



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DANIEL MORAIS NANICUACUA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE POLÍMERO HÍBRIDO
BIFUNCIONAL MOLECULARMENTE IMPRESSO
POLI(ÁCIDO METACRÍLICO-FENILTRIMETOXISILANO)
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE DIURON EM MATRIZES
AQUOSAS E ALIMENTÍCIAS**

Londrina
2022

DANIEL MORAIS NANICUACUA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE POLÍMERO HÍBRIDO
BIFUNCIONAL MOLECULARMENTE IMPRESSO
POLI(ÁCIDO METACRÍLICO-FENILTRIMETOXISILANO)
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE DIURON EM MATRIZES
AQUOSAS E ALIMENTÍCIAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de doutorado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley

Londrina
2022

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

N179s NANICUACUA, DANIEL MORAIS .
SÍNTESE E APLICAÇÃO DE POLÍMERO HÍBRIDO BIFUNCIONAL
MOLECULARMENTE IMPRESSO POLI(ÁCIDO
METACRÍLICO-FENILTRIMETOXISILANO) PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO
DE DIURON EM MATRIZES AQUOSAS E ALIMENTÍCIAS / DANIEL MORAIS
NANICUACUA. - Londrina, 2022.
155 f.

Orientador: CÉSAR RICARDO TEIXEIRA TARLEY.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.
Inclui bibliografia.

1. Diuron - Tese. 2. Extração - Tese. 3. Amostras alimentícias e águas naturais
- Tese. 4. Polímero híbrido bifuncional - Tese. I. TARLEY, CÉSAR RICARDO
TEIXEIRA . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

DANIEL MORAIS NANICUACUA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE POLÍMERO HÍBRIDO
BIFUNCIONAL MOLECULARMENTE IMPRESSO
POLI(ÁCIDO METACRÍLICO-FENILTRIMETOXISILANO)
PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE DIURON EM MATRIZES
AQUOSAS E ALIMENTÍCIAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de doutorado em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Marcela Zanetti Corazza
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior
Universidade Estadual do Oeste do Paraná -
Cascavel

Prof. Dr. Eduardo Costa de Figueiredo
Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL

Londrina, 31 de outubro de 2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à Deus pela saúde proporcionada no cotidiano, diante de inúmeras situações de altos e baixos vivenciadas ao longo da formação acadêmica. Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley pela orientação, paciência e partilha do seu saber demonstrados no processo de formação. Ainda, o agradeco por todas críticas e sugestões decorrentes do processo de instrução.

Agradeço a minha esposa pela paciência, força moral e compreensão e heroína que é, por carregar a difícil e nobre tarefa de assegurar e garantir os cuidados na educação de nossos meninos, em todos os momentos incluindo, o da minha de formação.

Agradeço aos meus irmãos, pela interação e força que sempre me inspiraram em momentos difíceis dos estudos.

Agradeço aos colegas do grupo de pesquisa LADEMA, em especial Luciane, Felipe, Milena, Letícia Bertoldo, Maiyara, Luana, Leandro, Paula, Letícia Effting, Ingrid, Lazaro, Diego, Pedro, Eduardo. Agradeço ainda, aos colegas do GMPC, Maria, Erica, Livia e Alexandre, e do LAEEM, Beatriz e Caroline, e todos outros colegas que passaram pelo grupo, pela interação e momentos marcantes em prol de um objetivo único, o realçar da pesquisa.

Agradeço ao CNPq Projeto N° 190434/2017-1 que suportou os custos relacionados aos estudos mediante a concessão da bolsa de estudos, e meus agradecimentos são extensivos a UEL e ao programa de doutorado pela vaga como estudante externo.

Agradeço também a técnica Dalva pela amizade prestada e partilha de material necessário para realização de algumas tarefas.

Aos amigos, Ismael Amador, Lício, Carol Teixeira, Leandro Luan, Renan, Rodrigo, Gabriel, Ruchet, muito obrigado.

A todas as pessoas que direta e indiretamente torcem que este desafio se torne uma realidade, deixo aqui expressos os meus sinceros votos agradecimentos.

*" O sucesso é a soma de pequenos esforços repetidos
dia após dia. Para alcança-lo, é preciso amar o que se
faz ".*

(Robert Collier)

NANICUACUA, Daniel Morais. **Síntese e aplicação de polímero híbrido bifuncional molecularmente impresso poli(ácido metacrílico-feniltrimetoxisilano) para pré-concentração de diuron em matrizes aquosas e alimentícias.** 2022. 155 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese de um polímero híbrido bifuncional molecularmente impresso poli(ácido metacrílico-feniltrimetoxisilano) (PHB-MIP) explorando o processo sol-gel e a polimerização por radicais livres e sua aplicação para pré-concentração de diuron em matrizes aquosas e alimentícias. A inovação do trabalho está pautada no emprego de dois monômeros funcionais na síntese com propriedades de interação com o diuron, garantindo elevada capacidade adsorptiva e seletividade ao material. O polímero foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X (XPS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), medidas de adsorção/de adsorção de nitrogênio e medidas de molhabilidade através de ângulo de contato. O equilíbrio de adsorção de diuron no PHB-MIP foi alcançado em 130 minutos, o que foi descrito pelo modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto a isoterma de adsorção foi descrita pelo modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção. As capacidades máximas de adsorção, determinadas em pH 4,0 foram 145,04 mg g⁻¹ para PHB-MIP e 23,84 mg g⁻¹ para PHB-NIP (polímero não impresso). A adsorção de diuron em polímeros sugere um processo exotérmico e espontâneo com valores de $\Delta H_0 = -22,99$ e $-9,94$ kJ mol⁻¹ K⁻¹ para o PHB-MIP e PHB-NIP, respectivamente; valores de $\Delta G_0 = -21,89$ kJ mol⁻¹ K⁻¹ para o PHB-MIP e $-17,20$ kJ mol⁻¹ K⁻¹ para PHB-NIP. A seletividade do PHB-MIP foi avaliada a partir de soluções binárias contendo diuron e tebutiuron, hexazinona, ametrina ou imazapique, dando origem a coeficientes de seletividade relativo (k') superiores a uma unidade, o que demonstra a formação de cavidades impressas no polímero. O novo adsorvente proposto neste estudo tem maior capacidade de adsorção para o diuron em comparação aos polímeros orgânicos e muitos adsorventes carbonáceos relatados na literatura. O polímero impresso foi utilizado como adsorvente para extração em fase sólida (SPE), visando o desenvolvimento de um método de pré-concentração de diuron, cujas condições otimizadas foram: 150,0 mg de massa de PHB-MIP preenchida no cartucho SPE, vazão de pré-concentração da amostra (pH 4,0) de 14,0 mL min⁻¹, volume de pré-concentração de 50,0 mL, e 6,0 mL de metanol como solvente de eluição e vazão de eluição de 2,0 mL min⁻¹. A faixa linear foi desde o limite de quantificação (LQ = 0,27 µg L⁻¹) até 200,0 µg L⁻¹; R² = 0,999). O método SPE apresentou alto fator de pré-concentração, avaliado em 173. O método foi aplicado na análise de amostras de água superficial de riacho e lago, assim como amostras de leite de soja. Testes de adição e recuperação foram realizados e porcentagens de recuperação (%) de 91,7 a 104,0 % para amostras de água e 93,1 a 110,0 % para amostras de leite de soja foram obtidas, atestando a exatidão das análises.

Palavras-chave: diuron; extração; amostras ambientais; polímero bifuncional impresso.

NANICUACUA, Daniel Morais. **Synthesis and application of bifunctional hybrid molecularly imprinted polymer poly(methacrylic acid-trimethoxyphenylsilane) for diuron preconcentration from aqueous and food matrices.** 2022. 155 p. Thesis (Doctoral degree in Chemistry) - State University of Londrina, Londrina, 2022.

ABSTRACT

This paper describes a synthesis of a bifunctional hybrid molecularly imprinted poly(methacrylic acid-trimethoxyphenylsilane) (BHMIP) exploring the sol-gel process and free radical polymerization and its application for preconcentration of diuron from aqueous and food matrices. The novelty of work is based on the use of two functional monomers in the synthesis with interaction properties with diuron, assuring high adsorptive capacity and selectivity to the material. The polymer was characterized by means of Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), nitrogen adsorption/desorption measurements and measurements of the wettability through contact angle. Equilibrium time of diuron adsorption onto BHMIP was reached in 130 min, and described by pseudo-first order model, while the adsorption isotherm was described as a dual-site Langmuir-Freundlich model. The maximum adsorption capacities, determined at pH 4, were found to be 145.04 mg g⁻¹ for BHMIP and 23.84 mg g⁻¹ for BHNIP (non-imprinted polymer). Diuron adsorption onto polymers suggests an exothermic and spontaneous process with ΔH^0 values of -22.99 and -9.94 kJ mol⁻¹ K⁻¹ for BHMIP and BHNIP, respectively; ΔG^0 values of -21.89 kJ mol⁻¹ K⁻¹ for BHMIP and -17.20 kJ mol⁻¹ K⁻¹ for BHNIP. Selectivity of BHMIP was evaluated from binary solutions containing diuron and tebuthiuron, hexazinone, ametryn or imazapic, giving rise to relative selectivity coefficients (k') higher than one unit, which demonstrates the formation of imprinted cavities in the polymer. The new proposed adsorbent has higher adsorption capacity towards diuron compared to previously molecularly imprinted organic polymers and many carbonaceous adsorbents reported in the literature. The imprinted polymer was used as adsorbent for solid phase extraction, aiming to the development of diuron preconcentration method, whose optimized conditions were: 150.0 mg of BHMIP mass filled into the SPE cartridge, sample preconcentration flow rate (pH 4.0) of 14.0 mL min⁻¹; preconcentration volume of 50.0 mL, 6.0 mL metanol as elution solvent and elution flow rate of 2.0 mL min⁻¹. The linear range was from the limit of quantification (LQ = 0.27 μ g L⁻¹) up to 200.0 μ g L⁻¹; R²= 0.999). The SPE method showed a high preconcentration factor, evaluated as 173. The method was applied to the analysis of stream and lake surface water, as well as soybean milk samples. Addition and recovery tests were carried out and recovery percentages (%) of 91.7 up to 104.0 % for water samples and 93.1 up to 110.0 % in soybean milk samples were obtained, attesting the accuracy of analysis.

Key words: diuron; extraction; environmental samples; imprinted bifunctional polymer.

LISTA DE FIGURAS







Figura 1. Estruturas dos monômeros funcionais empregados na síntese: a) orgânico, b) inorgânico e molécula template c) diuron.....	24
Figura 2. Destino de praguicidas no solo.	26
Figura 3. Diagrama de distribuição das espécies de diuron em função dos valores de pH.....	32
Figura 4. Esquema do processo de extração líquido-líquido.....	34
Figura 5. Etapas relacionadas ao processo de extração em fase sólida.....	36
Figura 6. Esquema ilustrativo do processo de obtenção dos MIPs.	43
Figura 7. Moléculas orgânicas () , imobilizadas em uma matriz inorgânica () , obtida por processo sol-gel a partir de precursores inorgânicos ()	57
Figura 8. Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida de polimerização, gerando o correspondente polímero ()	58
Figura 9. Esquema ilustrativo do modelo de interação entre os componentes orgânico e inorgânico no polímero híbrido da classe II.....	58
Figura 10. Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando pontes de hidrogênio.	59
Figura 11. Esquema representativo da preparação e interação do polímero híbrido bifuncional quimicamente impresso com diuron.....	70
Figura 12. Fotografia ilustrativa do procedimento SPE para pré-concentração de diuron.	76
Figura 13. Espectros de FT-IR do PHB-MIP, PHB-NIP e do PHB-MIP saturado.	83
Figura 14. Espectro topográfico XPS dos materiais poliméricos PHB-MIP e PHB-NIP.	84
Figura 15. Espectros XPS deconvoluídos (a), (b) e (c) referentes aos sinais C1s, O1s e Si2p do material PHB-MIP e (d), (e) e (f) referentes aos sinais C1s, O1s e Si2p do material PHB-NIP.	85
Figura 16. Micrografias eletrônicas de varredura (a) para PHB-NIP e (b) para PHB-MIP em ampliações de 200x; 6000x e 24000x em posições 1; 2 e 3 respectivamente.	89

