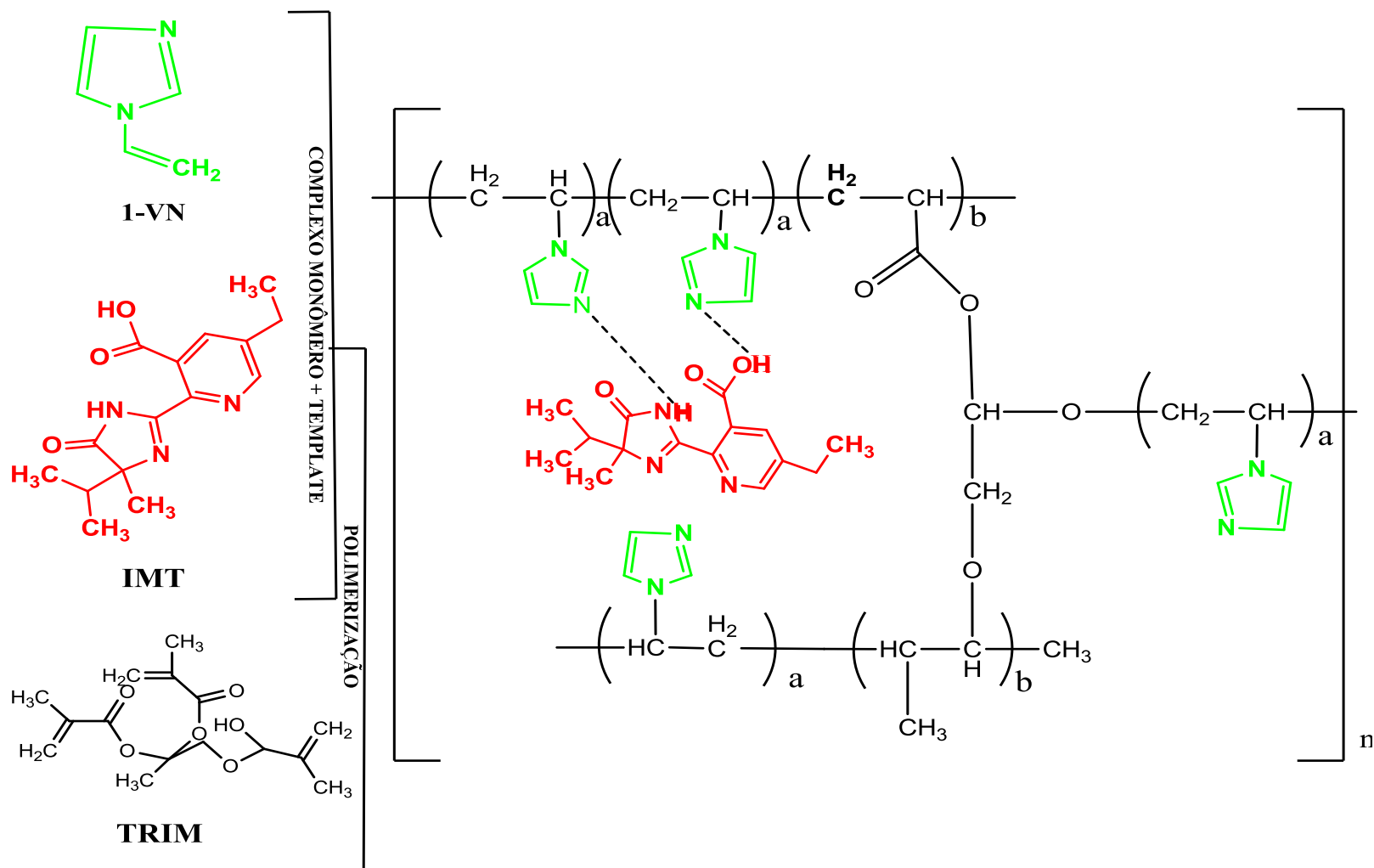
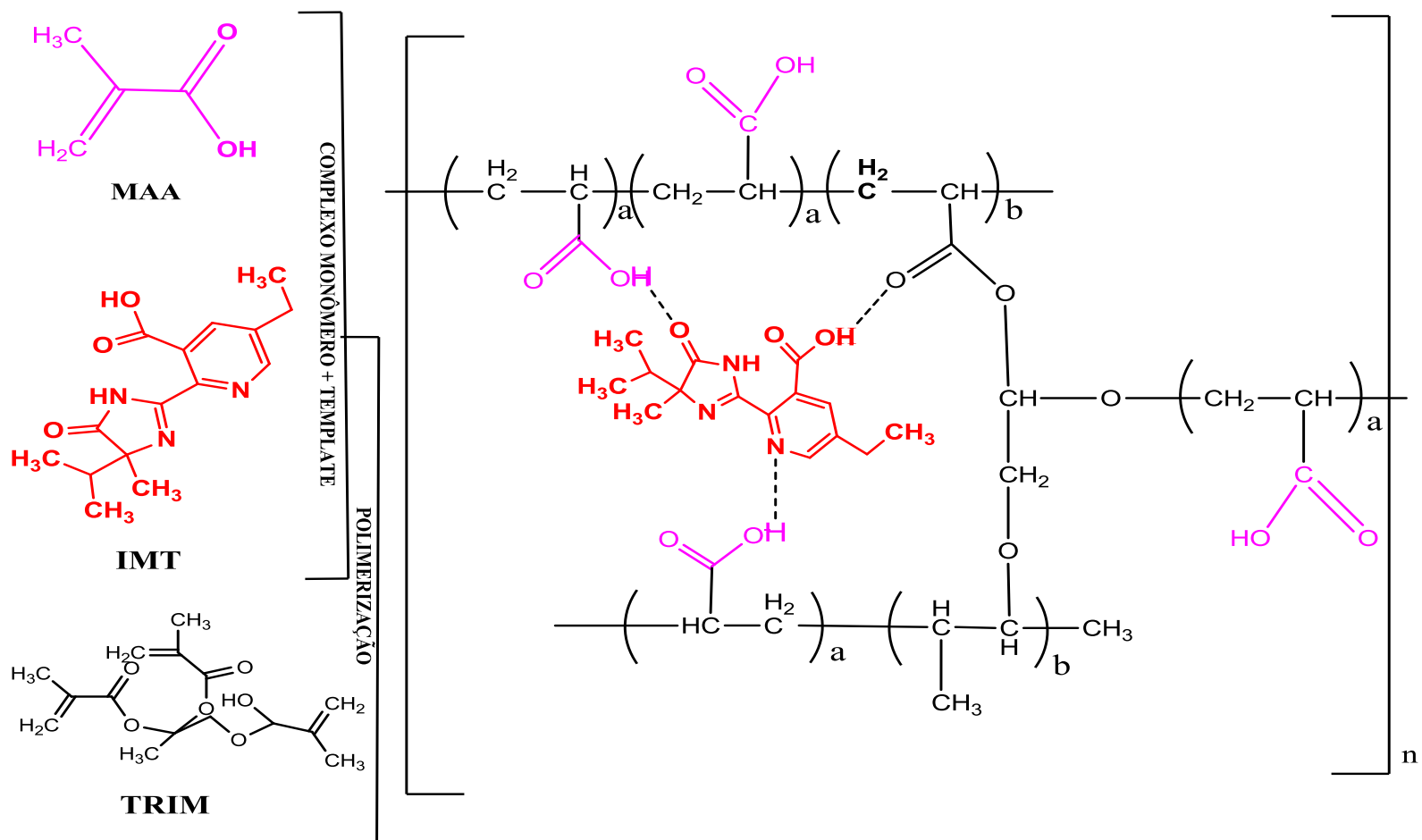


Figura 11. Proposta de mecanismo para a síntese do polímero MIP-MAA.



4.4 ESTUDOS DE SORÇÃO EM FUNÇÃO DO PH

A influência do pH na sorção do herbicida IMT nos polímeros foi avaliada entre pH 2,0 a 8,0), os quais foram ajustados com soluções de HCl (0,5 ou 0,1 mol L⁻¹) ou NaOH (0,5 ou 0,1 mol L⁻¹). 40,0 mL de uma solução de IMT 10,0 mg L⁻¹ foram adicionadas em erlenmeyers de 125 mL contendo 50,0 mg dos polímeros MIP-1VN ou MIP-MAA. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente (25,0 °C). Após 2 horas em agitação (150 rpm) em mesa agitadora as soluções foram centrifugadas com posterior filtração do sobrenadante em membrana de Nylon® 0,45 µm e analisadas por HPLC.

A quantidade adsorvida (mg g⁻¹) foi calculada de acordo com a equação 11.

$$Q_e = \frac{C_o - C_f}{m} \times V \quad \text{Equação (11)}$$

Em que Q_e é a quantidade de analito adsorvido por grama de sorvente (mg g⁻¹), C_o é a concentração inicial do analito (mg L⁻¹), C_f é a concentração do analito no sobrenadante (mg L⁻¹) após agitação, m é massa do sorvente (g) e V é o volume da solução utilizada (L).

4.5 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE IMPRESSÃO QUÍMICA

Para avaliar o efeito de impressão química dos MIP em relação ao analito alvo foram realizados estudos de sorção de soluções binárias, contendo o analito e uma molécula interferente, ou soluções individuais contendo apenas o analito e em outra apenas o interferente. Os experimentos foram realizados empregando os MIP, bem como os NIP (polímero sem impressão molecular), onde uma quantidade dos polímeros é agitada com a solução binária ou individual.

A impressão para o IMT foi avaliada frente aos herbicidas interferentes: imazapir (IMP), imazapique (IMQ), tebutiuron (TEB), hexazinona (HEX), diuron (DIU) e ametrina (AME). Estes experimentos foram realizados a temperatura ambiente, nos quais 50 mg dos polímeros foram adicionados em erlenmeyers e agitados durante 120 minutos com 50 mL de uma solução binária (IMT:molécula concomitante) ou soluções individuais de IMT e interferente, ambos na concentração

de 10,0 mg L⁻¹. Para o MIP-MAA o pH das soluções foi ajustado para 3,0 e para o MIP-1VN pH 4,0, e agitados por 120 minutos. Após estas etapas, as misturas foram centrifugadas, os sobrenadantes filtrados em membrana de Nylon® 0,45 µm e analisados por HPLC.

O primeiro parâmetro determinado nestes experimentos é o coeficiente de distribuição (K_d), o qual é obtido pela equação 12.

$$K_d = \left[\frac{C_i - C_f}{C_f} \right] \times \frac{V_s}{\text{massa do polímero}} \quad \text{Equação (12)}$$

Onde C_i, C_f e V_s representam a concentração inicial (mg L⁻¹), final (mg L⁻¹) e o volume da solução (mL), respectivamente. Os valores de K_d fornecem o grau de retenção do analito e o possível interferente nos polímeros MIP e NIP e, assim, espera-se obter valores maiores de K_d para o analito no MIP, o que indica efeito de impressão.

A partir dos valores de K_d é possível estimar o coeficiente de seletividade (k) e, posteriormente, o coeficiente de seletividade relativo (k'). O coeficiente de seletividade é definido como a razão entre o coeficiente de distribuição (K_d) do analito e o coeficiente de distribuição para o interferente em ambos polímeros, MIP e NIP (Equação 13). Este parâmetro fornece um indicativo da seletividade do MIP em relação a um determinado analito.

$$k = \frac{K_d(\text{analito})}{K_d(\text{interferente})} \quad \text{Equação (13)}$$

A comparação do coeficiente de seletividade (k) do MIP com o correspondente polímero controle (NIP) revela que razões acima de 1 confirmam o efeito de impressão química originado no MIP, conforme Equação 14.

$$k' = \frac{k_{\text{impresso}}}{k_{\text{sem impressão}}} \quad \text{Equação (14)}$$

4.6 CINÉTICA DE SORÇÃO

O efeito do tempo de contato sobre a sorção de IMT nos polímeros foi estudado com base em experimentos realizados em batelada, por períodos de tempo que variaram de 15 s. a 210 min a 25 °C. Para execução dos experimentos, 50,0 mg dos polímeros (MIP-1VN ou MIP-MAA) foram agitados com 40,0 mL de solução de IMT na concentração de 10,0 mg L⁻¹, pH 4,0, num béquer encamisado de vidro acoplado a um banho termostatizado Marconi® MA-184. Em seguida, as misturas foram centrifugadas, filtradas em membrana de Nylon® 0,45 µm e o analito quantificado por HPLC. A quantidade sorvida em cada tempo (Q_t , mg g⁻¹) foi determinada de acordo com a Equação 11 e a sorção foi avaliada pelos modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e o modelo linear de difusão intrapartícula (BERGMANN e MACHADO, 2015).

4.7 ISOTERMAS DE SORÇÃO

Para construção das isotermas de sorção, foram agitados 50,0 mg dos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN com 40,0 mL de solução de IMT, em frascos erlenmeyer, em concentrações que variaram de 1,0 a 400,0 mg L⁻¹ em pH 4,0. Posteriormente, as misturas foram centrifugadas, os sobrenadantes filtrados em membrana de Nylon® 0,45 µm e analisados por HPLC. Os dados experimentais, foram ajustados a modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um e dois sítios de interação, descritos a seguir.

4.8 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, 50,0 mg dos materiais MIP-1VN e NIP-1VN foram mantidos em agitação, em um béquer encamisado acoplado a um banho termostatizado, com 40,0 mL da solução de IMT na concentração de 10,0 mg L⁻¹, em pH 4,0. As temperaturas estudadas foram 15, 25, 35 e 45°C. Após atingir o tempo de equilíbrio a solução foi filtrada em membrana de Nylon® 0,45 µm e analisada por HPLC.

A partir dos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos (variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entalpia (ΔH) e variação da entropia (ΔS)) e investigada a natureza do processo de sorção (física ou química) (NOLLET, *et al.*, 2003; MENEGHEL, *et al.*, 2013).

4.9 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Para determinação da energia de ativação relativa a sorção de IMT nos polímeros sintetizados, 50,0 mg de MIP-1VN ou NIP-1VN foram mantidos em agitação em um béquer encamisado e acoplado a um banho termostatizado com 40,0 mL da solução de IMT (10 mg L^{-1}). As misturas permaneceram em agitação nos tempos que variaram de 15 s a 210 min nas temperaturas de 15, 25, 35, e 45°C. Após cada tempo, alíquotas das misturas foram centrifugadas, filtradas em membrana de Nylon® 0,45 μm e analisadas por HPLC.

Aos dados obtidos foi aplicado o modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem para obtenção da constante k_2 ($\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, constante de velocidade de pseudo-segunda ordem) e, posteriormente, aplicado a equação de Arrhenius para obtenção do parâmetro de energia de ativação (NOLLET, *et al.*, 2003; WU, 2007).

4.10 ESTUDO DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO

Para a preparação do cartucho de MIP-1VN, 200,0 mg do material foram empacotados em um cartucho de SPE. O cartucho contendo o sorvente polimérico, foi acoplado num sistema manifold a vácuo, conforme mostra Figura 12.

Figura 12. Sistema manifold a vácuo utilizado na otimização do protocolo MISPE para extração de IMT.



Inicialmente o cartucho foi condicionado com 10,0 mL de água ultrapura. Após, uma alíquota de 10,0 mL de solução do herbicida IMT, 10,0 mg L⁻¹ em pH 4,00, foi percolada no cartucho na vazão de aproximadamente 0,5 mL min⁻¹. Foram testados diferentes tipos de solventes para a eluição: CH₂Cl₂, MeOH, CHCl₃, e as misturas MeOH:HAc 1% (m/v) (60:40, v/v), MeOH:CHCl₃ (35:65, v/v) e MeOH:CH₂Cl₂ (35:65, v/v) utilizando alíquota de 3,0 mL. O eluato da coluna para ser analisado foi evaporado a 40 °C em chapa de com aquecimento, recuperado em 1,0 mL da fase móvel MeOH:HAc 1% (m/v) (60:40, v/v) e injetado no sistema cromatográfico.

Após a determinação do melhor solvente de eluição para o IMT, foram adicionados ao estudo os herbicidas imazapir (IMP) e imazapique (IMQ), ambos da família das imidazolinonas. No cartucho, já condicionado, foram percolados 10,0 mL de solução ternária de IMP, IMQ e IMT, ambos na concentração de 10,0 mg L⁻¹, em pH 4,0. Foram testadas as misturas de solventes MeOH:CH₂Cl₂ (35:65, v/v) e MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v). O eluato obtido foi posteriormente analisado por HPLC.

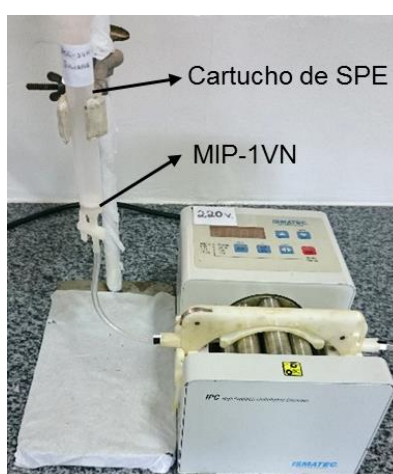
4.11 EFEITO DA VAZÃO E VOLUME DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO

Neste estudo o sistema manifold à vácuo foi substituído por uma bomba peristáltica (Figura 13), por permitir maior controle de vazão. Com o cartucho do material sorvente MIP-1VN condicionado, pré-concentrou-se 100,0 mL de solução

ternária dos herbicidas IMT, IMP e IMQ a $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 4,0. Foram utilizados 3,0 mL da mistura de solventes MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v) para eluir o analito sorvido na coluna sob diferentes vazões ($0,5 - 2,0 \text{ mL min}^{-1}$) percoladas com o auxílio de uma bomba peristáltica.

Após otimização da vazão do solvente de eluição investigou-se o efeito do volume do eluente ($0,5 - 3,0 \text{ mL}$) necessário para eluição quantitativa dos herbicidas.

Figura 13. Cartucho de MISPE contendo MIP-1VN acoplado a bomba peristáltica.

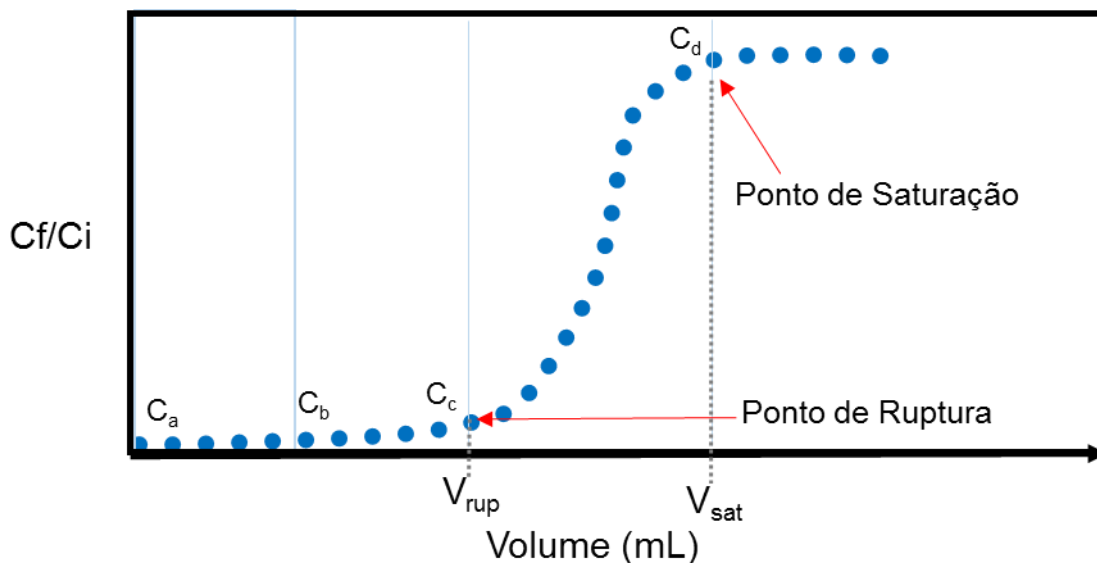


4.12 CURVA DE RUPTURA

O desempenho da coluna de SPE é descrita por meio da curva de ruptura, que tem por objetivo determinar a capacidade de sorção no ponto de ruptura e saturação em condições dinâmicas. A curva de ruptura é representada graficamente pela razão entre concentração do efluente e da solução inicial (C_f/C_i) versus volume (mL) percolado na coluna, em vazão constante (Figura 14).

Na figura 14, as concentrações na saída da coluna (C_a e C_b) são praticamente zero. O ponto de ruptura ocorre quando a concentração C_c do efluente corresponde a 5% da concentração inicial da solução. Neste momento obtém-se também o volume de ruptura (V_{rup} , mL). O ponto e volume de saturação (V_{sat} , mL) ocorrem quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial (MALKOC e NUHOGLU, 2006; CARPINÉ, 2011).

Figura 14. Representação gráfica da curva de ruptura.



Fonte: Adaptado de CARPINÉ, 2011.

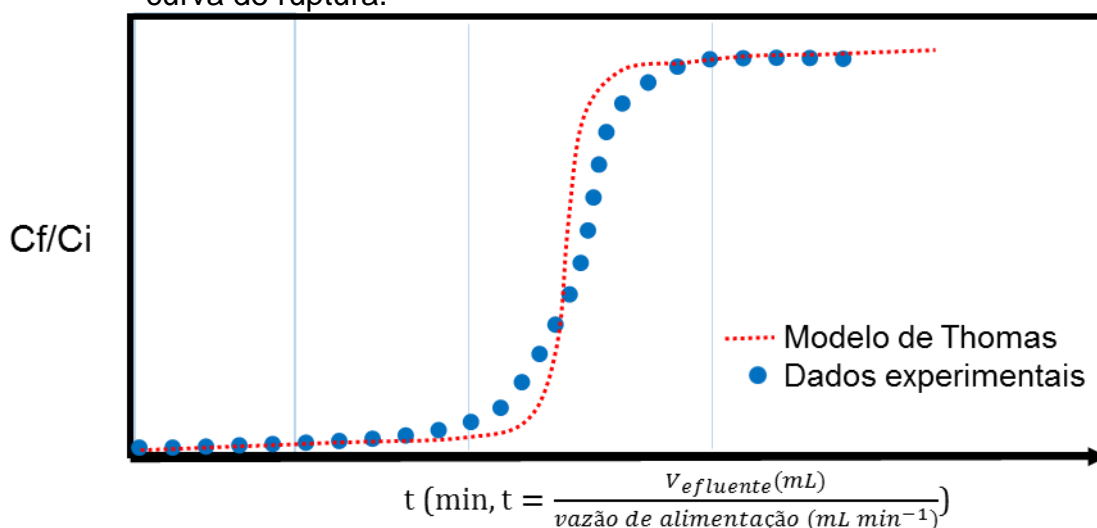
Para a construção das curvas de ruptura, na coluna MISPE, contendo 200,0 mg de MIP-1VN, alíquotas da solução ternária de IMT, IMP e IMQ foram percoladas em diferentes concentrações e vazões de percolação: 10,0 mg L⁻¹ para a curva de 1,0 mL min⁻¹, 3,0 mg L⁻¹ para a curva de 3,0 mL min⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹ para as curvas de 5,0 e 8,0 mL min⁻¹, até alcançar a saturação. A vazão de percolação foi controlada por uma bomba peristáltica. Para cada alíquota percolada, a quantidade de herbicida foi determinada por HPLC e calculada a quantidade retida no material pela Equação 11. Os volumes de ruptura (V_{rup} , mL) e saturação (V_{sat} , mL) foram determinados experimentalmente, conforme exemplo da Figura 14.

Aos dados obtidos na curva de ruptura foi aplicado o modelo de Thomas. O modelo desenvolvido por Thomas (1944) é um modelo que tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo. Este modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de sorção de um sorvente em sistemas contínuos (THOMAS, 1994). A equação não linear de Thomas para uma coluna de sorção é dada conforme equação 15.

$$\frac{C_f}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th}Q_{Th} - \frac{m}{v} - k_{Th}C_i t)} \quad \text{Equação (15)}$$

Em que C_i é a concentração inicial do analito (mg L^{-1}); C_f é a concentração de analito no efluente no tempo t (mg L^{-1}), k_{Th} é a constante de Thomas ($\text{ml min}^{-1} \text{mg}^{-1}$); Q_{Th} é a máxima concentração do analito na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); m é a quantidade de sorvente na coluna (g) e v é a vazão de alimentação (mL min^{-1}). O valor de t é o tempo de vazão (min) (HAN, *et al.*, 2007). O modelo de Thomas é aplicado à curva de ruptura, onde a ordenada corresponde à C_f/C_i e abscissa, que é em V (mL), é realizada uma conversão para obter t (min), que corresponde ao tempo de vazão ($t = V_{ef}/v$, V_{ef} é o volume efluente no instante t), exemplificado na Figura 15.

Figura 15. Representação gráfica do modelo de Thomas aplicado aos dados da curva de ruptura.



Fonte: Adaptado de HAN, *et al.*, 2007.

4.13 INTERFERENTE: MATÉRIA ORGÂNICA

Visando simular a presença de ácido húmico em amostras de águas naturais foi realizada a pré-concentração de 1,0, 30,0 e 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos herbicidas (IMP, IMQ e IMT) na presença de 5,0 mg L^{-1} de ácido húmico comercial. O ácido húmico em pó foi preparado pela dissolução em solução de KOH 1,0 mol L^{-1} . Devido a predominância do ácido húmico na matéria orgânica total, avaliou-se também a presença de 12,5 mg L^{-1} de ácido húmico buscando simular a total da matéria orgânica dissolvida (DIAS e LIMA, 2004, BAKER, 1994; MICHALOWSKI, HALABURDA e KOJLO, 2001, WUILLOUD, *et al.*, 2003).

4.14 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

Para avaliar as características analíticas do método, tais como o fator de pré-concentração (FPC) e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), curvas analíticas, para os herbicidas IMT, IMP e IMQ, foram construídas utilizando o material sorvente MIP-1VN. Adicionalmente, com o intuito de avaliar o desempenho do MIP-1VN, curvas analíticas com os sorventes comerciais C₁₈, (Chromabond®) e PS-DVB (polímero de estireno-divinilbenzeno, Sigma-Aldrich) também foram construídas. Para tanto, 100,0 mL de solução ternária de IMT, IMP e IMQ, na faixa de concentração de 1,0 a 200,0 µg L⁻¹, além do branco, foram percoladas nas colunas previamente condicionadas. Após, os analitos foram eluídos com 2,0 mL da mistura de solventes MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v). O eluato foi evaporado, recuperado em 1,0 mL de fase móvel (MeOH:HAc 1%, v/v) e analisado por HPLC. Foi realizada também uma curva analítica na concentração de 50,0 a 1000,0 µg L⁻¹, além do branco, mas sem a etapa de pré-concentração.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados conforme a definição da IUPAC (LONG e WINEFORDNER, 1983). O limite de detecção (LD, do inglês *Limit of Detection*) é a menor concentração do analito detectado pelo procedimento em estudo, mas não necessariamente quantificada. O limite de quantificação (LQ, do inglês *Limit of Quantification*) é a menor concentração do analito que pode ser medida com precisão e exatidão aceitáveis nas condições experimentais e também é expresso em unidades de concentração (RIBANI, *et al.*, 2004). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) podem ser obtidos a partir das equações 16 e 17, respectivamente.

$$LD = \frac{3 \times s}{b} \quad \text{Equação (16)}$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{b} \quad \text{Equação (17)}$$

Onde s é o desvio padrão de dez leituras do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI, *et al.*, 2004).

O FPC foi determinado através da razão entre a inclinação da curva utilizando procedimento de pré-concentração em cartucho de SPE contendo o sorvente e sem

o procedimento de pré-concentração. A precisão intradia e interdía do método, foi determinada calculando o desvio padrão relativo (DPR) para seis réplicas autênticas de soluções, nas concentrações de 10,0 e 150,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, submetidas ao procedimento de MISPE.

4.15 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

As amostras de águas superficiais foram coletadas em quatro cidades do Paraná: Palotina, Toledo, Querência do Norte e Arapongas. Em Arapongas as coletas foram realizadas em junho de 2017 próximas a indústria de agroquímicos. As amostras de Palotina e Toledo foram coletadas próximas a cultivos de soja e milho, em setembro de 2017. Em Querência do Norte foram coletadas próximas ao cultivo de arroz, em novembro de 2017.

Todas as amostras foram coletadas a aproximadamente 10 cm da superfície em em recipiente de vidro âmbar com capacidade de 1,0 L e ajustados a pH 2,0 pela adição de algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, as amostras foram filtradas através de membranas de Nylon® 0,45 μm (GVS Filter Technology, Morecambe, UK) para remoção de partículas suspensas e armazenados no refrigerador até a análise.