Figura 17. Imagens TEM de materiais poliméricos: a) PHB-MIP e b) PHB-NIP, com ampliações de 97000 vezes.....	90
Figura 18. Curvas TG e DTG dos materiais poliméricos: (a) PHB-MIP e (b) PHB-NIP.	92
Figura 19. Fotografias de superfícies de contato entre a gota de água e (a) o PHB-MIP e (b) o PHB-NIP.	94
Figura 20. Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}). Medida realizada utilizando 10,0 mg PHB-MIP; 35,0 mL da solução de KCl 0,10 mol L ⁻¹ ; pH variando de 3,0 até 8,0; agitação por 24 h e a temperatura ambiente.....	95
Figura 21. Representação gráfica da quantidade de diuron adsorvida sobre os polímeros em função do pH. Ensaio realizado utilizando 10,0 mg PHB-MIP e PHB-NIP, 20,0 mL solução diuron 10,0 mg L ⁻¹ e agitado em homogeneizador de soluções por 60 min; pH variando de 3,0 – 8,0 à temperatura ambiente.	96
Figura 22. Influência do tempo de contato na adsorção de diuron sobre os polímeros. Ensaio realizado sob condições: 10,0 mg de PHB-MIP e PHB-NIP; pH=4,0; 20,0 mL da solução de diuron 10,0 mg L ⁻¹ ; agitação em tempos variando de 1 – 180 min a temperatura ambiente.	98
Figura 23. Estruturas moleculares das espécies interferentes utilizadas no estudo: (A) – Ametrina; (B) – Tebutiuron; (C) – Hexazinona e (D) – Imazapique.....	106
Figura 24. Representação gráfica da relação entre $\ln k_d$ (L g ⁻¹) versus 1/T (K ⁻¹) para PHB-MIP e PHB-NIP.....	108
Figura 25. Porcentagem de eluição de diuron retido no cartucho SPE preenchido com 200,0 mg de PHB-MIP utilizando diferentes solventes. Volume pré-concentrado 10,0 mL solução diuron 10,0 mg L ⁻¹ , pH 4,0, vazão de 5,0 mL min ⁻¹ e 5,0 mL de volume do eluente.	109
Figura 26. Porcentagem de extração de diuron no PHB-MIP como função da vazão de pré-concentração. Ensaio realizado utilizando cartucho SPE preenchido com 200,0 mg de PHB-MIP, pré-concentrando volume de 50,0 mL da solução de diuron 20,0 µg L ⁻¹ (pH 4,0) utilizando diferentes vazões de pré-concentração e eluição com 5,0 mL de MeOH.....	111
Figura 27. Porcentagem de eluição de diuron do adsorvente PHB-MIP em função da vazão de eluição. Medidas realizadas percolando volume de 50,0 mL de solução de diuron 20,0 µg L ⁻¹ (pH 4,0), VPC de 14,0 mL min ⁻¹ , massa de PHB-MIP de 200,0 mg e eluição com 5,0 mL de MeOH em diferentes vazões de eluição.....	112

Figura 28. Efeito do volume de solvente de eluição na dessorção de diuron. Medidas realizadas utilizando volume de pré-concentração 50,0 mL da solução diuron 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0), VPC 14,0 mL mL^{-1} , vazão de eluição 2,0 mL min^{-1} , massa de PHB-MIP no cartucho SPE 200,0 mg e diferentes volumes (mL) de MeOH.	113
Figura 29. Efeito da redução do volume de redissolução e comparação dos sinais obtidos, com a injeção direta. Experimentos realizados pré-concentrando 50,0 mL da solução de diuron 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0), VPC de 14,0 mL min^{-1} em cartucho SPE preenchido com 150,0 mg de PHB-MIP, eluição com 6,0 mL de MeOH em vazão de 2,0 mL min^{-1} e redissolução em 200,0 μL e 6,0 mL de fase móvel.	114
Figura 30. Influência da massa de PHB-MIP na adsorção de diuron. Experimentos realizados pré-concentrando 50,0 mL da solução de diuron 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0), VPC de 14,0 mL min^{-1} em cartucho SPE preenchido com diferentes massas de PHB-MIP e eluição com 6,0 mL de MeOH em vazão de eluição de 2,0 mL min^{-1}	115
Figura 31. Curva de ruptura da eficiência de adsorção de diuron no polímero. Solução aquosa diuron 5,0 mg L^{-1} , em pH 4,0, percolada no cartucho SPE contendo 150,0 mg de PHB-MIP em vazão de pré-concentração de 14,0 mL min^{-1}	116
Figura 32. Curvas analíticas dos padrões de diuron, sem etapa de pré-concentração (a) e pré-concentrados em cartucho preenchido com PHB-MIP (b) e em coluna comercial C_{18} (c).....	118
Figura 33. Curvas analíticas dos padrões de diuron 10,0 – 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos pela injeção direta, pré-concentração em coluna comercial C_{18} e pré-concentração em cartucho SPE preenchido com 150,0 mg de PHB-MIP começando pelo LQ (0,27 – 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$).....	121
Figura 34. Cromatogramas obtidos após análises de água de riacho submetida ao procedimento MISPE.	127
Figura 35. Cromatogramas obtidos após análises de água de lago submetida ao procedimento MISPE.	127
Figura 36. Cromatogramas obtidos após análises do leite de soja AdeS submetido ao procedimento MISPE.	128
Figura 37. Cromatogramas obtidos após análises do leite de soja <i>Purity</i> zero submetido ao procedimento MISPE.	128
Figura 38. Cromatogramas obtidos após análises do leite de soja Batavo zero submetido ao procedimento MISPE.	129

Figura 39. Cromatogramas obtidos após análises do leite soja <i>Purity</i> submetido ao procedimento MISPE.	129
Figura 40. Avaliação da capacidade de reusabilidade do PHB-MIP.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagens de razão elementar referentes ao sinal de cada orbital no espectro e contribuição das ligações químicas, obtidas pela deconvolução do sinal espectral de cada orbital.	85
Tabela 2. Parâmetros texturais dos materiais adsorventes.	91
Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção de diuron sobre adsorventes empregando modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e lineares Elovich e difusão intrapartícula. $Q_{e_{\text{exp}}}$: 12,20 mg g ⁻¹ para o PHB-MIP e 5,57 mg g ⁻¹ para o PHB-NIP. Ensaio realizado utilizando 10,0 mg de PHB-MIP e PHB-NIP e 20,0 mL da solução diuron 10,0 mg L ⁻¹ em (pH 4,0) e agitados à temperatura ambiente em tempos variando de 1 min à 180 min.....	100
Tabela 4. Parâmetros de isotermas de adsorção de diuron sobre PHB-MIP e PHB-NIP aplicados aos modelos não lineares. $Q_{e_{\text{exp}}}$ para o PHB-MIP = 140,10 mg g ⁻¹ ; $Q_{e_{\text{exp}}}$ para PHB-NIP = 21,50 mg g ⁻¹ . Ensaio realizado utilizando 10,0 mg de PHB-MIP e PHB-NIP; 20,0 mL da solução diuron 10,0 mg L ⁻¹ (pH 4,0) em temperatura ambiente.	102
Tabela 5. Comparação da quantidade de massa de material adsorvente utilizada nos ensaios e a capacidade máxima de adsorção de diuron obtida neste estudo, com outros trabalhos disponíveis na literatura.	104
Tabela 6. Parâmetros referentes ao efeito de impressão química gerado no polímero impresso em estudos de adsorção competitiva. Resultados obtidos utilizando: 10,0 mg de materiais adsorventes; 20,0 mL das soluções dos herbicidas de concentração inicial 10,0 mg L ⁻¹ ; pH= 4,0; tempo de agitação 130 min para o PHB-MIP e 120 min para o PHB-NIP a temperatura ambiente.....	105
Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos de adsorção de diuron sobre o material adsorvente.....	107
Tabela 8. Equações das regressões lineares obtidas em pré-concentração de diuron.	120
Tabela 9. ANOVA obtida para verificação do grau de ajuste dos dados experimentais da curva analítica incluindo LQ.	124
Tabela 10. Comparação de parâmetros analíticos para determinação de diuron utilizando diferentes adsorventes e determinação por HPLC.....	124
Tabela 11. Aplicação do método de pré-concentração em MISPE para análise de resíduos de diuron em amostras superficiais de água de riacho.....	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Propriedades físico-químicas do diuron.....	30
Quadro 2. Formas das espécies de diuron de acordo com o pH do meio.	31
Quadro 3. Monômeros funcionais comumente empregados na síntese de MIPs: caráter ácido; a) – ácido acrílico, b) – ácido metacrílico, c) ácido p-vinilbenzóico e d) ácido metilmetacrílico; caráter básico; e) – 2-vinilpiridina; f) – 4-vinilpiridina; g) metacrilamida e h) 1-vinilimidazol.	45
Quadro 4. Estruturas de agentes de ligação cruzada comumente empregados na síntese de MIPs: a) – etileno glicol dimetacrilato; b) N,N'-1,4-fenileno diacrilamina a; c) – 1,3 – diisopropenil benzeno, d) divinilbenzeno, e) trimetacrilato de trimetilolpropano e f) tetracrilato de pentaeritritol.	47
Quadro 5. Estruturas químicas de precursores funcionais: a) aminopropiltriétoxisilano; b) feniltriétoxisilano; c) mercaptopropiltrimetoxisilano e d) isocianatopropiltriétoxisilano; e precursores inorgânicos: e) tetraetoxisilano e f) tetrametoxisilano.	55
Quadro 6. Informação nutricional de diferentes marcas de leite de soja disponíveis em mercado.	81
Quadro 7. Características normalizadas de solventes utilizados como eluentes.	110

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURA

ACN	Acetonitrila
ALC	Agente de ligação cruzada
AIBN	2,2' – Azo-bis-isobutironitrila
Amet	Ametrina
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
C₈	Octil
C₁₈	Octadecil
CE	Eletroforese capilar (do inglês: <i>capillary electrophoresis</i> - CE)
CG	Cromatógrafo gasoso (do inglês: <i>gas chromatography</i> - CG)
CH₂	Metileno
CH₃	Metil
CHCl₃	Clorofórmio
CMA	Capacidade máxima adsortiva
CMP	Concentração máxima permitida
CO	Carbonila
DAD	Detector de arranjo de diodo
Diu	Diuron
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês: <i>dispersive liquid-liquid microextraction</i> – DLLME)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPR	Desvio padrão relativo
DL₅₀	Dose letal
DT₅₀	Tempo de meia vida do praguicida
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DTG	Derivada do termograma
EtOH	Etanol
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (do inglês: <i>Food and Agriculture Organization</i>)
FM	Fase móvel
FPC	Fator de pré-concentração
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FTMS	Feniltrimetoxissilano
HAc	Ácido acético
HCl	Ácido clorídrico
Hex	Hexano
Hexaz	Hexazinona

HPLC-DAD	Cromatógrafo líquido de alta eficiência com detecção por arranjo de diodo (do inglês: <i>High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection</i>)
Imazap	Imazapique
IR	Iniciador radicalar
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada (do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
k	Coeficiente de seletividade
k'	Coeficiente de seletividade seletivo
K	Kelvin (unidade de temperatura)
kd	Coeficiente de distribuição
Koc	Constante de de adsorção
k_{ow}	Coeficiente de distribuição octanol-água
LADEMA	Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos
LD	Limite de detecção
LLE	Extração líquido-líquido (do inglês: <i>Liquid-liquid extraction</i>)
LQ	Limite de quantificação
MAA	Ácido metacrílico (do inglês: <i>methacrylic acid</i>)
MF	Monômero funcional
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MIP	Polímero impresso molecularmente (do inglês: <i>molecularly imprinted polymer</i>)
MISPE	Extração em fase sólida molecularmente impressa (do inglês: <i>molecularly imprinted solid phase extraction</i>)
MWCNT	Nanotubos de carbono de camada dupla (do inglês: <i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
NaOH	Hidróxido de sódio
NIP	Polímero não impresso (do inglês: <i>non-imprinted polymer</i>)
OH	Hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
PHOI	Polímero híbrido orgânico-inorgânico
PHB-MIP	Polímero híbrido bifuncional impresso molecularmente
PHB-NIP	Polímero híbrido bifuncional não impresso
pH_{PZC}	pH no ponto de carga zero
pKa	Constante de acidez
SDME	Microextração em gota simples (do inglês: <i>single-drop microextraction – SDME</i>)
SPE	Extração em fase sólida (do inglês: <i>Solid Phase Extraction</i>)
SWCNT	Nanotubos de carbono em camada simples (do inglês: <i>single-walled carbon nanotubes</i>)
Tebut	Tebutiuron
TEOS	Tetraetoxisilano

TG	Termograma
TGA	Análise termogravimétrica
TRIM	Trimetilopropano trimetacrilato
UE	União Europeia (do inglês: <i>European Union</i>)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UPLC	Cromatógrafo líquido de utrapressão (do inglês: <i>Ultra-Performance Liquid Chromatography</i>)
UV	Ultravioleta
VPC	Vazão de pré-concentração
VTMS	Viniltrimetoxisilano
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons por raios-X (do inglês: <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
Zr-MOF	Rede meta metalorgânica de zircônio (do inglês: <i>zirconium metal-organic framework - Zr-MOF</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	PRAGUICIDAS.....	25
2.2	DIURON.....	29
2.3	MÉTODOS DE EXTRAÇÃO	33
2.3.1	Extração Líquido-Líquido.....	33
2.3.2	Extração em Fase Sólida (SPE).....	35
2.4	DETERMINAÇÃO DE DIURON EM DIVERSAS MATRIZES UTILIZANDO A SPE	37
2.5	POLÍMEROS ORGÂNICOS MOLECULARMENTE IMPRESSOS.....	42
2.5.1	Metodologias de Sínteses de MIPs Orgânicos	48
2.5.2	Determinação de Diuron em Diferentes Amostras Utilizando MIPs Orgânicos	50
2.6	POLÍMEROS INORGÂNICOS MOLECULARMENTE IMPRESSOS	53
2.7	POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICO BIFUNCIONAIS COMO ADSORVENTES PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	56
2.7.1	Síntese de Polímeros Híbrido Bifuncionais Quimicamente Impressos e sua Aplicação na Extração de Substâncias de Várias Matrizes	60
2.8	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	61
2.8.1	Cinética de Adsorção.....	61
2.8.2	Isotermas de Adsorção.....	64
3	OBJETIVOS DO ESTUDO	66
3.1	OBJETIVO GERAL.....	66
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	66
4	METODOLOGIA	67
4.1	EQUIPAMENTOS	67
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	68
4.3	SÍNTESE DO POLÍMERO HÍBRIDO BIFUNCIONAL MOLECULARMENTE IMPRESSO	69
4.4	DETERMINAÇÃO DO PH NO PONTO DE CARGA ZERO (PHPZC).....	71

4.5	EFEITO DE PH NA ADSORÇÃO DE DIURON	71
4.6	ESTUDOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO	71
4.7	ESTUDOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	72
4.8	ESTUDOS DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	73
4.9	ESTUDOS DE SELETIVIDADE	74
4.10	ESTUDO DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO	75
4.11	ESTUDOS DA VAZÃO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	75
4.12	ESTUDOS DE VAZÃO DE ELUIÇÃO	76
4.13	VOLUME DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO	76
4.14	EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE NA EXTRAÇÃO DE DIURON	77
4.15	CURVA DE RUPTURA	77
4.16	CARATERÍSTICAS ANALÍTICAS.....	77
4.17	ENSAIOS DE PRECISÃO	78
4.18	ENSAIOS DE REUSABILIDADE DO MATERIAL ADSORVENTE	78
4.19	PREPARO DE AMOSTRA DE ÁGUA E LEITE	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1	CARATERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	82
5.1.1	Espectroscopia de Infravermelho	82
5.1.2	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS).....	83
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	88
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	89
5.1.5	Análise Textural.....	90
5.1.6	Análise Termogravimétrica	91
5.1.7	Estudo de Molhabilidade do Material Adsorvente.....	93
5.2	ESTUDO DO PH NO PONTO DE CARGA ZERO (PHPZC)	94
5.3	EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE DIURON	95
5.4	ESTUDOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO	97
5.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE DIURON	101
5.6	AVALIAÇÃO DO EFEITO DE IMPRESSÃO QUÍMICA.....	105
5.7	ESTUDO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	106
5.8	OPTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO SPE EMPREGANDO O PHB-MIP (MISPE) COMO ADSORVENTE PARA EXTRAÇÃO DE DIURON	109
5.8.1	Estudo do Solvente de Eluição.....	109

5.8.2	Influência da Vazão de Pré-concentração (VPC) na Adsorção de Diuron	111
5.8.3	Efeito da Massa do Adsorvente na Adsorção de Diuron	114
5.9	CURVA DE RUPTURA	115
5.10	PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE DIURON	117
5.11	APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAS DE ÁGUA NATURAL E ALIMENTOS ...	125
4.12	REUSABILIDADE DO PHB-MIP	130
6	CONCLUSÃO	131
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICES	150

1 INTRODUÇÃO

O diuron [3-(3,4 diclorofenil)-1,1-dimetilurea] é um herbicida pertencente à família das fenilamidas, uma sub-classe de fenilureas utilizado na agricultura para controlar e eliminar seletivamente ervas daninhas em culturas como *citrus*, tomate, cana-de-açúcar, batata inglesa, salsaão, algodão, café, alfafa, soja e arroz (ALVES et al., 2022; RAMLI et al., 2012). Além disso, diuron é utilizado como ingrediente ativo em tintas anti-incrustantes para proteção de cascos de barcos. A larga aplicação deste herbicida tem contribuído para sua liberação no meio, contaminando fontes de água potável e alimentos (HANNACHI et al., 2022; MOHAMAT-YUSUFF et al., 2020; SHARMA et al., 2012). O diuron tem efeitos adversos à saúde humana, pois, pode contribuir para o desenvolvimento de problemas endócrinos, anemia hemolítica, depressão do sistema nervoso, e conduzir a anormalidades do fígado (AL-SHAALAN et al., 2019; ALVES et al., 2022; HUOVINEN et al., 2015).

Em face aos problemas que podem ser causados ao meio ambiente e a saúde pública, órgãos de legislação ambiental, países ou blocos de países estabeleceram valores de concentrações máximas permitidas (CMP) deste herbicida em diversas matrizes. Assim, a CMP de diuron em água potável é $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com a diretiva da comunidade da União Europeia (DIRETIVA EUROPEIA 75/440/CEE, 2005); $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ segundo a legislação da Nova Zelândia (MINISTÉRIO DE SAÚDE. NOVA-ZELÂNDIA, 2008). No Canadá, a concentração máxima permitida de diuron em água potável, foi estabelecida pelo Ministério da Saúde, sendo seu valor de $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (CANADA, 2022); $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ segundo Conselho Nacional de Saúde e Pesquisa Médica da Austrália (CONSELHO NACIONAL DE SAÚDE E PESQUISA MÉDICA DA AUSTRALIA -, 2018), e também $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com o Ministério da Saúde do Brasil (“Ministério da Saúde - Portaria GM/MS No 888, de 04 de Maio 2021”, 2021). Enquanto isso, a CMP de diuron em amostras de água natural foi determinada como sendo $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ segundo a UE (KERN, 2014). O limite máximo de resíduos de diuron em abacaxi, banana, uva, cana-de-açúcar e citros é $0,1 \text{mg kg}^{-1}$ enquanto para soja é $0,2 \text{mg kg}^{-1}$ e para milho e trigo é $0,05 \text{mg kg}^{-1}$ (“Ministério da Saúde - ANVISA. Regularização de Produtos - Agrotóxicos, Índice monográfico - Diuron”, 2018). Assim, o desenvolvimento de métodos analíticos visando o monitoramento de diuron em amostras de água de interesse ambiental e alimentos é de grande importância.

Métodos baseados em (SPE) tem sido amplamente utilizados para pré-concentração de poluentes em suas diferentes modalidades (BEAUGEARD et al., 2020). Neste sentido, o preparo de novos materiais adsorventes com características excepcionais, incluindo alta capacidade de adsorção, elevada reusabilidade, estabilidade química, baixo custo de síntese e seletividade são a chave do sucesso para obtenção de técnicas de SPE mais eficientes (ANDRADE-EIROA et al., 2016).

Uma revisão da literatura aponta que os adsorventes mais utilizados para extração de diuron incluem materiais carbonáceos nanoestruturados, como nanotubos de carbono (DENG et al., 2012; LÓPEZ-FERIA; CÁRDENAS; VALCÁRCEL, 2009; SHARMA et al., 2012), *carbon black* (PRETE; OLIVEIRA; TARLEY, 2017), carvão ativado obtido a partir de sementes de tâmara (AL-DEGS; EL-SHEIKH; JABER, 2013), argila funcionalizada (BOURAS et al., 2007), polímero orgânico funcional, tal como poli(vinilimidazol) (DUARTE et al., 2018) e adsorventes comerciais tradicionais, sílica-octadecil-C₁₈ (MELO; COLLINS; JARDIM, 2005) e resina Amberlite XAD 18 (DUAN et al., 2020). Devido à ausência de sítios de ligação seletivos nestes materiais, a adsorção de diuron é governada por interações não específicas e pode ocorrer a co-extração de compostos interferentes indesejados, diminuindo assim o desempenho adsorptivo e seletivo no processo de extração (TANG et al., 2014; WU, NINGLI et al., 2016).

Neste sentido, o emprego de materiais sintetizados utilizando a tecnologia de impressão molecular, denominados polímeros molecularmente impressos (MIPs), pode contornar com sucesso essa limitação na análise química em termos de seletividade, especialmente, considerando o método de pré-concentração. Os MIPs, são materiais poliméricos sintéticos que possuem cavidades com tamanho, forma e grupos funcionais complementares ao *template* (molécula molde) utilizada no processo de síntese, e apresentam reconhecimento específico para uma espécie química e análogos estruturalmente relacionados (MASUMOTO; NAKAMURA; HAGINAKA, 2021). Além da seletividade, os MIPs apresentam características atrativas adicionais, como alta reutilização, resistência mecânica, inércia em relação a ácidos, bases e solventes orgânicos (CEGŁOWSKI et al., 2017; SUWANWONG; BOONPANGRAK, 2021). Vale ressaltar que, em paralelo à síntese do MIP, um polímero sem impressão química (NIP), é sintetizado utilizando os mesmos componentes e procedimentos utilizados na síntese do MIP, porém, sem o emprego do *template*.

Atualmente, há relato de poucos estudos que tratam da síntese de MIPs para a adsorção de diuron e outros herbicidas da classe das fenilureas em diversas amostras. São reportados estudos com o emprego de poli(ácido metacrílico) e poli(ácido acrílico) impressos quimicamente via polimerização em *bulk* para adsorção seletiva de diuron em meio aquoso, usando o diuron como *template* (WONG et al., 2016) e *pseudo-template* (N-(4-isopropilfenil)-N'-butileno urea) (WANG, JINCHENG et al., 2005). Em outro estudo, nanopartículas magnéticas impressas molecularmente em estrutura *core-shell* foram sintetizadas e usadas para extração de diuron em amostras complexas de solo e água de arrozal, assim como em mudas de arroz (LU et al., 2019). Embora tenha sido alcançada uma seletividade satisfatória em relação ao diuron, alguns inconvenientes foram relatados, principalmente à baixa capacidade de adsorção e baixa reprodutibilidade das cavidades geradas durante a impressão química (YANG, XUN et al., 2014).

Com o intuito de contornar essas desvantagens, novas estratégias de síntese têm sido propostas, como a obtenção de MIPs híbridos, uma classe relativamente nova de polímeros impressos, na qual as fases orgânica e inorgânica são ligadas covalentemente usando um agente de acoplamento (ANACLETO, SARA DA SILVA et al., 2019). Reações de polimerização por radicais livres que ocorrem na fase orgânica, e reações de hidrólise, condensação e policondensação na fase inorgânica (sílica) que ocorrem no processo sol-gel são responsáveis pelo crescimento da rede polimérica. Esses adsorventes tornam-se mais atrativos por apresentarem baixa densidade, estabilidade em ampla faixa de pH, solventes orgânicos e meio aquoso e baixo efeito de inchamento (ANACLETO, SARA DA SILVA et al., 2017; KALOGIOURI et al., 2020). Vale ressaltar que as propriedades dos polímeros híbridos (PH) não são uma simples soma dos componentes iniciais, e sim, o efeito sinérgico de uma multiplicidade de combinações (JOSÉ; PRADO, 2005; YAO; GAO; YU, 2010).

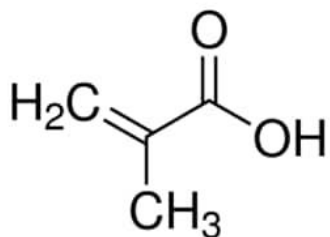
Inicialmente, esses materiais foram idealizados com o objetivo de reduzir o efeito de inchamento e garantir a estabilidade química atribuída à matriz inorgânica e orgânica, respetivamente. Todavia, nosso grupo de pesquisa e outros pesquisadores têm projetado polímeros impressos híbridos bifuncionais, nos quais os monômeros orgânicos e inorgânicos apresentam sítios de ligação capazes de estabelecer interação com o *template*, cujo efeito sinérgico garante seletividade e capacidade de adsorção melhorada ao adsorvente (TARLEY; CORAZZA; et al., 2017). Citam-se como exemplos, os estudos onde polímeros híbridos bifuncionais foram sintetizados

e aplicados na extração de arsênio (V) (TARLEY; SCHEEL; et al., 2017) e íon cádmio (Cd^{2+}) (TARLEY; CORAZZA; et al., 2017) em meio aquoso, assim como, extração de medicamento antiviral (aciclovir) em urina (YAN et al., 2014). Apesar das características marcantes, esses materiais têm sido pouco explorados, e até o presente momento não há estudos publicados relativos à extração/pré-concentração de diuron de matrizes aquosas e alimentícias fazendo uso de polímero híbrido bifuncional impresso molecularmente.

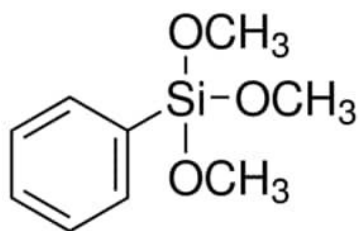
No presente estudo, um novo polímero híbrido bifuncional com impressão molecular (PHB-MIP) utilizando ácido metacrílico como monômero orgânico e feniltrimetoxissilano como inorgânico foi sintetizado, caracterizado e aplicado para extração de diuron em meio aquoso. É importante ressaltar que polímeros com elevada impressão química e com alta capacidade de adsorção, podem ser obtidos pela escolha adequada de monômeros funcionais, o que conduzirá a formação de cavidades seletivas. O diuron (**Figura 1**) é um herbicida pertencente a sub-classe de fenilureas contendo grupos C=O e -NH, e anel aromático; os monômeros adequados devem apresentar grupos funcionais capazes de estabelecer ligações de hidrogênio e interações por empilhamento π - π (DENG et al., 2012; KIM et al., 2011; WONG et al., 2016). Por esse motivo, ácido metacrílico e feniltrimetoxissilano (**Figura 1**) foram utilizados como monômeros orgânico e inorgânico, respectivamente.

A eficácia de adsorção do diuron no polímero impresso foi avaliada por meio de estudos de seletividade, ensaios cinéticos e isotérmicos utilizando o polímero impresso quimicamente e a caracterização do material foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Termogravimétrica (TGA), dados texturais (área de superfície específica, diâmetro médio dos poros e volume dos poros) através de medições de adsorção/dessorção de nitrogênio, medição de molhabilidade através do ângulo de contato e análises por XPS. Ademais, um novo método analítico de pré-concentração por SPE foi desenvolvido para determinação de diuron em amostras de águas naturais e leite de soja utilizando HPLC-DAD.