4.16 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS ALIMENTÍCIAS

A fim de verificar a aplicabilidade do protocolo MISPE para a análise de amostras de arroz, diferentes marcas de arroz foram submetidas ao método desenvolvido. As amostras aplicadas foram:

- a) Arroz Tio João - arroz tipo 1, subgrupo polido.
- b) Arroz Tio João - arroz integral tipo 1, subgrupo parboilizado integral.
- c) Arroz Urbano - arroz tipo 1, subgrupo parboilizado polido.
- d) Arroz Camil - arroz tipo 2, subgrupo polido.

O método foi aplicado em amostras de arroz utilizando a etapa de extração em micro-ondas conforme descrito por Stout e colaboradores (1996), com algumas adaptações. Para tanto, pesou-se 800,0 mg de amostra de arroz (triturado e liofilizado) num recipiente de extração de micro-ondas. Para fortificar as amostras foi

adicionado um volume apropriado da solução padrão de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, de modo que a amostra contenha as concentrações equivalentes a $0,05$ e $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ de IMP, IMQ e IMT.

Para a extração, adicionou-se $30,0 \text{ mL}$ de água ultrapura ao recipiente de extração. O recipiente foi colocado no forno de micro-ondas onde foi executada a seguinte rampa de aquecimento: 1 min para atingir $80,0 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nessa temperatura por 10 min . Após ao resfriamento, o extrato foi transferido para um tubo falcon com mais $20,0 \text{ mL}$ de água ultrapura. O extrato foi levado ao freezer, onde permaneceu por 10 min , e após desse tempo foi centrifugado por 5 min . O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de $100,0 \text{ mL}$, ajustando o pH em $4,0$ e completando o volume com água ultrapura. A solução foi posteriormente pré-concentrada no cartucho contendo o material sorvente MIP-1VN.

Devido a matriz alimentícia possuir impurezas que podem dificultar a quantificação dos analitos houve a necessidade de inserir a etapa de lavagem do cartucho com $3,0 \text{ mL}$ de CHCl_3 . A eluição foi realizada utilizando $2,0 \text{ mL}$ da mistura de solventes $\text{MeOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{HAc}$ ($34:62:4$, v/v) para eluir os analitos sorvidos na coluna. O eluato foi evaporado, recuperado em $1,0 \text{ mL}$ de fase móvel e injetado no sistema cromatográfico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

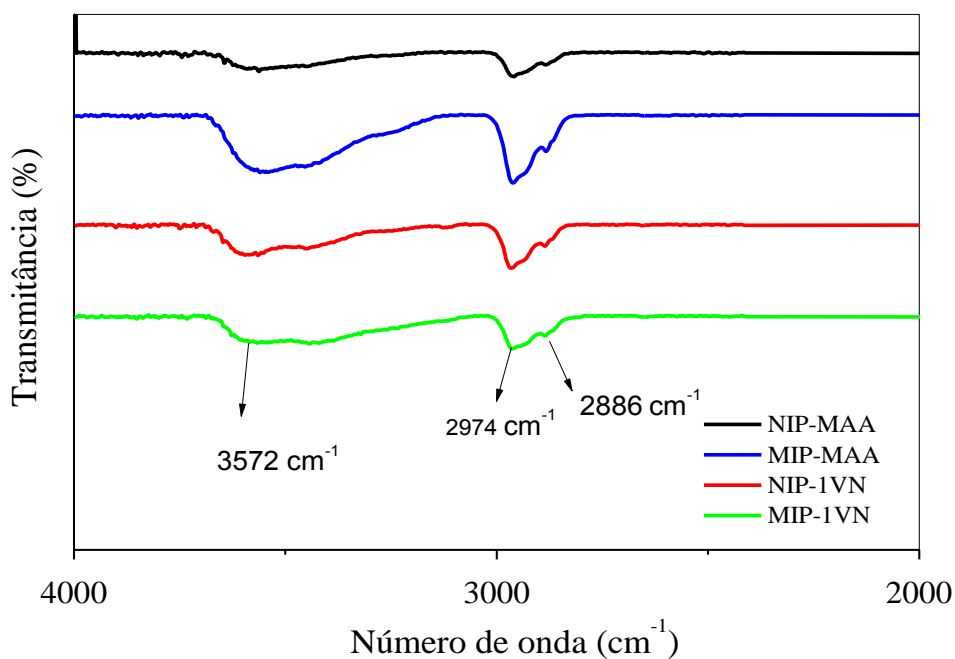
Com o objetivo de caracterizar os materiais sorventes obtidos nas sínteses, foram realizadas análises por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise elementar CHN, análise termogravimétrica (TG), área superficial, tamanho e volume de poros e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.1.1 Espectros de Infravermelho

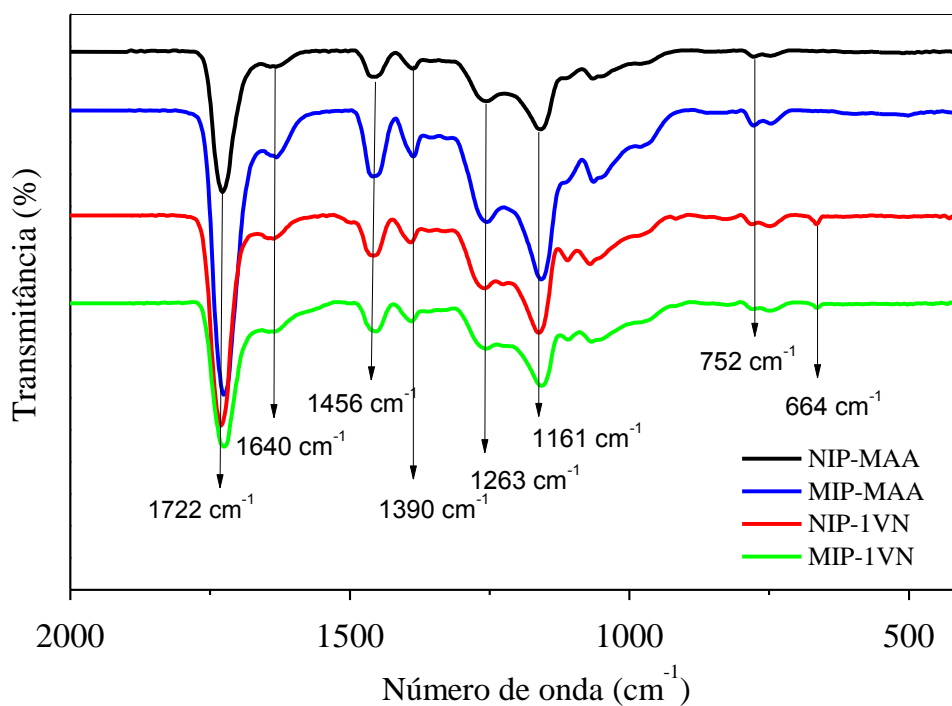
Os espectros de infravermelho estão reunidos nas Figura 16A para o número de onda de 4000 a 2000 cm^{-1} , e Figura 16B de 2000 a 450 cm^{-1} . Os espectros mostram a presença das bandas características dos grupos funcionais dos reagentes utilizados para a sínteses dos polímeros sintetizados e, de modo geral, pode-se observar que o perfil dos espectros são similares entre si. As bandas em 3572 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} correspondem a estiramentos OH provenientes de moléculas de água adsorvida nos polímeros e do monômero funcional ácido metacrílico. As bandas em 2974 e 2886 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos C-H adjacentes ao CH_2 e CH_3 provenientes do reagente de reticulação TRIM (TURKEMEN, *et al.*, 2009). O estiramento de C=O dos segmentos de TRIM e ácido metacrílico podem ser observados em 1722 cm^{-1} (TURKEMEN, *et al.* 2009; Fonseca, *et al.*, 2015). Para o poli (ácido metacrílico) (MIP e NIP), a banda em 1640 cm^{-1} pode ser atribuída a C=C que compreende os grupos vinílicos residuais sobrepostos com deformação de OH (água). No que diz respeito aos polímeros de polivinilimidazol, esta banda também pode ser atribuída ao alongamento C=N (anel imidazol) (TURKEMEN, *et al.*, 2009). A banda em 1456 cm^{-1} observada no polivinilimidazol é atribuída ao C-C/N-C que se estende do anel de imidazol (KARA, *et al.* 2004; TSOI, HO e LEUNG, 2012), enquanto que esta banda para poli(ácido metacrílico) é atribuída a deformação assimétrica dos grupamentos C-H (TURKEMEN, *et al.* 2009). Em 1390 cm^{-1} é possível observar a deformação angular fora do plano dos grupos metil (MATA, *et al.*, 2014). A banda em 1263 e 1161 cm^{-1} é atribuída à deformação axial C-O do grupo éster e ácido carboxílico do TRIM e ácido metacrílico (FONSECA, *et al.*,

2015). Uma banda pouco acentuada foi observada em 752 cm^{-1} , o que é atribuído ao estiramento C-H do anel de imidazol fora do plano (FONSECA, *et al.*, 2015) e o baixo sinal em 664 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração do grupo C=N do anel imidazol (Li, *et al.*, 2011).

Figura 16. Espectro de infravermelho dos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, NIP-1VN e MIP-1VN, de 4000 a 2000 cm^{-1} (A) e 2000 a 450 cm^{-1} (B).



(A)



(B)

5.1.2 Análise Elementar CHN

A taxa de conversão dos monômeros 1VN e MAA nos polímeros foi verificada pela análise elementar quanto ao teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) na sua composição. Os resultados da análise mostraram que o teor de C, H e N no MIP-1VN foram 55,54, 7,05 e 2,86%, respectivamente, e para o NIP-1VN foram 55,94% de C, 7,04% de H e 3,27% de N. Para o MIP-MAA os valores obtidos foram 54,98% de C, 7,17% de H e 0,78% de N, e para o NIP-MAA foram 55,23, 7,17 e 0,78% de C, H e N, respectivamente. A composição dos reagentes nos polímeros (% em mol) foi determinada a partir de cálculos estequiométricos demonstrados a seguir.

Para a síntese dos polímeros foram adicionados no total 33 mmol (100%) de reagentes, sendo 8 mmol (24%) do monômero (MAA ou 1VN) + 25 mmol (76%) do agente reticulante (TRIM).

Para o polivinilimidazol a quantidade final de 1VN (mmol), foi obtida a partir do cálculo de N_{total} (mmol) considerando 1g de polímero:

$$N_{total} = 1 \text{ g}(pol) \times \frac{2,86\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ g}} = 2,04 \text{ mmol}$$

$$1VN = 2,04 \text{ mmol } N_{total} \times \frac{1 \text{ mol } 1VN}{2 \text{ mol N}} = 1,02 \text{ mmol}$$

De modo similar, foi calculado a quantidade de C_{total} (mmol) e a quantidade de C referente à 1VN (C_{1VN}) e, por diferença, foi encontrado a quantidade de C referente ao TRIM (C_{TRIM}):

$$C_{total} = 1 \text{ g}(pol) \times \frac{55,54\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g}} = 46,28 \text{ mmol}$$

$$C_{1VN} = 1,02 \text{ mmol } 1VN \times \frac{5 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } 1VN} = 5,10 \text{ mmol}$$

$$C_{TRIM} = 46,28 \text{ mmol} - 5,10 \text{ mmol} = 41,18 \text{ mmol}$$

A fração de TRIM (mmol) foi obtida a partir da quantidade de C presente no agente reticulante:

$$TRIM = 41,18 \text{ mmol C} \times \frac{1 \text{ mol TRIM}}{18 \text{ mols C}} = 2,29 \text{ mmol}$$

A % de conversão de cada reagente foi obtida conforme segue:

$$\% 1VN = \frac{1,02 \text{ mmol}}{1,02 \text{ mmol } 1VN + 2,29 \text{ mmol } TRIM} \times 100\% = 30,82\%$$

$$\% TRIM = \frac{2,29 \text{ mmol}}{1,02 \text{ mmol } 1VN + 2,29 \text{ mmol } TRIM} \times 100\% = 69,18\%$$

Para o NIP-1VN os cálculos foram feitos de modo semelhante.

Para o poli(ácido metacrílico) os reagentes utilizados na síntese (MAA e TRIM) apresentam na estrutura C, H e O. Portanto, não é possível realizar os cálculos da forma que foram obtidos para o polivinilimidazol. No entanto, verificou-se que, a porcentagem de C_{TOTAL} obtida experimentalmente (54,98%) é muito próxima da quantidade de C_{TOTAL} presente no MAA (55,81%). Desta forma, para os cálculos estequiométricos, considerou-se a quantidade de C_{TOTAL} como sendo proveniente do MAA. A quantidade de C_{total} (mmol) foi calculada considerando 1g de polímero:

$$C_{total} = 1 \text{ g(pol)} \times \frac{54,98\%}{100\%} \times \frac{1 \text{ mol } C}{12 \text{ g}} = 45,81 \text{ mmol}$$

$$MAA = 45,81 \text{ mmol } C_{total} \times \frac{1 \text{ mol } MAA}{4 \text{ mol } C} = 11,45 \text{ mmol}$$

Por diferença, foi encontrado a quantidade de C referente ao TRIM (C_{TRIM}):

$$C_{TRIM} = 45,81 \text{ mmol} - 11,45 \text{ mmol} = 34,36 \text{ mmol}$$

Utilizando a informação da quantidade de C presente no reticulante, foi calculado a quantidade de TRIM (mmol):

$$TRIM = 34,36 \text{ mmol } C \times \frac{1 \text{ mol } TRIM}{18 \text{ mols } C} = 1,91 \text{ mmol}$$

A % de conversão de cada reagente foi obtida conforme segue:

$$\% MAA = \frac{11,45 \text{ mmol}}{11,45 \text{ mmol } MAA + 1,91 \text{ mmol } TRIM} \times 100\% = 85,70\%$$

$$\% TRIM = \frac{1,91 \text{ mmol}}{11,45 \text{ mmol } MAA + 1,91 \text{ mmol } TRIM} \times 100\% = 14,30\%$$

Para o NIP-MAA os cálculos foram feitos de modo semelhante. A pequena porcentagem de nitrogênio nos polímeros MIP-MAA e NIP-MAA (0,78%) pode ser atribuída a presença residual de AIBN na cadeia polimérica.

A Tabela 2 apresenta as % em mmol iniciais e após a polimerização dos reagentes utilizados na síntese. Como pode ser observado, as percentagens molares de monômeros e do agente reticulante nos polímeros impressos e não impressos foram iguais, o que sugere que a presença do *template* na síntese não interferiu na taxa de conversão dos reagentes. Vale ressaltar que a taxa de conversão de 1-

vinilimidazol na cadeia polimérica foi muito menor (24% para 31%) quando comparada com o ácido metacrílico (24% para 86%). Como resultado, a quantidade de reagente reticulante no polivinilimidazol foi maior em relação ao poli(ácido metacrílico). Sabe-se que o bom desempenho seletivo dos polímeros molecularmente impressos depende da quantidade molar adequada de monômero funcional e do agente reticulante. O agente de ligação cruzada desempenha um papel importante no provimento da rigidez estrutural à rede polimérica e pode conferir maior seletividade em nível molecular. Além disso, a presença de maior quantidade de agente reticulante no polivinilimidazol é altamente recomendável para evitar o efeito de inchaço em colunas de SPE. Portanto, como será posteriormente demonstrado, o polivinilimidazol, contendo baixa quantidade de monômero funcional e maior quantidade de agente de reticulante, em comparação com o poli(ácido metacrílico), proporcionou a maior capacidade sortiva e seletividade para o imazetapir.

Tabela 2. Determinação da % em mol de 1-vinilimidazol (1VN), ácido metacrílico (MAA) e agente reticulante (TRIM) dos polímeros MIP-1VN, NIP-1VN, MIP-MAA e NIP-MAA a partir de análise elementar.

Monômeros	MIP-1VN (mmol %)	
	Inicial	Após a Polimerização
1-Vinilimidazol	24	31
TRIM	76	69
Monômeros	NIP-1VN (mmol %)	
	Inicial	Após a Polimerização
1-Vinilimidazol	24	34
TRIM	76	66
Monômeros	MIP-MAA (mmol %)	
	Inicial	Após a Polimerização
Ácido Metacrílico	24	86
TRIM	76	14
Monômeros	NIP-MAA (mmol %)	
	Inicial	Após a Polimerização
Ácido Metacrílico	24	86
TRIM	76	14

5.1.3 Análise Termogravimétrica

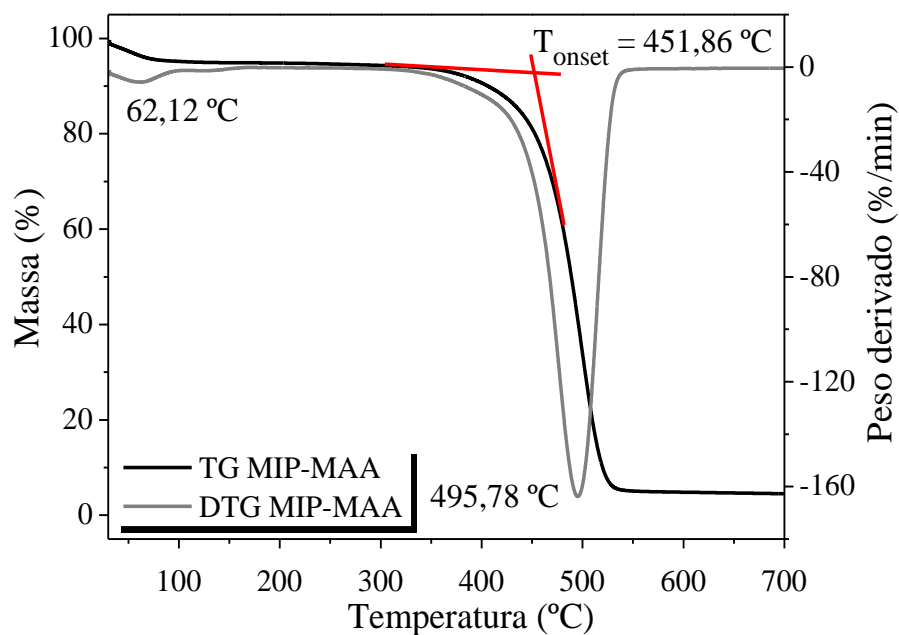
A análise termogravimétrica permite detectar as temperaturas que caracterizam as etapas de degradação da matriz polimérica e, assim, verificar a estabilidade térmica dos materiais. As curvas TG e DTG do MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN são reunidas na Figura 17 (A), (B), (C) e (D), respectivamente, em que é observado um perfil térmico semelhante entre os polímeros.

Para os polímeros com MAA foi observado um evento em 62,12 °C e 52,18 °C, com perda de massa em torno de 6 e 5% para o MIP-MAA e NIP-MAA, respectivamente, atribuído à remoção de água fisicamente adsorvida na superfície do polímero. O primeiro evento de degradação bem definido ocorreu com taxa de degradação máxima próximo a 500°C, com perdas de aproximadamente 90% de massa, atribuído ao segmento de ácido metacrílico e do reagente de ligação cruzada TRIM.

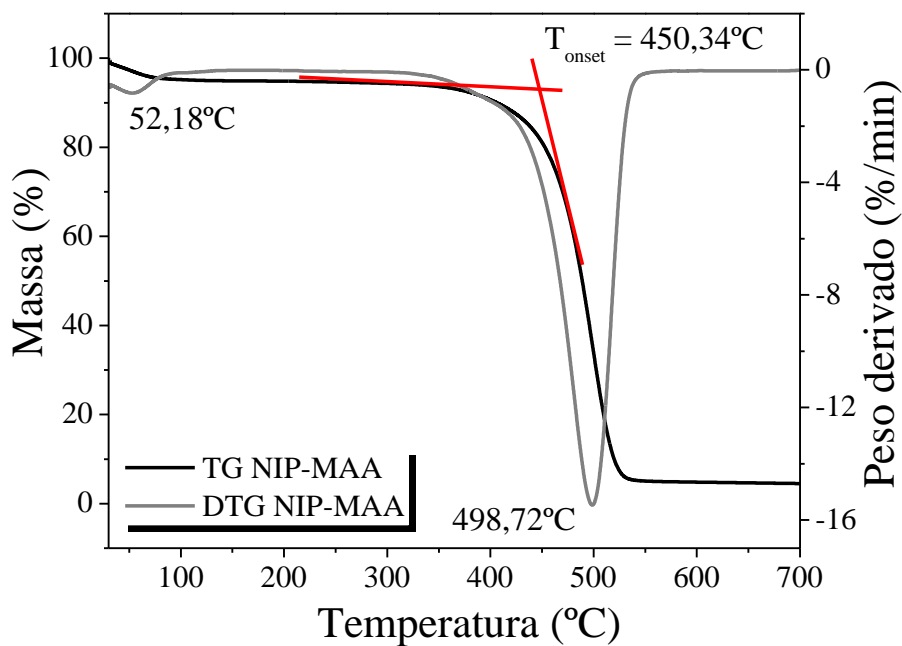
Para os polímeros sintetizados com 1VN observou-se um evento aproximadamente em 67,22 °C e 52,34 °C, com perda de massa de 8% e 6% para o MIP-1VN e NIP-1VN, respectivamente, atribuído à remoção de água fisicamente adsorvida na superfície do polímero. O segundo evento de degradação, com perda de massa de 76% para ambos polímeros, ocorre próximo a 475,00 °C e pode ser atribuído à decomposição do segmento poli(vinilimidazol) e do reagente de ligação cruzada TRIM (SEGATELLI, *et al.*, 2010; JAMIESON e MCNEILL, 1974).

As curvas termogravimétricas obtidas para o MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN apresentaram T_{onset} de 455,21, 447,60, 421,30 e 422,03°C, respectivamente, indicando que o perfil de decomposição dos polímeros de poli(ácido metacrílico) e polivinilimidazol são muito semelhantes entre si, exceto pela perda de massa no final da decomposição, que é em torno de 90% e 80%, respectivamente. Pode-se concluir que a menor perda de massa de polivinilimidazol é resultado de uma maior quantidade de reagente reticulante, o que torna a cadeia polimérica mais estável termicamente e mecanicamente.

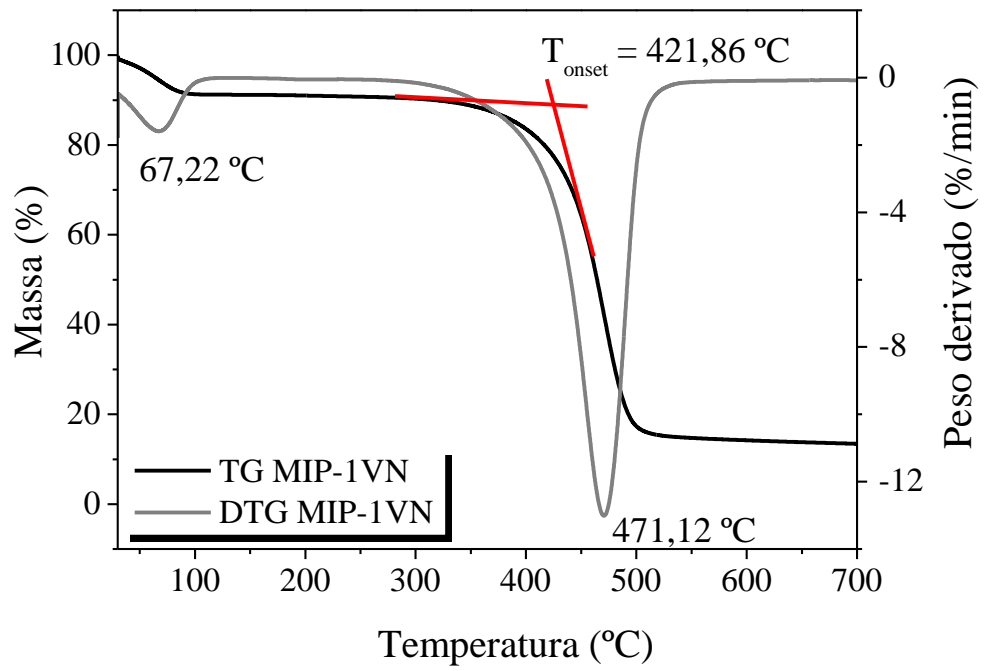
Figura 17. Curva TG e DTG para os polímeros MIP-MAA (A), NIP-MAA (B), MIP-1VN (C) e NIP-1VN (D). Vazão de N₂: 20 mL min⁻¹ com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 700°C.



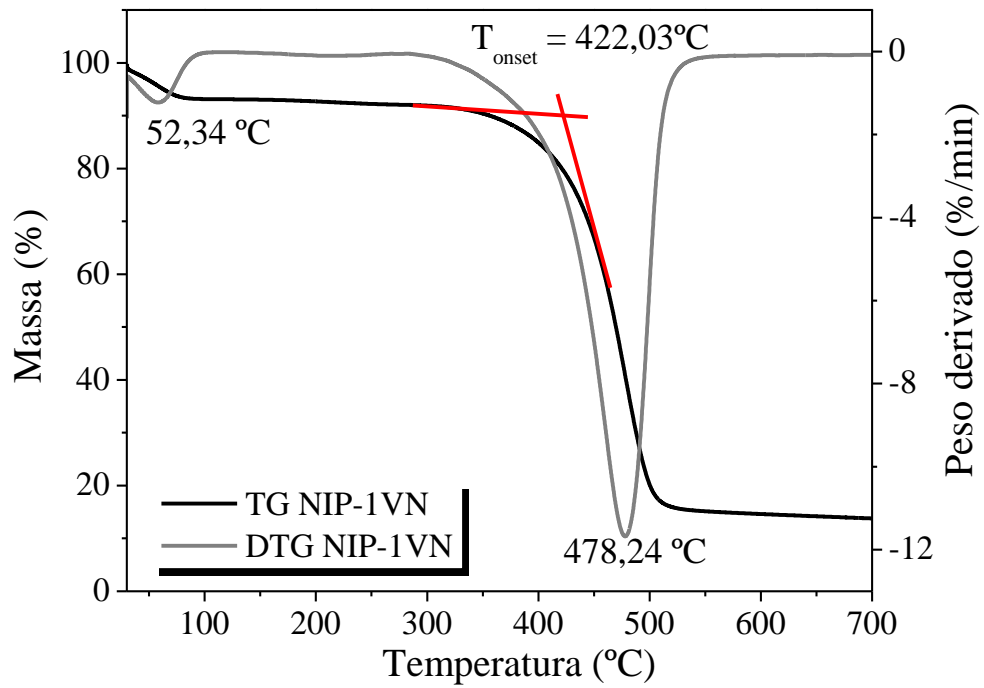
(A)



(B)



(C)



(D)

5.1.4 Análise Textural

Um dos métodos mais comuns para determinação da área superficial específica de um sólido baseia-se na adsorção-dessorção de nitrogênio e sua análise por meio do método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) (VASAPOLLO, *et al.*, 2011). O estudo do fenômeno de adsorção é realizado com o intuito de se obter informações acerca da área superficial específica e estrutura porosa de um sólido. Os resultados da área superficial, tamanho e volume do poro dos materiais estão reunidos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros texturais dos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN.

Sorvente	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
MIP-MAA	0,17	42,71	3,83
NIP-MAA	0,15	35,30	1,60
MIP-1VN	0,01	3,13	16,23
NIP-1VN	0,68	85,44	42,83

Os sorventes MIP-MAA e NIP-MAA possuem áreas superficiais específicas semelhantes, indicando que o *template* não exerceu influência nos dados texturais. Este resultado corrobora e reforça a ausência de impressão molecular no MIP-MAA, o que será ainda demonstrado no estudo de seletividade. Além disso, os sorventes de poli(ácido metacrílico) apresentam áreas superficiais e volume de poros relativamente altos, o que pode ser explicado devido à maior reatividade do MAA no crescimento da cadeia polimérica e à baixa interação com o solvente porogênico (CHCl₃:ACN, 1:19, v/v). Assim, a remoção do solvente durante o crescimento da cadeia polimérica é mais fácil e, como consequência, origina um sorvente com maior porosidade.

Em relação ao MIP-1VN, nota-se pequena área superficial e volume de poros quando comparado ao NIP-1VN, mostrando claramente a influência do *template* nos dados texturais. Essa diferença pode ser atribuída à maior solubilidade do complexo imazetapir-1-vinilimidazol no solvente porogênico, dificultando assim a criação de poros na rede do polímero. Para o NIP-1VN, a afinidade reduzida do 1-vinilimidazol

no solvente porogênico, explica a maior área superficial e volume dos poros (RENKECZ, *et al.*, 2013).

A literatura reporta que materiais com maior área superficial normalmente promovem maior capacidade sorviva (FONSECA, *et al.*, 2015). Entretanto, a partir dos dados texturais obtidos, o MIP-1VN apresentou a área superficial e o volume de poros inferiores. Em contrapartida, este material apresentou maior capacidade de sorção entre todos os polímeros estudados, como será posteriormente demonstrado, indicando assim que a sorção de IMT é atribuída aos sítios impressos criados durante a síntese do polímero, sem dependência de dados texturais (RENKECZ, *et al.*, 2013; LV, *et al.*, 2014).

Seguindo a definição aceita pela IUPAC, materiais porosos podem ser agrupados em três classes com base no seu diâmetro médio de poro. Poros com diâmetro superiores a 50 nm são classificados como macroporos; entre 2 nm e 50 nm mesoporos e inferiores a 2 nm microporosos (THOMMES, *et al.*, 2015). Desta forma, pode-se classificar os materiais MIP-1VN, NIP-1VN e MIP-MAA como mesoporosos e o NIP-MAA como microporoso.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

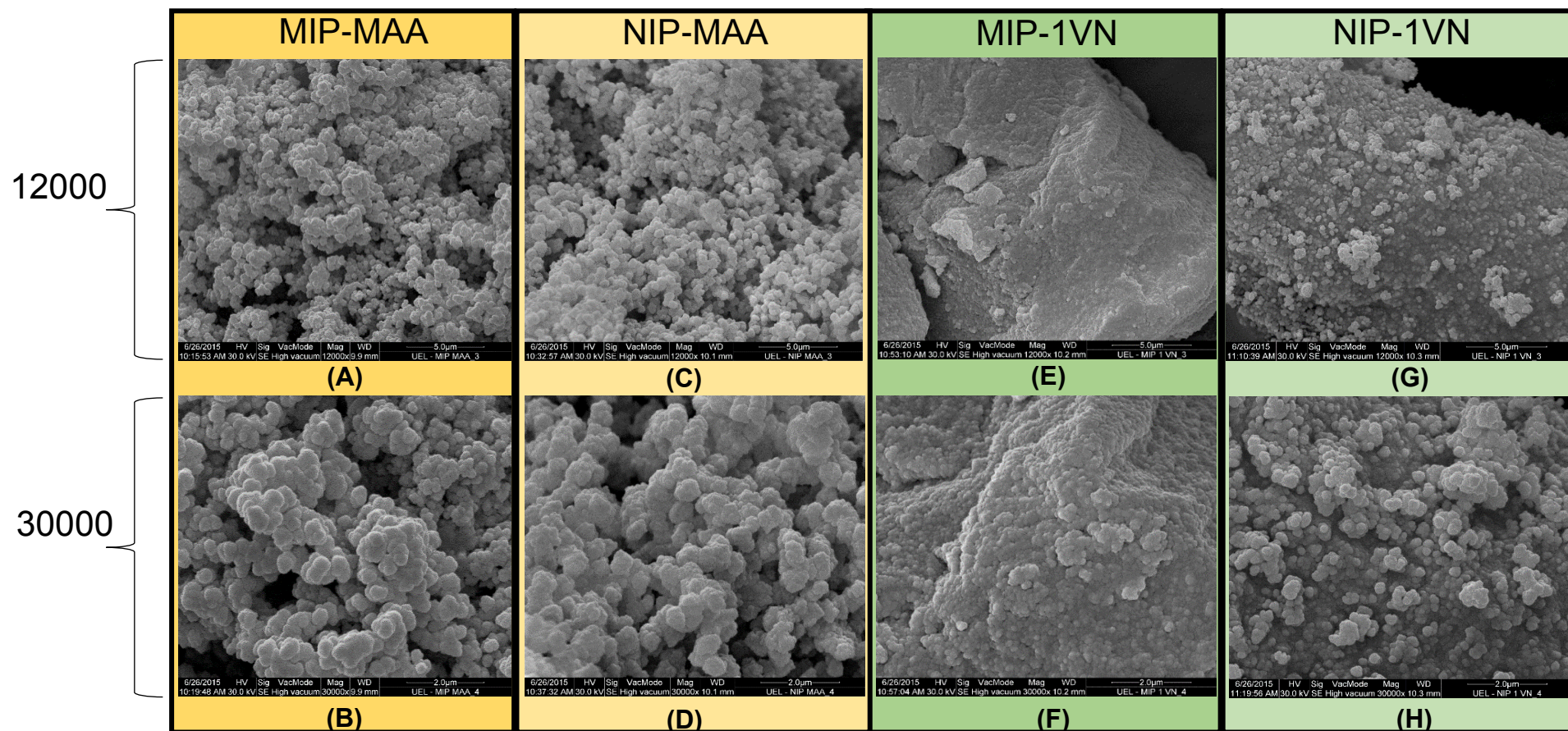
As características morfológicas dos polímeros sintetizados foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV estão apresentadas na Figura 18, onde é possível observar que ocorreu a formação de partículas esféricas, isso porque os polímeros orgânicos foram sintetizados via precipitação, utilizando volumes superiores de solvente porogênico (comparado ao procedimento de polimerização por *bulk*) (PÉREZ-MORAL e MAYES, 2004).

Como observado na Figura 18, os polímeros sintetizados com diferentes monômeros exibem diferenças morfológicas. Os sorventes MIP-MAA e NIP-MAA apresentam, em geral, partículas de forma esférica, menos coesas e com menor grau de agregação quando comparado ao MIP-1VN e NIP-1VN. Este resultado corrobora com os dados texturais, visto que a baixa interação entre solvente porogênico ($\text{CHCl}_3:\text{ACN}$, 1:19, v/v) durante a síntese do polímero e a grande reatividade do MAA no crescimento da cadeia polimérica levou a formação de

partículas de forma esférica (CLAUSEN, PIRES e TARLEY, 2014) e, como a consequência, uma área superficial mais elevada.

De maneira similar, o grau mais elevado de agregação das partículas de MIP-1VN é resultado da maior solubilidade do complexo de 1VN-IMT (complexo monômero funcional-molécula molde) no solvente porogênico, conduzindo à formação de partículas menos esféricas. Em contrapartida, para o NIP-1VN, embora tenha sido observado um certo grau de agregação, algumas partículas esféricas menores foram formadas, assim evidenciando a afinidade reduzida do 1VN no solvente porogênico, o que levou a formação de maior área superficial.

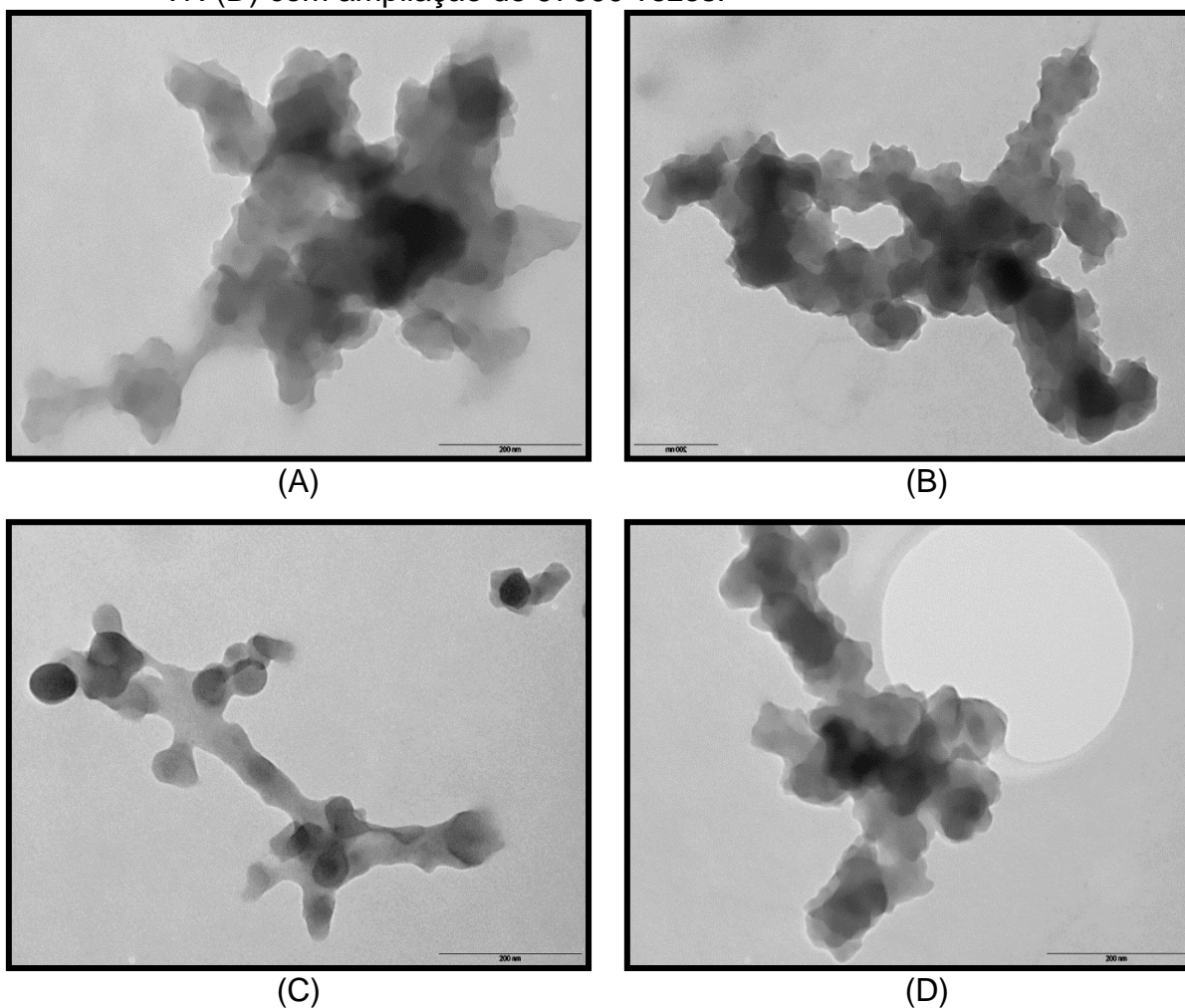
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura dos polímeros MIP-MAA (A) e (B), NIP-MAA (C) e (D), MIP-1VN (E) e (F) e NIP-1VN (G) e (H) com ampliações de 12000 e 30000 vezes, respectivamente.



5.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Imagens da TEM foram usadas para visualizar com mais detalhes o perfil de agregação das partículas (Figura 19). Como observado, partículas esféricas e agrupadas foram visualizadas para os polímeros MIP-MAA, NIP-MAA e NIP-1VN. O perfil morfológico obtido pelas imagens TEM está de acordo com imagens de MEV e, mais uma vez, a grande diferença de MIP-1VN em comparação com os outros polímeros devem-se ao efeito de impressão. Esses resultados são devido a presença do complexo monômero funcional: molécula molde no MIP-1VN, o que faz com que as partículas que estão sendo formadas sejam mais estáveis e com ligações direcionadas, dificultando a formação de partículas agrupadas.

Figura 19. Imagens de TEM para o MIP-MAA (A), NIP-MAA (B), MIP-VN (C) e NIP-VN (D) com ampliação de 97000 vezes.



5.2 EFEITO DO PH NA SORÇÃO DE IMAZETAPIR

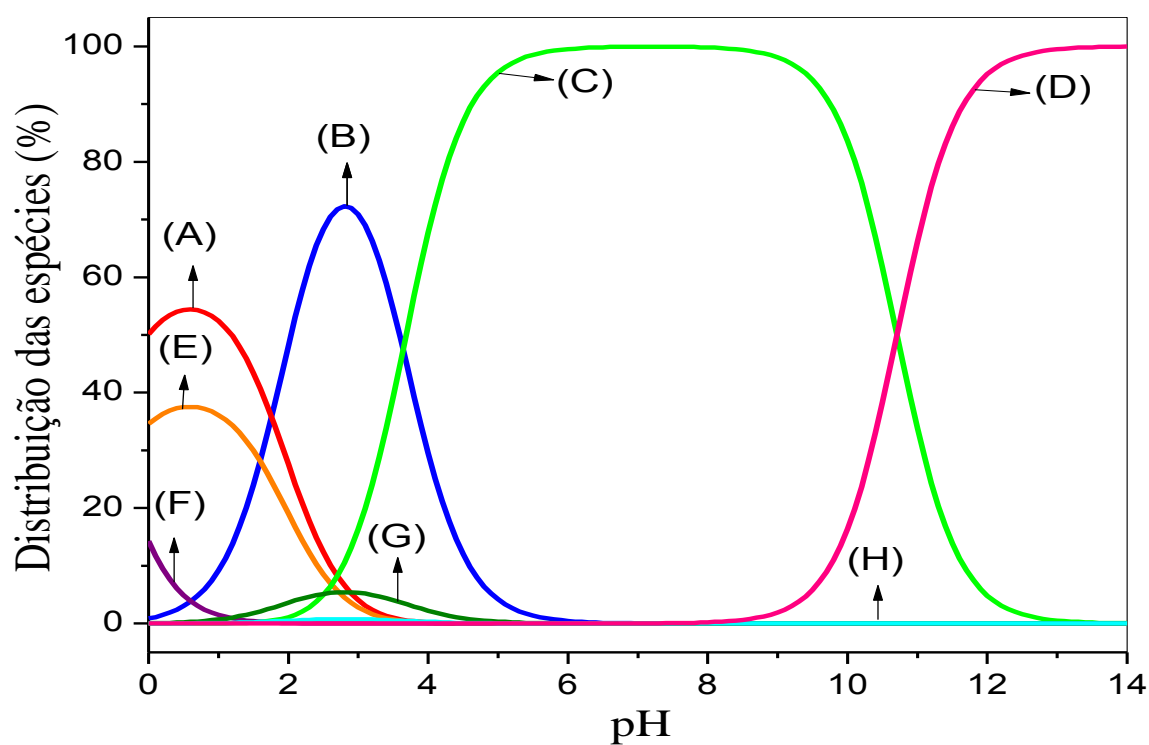
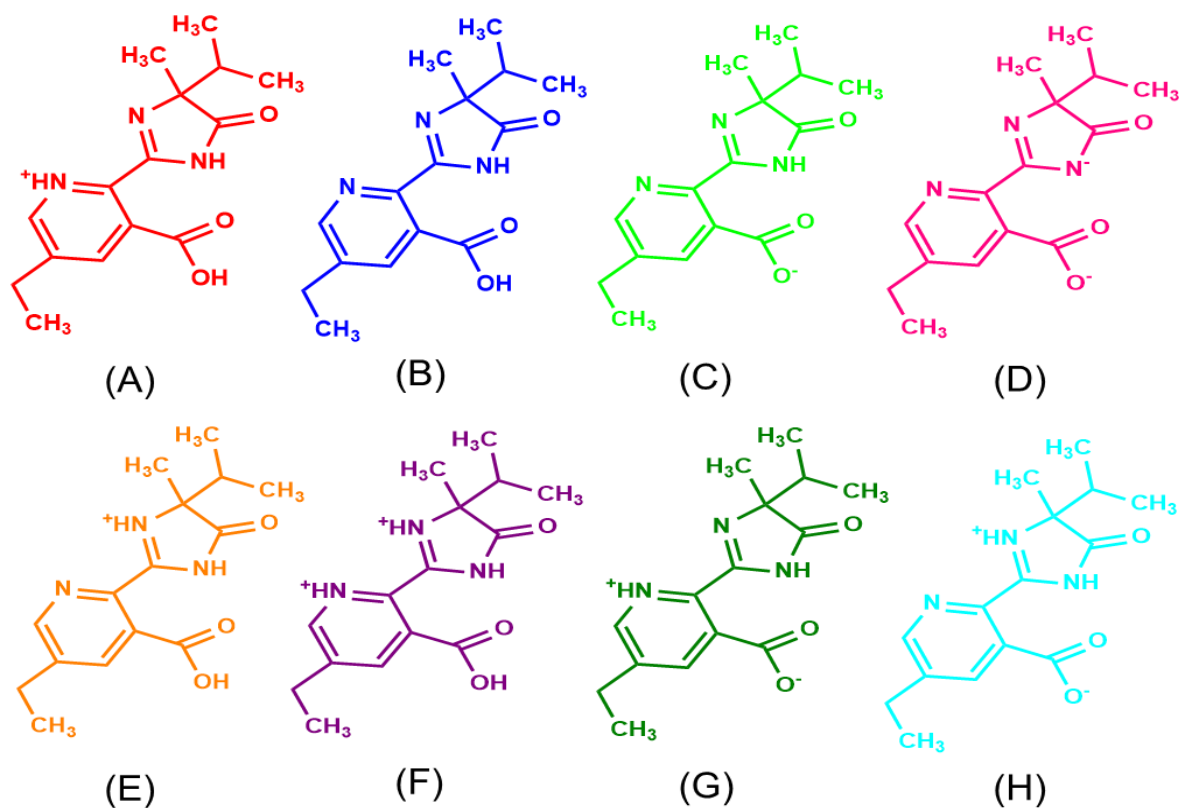
O pH da solução tem efeito significativo na solubilidade e capacidade de sorção de herbicidas. A Figura 20 apresenta a distribuição das espécies do herbicida IMT em função do pH. O efeito do pH na sorção de IMT pelos polímeros MIP-MAA e MIP-1VN sob a faixa de pH 2,0 - 8,0 é ilustrado na Figura 21.

Conforme visualizado, a sorção de IMT pelo MIP-MAA ocorre preferencialmente em meio ácido, com o melhor valor em pH 3,0. Neste pH, o MAA está em sua forma molecular ($pK_a = 4,7$), enquanto que o IMT estará principalmente na forma molecular (GONÇALVES, DE MATOS e ZANELLA 2013). A partir destes dados, podemos inferir que a sorção de IMT pelo MIP-MAA é explicada por interações de ligação de hidrogênio ou forças de dispersão de London, sem atração eletrostática.

No que diz respeito ao MIP-1VN, a sorção de IMT ocorre predominante em pH 4,0. A literatura relata que os polímeros à base de vinilimidazol são básicos (base fraca, pK_a 4-7) (KODAMA, *et al.*, 1997). Portanto, no pH 4,0, o polivinilimidazol pode existir na sua forma molecular e protonada (NH^+), enquanto a molécula de IMT está na sua forma não dissociado (molecular) e dissociada (negativamente carregada). Assim, a interação de IMT com polivinilimidazol é possivelmente devido à interação eletrostática, ligação de hidrogênio, bem como pela reação ácido-base entre nitrogênio do anel vinilimidazol e grupo de ácido carboxílico do IMT.

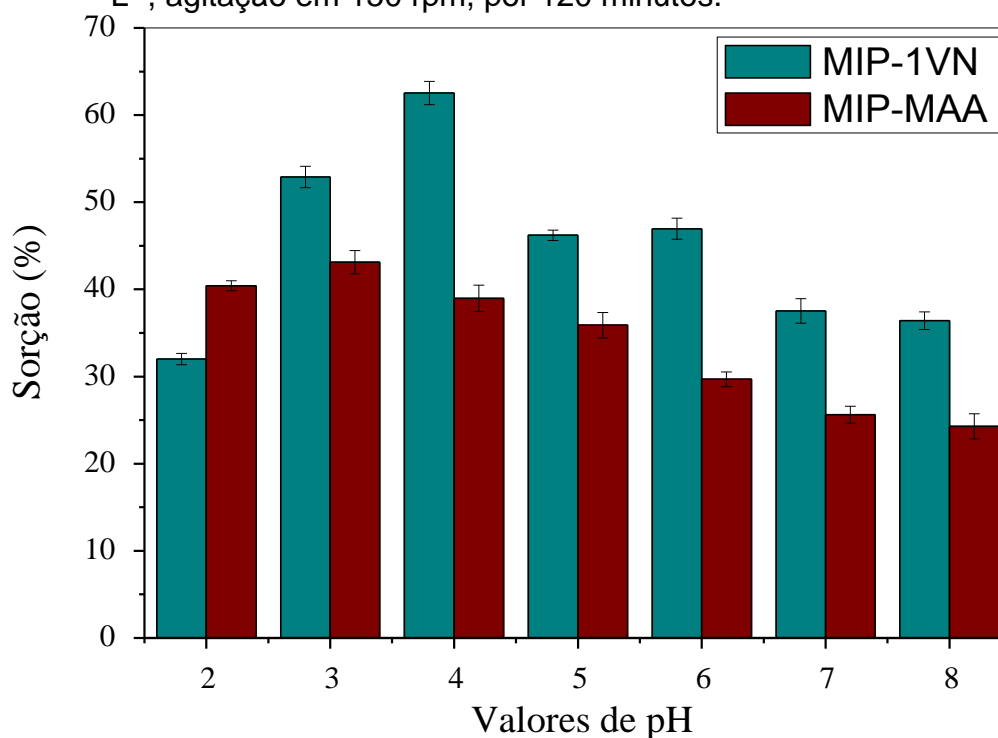
Com base nos resultados do efeito do pH na sorção de IMT, todas os estudos subsequentes foram realizados a pH 3,0 e 4,0 usando MIP-MAA e MIP-1VN, respectivamente.

Figura 20. Distribuição das espécies do herbicida imazetapir em função do pH.



Fonte: CHEMICALIZE.

Figura 21. Representação gráfica do estudo de otimização da sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN e MIP-MAA em função do pH. C_0 : 10,0 mg L⁻¹, agitação em 150 rpm, por 120 minutos.

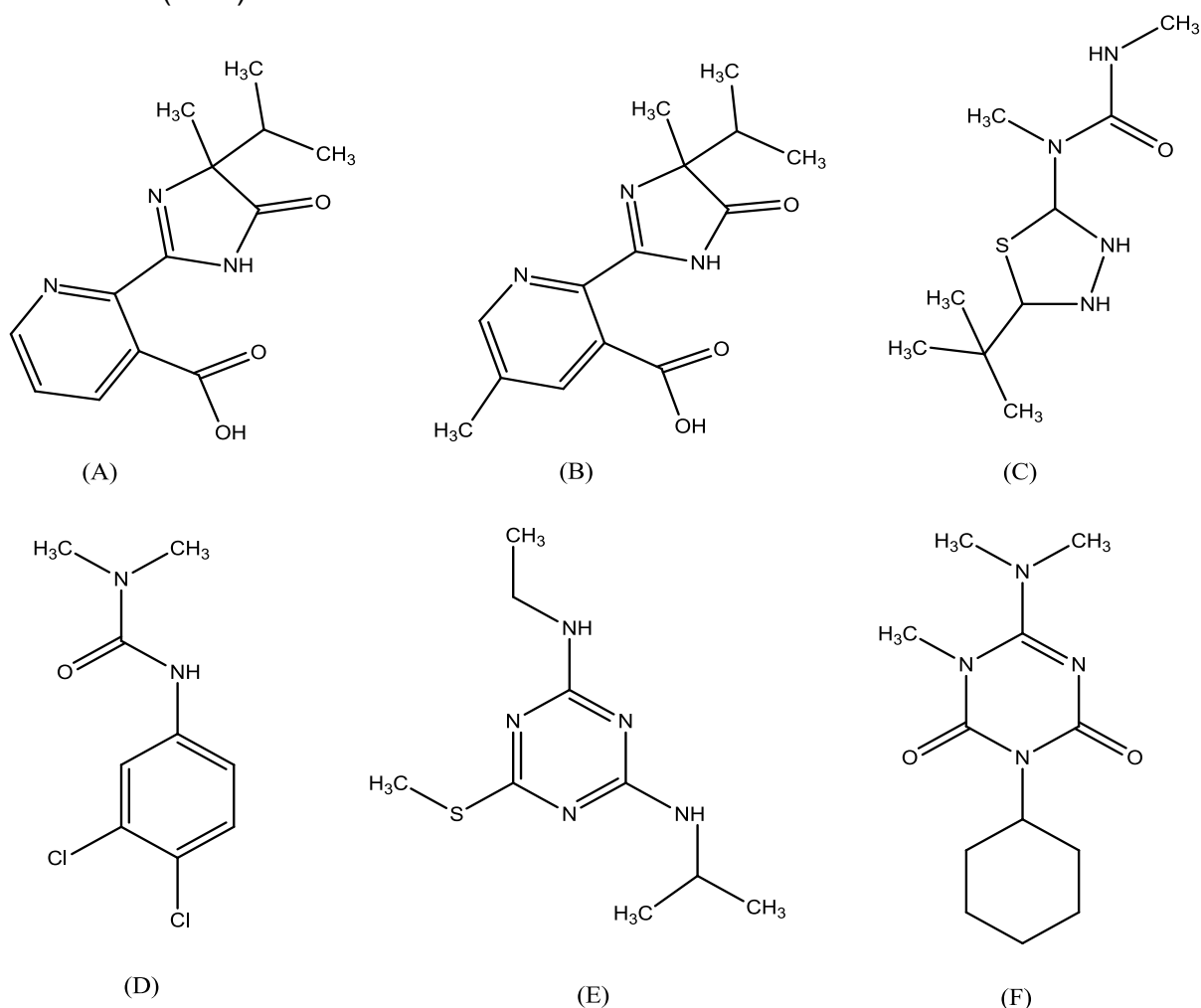


5.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE IMPRESSÃO

O estudo de capacidade de religação tem como finalidade comprovar se os materiais sintetizados com a molécula molde (*template*) apresentam sítios sortivos com maior afinidade para o analito em questão, por meio da comparação com o material controle (NIP) (MARESTONI, *et al.*, 2013). (AL-KINDY, BADÍA e DÍAZ-GARCÍA 2002, CHEN, FENG e HU, 2015).

Para comprovar o efeito de impressão foram realizados estudos de sorção empregando os polímeros impressos e os seus materiais controle (NIP). Imazapir (IMP) e imazapique (IMQ) foram selecionados como análogos estruturais da molécula IMT e pertencentes a famílias imidazolinonas, enquanto tebutiuron (TBT), hexazinona (HEX), diuron (DIU) e ametrina (AME) foram escolhidos por apresentarem tamanhos similares a molécula IMT. As estruturas químicas dos interferentes estão apresentadas na Figura 22.

Figura 22. Estrutura química (A) imazapir (IMP), (B) imazapique (IMQ), (C) tebutiuron (TEB), (D) diuron (DIU), (E) ametrina (AME) e (F) hexazinona (HEX).



Fonte: CHEMIZALIZE.

Os experimentos foram realizados em sistema binário (solução binária contendo o analito:interferente - IMT:IMP, IMT:IMQ, IMT:TBT, IMT:HEX, IMT:DIU e IMT:AME) e em sistema individual, em que foi avaliada a sorção dos interferentes e IMT nos polímeros em soluções individuais.

Foram determinados os parâmetros relacionados a capacidade de se religar dos sorventes, tais como coeficiente de distribuição (K_d) (Figura 23, para soluções binárias, e Figura 24, para soluções individuais), coeficiente de seletividade (k) (dados não apresentados) e coeficiente de seletividade relativo (k') (Figura 25 e 26, para soluções binárias e soluções individuais, respectivamente).

Avaliando os valores de K_d , é possível constatar, em geral, que o MIP-1VN (Figuras 23 e 24) sorve maiores quantidades de IMT em comparação com outros polímeros nos sistemas binários e individuais, exceto pelo DIU e AME. É importante ressaltar que o DIU e AME apresentam altos valores de K_d , porém estas moléculas possuem valores de coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) de 2,68 para o DIU e 2,98 para a AME, sendo esses maiores que o valor de $\log K_{ow}$ do IMT (1,4) (TOXNET, 2016). Altos valores desse coeficiente indicam que o herbicida possui menor afinidade com a água, podendo, desta forma, estabelecer facilmente ligações com sítios disponíveis no polímero (SOLONESKI e LARRAMENDY, 2011). No entanto, deve-se ressaltar que, embora tenham sido observados maiores valores de K_d para DIU e AME, tal fato não implica em maior seletividade em relação a essas moléculas. A seletividade do MIP em relação ao NIP e ao modelo deve ser observada através do coeficiente de seletividade relativa (k') (NOBILE, PIRES e TARLEY, 2014; MANZO, *et al.*, 2015), isto é, quando este parâmetro é maior do que uma unidade.