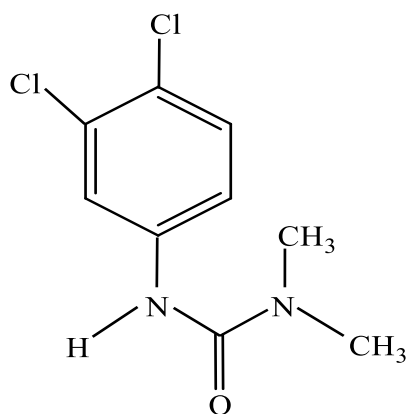
Figura 1. Estruturas dos monômeros funcionais empregados na síntese: a) orgânico, b) inorgânico e molécula *template* c) diuron.



a) Ácido metacrílico



b) Feniltrimetoxisilano



c) Diuron

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

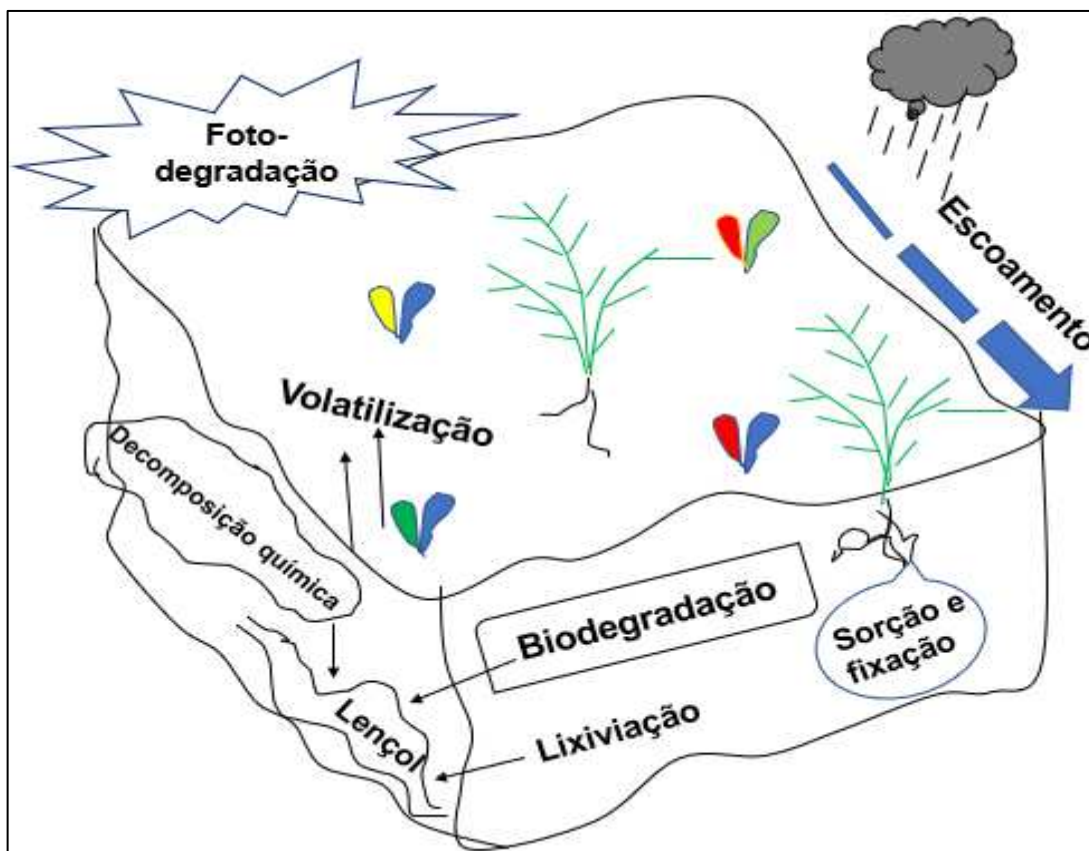
2.1 PRAGUICIDAS

Praguicidas são substâncias majoritariamente utilizadas na produção agrícola para prevenir ou reduzir as perdas por pragas e, contribuir para melhorar o rendimento e a qualidade do produto, permitindo responder ao crescimento demográfico mundial. Estas substâncias proporcionam segurança dos alimentos, como também, podem melhorar o valor nutricional, uma vez que no processo de armazenamento, se os grãos não forem tratados com praguicidas, algumas larvas dos insetos se alimentam preferencialmente do gérmen do grão, consumindo elevadas quantidades do teor de proteínas e vitaminas. Por outro lado, os gorgulhos, se alimentam principalmente do endosperma, contribuindo para redução do teor de carboidratos no alimento (BOXALL, 1991; DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011).

Segundo a organização mundial de alimentos e agricultura (FAO, 2010), praguicida é qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo agentes vetores de doenças humanas; espécies indesejadas de plantas ou animais que causam danos ou interferem de outra forma com a produção, processamento, armazenamento ou comercialização de alimentos, madeira e produtos de madeira; ou pode ser administrado a animais para controle de insetos, aracnídeos ou outras pragas em seus corpos. O termo inclui produtos químicos usados como reguladores de crescimento, desfolhantes, dessecantes ou agentes de desbaste de frutas ou agentes para prevenir o amadurecimento de frutas e substâncias aplicadas antes ou depois da colheita para evitar a deterioração durante o armazenamento ou transporte (RASOOL; RASOOL; GANI, 2022; ZIKANKUBA et al., 2019).

O uso recorrente de praguicida em áreas agricultáveis para garantir uma maior produtividade agrícola de alimentos objetivando responder o abastecimento de alimentos a uma população mundial em plena expansão, tem causado a poluição do meio ambiente, pois, o processo de adsorção permite que este fique adsorvido no solo, e o processo de transporte, como o escoamento superficial e a lixiviação, contribuem, para que seus resíduos estejam presentes em amostras de água natural (rios, riachos, lagoas, lagos e subterrâneas), amostras de alimentos e extratos de plantas como ilustrado na **Figura 2** (AL-SHAALAN et al., 2019; DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011; RASOOL; RASOOL; GANI, 2022).

Figura 2. Destino de praguicidas no solo.



Fonte: Adaptado de (ANDREU; PICÓ, 2004)

A persistência ocasionada pela estabilidade de alguns praguicidas e o movimento dos mesmos são influenciados por parâmetros como, solubilidade em água, constante de adsorção (K_{oc}), coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e meia-vida no solo (DT_{50}). Um praguicida é capaz de contaminar as águas subterrâneas (por lixiviação) se seu coeficiente de adsorção for baixo, sua meia-vida longa e sua solubilidade em água for alta (ANDREU; PICÓ, 2004). Todos os praguicidas podem ser retidos pelos solos em diferentes graus, dependendo de seus parâmetros, das propriedades do solo e da interação entre o solo com o praguicida. A característica do solo que mais influência na retenção do praguicida é o conteúdo da matéria orgânica. Assim, quanto maior o conteúdo da matéria orgânica do solo, maior é a adsorção dos praguicidas e seus produtos de transformação (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011). A estabilidade da maior parte dos praguicidas no meio ambiente, permite que estes permaneçam no solo e tecido vegetal por muito tempo.

Por isso, estes podem representar uma séria ameaça para saúde dos consumidores (FARAJZADEH et al., 2022).

As principais formas de entrada no organismo humano são a ingestão de alimentos e consumo de água contaminada com resíduos de praguicidas e via dérmica e trato respiratório (KOSANKE, 2019). Pelo fato de serem projetados para matar certos organismos e, portanto, criar algum risco de danos, o uso recorrente de praguicidas tem levantado inúmeras preocupações, não apenas à saúde humana, mas também sobre os impactos na vida selvagem e em ecossistemas devido ao seu alto grau de toxicidade, mesmo em concentrações baixas (CCANCCAPA et al., 2016). A maior parte destes compostos são cancerígenos, disruptores endócrinos, apresentam efeitos nefastos sobre o sistema reprodutivo, irritação da pele, problemas renais e podem conduzir a morte (LYKOGIANNI et al., 2021).

Por conta dos seus efeitos nefastos aos ecossistemas e vida animal diversas agências estabeleceram regulamentos e diretivas visando monitorar a presença de tais substâncias no meio e em produtos do gênero alimentício. Na União Europeia (EU) o processo de registro de praguicidas, envolve uma avaliação com base científica de dados fornecidos pela empresa produtora dos pesticidas, requisitos legais, procedimentos administrativos e, finalmente uma decisão política baseada nos padrões de segurança vigentes (ARVANITOYANNIS; CHOREFTAKI; TSERKEZOU, 2005).

O processo de registro de praguicidas nos Estados Unidos da América (USA) envolve a avaliação de dados por cientistas da agência de proteção ambiental dos estados (USEPA) de acordo com a lei federal de inseticidas, fungicidas, herbicidas e rodenticidas e a lei federal de alimentos, medicamentos e cosméticos. Essas leis foram alteradas pela lei de proteção a qualidade de alimentos e pela lei de melhoria do registro de pesticidas. As atuais avaliações de risco da UE e dos USA dependem de estudos de toxicidade baseados em laboratório focados em grupos de organismos individuais, sem avaliar diretamente os pontos finais toxicológicos para populações ou comunidades (VRYZAS; RAMWELL; SANS, 2020).

No Brasil, a agência regulatória de praguicidas aplica métodos científicos, ferramentas, abordagens e outros processos derivados de várias disciplinas científicas usadas para apoiar agências governamentais reguladoras no estabelecimento de políticas de saúde e do meio ambiente para registro de produtos farmacêuticos e pesticidas. Ainda, de acordo com a legislação brasileira, é proibido o registro de

praguicidas e seus componentes para os quais não haja métodos de inativação desses componentes, a fim de evitar resíduos que causem riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Entre eles estão os praguicidas para os quais não há antídoto ou tratamento eficaz no Brasil e que revelem teratogenicidade, carcinogenicidade ou mutagenicidade. Incluem também, os praguicidas que causam distúrbios hormonais ou danos reprodutivos, segundo estudos e experimentos atuais da comunidade científica, que são mais perigosos para o Homem do que os animais de laboratório e cujas características causam danos ao meio ambiente (ROCHA; GRISOLIA, 2019).

Panorama diferente é observado em muitos países da África e em outros países em desenvolvimento, onde não existe regulamentação clara e os praguicidas não são usados de forma eficiente devido a vários fatores, incluindo falta de conhecimento, equipamento de aplicação e extensionistas agrícolas não qualificados, além de infraestruturas deficientes para agricultura. Cientes das implicações no comércio global de alimentos, no qual os países em desenvolvimento precisam cumprir regulamentações rígidas sobre limites de resíduos em alimentos antes que seus produtos de exportação sejam aceitos nos mercados internacionais como a EU, atenção deve ser redobrada no controle de uso praguicidas (MARETE et al., 2021). Assim, a necessidade de monitorar a presença dessas substâncias e seus produtos de transformação no meio e em matrizes alimentícias torna-se fundamental e constante, fazendo com que estes países se guiem com as regulamentações da UE, USEPA ou ainda da FAO.

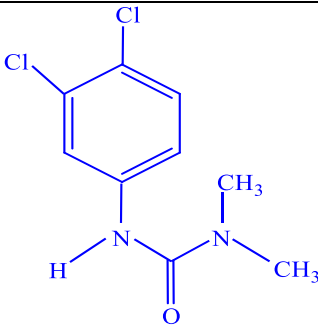
De uma extensa variedade de praguicidas utilizados na agricultura, desde inseticidas, fungicidas, acaricidas, ovicidas, formicidas, aficidas, larvicidas, raticidas e herbicidas, estes últimos tem sido bastante utilizados atualmente (LI, ZIJIAN, 2018; ROCHA; GRISOLIA, 2019). Os herbicidas são substâncias químicas ou agentes biológicos capazes de matar ou suprimir o crescimento de ervas daninhas que competem por água, nutrientes e luz com a cultura agrícola desejada. O uso desta classe de substâncias na agricultura facilita o aumento da produtividade de culturas garantindo obter consideráveis quantidades de alimentos para responder a sua crescente procura (LIU, JIE et al., 2019). O diuron é um herbicida largamente utilizado neste propósito de combate as ervas daninhas que comprometem o desenvolvimento de culturas.

2.2 DIURON

Diuron também conhecido por direx ou karmex e quimicamente conhecido por 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, é um herbicida sistêmico não seletivo e de amplo espectro, pertencente à família das fenilamidas, e subclasse das fenilureas. É utilizado em larga escala em Moçambique, no Brasil e em outras partes do mundo nas culturas de cana-de-açúcar, algodão, soja, café, citrinos, alfafa e trigo, onde além de prevenir, elimina as ervas daninhas de folhas largas e gramíneas e perenes em plantações, pastagens, linhas férreas e estradas em época de pré e pós-emergência com base na inibição do processo da fotossíntese. Ainda, em combinação com outros herbicidas, garante o controle total da vegetação (RUBIO-BELLIDO; MORILLO; VILLAVÉRDE, 2016; UMALI et al., 2012).

Além do seu uso como herbicida, o diuron é também empregado como ingrediente ativo em tintas anti-incrustantes visando controlar sistemas anti-vegetativos nocivos em cascos de navios e embarcações marítimas e em formulações de algicidas usados em fontes e aquicultura (MOHAMAT-YUSUFF et al., 2020). Essa espécie química apresenta alto potencial tóxico para espécies não-alvo, como às microalgas, podendo assim destruir o produtor primário na base da cadeia alimentar. Evidências indicam também efeitos adversos para aves, peixes, vermes, caracóis, sapos e outros invertebrados. Em humanos, pode causar doenças renais, anemia hemolítica, problemas endócrinos e é potencialmente cancerígeno (BELTRÁN-FLORES et al., 2020; LIU, YIHUA et al., 2010; TEKIN et al., 2020; ZHOU, YIXI et al., 2021). No **Quadro 1** a seguir estão apresentados os dados de parâmetros físico-químicos alguns dos quais contribuem para a permanência do diuron no meio ambiente.