Nesse sentido, como mostrado na Figura 25, o MIP-MAA não apresentou seletividade em sistema binário, uma vez que os valores de k' obtidos foram inferiores a uma unidade para todos os sistemas binários: IMT/IMP, IMT/IMQ, IMT/TBT, IMT/HEX, IMT/DIU e IMT/AME. Para MIP-VN, observou-se um sutil aumento nos valores de k' para os sistemas binários IMT/TBT, IMT/HEX, IMT/DIU e IMT/AME e muito perto de uma unidade para sorção em solução binária dos compostos estruturalmente semelhantes ao IMT. Estes resultados indicam a seletividade do MIP-1VN em relação ao IMT e seus análogos estruturais em comparação com as estruturas não-análogos. A seletividade do MIP-1VN ainda foi confirmada pela sorção em sistema individual (Figura 26), em que foram obtidos valores de k' notoriamente maiores, mesmo quando comparados com DIU e AME.

Os resultados do efeito de impressão estão de acordo com os estudos realizados na caracterização dos materiais. Conforme visto, uma das funções do agente reticulante na rede polimérica é estabilizar os sítios de ligação da impressão, e assim preservar a estrutura do local de ligação (cavidade) (GORMACK e ELORZA, 2004). É possível dizer que o MIP-MAA, por apresentar baixa quantidade de agente reticulante e elevada área superficial, possui menos cavidades seletivas quando comparado com o polímero MIP-1VN, que apresentou apropriada conversão de

cada unidade dos reagentes na sua composição final, adquirindo uma estrutura polimérica tridimensional com cavidades seletivas.

Além disso, conforme visto nos estudos de pH, o poli(ácido metacrílico), possui grupos ácidos provenientes de seu respectivo monômero MAA ($pK_a = 4,7$), e pode estabelecer, predominantemente, ligações de hidrogênio com a molécula de IMT ou por forças de dispersão de London-London. O polivinilimidazol possui grupos básicos oriundos do 1VN ($pK_a = 6,26$). O estudo de sorção foi realizado em pH 4,0, em que o anel imidazol do 1VN está carregado positivamente (NH^+) e a molécula IMT está majoritariamente dissociada, com carga negativa proveniente do grupo carboxila (COO^-). Assim, a interação entre o IMT e o polivinilimidazol é devido a interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, bem como por reação ácido-base, que são energeticamente mais favoráveis.

Com base nos resultados da caracterização dos materiais e o estudo de impressão química, é possível constatar que o polímero MIP-1VN apresenta efeito de impressão para o herbicida IMT, além dos herbicidas da família das imidazolinonas estudados neste trabalho (IMP e IMQ). A partir disso, e visando caracterizar o processo de sorção/religação do analito IMT no polímero impresso (MIP-1VN) e seu controle (NIP-1VN) foram realizados os estudos de cinética de sorção, isotermas de sorção e parâmetros termodinâmicos.

Figura 23. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (K_d), na sorção binária, para os sistemas IMT/IMP (A), IMT/IMQ (B), IMT/TEB (C), IMT/DIU (D), IMT/AME (E) e IMT/HEX (F) nos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN. C_0 : $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, agitação em 150 rpm, por 120 minutos.

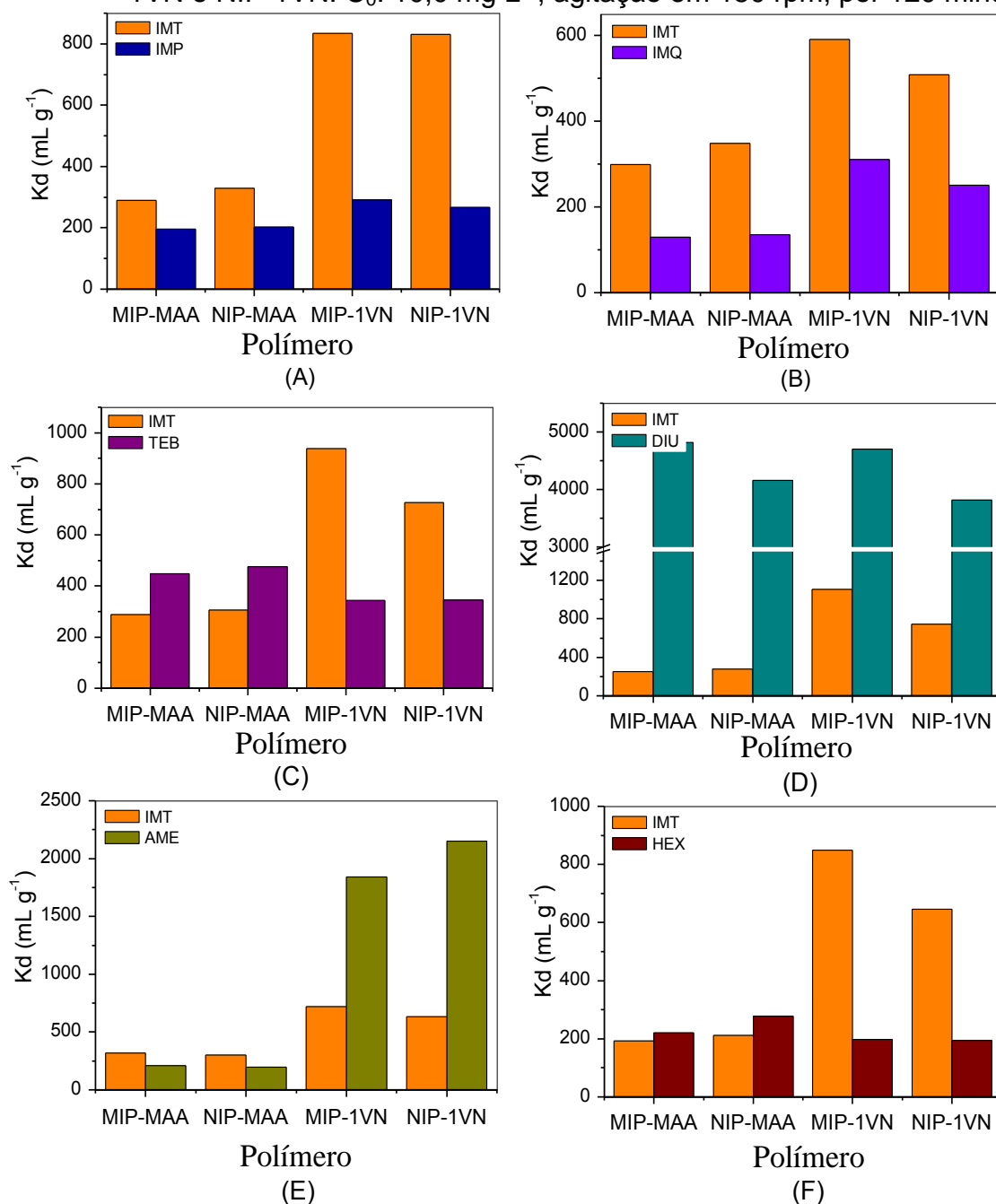


Figura 24. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (K_d), na sorção em soluções individuais de IMT e IMP (A), IMT e IMQ (B), IMT e TEB (C), IMT e DIU (D), IMT e AME (E) e IMT e HEX (F) nos polímeros MIP-MAA, NIP-MAA, MIP-1VN e NIP-1VN. C_0 : 10,0 mg L⁻¹, agitação em 150 rpm, por 120 minutos.

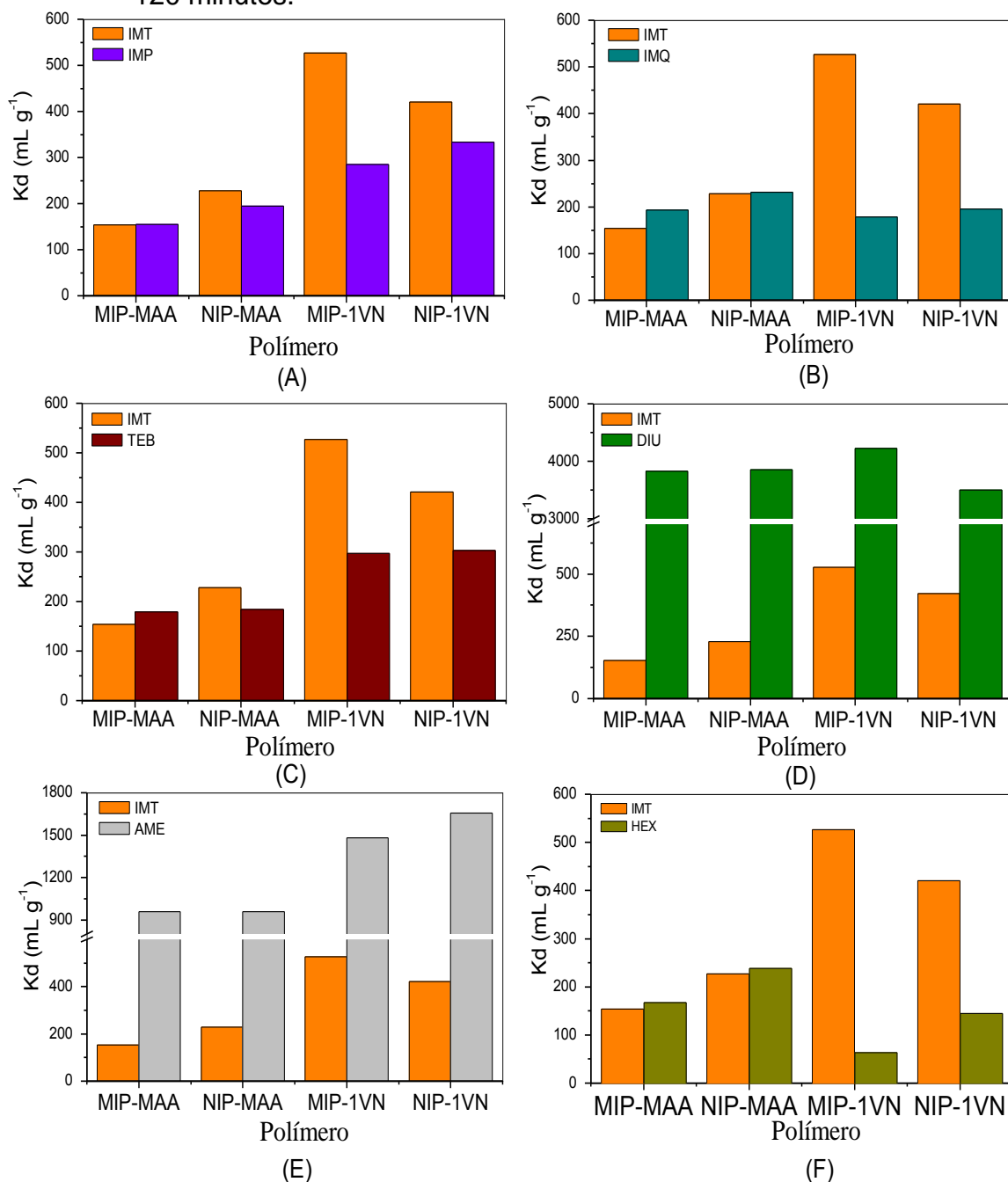


Figura 25. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (k'), na sorção binária, para os sistemas IMT/IMP, IMT/IMQ, IMT/TEB, IMT/DIU, IMT/AME e IMT/HEX C_0 : $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, agitação em 150 rpm, por 120 minutos.

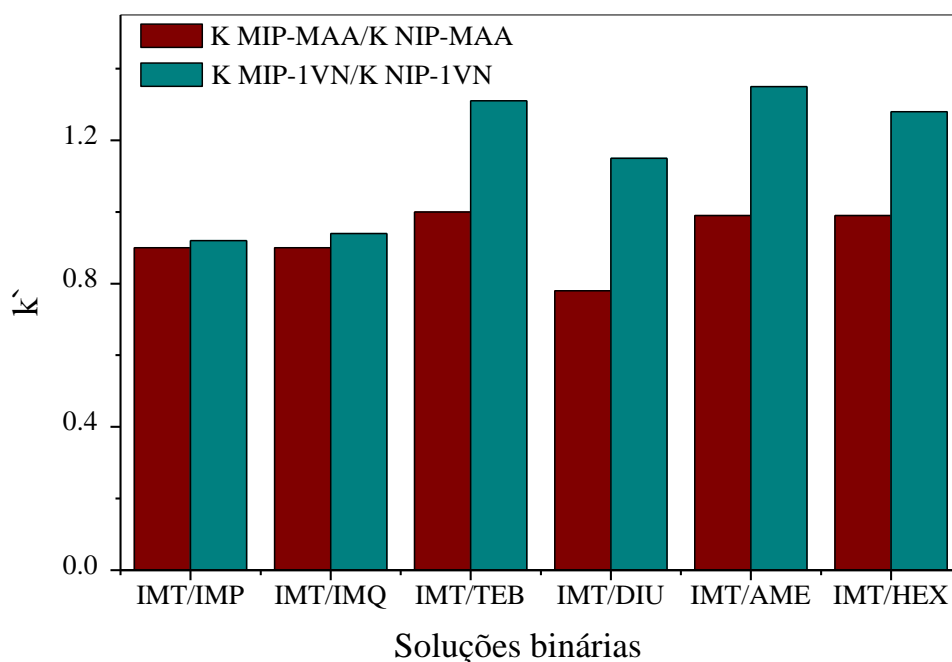
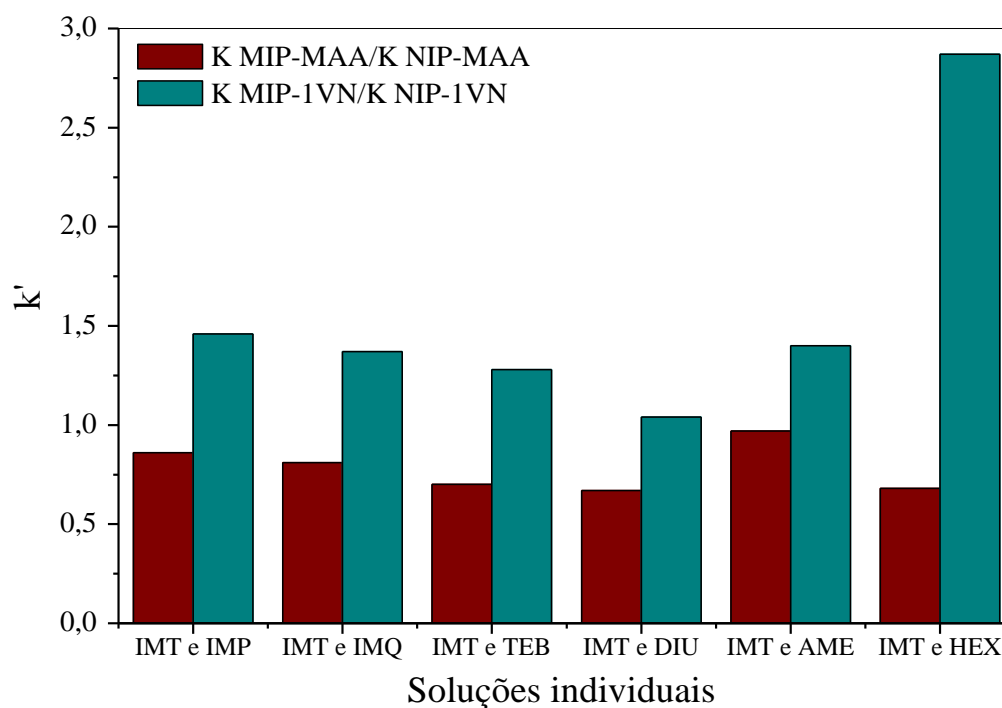


Figura 26. Parâmetro relacionado ao efeito de impressão (k'), na sorção em sistema individual, para o IMT frente aos herbicidas IMP, IMQ, TEB, DIU, AME e HEX. C_0 : $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, agitação em 150 rpm, por 120 minutos.



5.4 CINÉTICA DE SORÇÃO DE IMAZETAPIR

O estudo de cinética de sorção de um determinado analito em um sólido é importante pois fornece informações sobre os processos de sorção, além de determinar o tempo mínimo para que o sistema atinja o equilíbrio entre a fase sólida e a líquida (BERGMANN e MACHADO, 2015).

Muitos modelos cinéticos foram desenvolvidos para avaliar as constantes cinéticas de sorção. Tradicionalmente, a cinética de sorção de um sorvato é descrita aplicando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

A influência do tempo de contato do IMT sobre a sorção nos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN, bem como os modelos não lineares de pseudo-primeira e segunda ordem estão apresentados na Figura 27 e a linearização do modelo de difusão intrapartícula está apresentado na Figura 28. Os dados obtidos a partir do ajuste dos modelos estão apresentados na Tabela 4.

A medida que o tempo de contato aumenta, a taxa de sorção torna-se lenta. Observou-se que o tempo de equilíbrio de sorção de IMT nos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN foi cerca de 90 e 40 minutos, respectivamente (Figura 27). Esta diferença no tempo de equilíbrio provavelmente é devida as diferenças texturais dos polímeros. O NIP-1VN apresenta maior área superficial quando comparado com o MIP-1VN (Tabela 3), o que proporciona a este material, um menor tempo para atingir o equilíbrio. Embora a cinética de sorção não tenha sido realizada sob condição de saturação de polímeros, é possível observar maior afinidade do MIP-1VN em relação a IMT, mesmo possuindo menor porosidade em comparação com NIP-1VN. Mais uma vez, esse resultado possibilita inferir que a sorção de IMT depende dos sítios impressos criados durante a síntese, sem dependência, neste caso, de dados texturais.

O modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os modelos de cinética de sorção mais comumente utilizados para descrever processos de sorção. Segundo esses modelos a ordem de uma reação química depende exclusivamente do processo de sorção, que é considerado ser a taxa de ocupação dos poros do sorvente (LIU e LIU, 2008; HO, *et al.*, 2006).

Conforme a Tabela 4, observou-se que para ambos materiais, os modelos de pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem apresentaram um ajuste satisfatório aos dados observados experimentalmente, com base nos elevados coeficientes de determinação (R^2) e nas similaridades entre a quantidade sorvida obtida experimentalmente (Q_{eexp}) com a quantidade sorvida predita pelos modelos (Q_{ecal}). O ajuste adequado do modelo de pseudo-segunda ordem indica a presença de diferentes locais de sorção; no entanto, nos primeiros períodos, o processo de sorção ocorre em sítios mais disponíveis, conforme previsto pelo modelo de pseudo-primeira ordem (PLAZINSKI, RUDZINSKI e PLAZINSKA, 2009).

O modelo de difusão intrapartícula também foi avaliado. Observou-se três linearidades, mas a Tabela 4 apresenta apenas a primeira e a segunda. Como mostrado, o modelo de difusão apresentou valores de C (valores de espessura da camada limite (mg g^{-1}) diferentes de zero, sugerindo que o processo de difusão intrapartícula não é o único responsável pela sorção de IMT, mas também pela sorção instantânea na superfície externa governada pela transferência de massa no filme líquido externo (CHEUNG, SZETO, e MCKAY 2007). A partir dos resultados mostrados na Tabela 4, também é possível observar que o MIP-1VN apresenta espessura de camada limite ligeiramente maior do que o NIP-1VN, sugerindo assim a presença de maior número de locais de ligação na superfície externa deste sorvente. Este fato também pode explicar o maior tempo de equilíbrio pelo MIP-1VN e a maior capacidade de sorção, em comparação ao NIP-1VN.

Figura 27. Influência do tempo de contato na quantidade sorvida de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B) e ajuste dos dados empregando os modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). C_0 : $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, 150 rpm, pH 4,0.

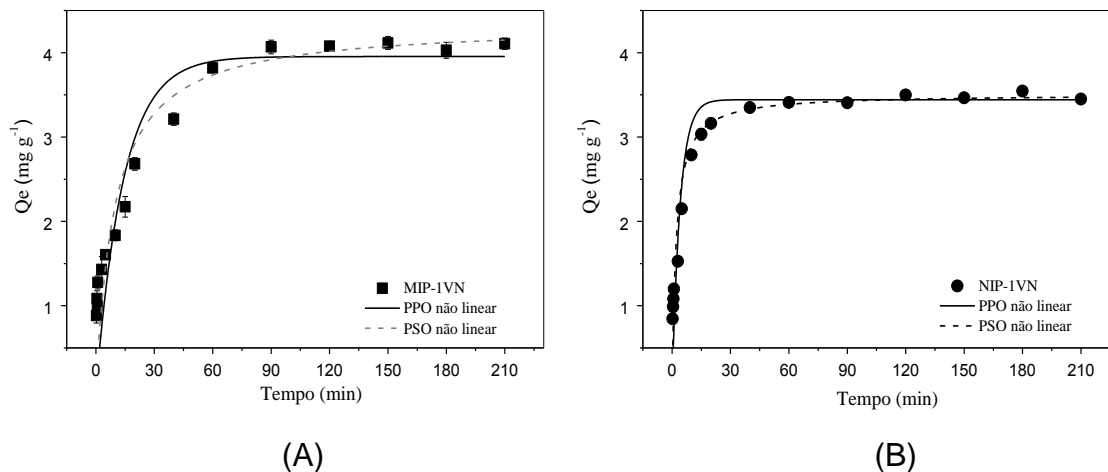


Figura 28. Ajuste dos dados cinéticos empregando o modelo linear de difusão intrapartícula (DI) para o MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B). C_0 : $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, 150 rpm, pH 4,0.

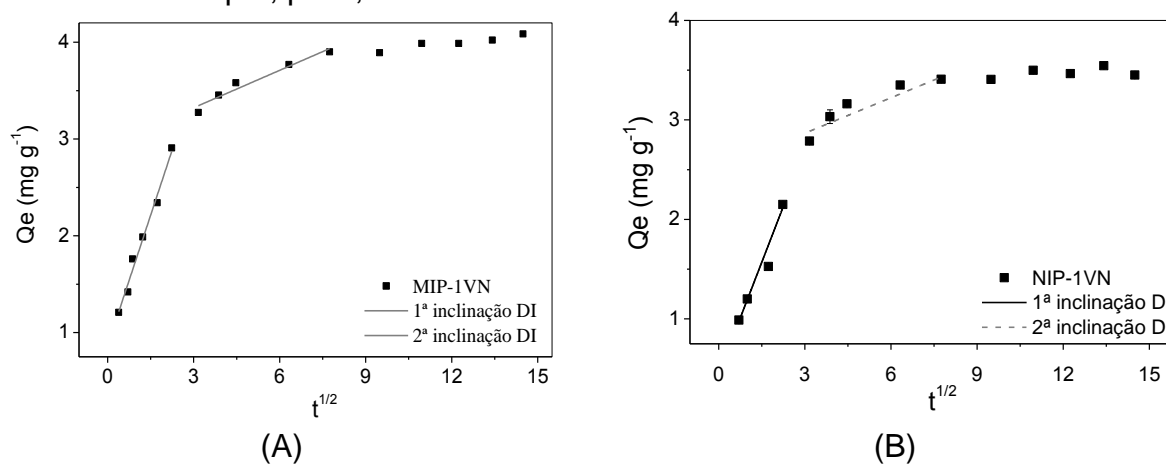


Tabela 4. Parâmetros cinéticos para a sorção de imzetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN usando os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e o modelo linear de difusão intrapartícula.

Modelo	Parâmetro	Polímeros	
		MIP-1VN	NIP-1VN
Pseudo-primeira ordem	K_1 (min^{-1})	0,10	0,23
	Q_{ecal} (mg g^{-1})	3,88	3,45
	Q_{eexp} (mg g^{-1})	3,89	3,34
	R^2	0,89	0,92
Pseudo-segunda ordem	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,03	0,13
	Q_{ecal} (mg g^{-1})	3,90	3,42
	Q_{eexp} (mg g^{-1})	3,89	3,34
	R^2	0,94	0,96
Difusão intrapartícula	K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	0,50	0,75
	C (mg g^{-1})	0,65	0,45
	R^2	0,98	0,98
	K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	0,10	0,12
	C (mg g^{-1})	2,97	2,52
	R^2	0,94	0,88

K_1 - constante de pseudo-primeira ordem do processo de sorção; k_2 - constante de pseudo-segunda ordem do processo de sorção; K_{id} - coeficiente de difusão intrapartícula; C - constante relacionada com a espessura da camada limite.

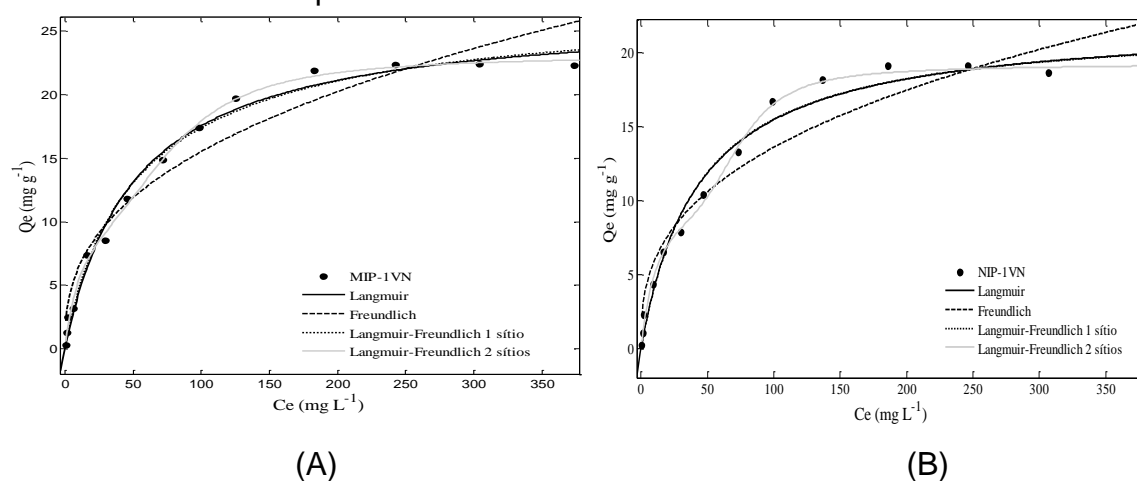
5.5 ISOTERMA DE SORÇÃO

Isotermas de sorção descrevem a relação entre a quantidade de um soluto sobre a superfície de um sorvente (Q_e) e a concentração do sorvato que permanece em solução sob condição de equilíbrio a uma temperatura constante. Os parâmetros obtidos a partir dos modelos de sorção fornecem informações sobre o mecanismo de sorção e a interação entre sorvente sorvato (BERGMANN e MACHADO, 2015). Neste trabalho, a capacidade máxima de sorção de IMT nos polímeros foi determinada pelo emprego dos modelos de isotermas não lineares de Langmuir,

Freundlich, Langmuir-Freudlinch para um sítio e Langmuir-Freudlinch para dois sítios, descritos na seção 4.7.

As isotermas de sorção para o IMT, obtidas através dos modelos citados, para os polímeros MIP-1VN e NIP-1VN estão apresentadas na Figura 29A e 29B, respectivamente, e o dados na Tabela 5.

Figura 29. Isotermas de sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B) e ajuste dos dados empregando modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para 1 sítio e Langmuir-Freundlich para 2 sítios.



A isoterma de Langmuir-Freundlich com 2 sítios de sorção foi o modelo que apresentou melhor ajuste devido à proximidade dos valores de sorção experimental (Q_{exp}) (21,78 mg g⁻¹ para MIP-VN e 19,42 mg g⁻¹ para NIP-VN) com os preditos pelo modelo ($b_1 + b_2 = 27,07$ mg g⁻¹ para MIP-1VN e 24,37 mg g⁻¹ para NIP-1VN), e elevados coeficientes de determinação (R^2). Além disso, esse modelo é o que apresentou menor raiz do erro quadrático médio (RMSE, do inglês, *root mean square error*), que mede a magnitude do erro do ajuste do modelo.

Estes resultados corroboram com os estudos cinéticos que apontaram que os materiais sorventes possuem diferentes sítios de sorção atuando no sistema. Os possíveis locais de interação dos polímeros com o analito são o anel imidazol do monômero utilizado (sítio de maior afinidade, k_1) e a carbonila do TRIM (menor afinidade, k_2).

Observou-se que uma maior quantidade de IMT foi sorvido nos sítios de maior afinidade ($k_1 = 0,09$ L mg⁻¹, $b_1 = 14,65$ mg g⁻¹ para MIP-1VN e $k_1 = 0,07$ L mg⁻¹, $b_1 = 15,07$ mg g⁻¹ para NIP-1VN) em relação aos locais de menor afinidade ($k_2 = 0,01$ L

mg^{-1} , $b_2 = 12,42 \text{ mg g}^{-1}$ para MIP-1VN e $k_2 = 0,01 \text{ L mg}^{-1}$, $b_2 = 9,30 \text{ mg g}^{-1}$ para NIP-1VN). A quantidade sorvida no sítio de maior afinidade para os polímeros são muito próximas. Conforme observado na análise elementar, estes materiais apresentam a mesma quantidade de monômeros em sua cadeia, o que confere essa semelhança na quantidade sorvida.

Entretanto, o parâmetro k_1 , que relaciona à afinidade sorvente-sorvato, é maior para o MIP-1VN ($k_1 = 0,09 \text{ L mg}^{-1}$) em comparação ao NIP-1VN ($k_1 = 0,07 \text{ L mg}^{-1}$), indicando que o MIP-1VN apresenta sítios de maior afinidade com o herbicida IMT, comprovando o efeito de impressão originado no MIP-1VN. Este resultado demonstra novamente, como já observado pelo modelo de difusão intrapartícula, que o MIP-1VN apresenta um número maior de locais de ligação seletiva na superfície externa do sorvente.

No sítio de menor afinidade, visto que a quantidade de TRIM incorporada nos materiais é muito próxima, o parâmetro k_2 é igual para os polímeros ($k_2 = 0,01 \text{ L mg}^{-1}$). Entretanto, a quantidade sorvida no MIP-1VN é no sítio de menor afinidade consideravelmente maior em comparação ao NIP-1VN. Esse fato sugere que, como o sistema está em altas concentrações de IMT existe uma maior tendência para que o analito seja sorvido por sítios de anel imidazol que não foram preenchidos num primeiro momento de sorção.

A Tabela 6 exhibe a quantidade máxima sorvida em batelada pelos sorventes propostos (MIP-1VN e NIP-1VN) em comparação com trabalhos que utilizam materiais comerciais ou sintetizados como sorventes em colunas de SPE. Observa-se que, o MIP-1VN apresenta um desempenho sortivo superior em comparação com outros sorventes. Estes dados fornecem um indicativo de que o MIP-1VN apresenta características promissoras para ser utilizado como sorvente em colunas de SPE, o que será posteriormente visto no estudo da capacidade exaustiva do polímero sob condições dinâmicas (curva de ruptura).

Tabela 5. Parâmetros referentes as isotermas de sorção de imazetapir (IMT) pelos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN aplicando os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para 1 e 2 sítios. Q_{exp} para o MIP-1VN = 21,78 mg g⁻¹, Q_{exp} para o NIP-1VN = 19,42 mg g⁻¹

Modelos	Parâmetros	MIP-1VN	NIP-1VN
Langmuir	k_L (L mg ⁻¹)	0,02	0,02
	b (mg g ⁻¹)	30,67	28,01
	R^2	0,99	0,98
	RSME	1,20	1,55
Freundlich	k_F (mg g ⁻¹) (L g ⁻¹)	3,54	3,23
	N	0,36	0,36
	R^2	0,94	0,91
	RSME	2,69	2,94
Langmuir-Freundlich (1 sítio)	k_1 (L mg ⁻¹)	0,02	0,03
	b_1 (mg g ⁻¹)	30,87	26,76
	n_1	0,98	1,14
	R^2	0,99	0,98
	RSME	1,26	1,58
Langmuir-Freundlich (2 sítios)	k_1 (L mg ⁻¹)	0,09	0,07
	b_1 (mg g ⁻¹)	14,65	15,07
	n_1	1,03	1,15
	k_2 (L mg ⁻¹)	0,01	0,01
	b_2 (mg g ⁻¹)	12,42	9,30
	n_2	3,13	6,88
	R^2	0,99	0,99
RSME	0,85	0,95	

$k_{1,2}$ - constante de equilíbrio; k_L - constante de Langmuir; k_F - constante de Freundlich: parâmetros relacionados à afinidade sorvente-sorvato; $b_{1,2}$ - capacidade máxima de sorção máxima; $n_{1,2}$ - constante relacionada à intensidade de sorção ou grau de favorabilidade de sorção; RSME – *Root Square Mean Error*.

Tabela 6. Comparação entre as capacidades de sorção de imazetapir (IMT) nos polímeros sintetizados MIP-1VN e NIP-1VN e outros sorventes.

Sorvente	Capacidade de sorção (mg g ⁻¹)	Referência
Strata C18-E (octadecilsilane)	0,50	Gonçalves, <i>et al.</i> , 2013
Strata-X (estireno-divinilbenzo)	1,25	Gonçalves, <i>et al.</i> , 2013
Poli (metiltetradecilsiloxane)	1,00	Faria, <i>et al.</i> , 2007
Poli (metiloctilsiloxane)	1,80	Vigna, <i>et al.</i> , 2006
MIP-1VN	21,78	Este estudo
NIP-1VN	19,42	Este estudo

5.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

O efeito da temperatura sobre a sorção de IMT nos polímeros foi estudada para determinar os parâmetros termodinâmicos. Estes parâmetros fornecem a variação da energia livre (ΔG), indicando se o processo de sorção é espontâneo, a variação da entalpia (ΔH), que permite verificar se o processo de sorção é endotérmico ou exotérmico, e variação de entropia (ΔS) se o processo de sorção é acompanhado por desordem ou ordenamento na interface sorvente/sorvato.

Por meio do gráfico linear de $\ln K_d$ versus $1/T$, Figura 30A e 30B para os polímeros MIP-1VN e NIP-1VN, respectivamente, os valores de ΔH e ΔS foram estimados (Meneghel, *et al.*, 2013). A equação obtida apresenta o coeficiente angular, que correspondente ao $\Delta H/R$ e o coeficiente linear correspondente ao $\Delta S/R$ (KENNEDY, *et al.*, 2007).

De acordo com os parâmetros termodinâmico encontrados, apresentados na Tabela 7, observa-se que os valores de ΔG são positivos (0,96 e 1,83 KJ mol⁻¹, para o MIP-1VN e NIP-1VN, respectivamente) sugerindo que o processo de sorção não é espontâneo (TAHA, *et al.*, 2016). A entalpia negativa obtida (-22,81 e -13,42 KJ mol⁻¹, para o MIP-1VN e NIP-1VN, respectivamente) indica que o processo é exotérmico, isto implica que o processo de sorção é favorecido em temperaturas menores. Além disso, valores negativos de entalpia são característicos de processo baseado em sorção física. Os valores negativos de ΔS (-79,73 e -51,17 K⁻¹ J mol⁻¹, para o MIP-1VN e NIP-1VN, respectivamente) sugerem o aumento do ordenamento do sistema na interface sólido/líquido durante a sorção de imazetapir, isto é, o processo sortivo

diminui a desordem do sistema (ARGUN, 2008; MOAWED, ABULKIBASH e EL-SHAHAT, 2015).

Figura 30. Representação gráfica da relação entre $\ln K_d$ versus $1/T$ (K^{-1}) para os polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B).

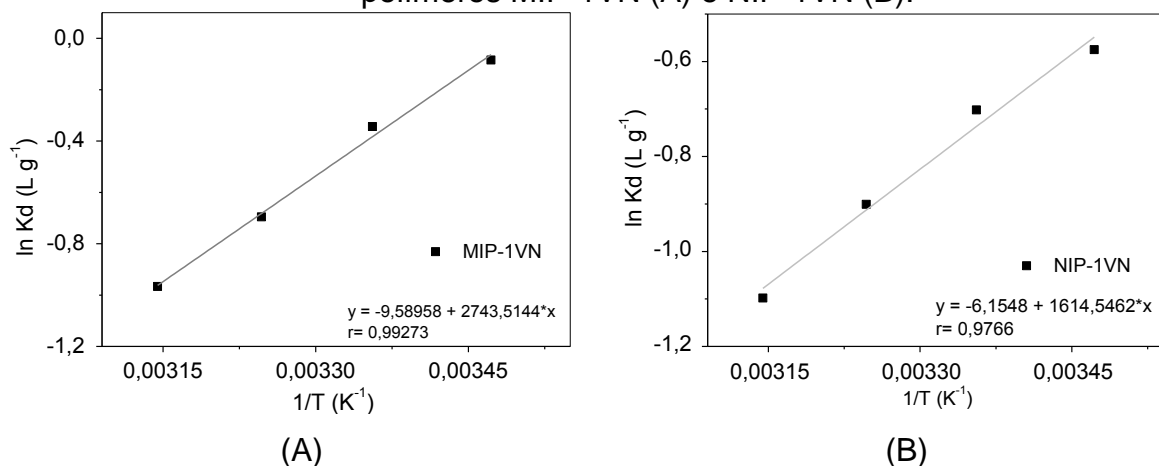


Tabela 7. Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de sorção de imazetapir (IMT) sobre os polímeros MIP-1VN e NIP-1VN. C_0 : 10,0 mg L⁻¹.

Sorvente	Temperatura (°C)	Q_{eq} mg g ⁻¹	ΔG^* kJ mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹ K ⁻¹	R^2
MIP-1VN	15	4,28	0,96	-22,81	-79,73	0,99
	25	3,76				
	35	3,07				
	45	2,58				
NIP-1VN	15	3,30	1,83	-13,42	-51,17	0,98
	25	3,06				
	35	2,69				
	45	2,35				

*calculado em 25 °C.

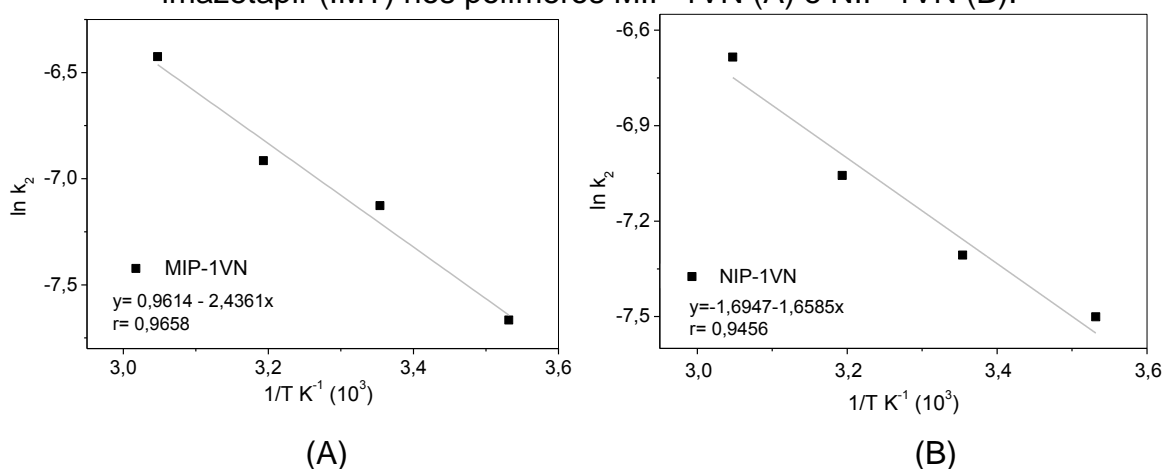
5.7 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A magnitude da energia de ativação representa a energia mínima dos reagentes para que a reação prossiga, além de prever se a sorção é predominantemente física ou química. Se o valor de E_a é elevado, na faixa de 40 a

80 kJ mol⁻¹, o mecanismo de sorção é controlado por um processo de sorção química, no entanto, se o valor de E_a for baixo, entre 5 a 40 kJ mol⁻¹, o mecanismo de sorção é regido por um processo de fisiossorção (NOLLET, *et al.*, 2003).

Por meio do gráfico de $\ln k_2$ versus $1/T$ (K⁻¹), Figura 31A e 31B para os polímeros MIP-1VN e NIP-1VN, respectivamente, é possível determinar a E_a a partir do coeficiente angular (BERGMANN e MACHADO, 2015).

Figura 31. Gráfico de Arrhenius, para o cálculo da energia de ativação da sorção de imzetapir (IMT) nos polímeros MIP-1VN (A) e NIP-1VN (B).



Os valores encontrados para a E_a de sorção de IMT nos polímeros MIP-1VN e NIP-1VN foram de 20,25 e 13,78 KJ mol⁻¹, respectivamente. Por serem valores menores que 40 KJ mol⁻¹, pressupõem-se que o processo de sorção é de natureza física, concordando com os valores de entalpia apresentados (DOGAN e ALKAN 2003).

As interações de natureza física envolvem forças fracas de Van der Waals, sendo que o analito sorvido pode estabelecer interações com mais de um sítio na superfície do polímero. As ligações de hidrogênio também são consideradas participantes do processo, mesmo estas sendo consideradas químicas, devido à natureza da interação, mas não necessariamente consideradas quimissorção, pois estas contemplam ligações químicas covalentes.

5.8 UTILIZAÇÃO DO MATERIAL MOLECULARMENTE IMPRESSO COMO SORVENTE EM EXTRAÇÃO EM FASE EM FASE SÓLIDA (MISPE) PARA EXTRAÇÃO DOS HERBICIDAS IMP, IMQ E IMT

Após verificar que o polímero MIP-1VN sintetizado apresentou seletividade para os herbicidas da família das imidazolinonas, este material foi escolhido para fazer a extração seletiva e pré-concentração de IMP, IMQ e IMT em SPE. Para o preparo do MISPE foram colocados 200,0 mg do polímero em um cartucho com capacidade de 20,0 mL. Primeiramente, o cartucho foi condicionado com 10,0 mL de água ultrapura. Após, uma alíquota de 10,0 mL de solução de 10,0 mg L⁻¹ do herbicida IMT, em pH 4,00, foi percolada no cartucho, preparado de acordo com o item 3.8. Para a etapa de eluição dos herbicidas investigou-se a natureza, volume e vazão do solvente. Esta otimização será descrita nas seções a seguir.

5.8.1 OTIMIZAÇÃO DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO

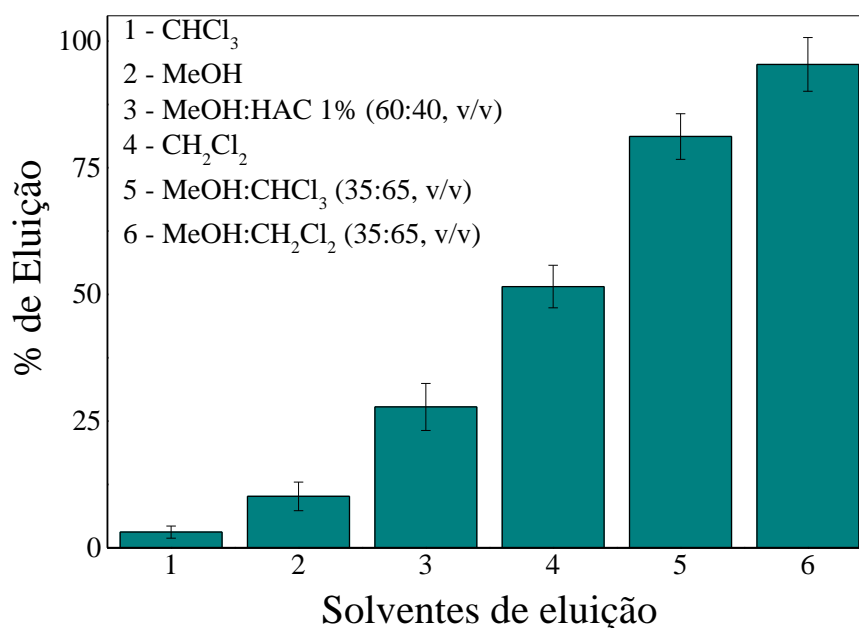
Para otimização do protocolo MISPE, o cartucho contendo o sorvente foi colocado num sistema manifold a vácuo. Para um primeiro estudo de solvente de eluição optou-se primeiramente em percolar uma solução contendo apenas o IMT. Após o condicionamento da coluna conforme descrito anteriormente, foi realizada a percolação da solução contendo o herbicida IMT, rendendo um percentual de sorção de 100%.

Para a eluição de IMT foram testados os seguintes tipos e misturas de solventes: CH₂Cl₂, MeOH, CHCl₃, MeOH:HAc 1% (60:40, v/v), MeOH:CH₂Cl₂ (35:65 v/v) e MeOH:CHCl₃ (35:55, v/v), utilizando a vazão de 0,5 mL min⁻¹ e com emprego de 3,0 mL de cada solvente/mistura.

Para analitos moderadamente polares ou apolares, o solvente de eluição utilizado deve ser menos polar, como CHCl₃, CH₂Cl₂ ou acetato de etila (Jardim, 2010). CHCl₃ e CH₂Cl₂, assim como o MeOH, foram testados individualmente, mas não proporcionaram bons resultados, pois as porcentagens de eluição foram muito baixas. Foi testada também a mistura MeOH:HAc 1% (60:40) que é a fase móvel utilizada no sistema cromatográfico (HPLC-DAD). Entretanto, para esta mistura a eluição também não foi satisfatória (Figura 32).

Em SPE a solubilidade dos compostos na fase eluente é muito importante e muitos compostos hidrofóbicos tem limitada solubilidade em MeOH, sendo então necessário um grande volume para a eluição. A adição de um solvente apolar, como o CHCl_3 ou CH_2Cl_2 , aumentam a solubilidade do analito favorecendo a eluição do mesmo. A inserção do MeOH, na mistura de solvente de eluição, proporciona melhor contato com o sorvente, uma vez que traços de água sempre estarão presentes no cartucho (GONÇALVES, DE MATOS e ZANELLA, 2013). Desta forma, nota-se que percentual mais elevado de eluição foi obtido para as misturas MeOH: CHCl_3 (35:65, v/v) e MeOH: CH_2Cl_2 (35:65, v/v), sendo que a última citada apresentou-se ideal para a eluição do herbicida em estudo.

Figura 32. Percentual de eluição de imazetapir (IMT) em cartucho de MIP-1VN utilizando diferentes solventes de eluição na vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e com emprego de 3,0 mL de cada solvente/mistura.

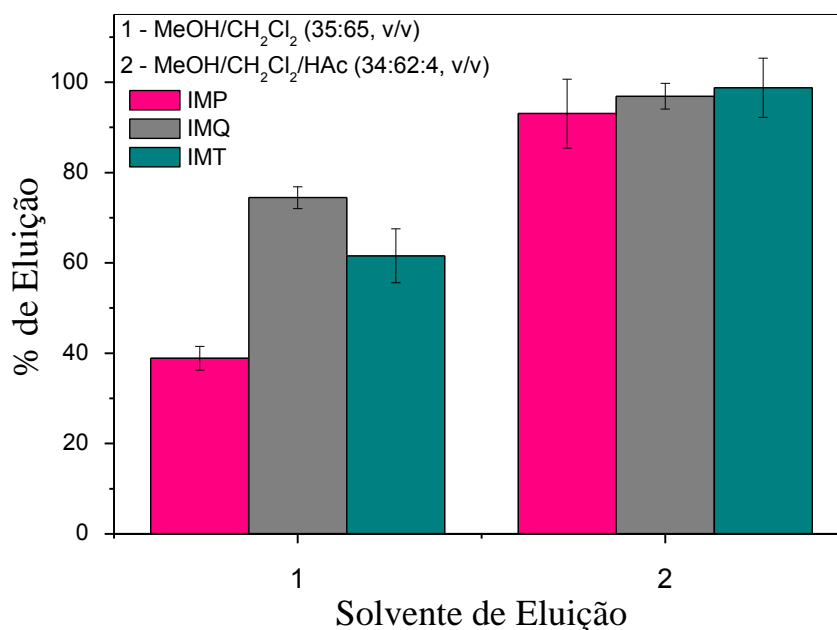


Após a adoção da mistura MeOH: CH_2Cl_2 (35:65, v/v) como solvente de eluição da molécula IMT, investigou-se também o seu desempenho na eluição de IMP e IMQ na presença de IMT. Entretanto, devido as diferenças entre os analitos, como a solubilidade e a constante de Kow, esta mistura não foi eficiente para efetuar a eluição dos herbicidas (Figura 33).

Com o intuito de elevar a porcentagem de eluição, optou-se por adicionar 4% de HAC na mistura de solventes, o que proporcionou porcentagem satisfatória de

eluição (93% a 98%) para os herbicidas estudados. A adição do HAc leva a uma maior formação de analitos na forma molecular, logo a solubilidade na fase MeOH:CH₂Cl₂ passa a ser maior, o que favorece a eluição (THURMAN e MILLS, 1998) (Figura 33). Assim sendo, a mistura MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v) foi adotada para os posteriores estudos.

Figura 33. Percentual de eluição dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) em cartucho de MIP-1VN utilizando a mistura de solventes MeOH:CH₂Cl₂ (35:65, v/v) e MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v).



5.8.2 Otimização da Vazão e Volume do Solvente de Eluição

A Figura 34 mostra a porcentagem de eluição em função da vazão do solvente de eluição. Conforme pode ser observado, para os herbicidas IMQ e IMT alterações na vazão de eluição não influenciaram no resultado. Entretanto, para o IMP a porcentagem de eluição diminuiu consideravelmente para vazões superiores a $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Desta forma, optou-se em trabalhar com a vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ da mistura de solventes MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62,4 v/v).

Após fixar a vazão do solvente de eluição como sendo $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, testou-se os volumes de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 mL. Conforme visualizado na Figura 35, é possível obter 100% de eluição quando se faz uso de 2,0 ou 3,0 mL do solvente de eluição para todos os herbicidas estudados, sendo então fixado o volume de 2,0 mL.

Figura 34. Efeito da vazão da mistura dos solventes MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v) na porcentagem eluída dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT). Volume da mistura de solventes utilizada: 3,0 mL.

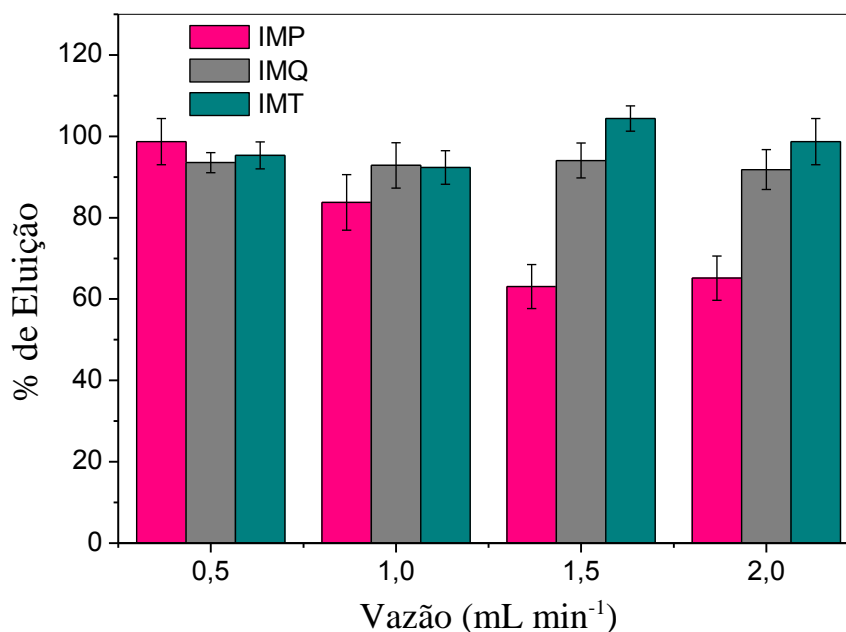
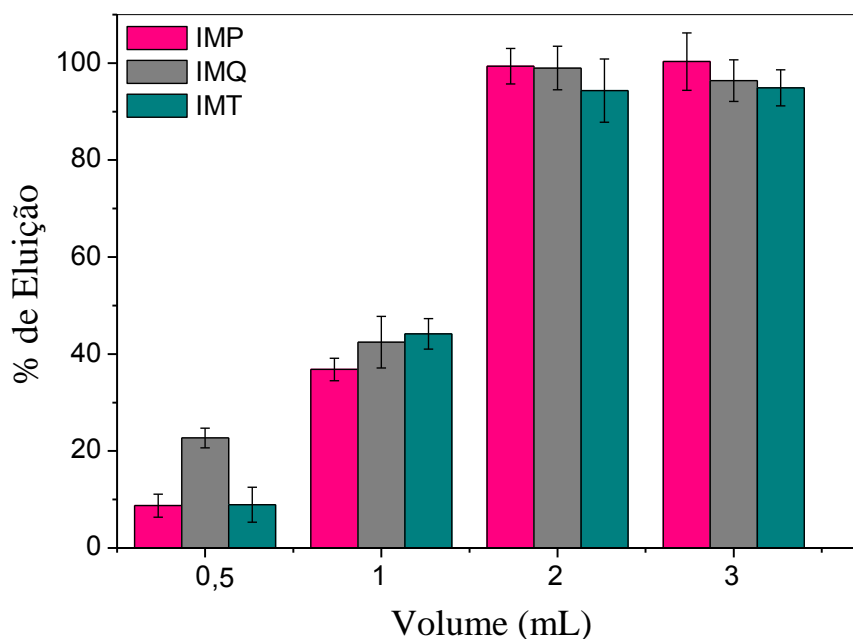


Figura 35. Efeito do volume da mistura dos solventes MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v) na porcentagem eluída dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT). Vazão utilizada: 0,5 mL min⁻¹.



5.9 ESTUDO DA CAPACIDADE EXAUSTIVA DO POLÍMERO SOB CONDIÇÕES DINÂMICAS (CURVA DE RUPTURA)

Um importante parâmetro para o desenvolvimento e controle do método dinâmico, é o volume de ruptura da eficiência do sorvente, isto é, o volume de amostra percolada pelo sorvente, no qual uma determinada quantidade de analito é quantificada na saída da coluna. A curva de ruptura fornece valores da capacidade máxima adsortiva nas condições dinâmicas e foram avaliadas segundo a influência da vazão de alimentação (HAN, *et al.*, 2007).

A quantidade em massa sorvida de IMT, IMP e IMQ no cartucho MISPE no ponto de ruptura (Q_{rup} , mg g⁻¹) e no ponto de saturação (Q_{sat} , mg g⁻¹) foram determinadas por meio da equação 11 descrita na seção 4.4 e apresentados na Tabela 8. Além destes parâmetros (Q_{rup} e Q_{sat}) foram determinados experimentalmente (gráficos não apresentados) os volumes de ruptura (V_{rup} , mL, volume no qual a concentração do efluente corresponde a 5% da concentração da solução introduzida na coluna) e saturação (V_{sat} , mL, volume no qual a concentração do efluente corresponde a 95% da solução introduzida na coluna) (Tabela 8). Com adequada conversão dos dados experimentais da curva de ruptura foi possível obter

a curva C_f/C_i versus tempo (min), que é utilizada para aplicar o modelo não linear de Thomas. A modelagem das curvas de ruptura obtidas de acordo com o modelo de Thomas para as vazões estudadas estão representados na Figura 36A, B, C e D, para 1,0, 3,0, 5,0 e 8,0 mL min⁻¹, respectivamente, e os dados obtidos são mostrados na Tabela 8.

Os valores mostram em geral que o volume de ruptura e saturação dos herbicidas IMP e IMQ ocorrem em menor volume, quando comparado ao herbicida IMT. Estes resultados estão em concordância com os valores de K_{ow} destes herbicidas: $0,22 < 0,39 < 1,40$, para o IMP, IMQ e IMT, respectivamente (TOXNET, 2016). Quanto menor o valor de K_{ow} , maior a interação do analito com a água, e conseqüentemente, menos analito ficará retido na coluna (SOLONESKI e LARRAMENDY, 2011).

O modelo de Thomas é um dos modelos mais gerais e amplamente utilizado para avaliar o desempenho de colunas de SPE. Este modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, pois os valores Q_{Th} são todos próximos aos valores de Q_{sat} obtidos experimentalmente, e os coeficientes de determinação (R^2) foram todos próximos a 0,99. O parâmetro Q_{Th} e Q_{sat} e Q_{rup} mostraram que um acréscimo na vazão de alimentação do sistema ocasiona uma diminuição na quantidade sorvida (mg g⁻¹). Este resultado ocorre porque quanto maior a vazão de alimentação, menor é o tempo de contato do soluto presente na solução com o sorvente.

Para a vazão de 8,0 mL min⁻¹ da solução ternária (1,0 mg L⁻¹) observou-se que o V_{rup} para o MIP-1VN foi de 16,0, 20,0 e 28,0 mL, o que corresponde à Q_{rup} no polímero de 0,08, 0,09 e 0,18 mg g⁻¹ de IMP, IMQ e IMT, respectivamente. A saturação da coluna (V_{sat}) foi obtida percolando 784,0 884,0 e 984,0 mL de solução, proporcionando uma capacidade máxima de sorção (Q_{Th}) de 0,37, 0,71 e 1,18 mg g⁻¹ de IMP, IMQ e IMT, respectivamente. A Q_{rup} em 8,0 mL min⁻¹ já é acima da quantidade esperada para estes analitos em amostras de águas superficiais (1,0 a 3,0 µg L⁻¹, ZANELLA, *et al.*, 2000) ou alimentícias (0,05 mg kg⁻¹, ANVISA, 2018a, b e c). Assim sendo, a vazão de 8,0 mL min⁻¹ foi adotada para os subseqüentes estudos.