Quadro 1. Propriedades físico-químicas do diuron.

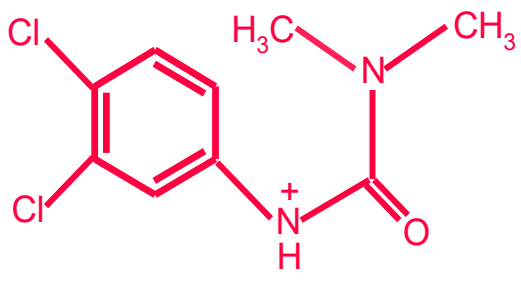
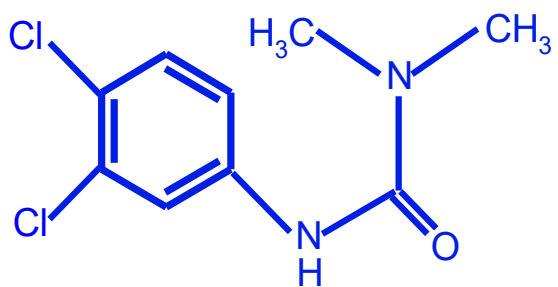
Nome comum	Diuron
Nome químico	3-(3,4-diclorofenil)-1, 1-dimetilurea
Abreviação	Diu
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Registro CAS	330-54-1
Estado de agregação	Sólido cristalino
Massa molar	233,1 g mol ⁻¹
Densidade	1,48 g cm ⁻³
Volume molecular	170,1 cm ³ mol ⁻¹
Área de superfície molecular	2,19 nm ²
Polaridade (Debye)	5,87
Tamanho molecular	0,781 (nm)
Momento dipolar	7,55 debyes
Ponto de fusão	158 – 160 °C
pKa	3,7
Solubilidade em água á 25 °C	42,0 mg L ⁻¹
Coeficiente octanol/água (log Kow)	2,68
Coeficiente adsorção carbono orgânico (Koc)	480,0 mL g ⁻¹
Tempo de meia vida na água	90 dias
Tempo de meia vida no solo	1 – 12 meses
Classe toxicológica	III (moderadamente tóxico)
LD ₅₀	500,0 mg kg ⁻¹
Estrutura química	

Fonte: (CHAGAS et al., 2020; DANTAS et al., 2011; GIACOMAZZI; COCHET, 2004)

Uma vez em contato com o solo por meio de atividades agrícolas, sua principal forma de entrar no meio ambiente, o diuron sofre processos de transporte como: deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial e sub-superficial (*runoff*) que permitem a sua circulação no meio ambiente. Enquanto isso, os fenômenos de retenção tais como precipitação e adsorção, contribuem para a ligação do herbicida à fase sólida do solo. Estes dois processos permitem a manutenção da integridade da estrutura química do herbicida, tornando-o disponível para adsorção pelas plantas ou para poluição e contaminação do meio e produtos do gênero alimentício (MOHAMAT-YUSUFF et al., 2020; TEKIN et al., 2020). A sua persistência no meio ambiente (de um mês até um ano) causada por fraca solubilidade, elevada mobilidade em solos e baixa taxa de degradação sem sofrer qualquer alteração na sua estrutura, possibilitam a sua acumulação no meio permitindo detectar diuron em águas superficiais e subterrâneas com ampla dispersão. Adicionalmente, o diuron pode ser encontrado associado a matéria orgânica do solo (NDJIENTCHEU YOSSA et al., 2020; TEKIN et al., 2020; WIDEHEM et al., 2002).

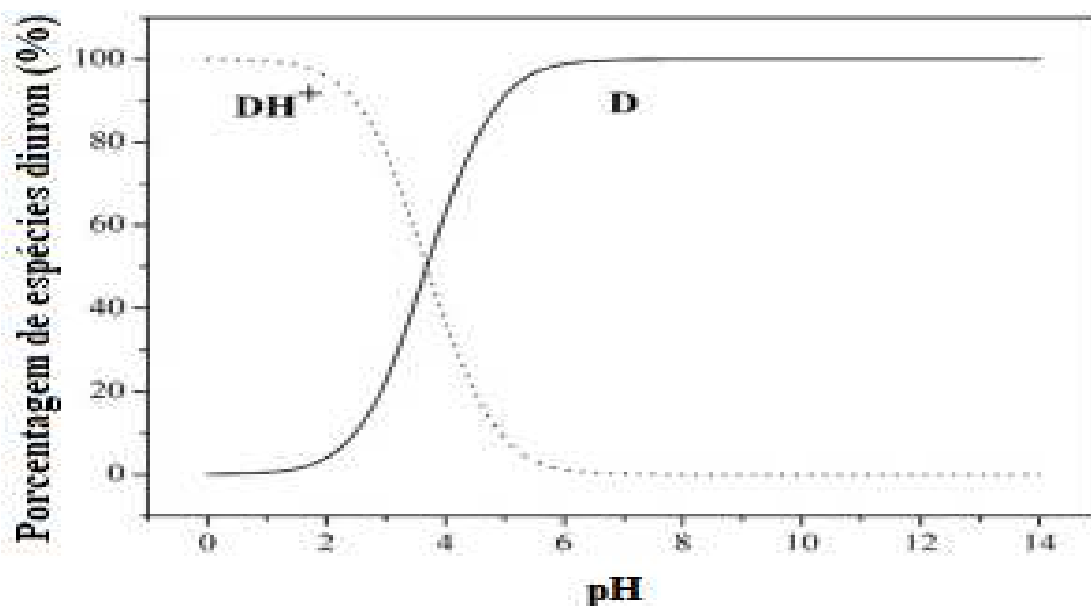
Estudos evidenciam a existência de duas espécies do diuron (catiônica e molecular) em função do pH (DENG et al., 2012; GIACOMAZZI; COCHET, 2004) que podem ser observadas no **Quadro 2** e a distribuição destas espécies está ilustrada na **Figura 3**) com o valor de pKa de 3,7, para a espécie protonada.

Quadro 2. Formas das espécies de diuron de acordo com o pH do meio.

Espécies da molécula de diuron	
<i>Forma catiônica</i>	<i>Forma molecular</i>
	

Fonte: O autor

Figura 3. Diagrama de distribuição das espécies de diuron em função dos valores de pH.



Fonte: Adaptado de (DENG et al., 2012)

Estudos visando monitorar a presença de diuron em amostras ambientais em diferentes países, demonstram que concentrações consideráveis deste herbicida atingindo valores de $8,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (acima do estabelecido pela EU para amostras de água natural) são detectadas em águas naturais de bacias hidrográficas que abastecem estações de tratamento de água potável (FIELD et al., 2003; LAMOREE et al., 2002; OKAMURA et al., 2003; RABIET et al., 2010). Ainda, quantidades expressivas de diuron foram reportadas em análises de amostras alimentícias como azeite de oliva ($107,2 \mu\text{g kg}^{-1}$) (SÁNCHEZ; MARTOS; BALLESTEROS, 2006) e em tomate cereja ($40,0 \mu\text{g kg}^{-1}$) (SU; JIA; SUN, 2018). Estas evidências se configuram em ameaça a saúde pública, exigindo o constante e recorrente monitoramento do diuron em águas naturais, assim como produtos do gênero alimentício.

A determinação de diuron em diversas matrizes amostrais, têm sido majoritariamente efetuada por técnicas cromatográficas, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), a cromatografia gasosa (CG), cromatografia de camada delgada (TLC) acopladas a diversos detectores (ARAMENDÍA et al., 2007; LU et al., 2019; PEÑA, FERNANDO et al., 2002). Além disso, a determinação de diuron também pode ser feita por eletroforese capilar (CE) (HERNÁNDEZ-BORGES et al., 2004). Todavia, a determinação direta de diuron em amostras ambientais usando essas técnicas requer uma etapa de preparo de amostra para viabilizar as análises, tendo

em vista às baixas concentrações residuais e aos efeitos de matriz que podem ocorrer, que fazem com que, em sistemas de análise cromatográfica não se trabalhe com a devida amostra se tratamento prévio (MARTÍN-ESTEBAN; FERNÁNDEZ; CÁMARA, 1997).

2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

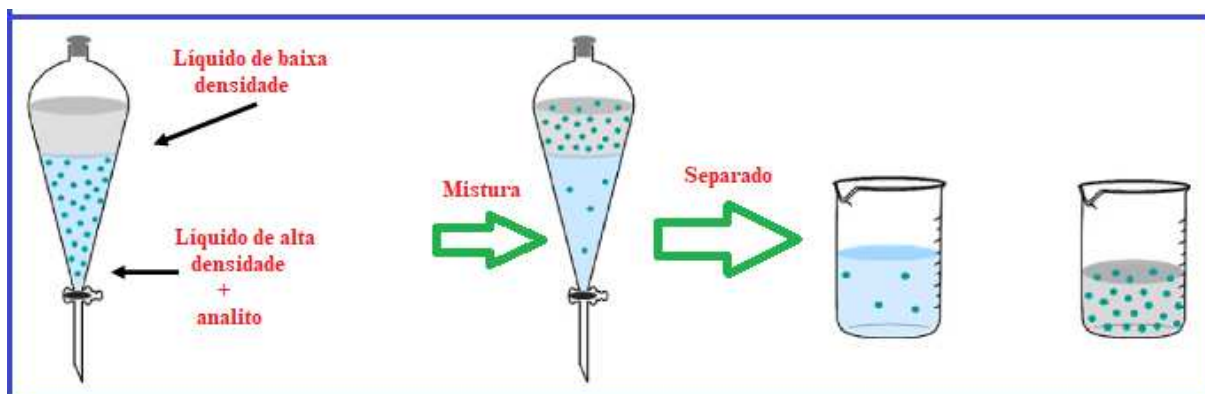
A determinação de diuron em amostras ambientais de águas superficiais e subterrâneas, solos, sedimentos, extratos de plantas e alimentos assim como em fluidos corporais é uma tarefa difícil, devido à complexidade da matriz amostral, aliada a concentrações relativamente baixas que este composto pode estar presente na amostra. Assim, o preparo de amostra constitui uma etapa básica e indispensável no processo de análise química, pois, além de possibilitar a limpeza (*clean-up*) da amostra, isolar e pré-concentrar o analito, também permite eliminar compostos interferentes, dado que para a maioria dos sistemas cromatográficos não se pode manipular a amostra diretamente. Este procedimento, contribui para um aumento de seletividade e sensibilidade do método analítico (ASENSIO-RAMOS et al., 2011; SOUZA; OLIVEIRA; QUEIROZ, 2021; WAN IBRAHIM; VELOO; SANAGI, 2012; YANG, XUN et al., 2014). O preparo de amostra é uma etapa crítica do procedimento analítico, pois ela é laboriosa, demanda tempo e constitui a principal fonte de imprecisão e inexatidão de um método analítico. Assim, são desejados métodos de preparo de amostra que sejam rápidos, evite a perda de analitos, tenha separação e pré-concentração eficientes e de custo relativamente baixo (NÓBREGA et al., 2006).

2.3.1 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (LLE), também chamada de extração por solvente (**Figura 4**) é um dos pré-tratamentos de amostras mais antigos em processos analíticos, que permite extrair e concentrar analitos a partir de um meio onde estes se encontram menos concentrados e remover impurezas indesejadas de misturas líquidas (SILVESTRE et al., 2009). A LLE se baseia na transferência de massa de um soluto (espécie em análise) entre dois líquidos imiscíveis, geralmente uma solução aquosa (fase pobre contendo analito) e um líquido orgânico (fase rica). O analito em solução aquosa, em geral mostra uma afinidade preferencial para a fase orgânica.

Depois que as duas fases são colocadas em contato, a substância de interesse, na maior parte das vezes em solução aquosa, começará a partição entre as duas fases. Deste modo, a espécie química separada, estabelece um equilíbrio de distribuição entre os solventes imiscíveis (BOKHARY; LEITCH; LIAO, 2021).

Figura 4. Esquema do processo de extração líquido-líquido.



Fonte: Adaptada de (KLEMZ et al., 2021)

Apesar da simplicidade, o método apresenta algumas desvantagens incluindo uso de elevadas quantidades de solventes orgânicos com alta toxicidade, necessidade de uso de solventes de elevada pureza, baixa seletividade, separação incompleta de fases, dificuldade de automação, formação de emulsão entre as fases e baixa repetibilidade devido às várias etapas realizadas (HU et al., 2013).

As miniaturizações da LLE como microextração em gota simples (SDME) e a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) impulsionaram as análises químicas por serem métodos mais rápidos, de baixo custo, simples, fazem uso de pequenos volumes de solventes extratores (ordem de μL) e que atendem aos requisitos da química verde (ASENSIO-RAMOS et al., 2011).

Todavia, a variação do volume de solvente extrator durante o processo de extração, especialmente quando se usam condições extremas de extração (alta velocidade de agitação, longo tempo de extração e alta temperatura), afetam a estabilidade da gota e a precisão analítica, para SDME (JEANNOT; PRZYJAZNY; KOKOSA, 2010). Em relação à DLLME, observa-se que essa técnica não se aplica com eficiência para compostos de média polaridade, pois, a presença do solvente dispersor, que possui afinidade com o meio aquoso e com o solvente extrator (apolar), faz com que os compostos apresentem maior afinidade com o solvente dispersor, e

como consequência reduzindo a eficiência de extração (HU et al., 2013; RYKOWSKA; ZIEMBLIŃSKA; NOWAK, 2018).