Figura 36. Modelagem das curvas de ruptura da sorção de IMP (imazapir), IMQ (imazapique) e IMT (imazetapir) no polímero MIP-1VN, em diferentes vazões: (A) 1 mL min^{-1} , 10 mg L^{-1} , (B) 3 mL min^{-1} , 5 mg L^{-1} , (C) 5 mL min^{-1} , 1 mg L^{-1} e (D) 8 mL min^{-1} , 1 mg L^{-1} , obtidas de acordo com o modelo de Thomas.

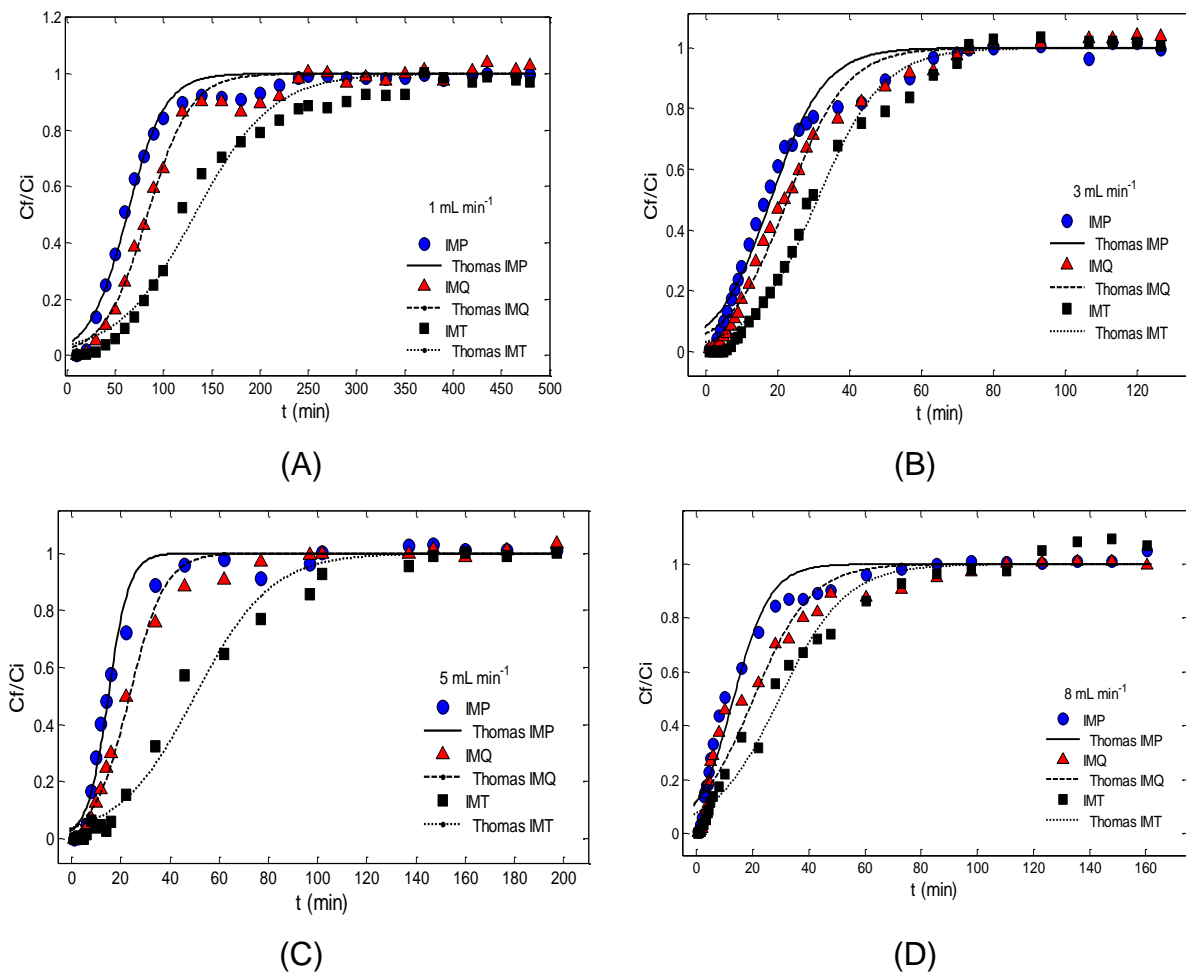


Tabela 8. Parâmetros obtidos experimentalmente e a partir do modelo de Thomas da sorção em condições dinâmicas dos herbicidas IMP (imazapir), IMQ (imazapique) e IMT (imazetapir) no polímero MIP-1VN.

Vazão mL min ⁻¹	C ₀ mg L ⁻¹	Analito	V _{rup} mL	V _{sat} mL	Q _{rup} mg g ⁻¹	Q _{sat} mg g ⁻¹	Q _{Th} mg g ⁻¹	k _{Th} ml min ⁻¹ mg ⁻¹	R ²
1,0	10,0	IMP	20,0	435,0	0,98	3,36	3,13	5,14	0,99
		IMQ	30,0	250,0	1,46	4,12	4,18	4,51	0,97
		IMT	40,0	370,0	1,92	7,06	6,64	2,51	0,98
3,0	5,0	IMP	6,0	320,0	0,15	1,51	1,36	26,08	0,97
		IMQ	12,0	320,0	0,30	1,92	1,71	24,52	0,99
		IMT	21,0	240,0	0,51	2,45	2,34	22,01	0,99
5,0	1,0	IMP	20,0	510,0	0,10	0,43	0,53	135,1	0,98
		IMQ	25,0	435,0	0,13	0,62	0,69	98,02	0,99
		IMT	30,0	735,0	0,15	1,14	1,25	64,60	0,98
8,0	1,0	IMP	16,0	784,0	0,08	0,48	0,37	152,10	0,96
		IMQ	20,0	884,0	0,10	0,79	0,71	140,50	0,95
		IMT	28,0	984,0	0,14	1,08	1,18	84,82	0,98

V_{rup} - volume de ruptura (quando C_f = 5% de C_i), V_{sat} - volume de saturação (quando C_f ≥ 95% de C_i), Q_{rup} - quantidade adsorvida no V_{rup}; Q_{sat} - quantidade adsorvida no V_{sat}. Q_{Th} - quantidade adsorvida calculada a partir do modelo de Thomas; k_{Th} - constante do modelo de Thomas.

5.10 INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO

O Ácido húmico é o principal interferente para determinação de traços de herbicidas em águas superficiais. Muitas moléculas orgânicas se ligam às substâncias húmicas por meio de forças intermoleculares. As substâncias húmicas são compostos de alto peso molecular, tipicamente entre 500 e 250.000, são alifáticos e aromáticos, contêm grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e se comportam como polieletrólitos em solução. O grau de dissociação dos grupos funcionais depende do pH (MICHALOWSKI, HALABURDA E KOJLO, 2001).

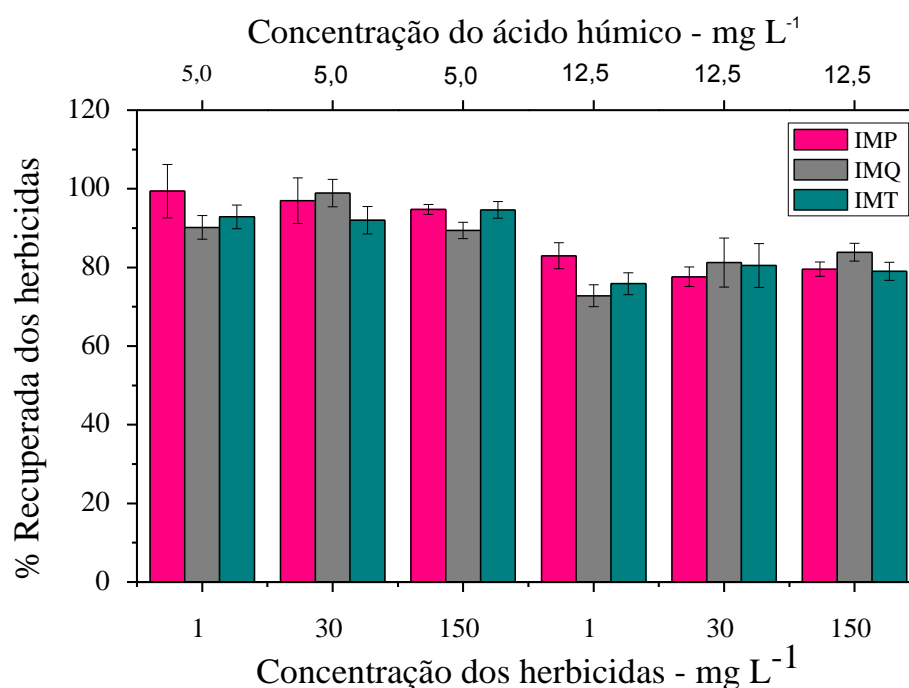
Métodos de pré-concentração em fase sólida podem ser suscetíveis a interferências por parte da matéria orgânica, especialmente quando amostras de

água natural são analisadas. Assim sendo, o ácido húmico foi adotado como molécula interferente para simular a presença de matéria orgânica. Segundo estudos, as concentrações de ácido húmico em amostras de águas naturais estão na faixa de 1,32-5,42 mg L⁻¹, (MICHALOWSKI, HALABURDA E KOJLO, 2001, WUILLLOUD, *et al.*, 2003) e representam 40% da matéria orgânica total, sendo uma das espécies predominantes (MICHALOWSKI, HALABURDA E KOJLO, 2001).

O efeito do ácido húmico comercial simulando a matéria orgânica dissolvida na natureza foi avaliado. A pré-concentração de 1,0, 30,0 e 100,0 µg L⁻¹ dos herbicidas (IMP, IMQ e IMT) foi realizada na presença de 5,0 e 12,5 mg L⁻¹ de ácido húmico (DIAS e LIMA, 2004, BAKER, 1994; MICHALOWSKI, HALABURDA e KOJLO, 2001, WUILLLOUD, *et al.*, 2003).

Como apresentado na Figura 37, os valores obtidos de recuperação dos herbicidas ficaram em torno de 89,4 a 100,2% de recuperação, indicando que o desempenho seletivo do método proposto não foi afetado pela presença de até 5,0 mg L⁻¹ de ácido húmico. Na presença de 12,5 mg L⁻¹ a recuperação ficou abaixo 80,0% de recuperação. Nestes casos, torna-se importante ressaltar que esta concentração foi superestimada, podendo não ocorrer em amostras de águas naturais.

Figura 37. Porcentagem recuperada dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT), nas concentrações de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 150,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, na presença de 5,0 mg L^{-1} e 12,5 mg L^{-1} de ácido húmico.



5.11 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DO MÉTODO MISPE.

Para avaliar o desempenho do método de pré-concentração dos herbicidas IMP, IMQ e IMT empregando o método proposto (MIP-1VN como sorvente), bem como comparar com dois outros sorventes comerciais (C18 e PS-DVD) foram determinados os seguintes parâmetros analíticos: linearidade da curva analítica, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e fator de pré-concentração (RIBANI, *et al.*, 2004).

Após a construção das curvas analíticas na faixa de 1,0 – 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ pelo método proposto (MISPE) e nos cartuchos comerciais de C18 e PS-DVB e mediante medidas de 10 brancos analisados, foram calculados o LQ por meio da equação 17. As concentrações do LQ foram preparadas e pré-concentradas em cartucho MISPE, C18 e PS-DVB, e foram incluídas nas curva analítica para observar seu efeito no coeficiente angular.

A Figura 38 apresenta as curvas analíticas dos herbicidas IMP, IMQ e IMT, sem a etapa de pré-concentração (faixa linear LQ-1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) (A), com a etapa de pré-concentração em sistema MISPE (B), com a etapa de pré-concentração em

cartucho C_{18} (C) e com a etapa de pré-concentração em cartucho PS-DVB (D) na faixa linear que compreende do LQ – $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A Figura 39 mostra os cromatogramas referentes as curvas analíticas sem (A) e com (B) a etapa de pré-concentração em sistema MISPE, respectivamente. A Tabela 9 apresenta as equações das curvas analíticas na faixa de $1,0$ a $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ a $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, além da curva analítica sem a etapa de pré-concentração ($50,0$ a $1000,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e do LQ a $1000,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Foi possível visualizar que os coeficientes angulares das curvas analíticas com e sem a inclusão do LQ não apresentam diferença significativa segundo o teste t-Student em um intervalo de 95% de confiança.

Figura 38. Curvas analíticas dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) sem a etapa de pré-concentração, com soluções na faixa do LQ – $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (A) e com a etapa de pré-concentração na cartucho de MIP-1VN (B), C_{18} (C) e PS-DVB (D). As curvas B, C e D foram construídas na faixa que compreende o LQ até $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

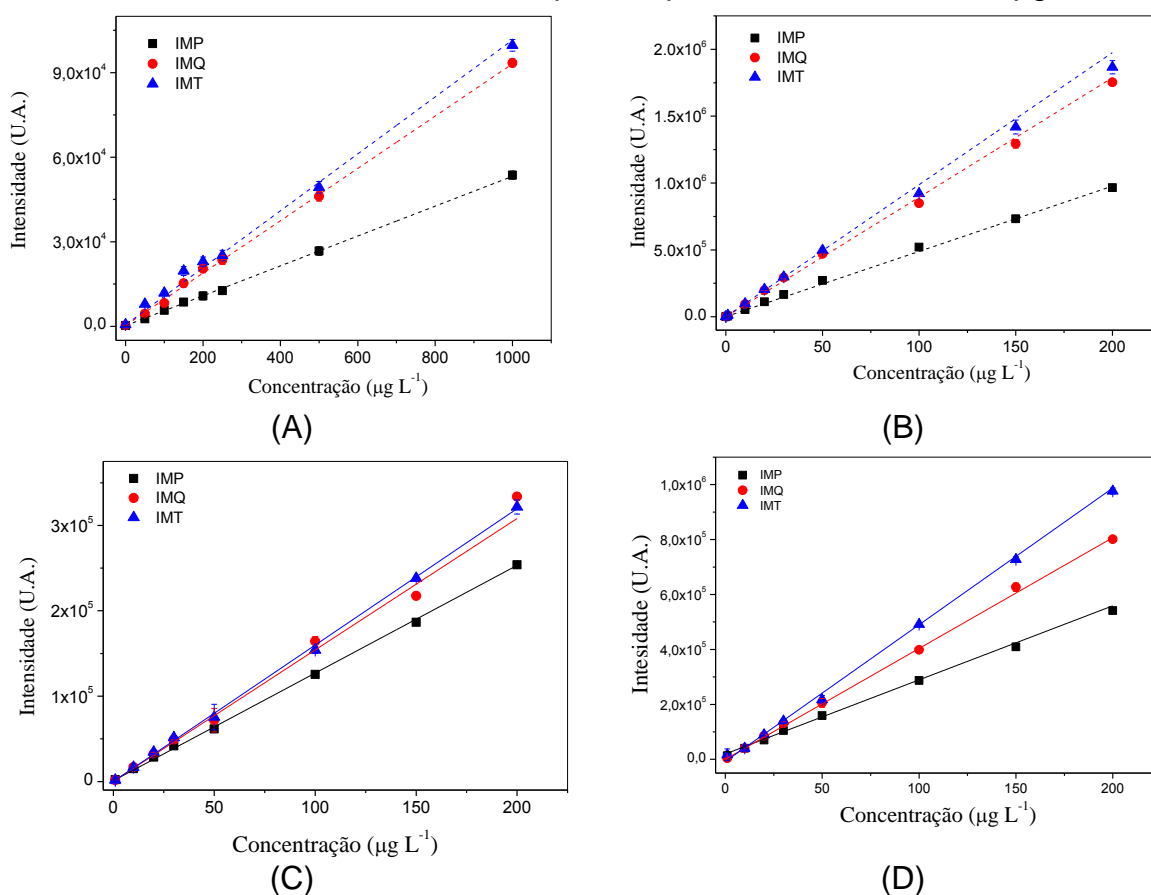


Figura 39. Cromatogramas da mistura ternária de imazapir (IMP) (t_{ret} 7,38 min), imazapique (IMQ) (t_{ret} 8,20 min) e imazetapir (IMT) (t_{ret} 9,95 min) na faixa LQ-1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ sem pré-concentração (A) e na faixa LQ-200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ pré-concentrado em coluna MIP-1VN (B). Fase móvel, MeOH:HAc 1% (60:40, v/v), eluição isocrática, vazão 0,5 mL min^{-1} , coluna C8, $\lambda=253$ nm, tempo de corrida 11,0 min.

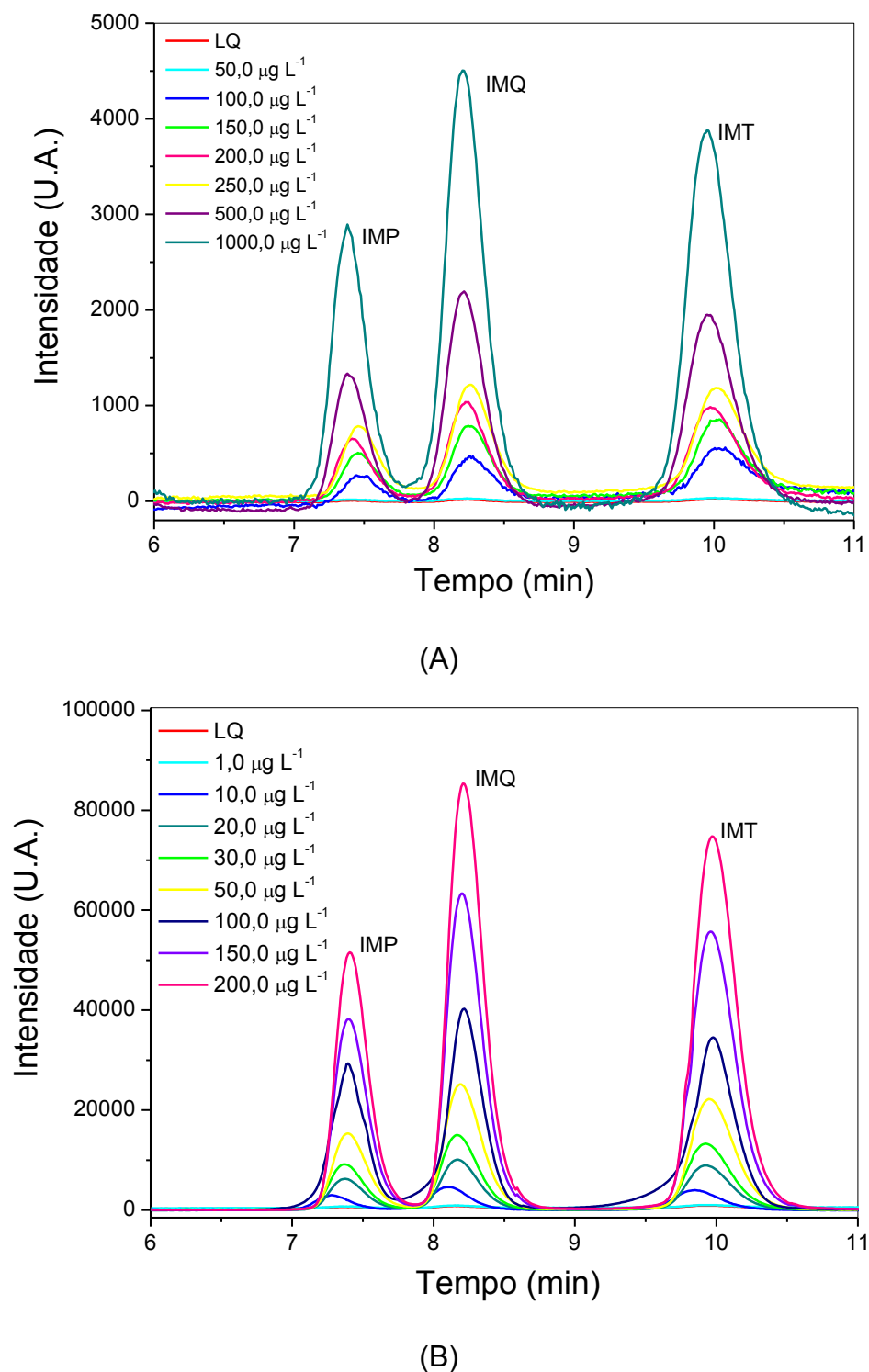


Tabela 9. Regressão linear das curvas analíticas sem pré-concentração e com pré-concentração em MIP-1VN, C18 e PS-DVB dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT).

Curva	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Regressão Linear	R ²
Sem pré-concentrar		Sinal=175,98+50,88 \pm 12,58 [IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999
	50,0 – 1000,0	Sinal=268,56+92,69 \pm 22,74 [IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,998
		Sinal=403+983,75 \pm 45,33 [IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,994
	26,0 -1000,0	Sinal=251,75+52,99 \pm 15,97 [IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999
	12,0 -1000,0	Sinal=323,77+92,84 \pm 57,37 [IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,998
	9,0 -1000,0	Sinal=582,21+101,03 \pm 37,56 [IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,994
MIP-1VN		Sinal=1346,42+4876,92 \pm 33,39 [IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,995
	1,0-200,0	Sinal=671,79+8937,40 \pm 57,58 [IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,99
		Sinal=2259,96+9868,26 \pm 256,51[IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,994
	0,29-200,0	Sinal=1061,10+4879,50 \pm 18,98 [IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,998
	0,21-200,0	Sinal=507,45+8935,01 \pm 58,73 [IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,989
	0,15-200,0	Sinal=900,16+9872,37 \pm 257,60 [IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,998
C18		Sinal=915,88+1261,35 \pm 13,87[IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,994
	1,0-200,0	Sinal=194,35+1539,87 \pm 10,92 [IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,99
		Sinal=81,54+1597,94 \pm 19,26[IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,996
	0,94-200	Sinal=893,14+1262,03 \pm 14,31 [IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,998
	1,32-200	Sinal=-5,14+1542,92 \pm 7,13[IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,995
	0,90-200	Sinal=69,55+1598,12 \pm 20,16 [IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999
PS-DVB		Sinal=187,33+3086,04 \pm 27,68[IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,987
	1,0-200,0	Sinal=491,72+4034,88 \pm 152,31 [IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,995
		Sinal=-996,34+4910,92 \pm 33,88 [IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999
	0,93-200,0	Sinal=52,40+3090,97 \pm 20,13 [IMP($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,992
	0,57-200,0	Sinal=253,35+4031,65 \pm 34,83 [IMQ($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,996
	0,81-200,0	Sinal=-1316,14+4914,17 \pm 36,66[IMT($\mu\text{g L}^{-1}$)]	0,999

A Tabela 10 apresenta as figuras de mérito obtidas por meio do procedimento de SPE dos herbicidas IMP, IMQ e IMT no polímero impresso (MIP-1VN) e nos

cartuchos C₁₈ e PS-DVB comerciais. O fator de pré-concentração foi determinado como a relação entre a inclinação da curva analítica com e sem pré-concentração. Em condições otimizadas, o fator de pré-concentração encontrado para os herbicidas foram, em média, 95, 19 e 50 para MISPE, C₁₈ e PS-DVB, respectivamente.

Para o MIP-1VN os valores do LQ foram 0,29 µg L⁻¹, 0,25 µg L⁻¹ e 0,15 µg L⁻¹, para o IMP, IMQ e IMT, respectivamente. Para os cartuchos comerciais C₁₈ e PS-DVB os LQ para o IMP foram de 0,95 µg L⁻¹ e 0,86 µg L⁻¹, para o IMQ foram 1,32 µg L⁻¹ e 0,57 µg L⁻¹ e para o IMT 0,90 µg L⁻¹ e 0,87 µg L⁻¹, respectivamente. A literatura brasileira não reporta um LMR dos herbicidas IMP, IMQ e IMT em águas, porém, os valores de LQ para os herbicidas ficaram abaixo do limite permitido para herbicidas individuais em água, que é de 1,0 µg L⁻¹ para agrotóxicos individuais, e 3,0 µg L⁻¹ para agrotóxicos totais, segundo normas definidas pela União Europeia (KUSTER, ALDA e BARCELO, 2006).

Observou-se que, utilizando o MISPE, obteve-se menores valores de LQ. Foi obtido também um ganho no fator de préconcentração de 3,8, 5,7 e 6,1 vezes quando comparado ao C₁₈, para o IMP, IMQ e IMT, respectivamente. Em comparação ao cartucho de PS-DVB o ganho de enriquecimento foi de 1,6, 2,2 e 2,0 vezes. Trabalhos na literatura também tem reportado que a utilização de polímeros impressos na extração em fase sólida tem se mostrado mais eficiente, alcançando limites de quantificação mais baixos. Além disso, segundo esses trabalhos, melhores recuperações são obtidas e, em alguns casos, uma linha de base muito mais ruidosa é obtida no cromatograma quando as amostras foram pré-concentradas através de um cartucho de C₁₈ (HU, *et al.*, 2007; CACHO, TURIEL e PÉREZ-CONDE, 2009; VERMA e XIA, 2010).

Tabela 10. Figuras de mérito para a sorção de imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) sem e com a etapa de pré-concentração em MIP-1VN, C₁₈ e PS-DVB.

Curva	Herbicida	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FPC*
Sem PC	IMP	26,0 -1000,0	7,90	26,44	--
	IMQ	12,0 -1000,0	3,73	12,22	--
	IMT	9,0 -1000,0	2,81	9,43	--
MIP-1VN	IMP	0,29-200,0	0,09	0,29	92
	IMQ	0,21-200,0	0,06	0,21	96
	IMT	0,15-200,0	0,04	0,15	97
C18	IMP	0,94-200,0	0,28	0,95	24
	IMQ	1,32-200,0	0,40	1,32	17
	IMT	0,90-200,0	0,27	0,90	16
PS-DVB	IMP	0,93-200,0	0,26	0,86	58
	IMQ	0,57-200,0	0,20	0,57	43
	IMT	0,81-200,0	0,54	0,87	49

*FPC – Fator de Pré-Concentração.

A precisão do protocolo MISPE foi avaliada em termos de precisão intradia por meio das análises ($n = 6$) das concentrações dos herbicidas IMP, IMQ e IMT de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $150,0 \mu\text{g L}^{-1}$, obtendo desvios padrões relativos (DPR) de 2,92 e 2,58 % para o IMP, 4,51 e 4,20% para o IMQ e 4,19 e 4,39% para o IMT, respectivamente. Além disso, a precisão interdia (dois dias consecutivos), utilizando seis medidas, também foram avaliadas para os mesmos níveis de concentrações dos herbicidas usados nas análises intradia. O DPR observado interdia variou de 3,40 e 1,58% para o IMP, 3,08 e 2,85% para o IMQ e 4,38 e 3,83% para o IMT, respectivamente.

5.12 APLICAÇÃO DO MÉTODO MISPE EM AMOSTRAS DE ÁGUAS DE SUPERFÍCIE E ARROZ

A aplicabilidade do método de pré-concentração da análise multi resíduo foi realizado em amostras de águas de superfície e arroz. Os dados referentes aos resultados encontrados estão dispostos na Tabela 11.

É possível verificar que os herbicidas IMQ e IMT foram quantificados em uma das amostras da cidade de Querência do Norte, com concentrações de

$1,08 \pm 0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,25 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Trabalhos ,que fazem o monitoramento ambiental têm verificado a ocorrência destes herbicidas em águas de superfície associadas ao cultivo de arroz irrigado, sendo que herbicidas da família das imidazolinonas estão entre os pesticidas frequentemente detectados (SILVA, *et al.*, 2009; DEMOLINER, 2008).

Como os herbicidas não foram encontrados nas demais amostras, o teste de adição e recuperação de padrão foi realizado e obteve-se uma recuperação satisfatória na faixa de 92-102%. Pode-se inferir, portanto, que o polímero é propenso a adsorver os herbicidas e o método proposto é capaz de quantificar todos os herbicidas estudados em amostras de água sem efeitos de matriz.

Tabela 11. Aplicação do método de pré-concentração em MISPE para análise multi resíduo dos herbicidas IMP (imazapir), IMQ (imazapique) e IMT (imazetapir) em amostras de águas superficiais e a porcentagem de recuperação a partir do teste de adição e recuperação (n=3).