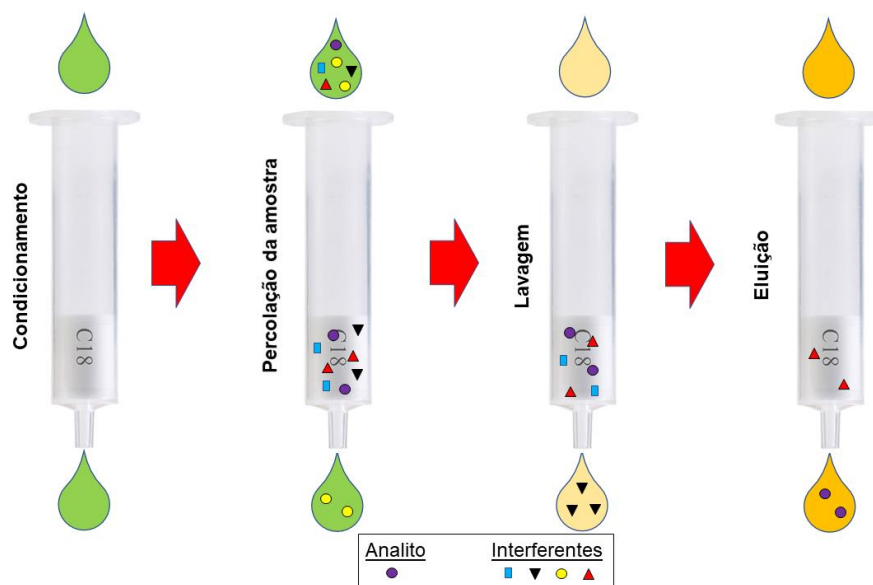
Nesse sentido, a extração em fase sólida ainda constitui como a técnica mais utilizada para o preparo de amostras, devido às diversas fases adsorventes disponíveis no mercado. Adicionalmente, a SPE permite que grandes volumes sejam pré-concentrados, rendendo elevados fatores de pré-concentração.

2.3.2 Extração em Fase Sólida (SPE)

A SPE é uma técnica que é executada em quatro etapas a saber: (1) condicionamento do adsorvente – um solvente apropriado é passado através do adsorvente para umedecer o material adsorvente preenchido no cartucho e solvatar os grupos funcionais do adsorvente. Este solvente remove possíveis impurezas inicialmente contidas no adsorvente ou no cartucho, contribuindo para remoção do ar presente na coluna e preencher o volume vazio com solvente; (2) percolação da amostra – o analito contido na solução é retido e concentrado no adsorvente. A amostra pode ser aplicada no cartucho SPE por gravidade, bombeamento ou ainda aspirada por vácuo. Nesta etapa, embora parte dos componentes da matriz também possam ser retidos pelo adsorvente sólido, uma quantidade significativa deles passa, permitindo assim alguma purificação (separação da matriz) da amostra; (3) eluição de interferência – nesta etapa é enxaguada a coluna de interferência e retido o analito. Assim, um solvente apropriado e de baixa força de eluição é usado para eliminar os componentes da matriz que foram retidos pelo adsorvente sólido, sem deslocar o analito. Vale lembrar que esta etapa é opcional; (4) de adsorção – eluição do analito com o solvente apropriado. É recomendado que o volume do solvente seja fracionado em duas alíquotas antes da eluição para permitir que o solvente embeba o adsorvente sólido (ANDRADE-EIROA et al., 2016; HERRERO LATORRE et al., 2012; LI, ZHUN et al., 2017).

Um fato importante a considerar é o fato de que a interação de cada adsorvente com o analito específico e a eficiência de pré-concentração depende de propriedades físico-químicas de ambos intervenientes (ANDRADE-EIROA et al., 2016; BIELICKA; VOELKEL, 2001; CAMEL, 2003). Na **Figura 5** estão dispostas as etapas relacionadas a esse processo de SPE.

Figura 5. Etapas relacionadas ao processo de extração em fase sólida.



Fonte: Adaptação de (ANDRADE-EIROA et al., 2016)

A possibilidade da técnica de SPE ser empregada em modo *on-line* e *off-line*, capacidade de combinar com diferentes técnicas de análise, proporcionar alto fator de enriquecimento, ser de simples operação, fácil regeneração da fase sólida e elevada reprodutibilidade, a tornam mais atrativa do ponto de vista de separações químicas (LIANG et al., 2014; WANG, DAN et al., 2022). Os analitos adsorvidos em cartuchos, colunas ou discos de SPE podem ser protegidos de se decomporem, e, portanto, permanecer armazenados por um determinado período sem quaisquer alterações em sua concentração ou identidade. Adicionalmente, o transporte de cartuchos SPE é mais conveniente, rápido e menos penoso do que o transporte de recipientes de vidro (WEN, LIAN et al., 2020). Essa característica faz com que o método possa ser utilizado para pré-concentração de elevados volumes de amostras, com posterior armazenamento do adsorvato.

Uma diversidade de materiais sintéticos é empregada em estudos de SPE, como resinas sintéticas e seus derivados, sílica mesoporosa, nanomateriais carbonáceos, ciclodextrinas, alumina, florissil (silicato de magnésio), sílica quimicamente modificada com C₈ e C₁₈, materiais poliméricos a base de estireno-divinilbenzeno e polímeros quimicamente impressos. Materiais de origem natural como, argila, sementes de tâmara, casca de arroz, de coco e de pervinca, caule de banana, sabugo de milho, zeólitas, pó de casca de noz, substratos biológicos (livres

de baterias, algas e fungos ou imobilizados em suporte sólido) também podem ser utilizados como adsorventes (ADEGOKE et al., 2020; AUGUSTO et al., 2013; WANG, TINGTING et al., 2013).

Como mencionado, na SPE, a retenção do analito no adsorvente está estritamente ligada ao tipo de material utilizado, por isso, a sua escolha constitui uma etapa fundamental para a obtenção de um desempenho analítico adequado. Essa retenção do analito pode ocorrer sob vários tipos de interações, incluindo hidrofóbicas (Van der Waals), polares (ligação hidrogênio, e forças dipolo-dipolo) ou interações por troca iônica (MASQUÉ; MARCÉ; BORRULL, 1998; ZWIR-FERENC; BIZIUK, 2006). Assim, configuram-se os seguintes requisitos para que um material seja utilizado como adsorvente: apresentar elevada área superficial, estabilidade química, física e mecânica, ser poroso, cinética de adsorção e de desadsorção rápidas bem como possuir grupos ativos distribuídos em sua superfície (AUGUSTO et al., 2013; NACANO; SEGATELLI; TARLEY, 2010).

2.4 DETERMINAÇÃO DE DIURON EM DIVERSAS MATRIZES UTILIZANDO A SPE

A elevada estabilidade de diuron, associada a baixa solubilidade que contribuem para acumulação de diuron no meio, permitem que este herbicida seja quantificado em diversas e diferentes matrizes amostrais, tais como: águas superficiais (riacho, lago, rios, riachos), águas subterrâneas, produtos do gênero alimentício, vegetais, solos e sedimentos empregando diferentes técnicas de análises químicas, realizando procedimentos de pré-concentração. A exemplo disso, citam-se a seguir alguns estudos desenvolvidos por vários grupos de pesquisa visando determinação de diuron.

Al-Degs, El-Sheikh e Jaber (2013) propuseram um método analítico simples para pré-concentração de diuron em amostra de água e em coluna SPE de vidro, utilizando carvão ativado (obtido a partir de sementes de tâmara) como adsorvente e com determinação por HPLC-DAD. As sementes de tâmaras (50,0 g) foram aquecidas em ambiente de gás N₂ em diferentes temperaturas (200,0; 300,0; 400,0 e 500 °C) por 45 min. Na sequência, a superfície foi ativada por lavagem com a solução HCl à 0,4 mol L⁻¹ e em seguida lavada com água destilada até que a neutralidade fosse obtida. O adsorvente produzido a 400,0 °C mostrou melhor desempenho adsorvente de diuron em pH 7 quando comparado aos demais, pois nessa temperatura houve

formação de uma estrutura altamente porosa diferente daqueles aquecidos a 200,0 e 300,0 °C e permitiu evitar a carbonização do material fato observado com o material aquecido a 500,0 °C. O protocolo de pré-concentração consistiu no empacotamento de 2,0 g de carvão ativado em coluna SPE de vidro, seguido de condicionamento com água ultrapura. Posteriormente, realizou-se a percolação em 500,0 mL da solução aquosa de diuron 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (pH 7) e eluição com 40,0 mL de NaOH (mol L^{-1}). Amostras de água pura, torneira e de poço, quando fortificadas com diuron, apresentaram porcentagens de recuperação que variaram de 84,2; 63 e 42,7%. Embora a obtenção do adsorvente seja por meio de síntese simples, os autores observaram que o método analítico desenvolvido para pré-concentração de diuron, tornou-se propenso a efeitos de matriz amostral, como mostrado nas porcentagens acima descritas. O fator de pré-concentração do referido método foi de cerca de 15 unidades, indicando que houve aumento do poder de detectabilidade nas análises de diuron com o emprego do adsorvente (AL-DEGS; EL-SHEIKH; JABER, 2013).

No trabalho de López-Feria, Cárdenas e Valcárcel (2009) foram utilizados nanotubos de carbono para o desenvolvimento de um método SPE para controle de multiresíduos de praguicidas, tais como, clortoluron, dimetoato, simazina, atrazina, melation, paration, terbutilazina-desetil e diuron em amostras de azeites virgens e determinação por cromatografia a gás com detector de massas. Para os estudos, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e de paredes simples (SWCNT) foram oxidados com a mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1, v/v). O procedimento de pré-concentração consistiu no preenchimento de 30,0 mg de nanotubos de carbono em cartucho SPE, seguido do condicionamento com 2,0 mL de acetona. Posteriormente, 3,0 mL de azeite de oliva diluído em 20% de hexano foi percolado sobre o cartucho e a eluição foi realizada empregando 0,5 mL de acetato de etila. A faixa dinâmica linear para o diuron variou de 8,0 – 2000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, fornecendo valores de LD e LQ da ordem de 2,4 e 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. O procedimento proposto foi aplicado a três qualidades diferentes de azeite virgem: dois azeites virgem monovarietal (Arbequina e Picual) e um azeite virgem extra proveniente de agricultura ecológica. Nenhum resíduo de praguicida foi detectado nos três azeites. Em seguida, as amostras foram fortificadas resultando em porcentagens de recuperação que variaram de 79 – 105% e, sobretudo, para o diuron obteve-se uma porcentagem de recuperação de 79% (LÓPEZ-FERIA; CÁRDENAS; VALCÁRCEL, 2009).

A determinação simultânea de diuron e linuron em amostras de urina humana foi realizada por Pozzebon e colaboradores (2003). Neste estudo, poli(metiloctadecilsiloxano) foi imobilizado termicamente em superfície de sílica através da técnica de irradiação por microondas. Volumes de 2,0 mL de amostras de urina foram fortificadas com padrões de diuron (40,0; 80,0 e 160,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), seguido pela adição de 0,2 mL de NaOH (pH~ 9) e diluídos em 4,0 mL de acetonitrila. Após a centrifugação dessa mistura, alíquotas de 3,0 mL foram recolhidas e diluídas com 20,0 mL de água ultrapura para procedimento de extração. Para SPE, 500,0 mg do adsorvente foram preenchidos em cartucho de SPE e condicionados com 10,0 mL de MeOH seguido de 5,0 mL de água ultrapura. Após a percolação da amostra, 3,0 mL de diclorometano, foram utilizados para eluição do analito do cartucho e leituras feitas em HPLC-UV. Estudos de validação realizados em três níveis mencionados, forneceram porcentagens de recuperação variando de 95 – 103% e ensaios de precisão interdia e intradia permitiram obter baixos valores de desvio padrão relativo (DPR) compreendidos entre 0,38 - 1,80% e 1,6%, respectivamente. Adicionalmente, foram obtidos valores baixos de LD e LQ da ordem de 2,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 8,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os cromatogramas referentes a aplicação do método em amostras, demonstraram que estavam isentas do resíduos de diuron, ou ainda, se presente, podia estar em nível mais baixo que o LQ determinado para o método (POZZEBON et al., 2003).

Um outro método analítico para pré-concentração de feniulreas tais como, clortoluron, isoproturon, diuron, monuron, metoxuron e buturon a partir de amostras de água e salsão foi investigado por Li e colaboradores (2016). No referido método, óxido de grafeno foi funcionalizado com ácido 1,4 – fenildibórico por meio de rota hidrotérmica, sendo posteriormente utilizado como adsorvente. O procedimento de pré-concentração consistiu no preenchimento de cartucho SPE com 20,0 mg do referido material e foi condicionado com 10,0 mL de MeOH seguido de 5,0 mL de água ultrapura. Posteriormente, 100,0 mL das soluções contendo os analitos foram percoladas pelo cartucho em vazão de pré-concentração (VPC) de 5,0 mL min^{-1} . A eluição foi realizada utilizando 2,0 mL de MeOH em vazão de eluição de 0,5 mL min^{-1} . Amostras de salsão foram trituradas e homogeneizadas. Em seguida 50,0 mg das amostras foram centrifugadas e o sobrenadante recolhido e diluído completando volumes de 100,0 mL de água ultrapura antes da percolação pelo cartucho SPE. O método proporcionou uma faixa dinâmica linear de 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 40,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Análise

de amostras de água de rio e salsão, revelaram que apenas o clortuluron estava presente em salsão. As referidas amostras foram fortificadas com os herbicidas em concentrações de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e $15,0 \text{ mg L}^{-1}$, proporcionando porcentagens de recuperação que variaram de 85,7 – 112,0 %, e um fator de enriquecimento estimado em 46. Estudos de repetibilidade com amostras realizados em amostras fortificadas com $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ forneceram valores de DPR variando de 3,2 % a 5,6 %. Destaca-se a notoriedade do método, como sendo a sua capacidade em detectar e quantificar herbicidas em amostras complexas (LI, MENGHUA et al., 2016).

Wang e co-autores (2020) propuseram um método analítico novo para determinação de herbicidas da classe das fenilureas como: fenuron, monuron, diuron, linuron e pencicuron em amostras de produtos naturais com determinação por UHPLC-Q-TOF/MS. Para o estudo, uma rede metalorgânica de zircônio (Zr-MOF) foi avaliada como adsorvente. Os autores também testaram outros adsorventes (nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxilados, C_{18} , sílica e óxido de grafeno) visando comparar o desempenho destes frente ao Zr-MOF. Observou-se que o adsorvente proposto apresentou melhor desempenho adsorvivo caracterizando-se por elevado fator de enriquecimento avaliado em 148, elevadas porcentagens de recuperação das amostras fortificadas variando de 85,19 – 98,83% para diuron, a precisão intradia forneceu um coeficiente de variação estimado em 0,03% enquanto isso, o coeficiente de variação para estudos de precisão interdica foi de 1,54%, com uma faixa dinâmica linear de $0,34 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ – $67,57 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, proporcionando LD e LQ de $0,27 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,91 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente para o herbicida diuron (WANG, QIU YAN et al., 2020).

Tarley e co-autores (2017) sintetizaram dois polímeros orgânicos não impressos quimicamente baseados em poli(ácido metacrílico-TRIM) e poli(vinilimidazol-TRIM) para pré-concentração simultânea de herbicidas (tebutiuron, hexazinona, diuron e ametrina) em amostras de água com determinação por HPLC-DAD. Os referidos adsorventes orgânicos foram obtidos pelo método de polimerização por precipitação, utilizando 1-vinilimidazol e ácido metacrílico como monômeros funcionais, TRIM como ALC, AIBN como iniciador radicalar e mistura de ACN e CHCl_3 (19:1, v/v) como solvente porogênico. O procedimento de SPE consistiu em preencher um cartucho SPE com 200,0 mg dos polímeros, condicionamento com 6,0 mL de água ultrapura, percolação com 50,0 mL de amostra em vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e eluição com 3,0 mL de MeOH. Sob condições otimizadas foram obtidos elevados fatores de

pré-concentração, sendo 17,1 para o poli(vinilimidazol-TRIM) e 12,2 para o poli(ácido metacrílico-TRIM). Adicionalmente, satisfatórios valores de LD foram obtidos para o diuron apresentando $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$ no adsorvente poli(vinilimidazol-TRIM) e $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ no polímero poli(ácido metacrílico-TRIM) e valores referentes ao LQ obtidos foram $0,58 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ para poli(vinilimidazol-TRIM) e poli(ácido metacrílico-TRIM), respectivamente. Amostras de água de rios e poços foram coletadas em regiões situadas próximas a lavouras de cana-de-açúcar e analisadas, todavia, não foi detectado a presença de nenhum multiresíduo de herbicidas incluindo o diuron. Posteriormente, essas amostras foram fortificadas com concentrações de diuron em dois níveis ($8,0$ e $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$), proporcionando porcentagens de recuperação variando de 96% - 100%. Os polímeros apresentaram a excepcional capacidade de reusabilidade de 161 ciclos de adsorção-dessorção (TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI; et al., 2017).

O desenvolvimento e validação de um método analítico para determinação de multiresíduos de praguicidas incluindo diuron em águas subterrâneas de lavouras de algodão foi proposto por Carbo e co-autores (2008). No referido método, 200,0 mg de um copolímero estireno-divinilbenzeno (adsorvente) foram preenchidos em cartucho SPE e em seguida condicionados com 5,0 mL de MeOH e 5,0 mL de água ultrapura. Posteriormente, 500,0 mL da amostra foi percolada em vazão de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ e os eluatos foram analisados por HPLC-DAD. Limites de detecção e quantificação de 0,07 e $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente foram obtidos. As análises de água de lavoura revelaram a presença de 8 dos 12 praguicidas analisados, incluindo a presença de diuron. Em seguida, as amostras foram fortificadas com padrões de praguicidas em 5 níveis proporcionando porcentagens de recuperação que variaram de 91,0 a 102,0 %, e rendendo DPR de 5 a 9 % (CARBO et al., 2008).

O desenvolvimento dos métodos anteriormente mencionados é de suma importância para o monitoramento de diuron em várias matrizes. Contudo, a aplicação destes adsorventes para extração de diuron em amostras ambientais de água natural (rio, lago, córrego, oceano e subterrânea), solo e alimentos é muito desafiadora devido à complexidade das amostras, associado ao elevado teor de matéria orgânica resultante de processos fisiológicos de vida animal e vegetal e de processos de decomposição. Deste modo, pode ocorrer a co-extração e co-eluição de espécies interferentes, nos referidos adsorventes devido à falta de seletividade destes frente ao analito, interferindo negativamente nas análises químicas, além de que a retenção do

analito sobre a superfície ou poros dos adsorventes decorre de forma aleatória. Uma solução para esse inconveniente, é a síntese e uso de novos adsorventes denominados materiais funcionais com capacidade de reconhecimento molecular, sintetizados a partir da técnica de impressão molecular (ABDOUSS et al., 2012).

2.5 POLÍMEROS ORGÂNICOS MOLECULARMENTE IMPRESSOS

Os polímeros orgânicos molecularmente impressos (MIPs) têm sido utilizados de forma recorrente como adsorventes em estudos de SPE na extração seletiva de diversas classes de substâncias desde praguicidas, drogas de abuso, fluoroquinolonas, disruptores endócrinos, entre outras espécies químicas em amostras complexas ambientais (de água e solo), fluidos corporais e alimentos, sem sofrer os efeitos significativos da matriz (AZIZI; BOTTARO, 2020; ÖPIK et al., 2009; VASAPOLLO et al., 2011).

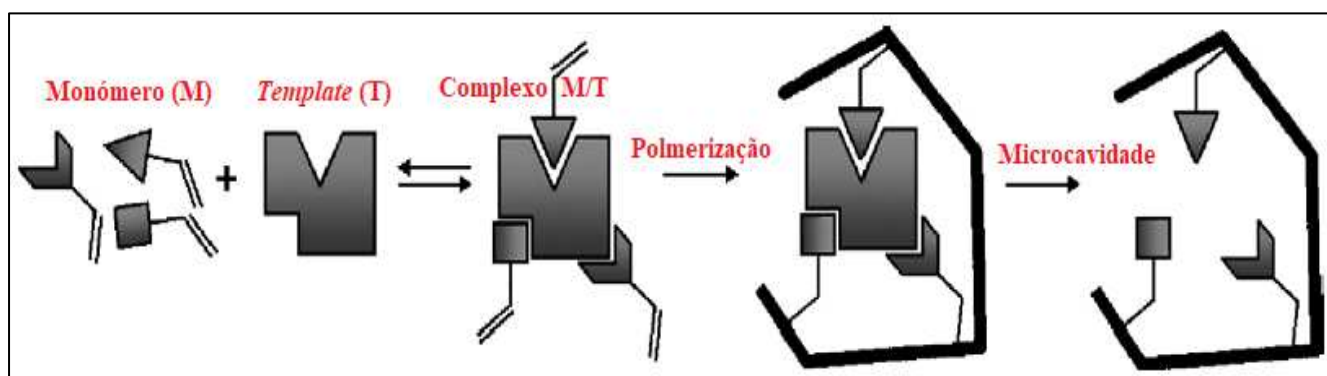
Os MIPs são materiais poliméricos que apresentam locais de reconhecimento molecular seletivos complementares em forma, tamanho e grupos funcionais com o analito alvo, e que permitem a ligação de modo seletivo ou específico (BHOGAL et al., 2021; MARTINS et al., 2015). Estes materiais apresentam como vantagens, a identificabilidade, previsibilidade, ampla aplicabilidade, processos de síntese simples e variados aliado ao custo relativamente baixo, elevada estabilidade em ampla faixa de pH, estabilidade em altas pressões, facilidade de armazenamento e presença de cavidades que permitem uma adsorção seletiva a um determinado analito (MARTINS et al., 2015).

Devido a esses atraentes benefícios, os MIPs têm sido bastante empregados em diversas áreas como sensores químicos, separação cromatográfica e de produtos naturais, simulação de anticorpos, catálise ambiental e em sistemas de liberação controlados de drogas, além de separação e preparo de amostra como adsorventes (CAO et al., 2021; ÖTER; ZORER, 2021; YAN; HO ROW, 2006).

A síntese dos MIPs orgânicos, consiste em solubilizar a molécula molde (*template*), o monômero funcional orgânico, agente de ligação cruzada e o iniciador radicalar em um solvente porogênico. Esta mistura é submetida à ação de aquecimento ou radiação UV iniciando a polimerização. Terminada a síntese, a molécula *template* é removida da matriz empregando água, solventes orgânicos ou inorgânicos ou ainda por clivagem química deixando no polímero uma microcavidade

ou sítio em tamanho, forma e grupos funcionais complementares ao *template* utilizado na síntese, como ilustrado na **Figura 6** (TAMAYO; CASILLAS; MARTIN-ESTEBAN, 2005; TURIEL; MARTÍN-ESTEBAN, 2010).

Figura 6. Esquema ilustrativo do processo de obtenção dos MIPs.



Fonte: Adaptado de (SELLERGREN; ALLENDER, 2005)

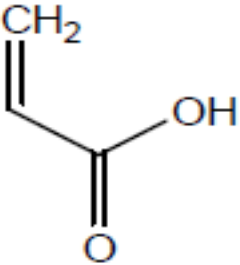
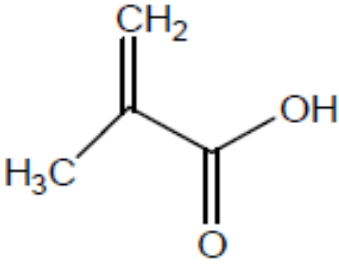
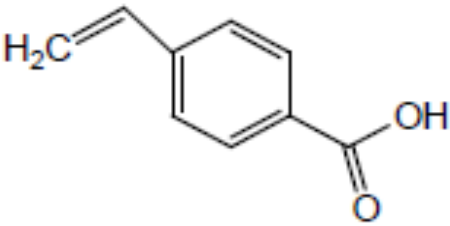
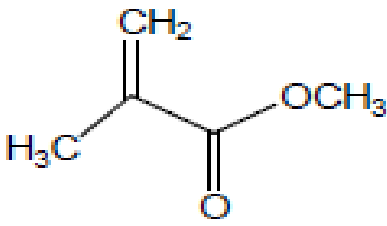
Independentemente da metodologia empregada para a síntese dos MIPs, um dos fatores a ser considerado na eficácia do polímero, é a escolha criteriosa do monômero funcional (MF) e do *template*. O monômero funcional deve possuir em sua estrutura grupos funcionais capazes de interagir eficazmente com o analito, no intuito de formar uma espécie intermediária estável (complexo *template*-MF) que vai promover a maior interação polímero-analito e vai contribuir na capacidade adsortiva do polímero (JINADASA et al., 2020).

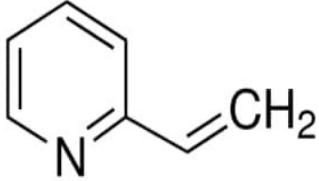
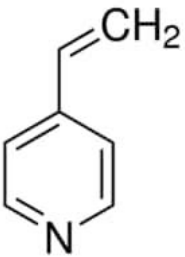
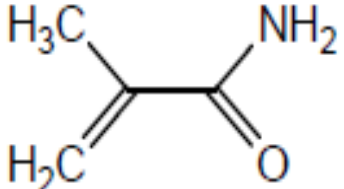
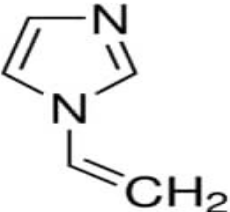
É oportuno enfatizar que o monômero funcional é responsável pela interação do analito com o MIP na matriz polimérica, devendo-se avaliar qual MF pode interagir eficazmente com determinado analito. Estudos tem demonstrado que analitos com caráter básico (aceitadores de prótons) interagem preferencialmente com monômeros funcionais que apresentam caráter ácido (doadores de prótons) como por exemplo, ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA), ácido *p*-vinilbenzóico, ácido metilmetacrílico entre outros (**Quadro 3 "a, b, c e d"**), enquanto isso, analitos que apresentam grupos ácidos interagem fortemente com monômeros funcionais de caráter básico como, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilamida ou 1-vinilimidazol, entre outros monômeros funcionais (**Quadro 3 "e, f, g e h"**) (WLOCH; DATTA, 2019).