Local	Herbicida						
	IMP			IMQ		IMT	
	Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %
Riacho Palotina I	0	ND	-	ND	-	ND	-
	3	$2,86 \pm 0,17$	95	$3,01 \pm 0,20$	100	$3,05 \pm 0,12$	102
	15	$13,79 \pm 0,69$	91	$14,45 \pm 0,11$	96	$14,65 \pm 1,03$	98
Riacho Palotina II	0	ND	-	ND	-	ND	-
	3	$3,14 \pm 0,09$	105	$2,97 \pm 0,35$	99	$2,94 \pm 0,05$	98
	15	$13,84 \pm 0,40$	92	$14,40 \pm 0,21$	96	$14,57 \pm 0,91$	97
Riacho Toledo	0	ND	-	ND	-	ND	-
	3	$2,98 \pm 0,05$	99	$2,97 \pm 0,46$	99	$2,95 \pm 0,26$	98
	15	$14,30 \pm 0,21$	95	$14,87 \pm 0,09$	99	$14,46 \pm 0,08$	96
Riacho Arapongas	0	ND	-	ND	-	ND	-
	3	$3,03 \pm 0,07$	101	$2,95 \pm 0,07$	99	$2,91 \pm 0,23$	97
	15	$14,53 \pm 0,51$	96,9	$14,67 \pm 0,22$	98	$15,16 \pm 0,49$	101
Querência do Norte - área 1	0	ND	-	$1,08 \pm 0,08$	-	$0,25 \pm 0,04$	-
	3	$3,05 \pm 0,18$	102	$2,89 \pm 0,23$	96	$2,94 \pm 0,04$	99
	15	$15,17 \pm 0,69$	101	$14,34 \pm 0,10$	96	$15,15 \pm 0,43$	101
Querência do Norte - área 2	0	ND	-	ND	-	ND	-
	3	$2,98 \pm 0,13$	100	$2,88 \pm 0,30$	96	$2,91 \pm 0,31$	97
	15	$14,75 \pm 0,37$	98	$13,88 \pm 0,10$	93	$14,00 \pm 0,24$	93
Querência do Norte - área 3	0	ND	-	ND	-	ND	-
	3	$2,93 \pm 0,40$	98	$2,95 \pm 0,22$	98	$2,84 \pm 0,13$	98
	15	$14,44 \pm 0,18$	96	$15,03 \pm 0,29$	100	$15,26 \pm 0,63$	102

*ND – Não Detectado, valor abaixo do limite de detecção.

Com o propósito de verificar a aplicabilidade do protocolo MISPE para a análise de amostras de arroz, diferentes marcas de arroz foram submetidas ao método desenvolvido. Inicialmente, 100 mL do extrato aquoso obtido com micro-ondas foram percolados pelo cartucho contendo o MIP-1VN seguido da eluição com MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v). Conforme pode ser visualizado na Figura 40 a separação cromatográfica dos herbicidas não é adequada por conta da amostra conter interferentes, indicando assim a necessidade de incluir uma lavagem no método MISPE.

Conforme constatado nos estudos de solvente de eluição que o CHCl₃ não apresentou força para eluir o analito IMT da coluna, optou-se por avaliar este solvente na etapa de lavagem visando eliminar os interferentes. Primeiramente, foi otimizado o volume do solvente utilizado (0,5-3,0 mL) seguido de eluição com 2,0 mL de MeOH:CH₂Cl₂:HAc (34:62:4, v/v). O eluato foi evaporado, recuperado em 1,0 mL de fase móvel e levado para análise cromatográfica.

De acordo com a Tabela 12 pode-se verificar que se faz necessário percolar 3,0 ml de clorofórmio para que se obtenha uma porcentagem de eluição satisfatória (Figura 41). Este resultado indica que com o emprego de maior quantidade de CHCl₃, interferentes são eluidos na etapa de lavagem e, por consequência, a eluição dos analitos é efetuada, resultando em um cromatograma mais limpo.

Figura 40. Cromatograma do extrato da amostra de arroz submetida ao método MISPE.

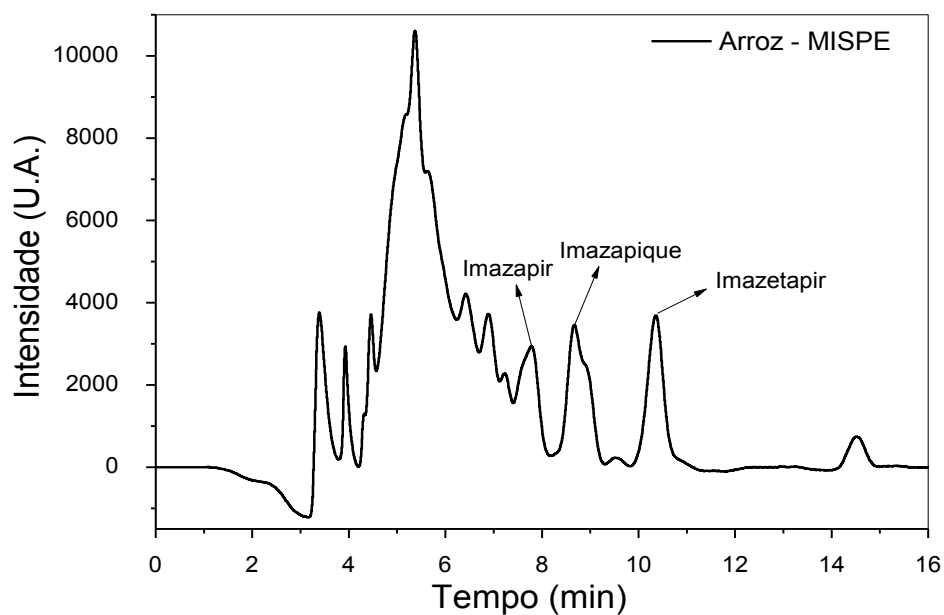
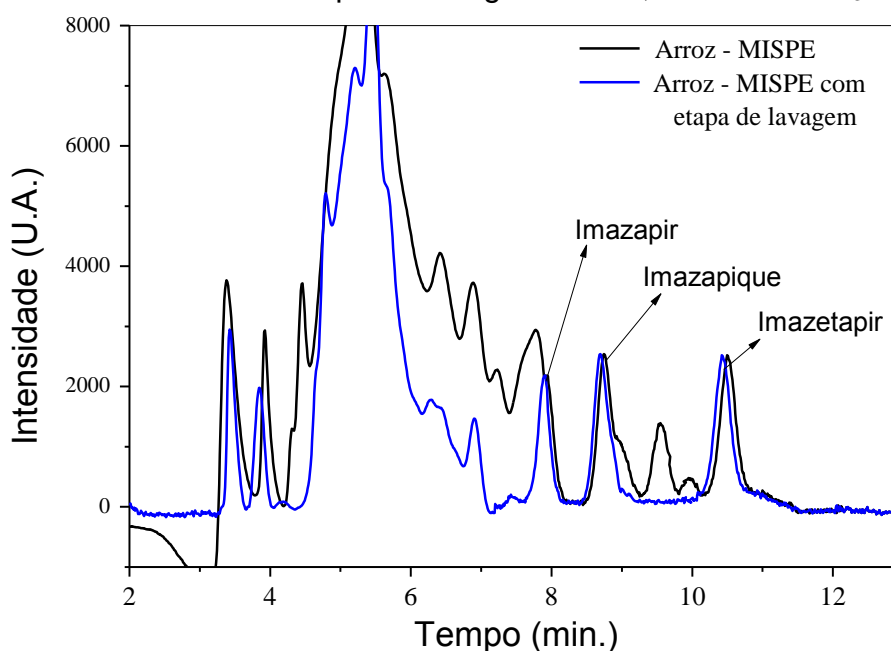


Tabela 12. Porcentagem de recuperação dos analitos imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) utilizando diferentes volumes do solvente de lavagem clorofórmio

Volume do solvente de lavagem	Porcentagem dos herbicidas eluida após etapa de lavagem		
	IMP	IMQ	IMT
0,5 mL	65,1 ± 4,5	75,3 ± 1,9	92,2 ± 2,7
1,0 mL	71,4 ± 3,3	94,3 ± 6,2	94,7 ± 6,3
2,0 mL	75,2 ± 3,7	93,5 ± 5,4	90,6 ± 3,4
3,0 mL	88,6 ± 6,0	101,2 ± 7,2	91,4 ± 6,1

Figura 41. Cromatogramas do extrato da amostra de arroz submetida ao método MISPE com e sem a etapa de lavagem com 3,0 mL de CHCl_3 .



Com o propósito de verificar a aplicabilidade do protocolo MISPE, diferentes marcas de arroz foram submetidas ao método desenvolvido. Após as análises das amostras, os testes de adição e recuperação foram realizados a fim de verificar a exatidão do método (Tabela 13).

Os dados obtidos para as amostras com adição dos herbicidas apresentaram satisfatórias recuperações (86 a 95 % para o IMP, 88 a 102 % para o IMQ e 85 a 106 % para o IMT) atestando assim que o MISPE promove satisfatoriamente a limpeza da amostra e quando associado ao HPLC-DAD o método foi bastante adequado para a determinação destes herbicidas da família das imidazolinonas em amostras de arroz.

É importante salientar também que vários ciclos de extração/eluição podem ser realizados utilizando apenas um cartucho sem redução da resposta analítica. Durante a otimização realizada, bem como a aplicação do método proposto em amostras de água foram mais de 160 ciclos de extração/eluição com um único cartucho.

Conforme observado na Tabela 14, devido aos elevados fatores de pré-concentração, similares ou menores limites de detecção e quantificação foram obtidos para os herbicidas IMP, IMQ e IMT quando comparados com outros métodos de pré-concentração reportados na literatura. Além disso, é possível observar que o valor informado como LQ nesses trabalhos está abaixo da faixa linear apresentada.

Tabela 13. Recuperação dos herbicidas imazapir (IMP), imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) em diferentes amostras de arroz após extração com MISPE (n = 3).

Amostra	IMP			IMQ		IMT	
	Adicionado (mg Kg ⁻¹)	Encontrado (mg Kg ⁻¹)	Recuperação %	Encontrado (mg Kg ⁻¹)	Recuperação %	Encontrado (mg Kg ⁻¹)	Recuperação %
A	0,000	ND	-	ND	-	ND	-
	0,050	0,045 ± 0,008	90	0,048 ± 0,005	96	0,054 ± 0,010	107
	0,150	0,132 ± 0,009	88	0,135 ± 0,011	90	0,137 ± 0,030	92
B	0,000	ND	-	ND	-	ND	-
	0,050	0,047 ± 0,005	95	0,049 ± 0,001	98	0,051 ± 0,011	102
	0,150	0,134 ± 0,013	89	0,139 ± 0,006	93	0,146 ± 0,007	97
C	0,000	ND	-	ND	-	ND	-
	0,050	0,045 ± 0,010	90	0,051 ± 0,002	102	0,046 ± 0,009	92
	0,150	0,130 ± 0,011	86	0,133 ± 0,009	88	0,129 ± 0,007	86
D	0,000	ND	-	ND	-	ND	-
	0,050	0,049 ± 0,003	97	0,052 ± 0,003	105	0,053 ± 0,006	106
	0,150	0,138 ± 0,010	92	0,138 ± 0,009	92	0,142 ± 0,007	95

Tabela 14. Diferentes sistemas de extração/quantificação para os herbicidas imazapir (IMP) imazapique (IMQ) e imazetapir (IMT) em diversas matrizes e suas características.

Tipo de Matriz	Volume pré-concentrado	Analito	Técnica de Extração	Massa do cartucho	Técnica para determinação	Faixa linear	LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$	Referência
Água	200,0 mL	IMT	SPE - PMOS ^a	500,0 mg	HPLC-DAD	0,3 - 4,5 mg L ⁻¹	0,45	1,5	VIGNA, <i>et al.</i> , 2006
Água	100,0 mL	IMT imazaquim	SPE - PMTDS ^b	500,0 mg	HPLC-DAD	0,1 - 5,0 mg L ⁻¹	N. I.	1,0	FARIA, <i>et al.</i> , 2007
Água	100,0 mL	IMQ IMT	SPE - C ₁₈	500,0 mg	HPLC-DAD	0,025 - 2,5 mg L ⁻¹	0,04	0,12	GONÇALVES, <i>et al.</i> , 2013
Arroz, amendoim e solo	-	IMP IMT imazameth imazamox imazaquim	SPME - MIP	-	HPLC - UV	0,5 - 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,16	N. I.	CHEN, FENG e HU, 2015
						1,0 - 100 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,07 0,29		
Água e arroz	100,0 ml	IMP	MISPE	200,0 mg	HPLC-DAD	0,29-200 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,09	0,29	<i>Este trabalho</i>
		IMQ				0,21-200 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,06	0,21	
		IMT				0,15-200 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,04	0,15	

^aPoli(metiloctilsiloxano) imobilizado em sílica.

^bPoli(metiltetradecilsiloxano) imobilizado em sílica
N. I. = não informado.

6. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido avaliou o desempenho de um polímero molecularmente impresso de natureza ácida (poli(ácido metacrílico), MIP-MAA) e um polímero molecularmente impresso de natureza básica (polivinilimidazol, MIP-1VN) para sorção seletiva de imazetapir (IMT) e compostos similares pertencentes a família das imidazononas. Os resultados apresentados demonstram que o MIP-1VN mostrou maior seletividade e capacidade sorviva mesmo possuindo menor porosidade e menor quantidade de monômero funcional na cadeia polimérica, indicando assim que, os sítios impressos criados durante a síntese desempenham um papel mais importante nas características seletivas e sorvivas dos polímeros em detrimento aos dados texturais.

A presença de locais de ligação na superfície externa do MIP-1VN foi confirmada a partir do modelo de difusão intrapartícula e corrobora com a isoterma de Langmuir-Freundlich de dois sítios. Além disso, a partir de estudos termodinâmicos e cálculo da energia de ativação verificou-se que a sorção do IMT no polímero ocorre por um processo de fisiossorção.

É importante salientar que devido à elevada capacidade sorviva do material, foi possível obter satisfatórias figuras de mérito para o método de pré-concentração dos herbicidas estudados, incluindo baixos valores de limite de detecção, quantificação e elevado fator de pré-concentração. Estes parâmetros analíticos foram superiores àqueles obtidos com o cartucho comercial C₁₈ e PS-DVB.

O método MISPE pode ser aplicado em amostras de águas sem efeito de matriz. O processo mostrou versatilidade, pois o efeito de matriz observado na amostra alimentícia pode ser sanado inserindo a etapa de lavagem com clorofórmio no protocolo de MISPE. Esses dados demonstraram que o MIP-1VN é uma ferramenta poderosa para isolar seletivamente os herbicidas imazapir, imazapique e imazetapir de amostras complexas com satisfatória extração e eficiência de limpeza. Em uma etapa futura, é possível sugerir que esse material possa ser aplicado como fase extratora em fase sólida desses herbicidas em matrizes como frutas e solo.

Com relação à reutilização do sorvente, foi possível observar que o polímero obteve um desempenho satisfatório, visto que um único cartucho (MIP-1VN) foi utilizado durante todos os estudos de otimização da MISPE (160 ciclos de pré-

concentração/eluição), consideravelmente maior que sorventes comerciais. Por fim, conclui-se que polímeros molecularmente impressos, contendo monômero funcional básico, mostram-se como fases extratoras interessantes no que se diz respeito à extração/pré-concentração de herbicidas da família das imidazolinonas em água e alimentos, pois conferem aumento significativo na detectabilidade desses analitos em técnicas analíticas como cromatografia líquida de alta eficiência.

REFERÊNCIAS

- AKTAR, W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: Their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2009.
- ALEWU, B.; NOSIRI, C. Pesticides and human health. In: Stoytcheva M, editor. , editor. *Pesticides in the Modern World – Effects of Pesticides Exposure*. InTech; (2011). p. 231–250.
- ALISTER, C.; KOGAN, M. Efficacy of imidazolinone herbicides applied to imidazolinone-resistant maize and their carryover effect on rotational crops. **Crop Protection**, v. 24, n. 4, p. 375–379, 2005.
- AL-KINDY, S.; BADÍA, R.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Fluorimetric Monitoring of Molecular Imprinted Polymer Recognition Events for Aluminium. **Analytical Letters**, v. 35, n. 11, p. 1763-1774, 2002.
- ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, 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 AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003.
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regularização de Produtos – Agrotóxicos, Índice monográfico - Imazapir**, disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/112%2B%2BImazapir.pdf/96bb69f-c483-4771-b663-61edc69f35>>. Acesso em: 27 jan. 2018a.
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regularização de Produtos – Agrotóxicos, Índice monográfico - Imazapique**, disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/120%2B%25E2%2580%2593%2BImazapique.pdf/75460635-f7a0-4b3e-ba5a-bcb92accc115>>. Acesso em 30 jan. 2018b.
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regularização de Produtos – Agrotóxicos, Índice monográfico - Imazetapir**, disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/110%2B%2BImazetapir.pdf/937172bb-286d-4d57-8152-dc9bb524fa73>>. Acesso em 30 jan. 2018c.
- ARA, B.; CHEN, Z.; SHAH, J.; JAN, M. R.; YE, L. Preparation and characterization of uniform molecularly imprinted polymer beads for separation of triazine herbicides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, p. 315–321, 2012.
- ARGUN, M. E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 587-595, 2008.
- ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; LA GUARDIA, M. de. Green Analytical Chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 497–511, 2008.

ASENSIO-RAMOS, M.; HERNÁNDEZ-BORGES, J.; BORGES-MIQUEL, T. M.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M. Á. Ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous determination of pesticides and metabolites in soils using high-performance liquid chromatography and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 30, p. 4808-4816, 2011.

BAGGIANI, C.; ANFOSSI, L.; GIOVANNOLI, C. Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 591, n. 1 p. 29-39, 2007.

BAKER, L. Chemistry of Dissolved Organic Matter in Rivers, Lakes, and Reservoirs J. A.; Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs Advances in Chemistry; **American Chemical Society**: Washington, DC, 1994.

BARCANSKA, H.; RUSEK, M.; SZATKOWSKA, A. New procedures for simultaneous determination of mesotrione and atrazine in water and soil. Comparison of the degradation processes of mesotrione and atrazine. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 1, p. 321-334 2012.

BATTAGLIN, W. A.; FURLOG, E. T.; BURKHARD, M. R.; PETER, C. J. Occurrence of sulfonyleurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998, **Science of the Total Environment**, v. 248, 123-133, 2000.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Edição: 1. Springer International Publishing Switzerland, 2015.

BERRADA, H.; FONT, G.; MOLTÓ, J. C. Application of solid-phase microextraction for determining phenylurea herbicides and their homologous anilines from vegetables, **Journal of Chromatography A**, v. 1042, n. 7-8, p. 474-483, 2004.

BERRUETA, L. A.; GALLO, B.; VICENTE, F. A review of solid phase extraction: Basic principles and new developments. **Chromatographia**, v. 40, n. 7-8, p. 474-483, 1995.

BIZIUK, M. Solid Phase Extraction Technique - Trends, Opportunities and Applications. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 5, p. 677-690, 2006.

BOSSI, A.; BONINI, F.; TURNER, A. P. F.; PILETSKY, S. A. Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 6, p. 131-1137, 2007.

BRASIL, Portaria nº 2.914, de 12 de dez de 2011. **Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**, Ministério da Saúde, 2011a.

BRASIL, Resolução n. 357, de 17 de mar. de 2005, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**, CONAMA, 2011b.

BRESNAHAN, G.; DEXTER, A.; KOSKINEN, W.; LUESCHEN, W. Influence of soil pH-sorption interactions on the carry-over of fresh and aged soil residues of imazamox.

Weed Research, v. 42, n. 1, p. 45–51, 2002.

CABO, T. R.; RODRÍGUEZ, I.; RAMIL, M.; CELA, R. Dispersive liquid-liquid microextraction using non-chlorinated, lighter than water solvents for gas chromatography-mass spectrometry determination of fungicides in wine. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 38, p. 6603-6611, 2011.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982–1986, 2008.

CABRERA, L. C.; MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Dispersive Solid Phase Extraction in the determination of residues and contaminants in food. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 3, 227-240, 2012.

CACHO, C.; TURIEL, E.; PÉREZ-CONDE, C. Molecularly imprinted polymers: an analytical tool for the determination of benzimidazole compounds in water samples; **Talanta**, v. 78, p. 1029–1035, 2009.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R. Modern techniques of sample preparation for pesticide residues determination in water by liquid chromatography with detection by diode array and mass spectrometry. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CAMEL, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 229–248, 2000.

CANUTI, V.; CONVERSANO, M.; CALZI, M. L.; HEYMANN, H.; MATTHEWS, M. A.; EBELER, S. E. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 15, p. 3012-3022, 2009.

CARNEIRO, F. F.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV, São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

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 a comprehensive approach of the retention mechanism. **Journal of Chromatography A**, v. 999, n. 1–2, p. 23–33, 2003.

CHEMICALIZE, disponível em: <www.chemicalize.com>. Acessado em 20 nov, 2016.

CHEN, Y.; FENG, T.; LI, G.; HU, J. Molecularly imprinted polymer as a novel solid-phase microextraction coating for the selective enrichment of trace imidazolinones in rice, peanut, and soil. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 2, p. 301-308, 2015.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 15, p. 2897-2904, 2007.

CHIMUKA, L.; PINXTEREN, M. VAN; BILLING, J.; YILMAZ, E.; JÖNSSON, J. Å. Selective extraction of triazine herbicides based on a combination of membrane assisted solvent extraction and molecularly imprinted solid phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 5, p. 647–653, 2011.

CHOU, T.; LIN, S.; FUH, M. Determination of phenylurea herbicides in aqueous samples using partitioned dispersive liquid-liquid microextraction. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 493-498, 2009.

CLAUSEN, D. N.; PIRES, I. M. R.; TARLEY, C. R. T. Improved selective cholesterol adsorption by molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/silica (PMAA–SiO₂) hybrid material synthesized with different molar ratios. **Materials Science and Engineering C**, v. 44, p. 99-108, 2014.

CODEX ALIMENTARIUS - International Food Standards. Pesticides Residues in Food Online Database. 2016. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/en/> Acesso em 12 dez. 2017.

CSERHÁTI, T.; FORGÁCS, E.; DEYL, Z.; MIKSIK, I.; ECKHARDT, A. Chromatographic determination of herbicide residues in various matrices. **Biomedical Chromatography**, v. 18, n. 6, p. 350–359, 2004.

CURINI, R.; GENTILI, A.; MARCHESE, S.; MARINO, A.; PERRET, D. Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography–ionspray interface–mass spectrometry for monitoring of herbicides in environmental water. **Journal of Chromatography A**, v. 874, n. 2, p. 187–198, 7 abr. 2000.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DELLE SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. In. Sorption Of Organic Compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187-439, 2001.

DEMOLINER, A. **Otimização e validação de metodologia analítica empregando SPE e LC-ESI-MS/MS para determinação de multiclassas de agrotóxicos e metabólitos em água de superfície e de abastecimento público**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Do Rio Grande, Rio Grande do Sul.

DIAMOND, M. L.; WIT, C. A. DE; MOLANDER, S.; SCHERINGER, M.; BACKHAUS, T.; LOHMANN, R.; ARVIDSSON, R.; BERGMAN, A.; HAUSCHILD, M.; HOLOUBEK, I.; PERSSON, L.; SUZUKI, N.; VIGHI, M.; ZETZSCH, C.; Exploring the planetary boundary for chemical pollution. **Environment International**, v. 78, p. 8-15, 2015.

DIAS, J. C.; LIMA, W. N. de; Comparação de Métodos para a Determinação de Matéria Orgânica em Amostras Ambientais. **Revista Científica da UFPA**, v. 4, 2004.

DICKEY, F. H. The preparation of specific adsorbents. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 35, n. 5, p. 227-229, 1949.

DIOURI, N.; GUESSOUS, A.; EL KACEMI, K.; EL AZZOUZI, M.; EL HOURCH, A. Adsorption of Imazethapyr from Aqueous Solution on Activated Carbon. **Asian Journal of Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 288-292, 2011.

DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, n. 3, p. 517–528, 2003.

DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MURARETTO, J. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 10, p. 2077-2087, 2015.

USEPA **Agência de Proteção Ambiental**, 2016. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticides/chem_search/ppls/083529-00047-20160201.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2016.

ESPY, R.; PELTON, E.; OPSETH, A.; KASPRISIN, J.; NIENOW, A. M. Photodegradation of the herbicide imazethapyr in aqueous solution: Effects of wavelength, pH, and natural organic matter (NOM) and analysis of photoproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 7277–7285, 2011.

EUR-Lex. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption**. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31998L0083>. Acesso em: 14 jun.2017.

FARAJZADEH, M. A.; DJOZAN, D.; MOGADDAN, M. R. A. Extraction and preconcentration technique for triazole pesticides from cow milk using dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID and GC-MS determinations. **Journal of Separations Science**, v. 34, p. 1309-1316, 2011.

FARIA, A. M.; MALDANER, L.; SANTANA, C. C.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H. Poly(methyltetradecylsiloxane) immobilized onto silica for extraction of multiclass pesticides from surface waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, n. 1, p. 34–40, 2007.

FERNANDES, L. S.; HOMEM-DE-MELLO, P.; LIMA, E. C. de; HONORIO, K. M. Rational design of molecularly imprinted polymers for recognition of cannabinoids: A structure–property relationship study. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 364–371, 2015.

FERRER, I.; LANZA, F.; TOLOKAN, A.; HORVATH, V.; SELLERGREN, B.; HORVAI, G. D. Selective Trace Enrichment of Chlorotriazine Pesticides from Natural Waters and Sediment Samples Using Terbutylazine Molecularly Imprinted Polymers. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 16, p. 3934-3941, 2000.

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. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 3, p. 361–375, 2008.

FIGUEIREDO, L.; ERNY, G. L.; SANTOS, L.; ALVES, A. Applications of molecularly imprinted polymers to the analysis and removal of personal care products: A review. **Talanta**, v. 146, p. 754–765, 1 jan. 2016.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e

sua caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 100–105, 2008.

FONSECA, R. J.; SEGATELLI, M. G.; BORGES, K. B.; TARLEY, C. R. T. Synthesis and evaluation of different adsorbents based on poly(methacrylic acid-trimethylolpropane trimethacrylate) and poly(vinylimidazole-trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebutiuron from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 93, p. 1-9, 2015.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FROMBERG, A.; NILSSON, T.; RICHTER, B. L.; MONTANARELLA, L.; FACCHETTI, S.; ØGAARD, J. M. Analysis of chloro- and nitroanilines and -benzenes in soils by headspace solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 746, n. 1, p. 71-81, 1996.

FUAD, M. J.; JUNAIDI, A.B.; HABIBAH, A.; HAMZAH, J.; TORIMAN, M. E.; LYNDON, N.; ER, A.C.; SELVADURAI, S.; AZIMAN, A. M. The impact of pesticides on paddy farmers and ecosystem. **Advances in Natural and Applied Sciences**, v. 6, n. 1, p. 65–70, 2012.

GALON, L.; LIMA, A. M.; GUIMARÃES, S.; BELARMINO, J. G.; BURG, G. M.; CONCENÇO, G.; BASTIANI, M.O.; BEUTLER, A. N.; ZANDONA, R. R.; RADÜNZ, A. L. Potential of plant species for bioremediation of soils applied with imidazolinone herbicides. **Planta Daninha**, v. 32, p. 719-726, 2014.

GAN, J.; LV, L.; PENG, J.; LI, J.; XIONG, Z.; CHEN, D.; HE, L. Multi-residue method for the determination of organofluorine pesticides in fish tissue by liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 15, n. 207, p. 195-204, 2016.

GOLOMBIESKI, J. I.; SUTILI, F. J.; SALBEGO, J.; SEBEN, D.; GRESSLER, L. T.; DA CUNHA, J. A.; GRESSLER, L. T.; ZANELLA, R.; DE ALMEIDA V. R.; MARCHESAN, E.; BALDISSEROTTO, B. Imazapyr+imazapic herbicide determines acute toxicity in silver catfish *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 128, p. 91-99, 2016.

GONÇALVES, F. F.; DE MATOS, F. S.; ZANELLA, R. Determinação de resíduos de herbicidas em águas de lavoura de arroz irrigado empregando Extração em Fase Sólida e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por Arranjo de Diodos. **Scientia Chromatographica**, v. 5, n. 2, p. 89-100, 2013.

GORMACK, P. A. G.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization. **Journal of Chromatography B**, v. 804, n.1, p. 173- 182, 2004.

HAN, R.; WANG, H.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 331-335, 2007.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.1140-1149, 2010.

HEALTH CANADA. **Maximum Residue Limits for Pesticides Database**. Disponível em: <http://pr-rp.hc-sc.gc.ca/mrl-irm/index-eng.php>. Acesso em: 14 jun. 2017).

HELLING, C. S.; DOHERTY, M. A. Improved method for the analysis of imazapyr in soil. **Journal of Pest Science**, v. 45, p. 21-26, 1995.

HERNÁNDEZ-MESA, M.; CRUCES-BLANCO, C.; GARCÍA-CAMPAÑA, A. M. Capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry combined with molecularly imprinted solid phase extraction as useful tool for the monitoring of 5-nitroimidazoles and their metabolites in urine samples. **Talanta**, v. 163, n. 15, p. 111-120, 2017.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681–689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 25, p. 171-193, 1999.

HOGENDOORN, E.; ZOONEN, P. V. Recent and future developments of liquid chromatography in pesticide trace analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 892, p. 435-453, 2000.

HU, C.; DENG, J.; ZHAO, Y.; XIA L.; HUANG, K.; JU S.; XIAO, N. A novel core-shell magnetic nano-sorbent with surface molecularly imprinted polymer coating for the selective solid phase extraction of dimetridazole. **Food Chemistry**, v. 158, p. 366-373, 2014.

HU, M. L.; JIANG, M.; WANG, P.; MEI, S.R.; LIN, Y. F.; HU, X. Z. et al.; Selective solid-phase extraction of tebuconazole in biological and environmental samples using molecularly imprinted polymers, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p. 1007–1016, 2007.

HUANG, X.; ZOU, H.; CHEN, X.; LUO, Q.; KONG, L. Molecularly imprinted monolithic stationary phases for liquid chromatographic separation of enantiomers and diastereomers. **Journal of Chromatography A**, v. 984, n. 2, p. 273-282, 2003.

HUERTAS-PÉREZ, J. F.; ARROYO-MANZANARES, N.; GARCÍA-CAMPAÑA, A. M.; GÁMIZ-GRACIA, L. Solid phase extraction as sample treatment for the determination of Ochratoxin A in foods: A review. **Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 16, p. 3405-3420, 2017.

Ibama, **Relatório de comercialização dos Agrotóxicos**, 2016. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em 19 dez. 2017.

IBRAHIM, W. A. W.; ALI, L. I. A.; SULAIMAN, A. SANAGI, M. M.; ABOUL-ENEIN, H. Y. Application of Solid-Phase Extraction for Trace Elements in Environmental and Biological Samples: A Review, **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 233-254, 2014.

INTAWONGSE, M.; DEAN, J. R. Microwave-enhanced Solvent Extraction of Organics in Environmental Analysis. In: Dean, J. R. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, Ltd., 2006, p. 1–17.

ISAH, K.; ABDULRAHEEM, G.; BALA, S.; MUHAMMAD, S.; ABDULLAHI, M. Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies of C.I. Reactive Blue 19 Dye Adsorption on Coconut Shell based Activated Carbon. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 265-273, 2015.

JAMIESON, A.; MCNEILL, I. C. The thermal degradation of copolymers of methyl methacrylate with methacrylic acid. **European Polymer Journal**, v. 10, p. 217-247, 1974.

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.

JIMENEZ, J. J.; BERNAL, J. L.; DEL NOZAL, M. J.; MARTIN, M. T.; MAYORGA, A. L. Solid-phase microextraction applied to the analysis of pesticide residues in honey using gas chromatography with electron-capture 1 detection. **Journal of Chromatography A**, v. 829, n. 1-2; p. 269–277, 1998.

JOURDAN, S. W.; MAJEK, B. A.; AYENI, A. O. Imazethapyr bioactivity and movement in soil. **Weed Science**, v. 46, n. 5, p. 608-613, 1998.

KANDIMALLA, V. B.; JU, H. Molecular imprinting: a dynamic technique for diverse applications in analytical chemistry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 4, 587-605, 2004.

KAREUHANON, W.; LEE, V. S.; NIMMANPIPUG, P.; TAYAPIWATANA, C. PATTARAWARAPAN, M. Synthesis of molecularly imprinted polymers for nevirapine by dummy template imprinting approach. **Cromatographia**, v. 70, p. 1531-1537, 2009.

KEGLEY, S.E.; HILL, B.R.; ORME S.; CHOI A.H. **PAN Pesticide Database**, Pesticide Action Network, North America (Oakland, CA, 2014). Disponível em <<http://www.pesticideinfo.org>>. Acesso em: 13 dez. 2017.

KEMPE, M. Antibody-Mimicking Polymers as Chiral Stationary Phases in HPLC. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 1948-1953, 1996.

KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G.; KAYALVIZHI K. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 134-143, 2007.

KODAMA, H.; MIYAHIMA, T.; MORI, M.; TAKAHASHI, M.; NISHIMURA, H.; ISHIGURO, S. A unified analytical treatment of the acid-dissociation equilibrium of weakly acidic linear polyelectrolytes and the conjugate acids of weakly basic linear polyelectrolytes. **Colloid and Polymer Science**, v. 275, p. 938–945, 1997.

KOUTROS, S.; SILVERMAN, D. T.; ALAVANJA, M. C.; ANDREOTTI, G.; LERRO, C. C.; HELTSHE, S. LYNCH, C. F.; SANDLER, D. P.; BLAIR, A.; FREEMAN L. E. B. Occupational exposure to pesticides and bladder cancer risk. **International Journal of Epidemiology**, v. 45, n. 3, p. 792-805, 2016.

KUSTER, M.; ALDA, M. L.; BARCELO, M. Analysis of in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometric techniques. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 25, p. 900-916, 2006.

LAGANÀ, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Simultaneous Determination of Imidazolinone Herbicides from Soil and Natural Waters Using Soil Column Extraction and Off-Line Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography with UV Detection or Liquid Chromatography/Electrospray Mass Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 1, p. 121–130, 1998.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1 – 39, 1898.

LAI, J. P.; LU, X. Y.; LU, C. Y.; JU, H. F.; HE, X. W. Preparation and evaluation of molecularly imprinted polymeric microspheres by aqueous suspension polymerization for use as a high-performance liquid chromatography stationary phase. **Analytica Chimica Acta**, v. 442, n. 1, p. 105-111, 2001.

LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. 4. ed. São Carlos: Rima Editora, 2004.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids—part I: solids. **The Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 2, p. 2221–2295, 1916.

LI, J.; ZHANG, Y.; PING, Z.; LI, M.; ZHANG, 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.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Review - biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

LIU, Z.; LV, Y.; GAO, J.; LI X.; ZHAI, X.; ZHAO, J.; XU, X. Molecularly Imprinted Poly(MAA-co-AM) Composite Membranes for Selective Recognition of Nicosulfuron Herbicide. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 126, p. 1247-1256, 2012.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection, a closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712-724, 1983.

LV, Y.; ZHANG, J.; HE, Y.; ZHANG, J.; SUN, H. Adsorption-controlled preparation of molecularly imprinted hybrid composites for selective extraction of tetracycline residues from honey and milk. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p. 802-808, 2014.

MADANI, M. EL; HARIR, M.; ZRINEH, A.; AZZOUZI, M. EL. Photodegradation of imazethapyr herbicide by using slurry and supported TiO₂: Efficiency comparison. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 181–185, 2015.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 328-336, 2006.

MANZO, V.; ULISSE, K.; RODRÍGUEZ, I.; PEREIRA, E.; RICHTER, P. A molecularly imprinted polymer as the sorptive phase immobilized in a rotating disk extraction device for the determination of diclofenac and mefenamic acid in wastewater. **Analytica Chimica Acta**, v. 889, p. 130-137, 2015.

MARESTONI, L. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; SEGATELLI, M. G.; SARTORI, L. R.; TARLEY, C. R. T. Polímeros impressos com íons: Fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em Química Analítica. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1194-1207,

2013.

MARTINI, L. F. D.; CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; BUNDT, A. D. C.; PRIMEL, E. G.; AVILA, L. A. DE. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 42, n. 10, p. 1715–1721, 2012.

MARTINS, G. L.; FRIGGI, C. A.; PRESTES, O. D.; VICARI, M. C.; FRIGGI, D. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Simultaneous LC-MS/MS determination of imidazolinone herbicides together with other multiclass pesticide residues in soil. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 42, n. 10, p. 1441–1449, 2014.

MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; SOUZA CALDAS, S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 1, p. 35–51, 2012.

MATA, K.; CORAZZA, M. Z.; OLIVEIRA, F. M. DE; TOFFOLI, NA. L. DE; TARLEY, C. R. T.; MOREIRA, A. B. Synthesis and characterization of cross-linked molecularly imprinted polyacrylamide for the extraction/preconcentration of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from water samples. **Reactive & Functional Polymers**, v. 83, p. 76–83, 2014.

MATTIASSON, B.; YE, L. **Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology**. Springer International Publishing, 2015.

MAYES, A. G.; MOSBACH, K. Molecularly Imprinted Polymer Beads: Suspension Polymerization Using a Liquid Perfluorocarbon as the Dispersing Phase. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 21, p. 3769–3774, 1996.

MAYES, A. G.; WHITCOMBE, M. J. Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 57, n. 12, p. 1742–1778, 2005.

McDOWELL, R. W.; CONDRON, L. M.; MAINT, B. E.; DASTGHEIB, F. Dissipation of imazapyr, flumetsulam and thifensulfuron in soil. **Weed Research**, v. 37, n. 6, p. 381–389, 1997.

MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES JR., A. C.; STREY, L.; RUBIO, F. SCHWANTES, D.; CASARIN, J. Biosorption and removal of chromium from water by using Moringa seed cake (*Moringa Oleifera Lam.*). **Química Nova**, v. 36, n. 8, 1104-1110, 2013.

MICHALOWSKI, J.; HALABURDA, P.; KOJLO, A. Determination of humic acid in natural waters by flow injection analysis with chemiluminescence detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, p. 143-148, 2001.

MISHRA, V.; KUMAR, R. Living Radical Polymerization: a Review. **Journal of Scientific Research**, v. 56, p. 141-176, 2012.

MOAWED, E. A.; ABULKIBASH, A. B.; EL-SHAHAT, M. F. Synthesis of tannic acid azo-polyurethane sorbent and its application for extraction and determination of atrazine and prometryn pesticides in foods and water samples. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 3, p. 61-66, 2015.

MOINFAR, S.; HOSSEINI, M. R. M. Development of dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of organophosphorus pesticides in tea. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 907-911, 2009.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v.117, p. 207-211, 2005.

MOORS, M.; MASSART, D. L.; MCDOWALL, R. D. Analyte isolation by solid phase extraction (SPE) on silica-bonded phases: Classification and recommended practices, **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 2, 277-304, 1994.

MORAES, B. S.; CLASEN, B.; LORO, V. L.; PRETTO, A.; TONI, C.; AVILA, L. A. D.; MARCHESANB, E.; MACHADOC, S. L. D. O.; ZANELLAD, R.; REIMCHE, G. B. Toxicological responses of *Cyprinus carpio* after exposure to a commercial herbicide containing imazethapyr and imazapic. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 328-335, 2011.

MUDD, S. A hypothetical mechanism of antibody formation. **The Journal of Immunology**, v. 23, n. 6, p. 423-530, 1932.

MUHAMMAD, T.; NUR, Z.; PILETSKA, E. V.; YIMIT, O.; PILETSKY, S. A. Rational design of molecularly imprinted polymer: the choice of cross-linker. **Analyst**, v. 137, n. 11, p. 2623-2628, 2012.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NCBI - **National Center for Biotechnology Information**. PubChem Compound Database; CID=54740, Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54740>>. Acesso em: 29 jan. 2018a.

NCBI - **National Center for Biotechnology Information**. PubChem Compound Database; CID=54738, Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54738>>. Acesso em: 29 jan. 2018b.

NCBI - **National Center for Biotechnology Information**. PubChem Compound Database; CID=91770. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/91770>>. Acesso em: 29 jan. 2018c.

NHFPC - **National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China**. National Food Safety Standard-Maximum Residue Limits for Pesticides in food. 2014. 252 p.

NOBILE, D. C.; PIRES, I. M. R.; TARLEY, C. R. T. Improved selective cholesterol adsorption by molecularly imprinted poly(methacrylic acid)/silica (PMAA-SiO₂) hybrid material synthesized with different molar ratios. **Materials Science and Engineering: C**, 44, n. 1, 99-108, 2014.

NOLLET, H.; ROELS, M.; LUTGEN, P.; VAN DER MEEREN, P.; VERSTRAETE, W. Removal of PCBs from waste water using fly ash. **Chemosphere**, v. 53, p. 655-665, 2003.

OLIVEIRA, F. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Preparation of a new restricted access molecularly imprinted hybrid adsorbent for the extraction of folic acid from milk powder samples. **Analytical Methods**, v. 8, n. 3, p. 656-665, 2016.

OTERO, R. R.; RUIZ, C. Y.; GRANDE, B. C.; GANDARA, J. C. Solid-phase microextraction–gas chromatographic–mass spectrometric method for the determination of the fungicides cyprodinil and fludioxonil in white wines. **Journal of Chromatography A**, v. 942, n. 1-2, p. 41-52, 2002.

OUFQIR, S.; EL MADANI, M.; BELGHITI, M. A. L.; ZRINEH, A.; EL AZZOUZI, M. Adsorption of imazethapyr on six agricultural soils of Morocco: Evaluation of the impact of soil properties. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. S2944-S2949, 2013.

PACE, P. F.; SENSEMAN, S. A.; KETCHERSID, M. L.; CRALLE, H. T. Supercritical Fluid Extraction and Solid-Phase Extraction of AC 263,222 and Imazethapyr from Three Texas Soils. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 37, n. 4, p. 440-444, 1999.

PASTOR-BELDA, M.; GARRIDO, I.; CAMPILLO, N.; VIÑAS, P.; HELLÍN, P.; FLORES, P.; FENOLL, J. Combination of solvent extractants for dispersive liquid-liquid microextraction of fungicides from water and fruit samples by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 233, p. 69-76, 2017.

PAULING, L. Theory of the structure and process of formation of antibodies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 10, p. 2643–2657, 1940.

PAULING, L.; CAMPBELL, D.H. The manufacture of antibodies in vitro. **Journal of Experimental Medicine**, v. 76, n. 2, p. 211-220, 1942.

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.

PENG, Y.; XIE, Y.; LUO, J.; NIE, L.; CHEN, Y.; CHEN, L.; DU, S.; ZHANG, Z. Molecularly imprinted polymer layer-coated silica nanoparticles toward dispersive solid-phase extraction of trace sulfonylurea herbicides from soil and crop samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, n. 2, p. 190–200, 2010.

PEREIRA, A. V. P.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Do voltammetry electrodes modified with MIPs really work? The role of large molecules: folic acid as a probe. **Analytical Methods**, v. 6, p. 6658–6667, 2014.

PÉREZ-MORAL, N.; MAYES, A. G. Comparative study of imprinted polymer particles prepared by different polymerisation methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 504, n. 1, p. 15–21, 2004.

PICHON, V.; CHAPUIS-HUGON, F. Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 622, n. 1-2, p. 48-61, 2008.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. DE S. E.; LARA, S. S. DE; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. DA C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência &**

Saúde Coletiva, v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017.

PHILLIPS, P. J.; BODE, R. W. Pesticides in surface water runoff in south-eastern New York State, USA: seasonal and storm flow effects on concentrations. **Pest Management Science**, v. 60, p. 531-543, 2004.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.

PORFIRI, C.; MONTOYA, J. C.; KOSKINEN, W. C.; AZCARATE, M. P. Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems, **Geoderma**, v. 251–252, p. 1-9, 2015.

PTOTKA-WASYLKA, J.; SZCZEPANSKA, N.; LA GUARDIA, M. de; NAMIÉŚNIK, J. Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, p. 23-43, 2016.

PUOCI, F.; CIRILLO, G.; CURCIO, M.; IEMMA, F.; SPIZZIRRI, U. G.; PICCI, N. Molecularly imprinted solid phase extraction for the selective HPLC determination of α -tocopherol in bay leaves. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, n. 2, p. 164–170, 2007.

PUSINO, A.; PETRETTO, S.; GESSA, C. Adsorption and desorption of imazapyr by soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 1012-1016, 1997.

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, p. 68–76, 2001.

RAMEZANI, M.; SIMPSON, N.; OLIVER, D.; KOOKANA, R.; GILL, G.; PRESTON, C. Improved extraction and clean-up of imidazolinone herbicides from soil solutions using different solid-phase sorbents. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 26, p. 5092–5100, 2009.

RENKECZ, T.; MISTLBERGER, G.; PAWLAK, M.; HORVATH, V.; BAKKER, E. Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Containing Photoswitchable Spiropyran-Based Binding Sites. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 8537-8545, 2013.

REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEIN, M. M.; AGHAEE, E.; AHMADIA, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal Chromatography A**, v. 1116, n. 1-2, p. 1-9, 2006

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.

RIGOTTO, R. M.; PAIXÃO, D.; ROCHA, V. M. M. Pesticide use in Brazil and problems for public health. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 30, n. 7, p. 1-3, 2014.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p.1370-1378, 2010.

RODRÍGUEZ, J. A.; ARTEAGA, K. A.; DÍEZ, C.; BARRADO, E. Recent Advances in the Extraction of Triazines from Water Samples. In. PRICE, A. **Herbicides - Advances in Research**. Ed. InTech, 2013.

RODRIGUEZ, M.; ORESCAN, D. B. Confirmation and quantitation of selected sulfonylurea, imidazolinone, and sulfonamide herbicides in surface water using electrospray LC/MS. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 13, p. 2710–2717, 1998.

RONG, F.; FENG, V.; YUAN, C.; FU, D.; LI, P. Chiral Separation of Mandelic Acid and Its Derivatives by Thin-Layer Chromatography Using Molecularly Imprinted Stationary Phases. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 29, p. 2593-2602, 2006.

SANTOS, M. G.; ABRÃO, L. C. C.; FREITAS, L. A. S.; MORAES, G. O. I.; LIMA, M. M.; FIGUEIREDO, E. C. Emprego de polímeros de impressão molecular em preparo de amostras para análise de compostos orgânicos: aplicações e tendências. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 3, p. 161-195, 2012.

SCORRANO, S.; MERGOLA, L.; DEL SOLE, R.; VASAPOLLO, G. Synthesis of molecularly imprinted polymers for amino acid derivatives by using different functional monomers. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 3, p. 1735-1743, 2011.

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.

SHANER, D. L.; ANDERSON, P. C.; STIDHAM, M.A. Imidazolinones: potential inhibitors of acetohydroxyacid synthase. **Plant Physiology**, v. 76, n. 2, p. 545-546, 1984.

SHE, Y. XIN; CAO, W. QIANG; SHI, X. MEI; LV, X. LING; LIU, J. JIA; WANG, R. YAN; JIN, F.; WANG, J.; XIAO, H. Class-specific molecularly imprinted polymers for the selective extraction and determination of sulfonylurea herbicides in maize samples by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 878, n. 23, p. 2047–2053, 2010.

SHI, X.; WU, A.; QU, G.; LI, R.; ZHANG, D. Development and characterisation of molecularly imprinted polymers based on methacrylic acid for selective recognition of drugs. **Biomaterials**, v. 28, p. 3741–3749, 2007.

SILVA, D. R. O.; AVILA, L. A. AGOSTINETTO, D. MAGRO, T. D.; OLIVEIRA, E.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. Pesticides monitoring in surface water of rice production areas in southern Brazil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383- 2389, 2009.

SILVA, V. P. A.; PAZ, M. S. O.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. Strategy for Correction of Matrix Effect on the Determination of Pesticides in Water Bodies Using SPME-GC-FID. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 6, p. 1081-1090, 2017.

SIMPLICIO, A. L.; VILAS BOAS, L. Validation of a solid-phase microextraction method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and fruit juice. **Journal of Chromatography A**, v. 833, p. 35-42, 1999.

SLOBODNÍK, J.; LOUTER, A. J. H.; VREULS, J. J.; LISKA, I.; BRINKMAN, U. A. Monitoring of organic micropollutants in surface water by automated on-line trace-enrichment liquid and gas chromatographic systems with ultraviolet diode-array and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 768, n. 2, p. 239-258, 1997.

SOARES, R. D.; WELKE, J. E.; NICOLLI, K. P.; ZANUS, M.; CARAMÃO, E. B.; MANFROI, V.; ZINI, C. A. Monitoring the evolution of volatile compounds using gas chromatography during the stages of production of Moscatel sparkling wine. **Food Chemistry**, v. 183, p. 291–304, 15 set. 2015.

SOLONESKI, S.; LARRAMENDY, M. L. **Herbicides, Theory and Applications**. InTech, 2011.

SONDHIA, S. Evaluation of imazethapyr leaching in soil under natural rainfall conditions. **Indian Journal of Weed Science**, v. 45, n. 1, p. 58-61, 2013.

SOUZA, G. DOS S.; COSTA, L. C. A. DA; MACIEL, A. C.; REIS, F. D. V.; PAMPLONA, Y. DE A. P. Presença de agrotóxicos na atmosfera e risco à saúde humana: uma discussão para a Vigilância em Saúde Ambiental. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3269–3280, 2017.

STANISLAVA, G.; DMITRIENKO, E. V. K.; APYARI, V. V.; TOLMACHEVA, V. V.; ZOLOTOV, Y. A. Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 850, p. 6-25, 2014.

STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J.; MARTIN, A.R. Effects of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**, v. 38, n. 1 p. 67-73, 1990.

STOUT, S. J.; DACUNHA, A. R.; ALLARDICE, D. G. Microwave-assisted extraction coupled with gas chromatography/electron capture negative chemical ionization mass spectrometry for the simplified determination of imidazolinone herbicides in soil at the ppb level. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 4, p. 653–658, 1996.

STOUT, S. J.; DACUNHA, A. R.; PICARD, G. L.; SAFARPOUR, M. M. Microwave-Assisted Extraction Coupled with Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry for the Simplified Determination of Imidazolinone Herbicides and Their Metabolites in Plant Tissue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 11, p. 3548–3553, 1996.

TADEO, J. L.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; PÉREZ, R. A.; FERNÁNDEZ, M. D. Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables. **Journal of Chromatography A**, v. 882, n. 1–2, p. 175–191, 2000.

TADEU, J. L. **Analysis of pesticides in food and environmental samples**. Boca Raton. Taylor & Francis Group, 2008.

TAHA, A. A.; MOHAMED, A.; SHREADAHB, A. M.; AHMEDA, H. F. H. Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater

desalination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1166–1180, 2016.

TAMAYO, F. G.; CASILLAS, J. L.; MARTIN-ESTEBAN, A. Clean up of phenylurea herbicides in plant sample extracts using molecular imprinted polymer. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 6, pp 1234–1240, 2005.

TAMAYO, F. G.; TURIEL, E.; MARTÍN-ESTEBAN, A. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends. **Journal of Chromatography A**, v. 1152, n. 1–2, p. 32–40, 2007.

TAN, S.; EVANS, R. R.; DAHMER, M. L.; SINGH, B. K.; SHANER, D. L. Imidazolinone-tolerant crops: History, current status and future. **Pest Management Science**, v. 61, n. 3, p. 246–257, 2005.

TARLEY, C. R. T.; ANDRADE F. N.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; BEIJO, L. A.; SEGATELLI M. G. Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of Pb (II): Characterization and metal adsorption kinetic and thermodynamic studies. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, p. 83-91, 2012.

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.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THURMAN, E. M.; MILLS, M. S. **Solid-Phase Extraction - Principles and Practice**. Wiley-Interscience, v. 147, A Wiley-Interscience publication, New York, 1998.

Toxinet, **Toxicology Bibliographic Information (HSDB)**, National Library of Medicine's system. Disponível em <http://toxnet.nlm.nih.gov>. Acesso em: 6 set. 2016.

TSOI, Y.; HO, Y-M; LEUNG, K. A-Y.; Selective recognition of arsenic by tailoring ionimprinted polymer for ICP-MS quantification. **Talanta**, v. 89, p. 162-168, 2012.

TURKEMEN, D.; YILMAZ, E.; OZTURK, N.; AKGOL, S.; DENIZLI, A. Poly(hydroxyethyl methacrylate) nanobeads containing imidazole groups for removal of Cu(II) ions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 6, p. 2072-2078, 2009.

VASAPOLLO, G.; DEL SOLE, R.; MERGOLA, L.; LAZZOI, M. R. SCARDINO, A.; SCORRANO, S.; MELE, G. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, p. 5908-5945, 2011.

VERMA, K. S.; XIA, K. Analysis of triclosan and triclocarban in soil and biosolids using molecularly imprinted solid phase extraction coupled with HPLC-UV. **Journal of**

AOAC International, v. 93, n. 4, p. 1313–1321, 2010.

VIGNA, C. R. M.; MORAIS, L. S. R.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Poly(methyloctylsiloxane) immobilized on silica as a sorbent for solid-phase extraction of some pesticides. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 211–215, 2006.

VILLOSLADA, N. F. N.; SAN VICENTE, B.; MORENO-BONDI, M. Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers for Bisphenol A. **Analytica Chimica Acta**, v. 504, p. 149–162, 2004.

WANG, X. D.; ZHOU, S. M.; WANG, H. L.; FAN, D. F. Biodegradation of imazapyr in typical soils in Zhejiang Province, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 17, n. 4, p. 593-597, 2005.

WANG, X.; DING, X.; ZHENG, Z.; HU, X.; CHENG, X.; PENG, Y. Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Particles Synthesized by Suspension Polymerization in Silicone Oil. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, p. 1180-1184, 2006.

WANG, Y.; XIAO, L.; CHENG, M. Determination of phenylureas herbicides in food stuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 50, p. 9115-9119, 2011.

WANG, Y.; YOU, J.; REN, R.; XIAO, Y.; GAO, S.; ZHANG, H.; HU, Y. Determination of triazines in honey by dispersive liquid-liquid microextraction high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 26, p. 4241-4246, 2010.

WANG, Z.; WU, A. E. G.; WANG, A. M. An imprinted organic – inorganic hybrid sorbent for selective separation of copper ion from aqueous solution. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 2, p. 2694–2699, 2009.

WEBER, W.; MORRIS, J. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. **Journal of Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.

WEISBURGER, J. H. Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 506, p. 9-20, 2002.

WHETHER, I. Chapter 5 Microwave-assisted solid sample treatment. **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**, v. 24, n. C, p. 179–232, 2002.

WHO, World Health Organization. **Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture**. England: World Health Organization (1990).

WONG, A.; OLIVEIRA, F. M. DE, TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T. Study on the cross-linked molecularly imprinted poly(methacrylic acid) and poly(acrylic acid) towards selective adsorption of diuron. **Reactive and Functional Polymers**, v. 100, p. 26-36, 2016.

WU, C. H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 93-100, 2007.

WUILLOUD, J C. A. DE; WUILLOUD, R. G.; SADI, B. B. M.; CARUSO, J. A. Trace humic and fulvic acid determination in natural water by cloud point extraction/preconcentration using non-ionic and cationic surfactants with FI-UV

detection. **Analyst**, v. 128, p. 453–458, 2003.

YEMIŞ, F.; ALKAN, P.; YENİGÜL, B.; YENİGÜL, M. Molecularly Imprinted Polymers and Their Synthesis by Different Methods. **Polymers & Polymer Composites**, v. 21, n.3, p. 145 - 150, 2013.

YI, L-X; FANG, R.; CHEN, G. H. Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction in the Analysis of Agrochemicals. **Journal of Chromatographic Science**, v. 51, p. 608–618, 2013.

YU, S.; NG, F. L.; MA, K. M.; MON, A.; NG, F. L.; NG, Y. Y.; Effect of Porogenic Solvent on the Porous Properties of Polymer Monoliths. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 127, n. 4, p. 2641–2647, 2013.

ZANELLA, R.; PRIMEL, E. G.; GONCALVES, F. F.; MARTINS, A. F. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of clomazone residues in surface water. **Journal of Chromatography A**, v. 904, n. 2, p. 257-262, 2000.

ZHANG, C.; XU, J.; LIU, X.; DONG, F.; KONG, Z.; SHENG, Y.; ZHENG, Y. Impact of imazethapyr on the microbial community structure in agricultural soils. **Chemosphere**, v. 81, n. 6, p. 800–806, 2010.

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.

ZHANG, L.; HAN, F.; HU, Y.; ZHENG, P.; SHENG, X.; SUN, H.; SONG, W.; LV, Y. Selective trace analysis of chloroacetamide herbicides in food samples using dummy molecularly imprinted solid phase extraction based on chemometrics and quantum chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 729, p. 36–44, 2012.

ZHAO, E.; ZHAO, W.; HAN, L.; JIANG, S.; ZHOU, Z. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in watermelon and cucumber. **Journal of Chromatography A**, v. 1175, p. 137-140, 2007.

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.