Esta estratégia permite maximizar as interações dos complexos *template*-monômero funcional durante o processo da polimerização. Recomenda-se que a

proporção mínima entre molécula-molde/monômero funcional em termos de números de mols seja da ordem de 1:4, pois, maior quantidade de MF em relação ao *template* deslocará o equilíbrio no sentido de formar maior quantidade de complexo *template*/monômero funcional (TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005). No complexo formado, os componentes são mantidos unidos uns aos outros por meio de ligação covalente, não covalente como ponte de hidrogênio, interação dipolo-dipolo, interação eletrostática ou por interação hidrofóbica (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008).

Quadro 3. Monômeros funcionais comumente empregados na síntese de MIPs: caráter ácido; a) – ácido acrílico, b) – ácido metacrílico, c) ácido p-vinilbenzóico e d) ácido metilmetacrílico; caráter básico; e) – 2-vinilpiridina; f) – 4-vinilpiridina; g) metacrilamida e h) 1-vinilimidazol.

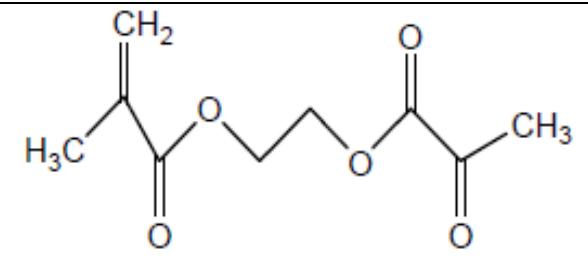
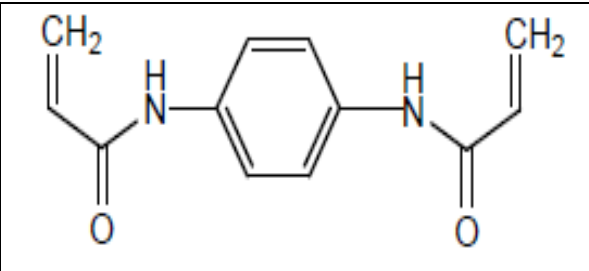
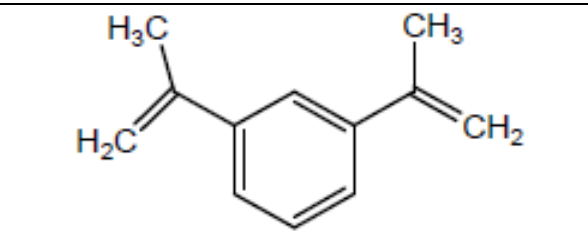
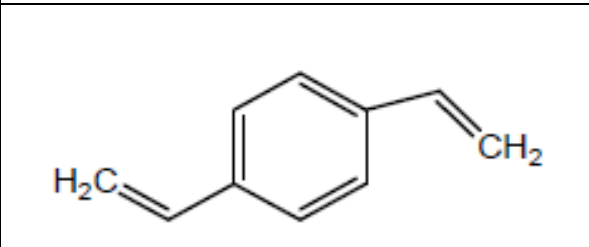
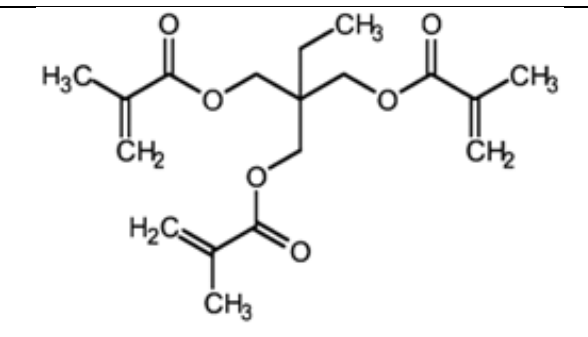
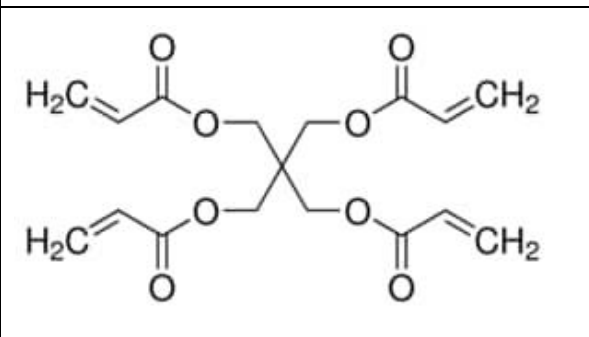
Caráter ácido	
	
a)	b)
	
c)	d)

Caráter básico	
	
e)	f)
	
g)	h)

Fonte: O autor

O outro fator de grande importância na eficácia da síntese de MIPs é o agente de ligação cruzada (ALC). Este componente é responsável por estabilizar as microcavidades seletivas geradas no processo de impressão e garante a estrutura mecânica do polímero, além de controlar a morfologia do MIP. Com efeito, os sítios de ligação gerados tornam-se mais consistentes e termicamente estáveis. No **Quadro 4** (*a, b, c, d, e e f*) estão dispostos alguns agentes de ligação cruzada utilizados na síntese de MIPs, dentre eles o etileno glicol dimetacrilato (EGDMA), *N,N'*-1,4-fenileno diacrilamina, 1,3 – diisopropenil benzeno e divinilbenzeno. Destes, os ALC etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) e o trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) são muito empregados na síntese de MIP, pois, garantem estabilidade térmica e mecânica aos polímeros, como também conferem rápida transferência de massa (YAN; HO ROW, 2006).

Quadro 4. Estruturas de agentes de ligação cruzada comumente empregados na síntese de MIPs: a) – etileno glicol dimetacrilato; b) N,N'-1,4-fenileno diacrilamina; c) – 1,3 – diisopropenil benzeno, d) divinilbenzeno, e) trimetacrilato de trimetilolpropano e f) tetracrilato de pentaeritritol.

Agentes de ligação cruzada	
	
a)	b)
	
c)	d)
	
e)	f)

Fonte: O autor

O solvente constitui o meio reacional no processo de polimerização e é de crucial importância na morfologia do adsorvente. Além disso, o solvente apresenta outra função de suma importância na síntese de polímeros impressos, a criação de poros; por este motivo, é comum designar-se de solvente porogênico (WLOCH; DATTA, 2019).

A natureza e concentração do solvente determina a força de interação não covalente e exerce influência na morfologia de polímeros que obviamente afeta de forma direta no desempenho adsorvente de polímeros. Assim, solventes apolares de baixa constante dielétrica, tais como, clorofórmio e tolueno, são mais indicados, uma

vez que se constituem de um meio onde a interação molécula molde-monômero funcional estabelecidas por forças eletrostáticas e por ligações de hidrogênio não são influenciadas por estes solventes, pois, é fundamental que o solvente não interfira durante a formação do complexo molécula molde-monômero funcional. Assim, se o complexo molécula-molde/monômero funcional é mantido por interações hidrofóbicas, solventes com constante dielétrica maior como acetonitrila ou ainda solventes próticos tais como água e metanol são mais indicados, pois, de maneira geral estes não constituem competidores na formação do complexo (CORMACK; ELORZA, 2004).

2.5.1 Metodologias de Sínteses de MIPs Orgânicos

Os MIPs podem ser sintetizados utilizando diferentes metodologias, sendo as mais comuns, as metodologias de polimerização em *bulk*, suspensão e precipitação.

Na metodologia de síntese em *bulk*, o *template* e o monômero funcional são solubilizados em um solvente apropriado e se ligam em posições estratégicas. Em seguida, são adicionados o agente de ligação cruzada, o iniciador radicalar formando um sistema homogêneo, que sob ação de luz UV ou fonte térmica a polimerização é iniciada. Os MIPs obtidos por este procedimento são em geral de consistência rígida e dura, sendo para isso necessário a moagem e peneiramento antes de sua utilização (TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005), o que pode destruir cavidades outrora formadas e formar partículas com tamanhos irregulares.

A síntese por polimerização em suspensão ocorre em meio heterogêneo. Nesse caso, os componentes *template*, MF, ALC e IR são solubilizados em um solvente orgânico formando um meio apolar e, em seguida, adicionados em uma fase polar imiscível. O sistema é agitado sob aquecimento e microgotas do solvente apolar contendo os reagentes são dispersas no meio aquoso, por exemplo resultando na polimerização do MIP limitada pelo tamanho da gota e, por consequência, levando a formação de partículas esféricas (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Nesse método também é possível empregar surfactantes no processo de síntese para estabilizar as microgotas do solvente apolar. Nesse caso o método é conhecido como síntese por emulsão. Para estes dois tipos de síntese, a impressão química é indicada apenas para moléculas de baixa polaridade.

O método de polimerização por precipitação se assemelha a metodologia em *bulk*, contudo, usa maiores volumes de solvente (da ordem de 5 vezes maior), visando evitar a formação de uma pasta polimérica. A mistura é degaseificada tornando-se apta para iniciar a polimerização induzida por luz ou aquecimento. A formação de partículas de tamanhos uniformes característicos deste método, ocorre devido ao crescimento da cadeia polimérica ao longo da reação (CHEONG; YANG; ALI, 2013; FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008; TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005). Nesse método, por ser realizado com maiores quantidades de solvente porogênico, o crescimento da cadeia polimérica ocorre em um meio com maior diluição e, por consequência, a quantidade de reticulante na rede polimérica, comparada ao método em *bulk* é menor, resultando em menor estabilidade dos sítios de impressão química.

Em todas as metodologias de síntese de MIPs orgânicos anteriormente mencionadas, ocorre a polimerização por radicais livres (método de conversão de monômeros orgânicos em polímeros), de diversos monômeros funcionais incluindo estireno, etileno, metil metacrilato, entre outros, que apresentam grupos vinil em suas estruturas, podendo sofrer uma série de reações devido à formação de radicais livres (ou devido ao ataque promovido por radicais livres) (WLOCH; DATTA, 2019).

Este processo de síntese ocorre em três estágios distintos: iniciação - nesta etapa inicial do processo, espécies químicas designadas iniciadores, se decompõem (sob ação da luz UV ou irradiação visível ou mesmo sob aquecimento), formando radicais livres, que atacam a dupla ligação de um monômero funcional, dando origem a um radical intermediário; propagação - se constitui da principal etapa da polimerização e que está ligada ao crescimento da cadeia polimérica causado pela adição moléculas de monômero sob o crescimento dos macroradicais intermediários em crescimento e terminação – esta é a última etapa do processo e pode ocorrer de duas formas, ou seja, por recombinação de dois macroradicais intermediários e desproporção, resultando na formação de dupla ligação C=C e C-H nos finais das cadeias poliméricas e terminação (CORMACK; ELORZA, 2004; WLOCH; DATTA, 2019).

2.5.2 Determinação de Diuron em Diferentes Amostras Utilizando MIPs Orgânicos

A aplicação de MIPs em procedimentos de extração em fase sólida utilizando polímeros quimicamente impressos (MISPE) tem sido crescente ao longo dos anos para diferentes tipos de analitos incluindo substâncias psicotrópicas e com potencial cancerígeno, disruptores endócrinos e orgânicos recalitrantes como resíduos de antibióticos e drogas de abuso, princípios ativos em extratos de plantas, corantes, metais pesados e uma variedade de praguicidas de matrizes como águas naturais, alimentos e fluidos e tecidos corporais (METWALLY et al., 2021). Apesar da ampla aplicação dos MIPs, estudos voltados para síntese e aplicação visando a adsorção de diuron tem sido escassos.

Lu, et al., (2019) baseando-se no método de impressão molecular em superfície de sílica, sintetizaram nanopartículas magnéticas impressas utilizando diuron, ácido metacrílico, trimetilopropano trimetacrilato, 2,2'-azobisisobutironitrila e acetonitrila como *template*, monômero funcional, agente de ligação cruzada, iniciador radicalar e solvente porogênico, respectivamente. O material adsorvente foi aplicado na extração de resíduos de diuron em amostras ambientais de água de arrozal, solo de arrozal e mudas de plantas de arroz, sendo as determinações feitas em cromatógrafo líquido de alta eficiência equipado com detector DAD. Estudos de avaliação da seletividade realizados empregando outros herbicidas, alguns dos quais da classe das fenilureas tais como, clorotuluron, isoproturon, fluometuron, terbutilazina e atrazina, revelaram que as partículas poliméricas magnéticas apresentaram afinidade ao diuron em relação as restantes espécies estudadas, pois, valores de coeficiente de seletividade relativo (k') superiores a uma unidade foram obtidos em todos ensaios binários. No entanto, devido ao método de síntese adotado, em que o MIP é sintetizado sobre a superfície de partículas de sílica como suporte e um núcleo magnético (Fe_3O_4), pouca quantidade de fase adsorvente é formada, levando a um limite de detecção relativamente alto de $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras ambientes anteriormente mencionadas foram fortificadas em três níveis ($0,2$; $1,0$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$), fornecendo porcentagens de recuperação de diuron variando de $83,56\%$ - $116,10\%$ (LU et al., 2019).

Um método para determinação de multirresíduos de herbicidas incluindo diuron em amostras de alimentos foi reportado por Su e colaboradores (2018). No referido método um MIP foi sintetizado utilizando a polimerização por precipitação e empregando diuron, ácido metacrílico, mistura de acetonitrila e tolueno ($7:3$, v/v),

divinilbenzeno e 2,2'-azobisisobutironitrila como, *template*, monômero funcional, solvente porogênico, agente de ligação cruzada e iniciador radicalar, respectivamente. O material proposto neste estudo foi utilizado como adsorvente visando o desenvolvimento de um método analítico para determinação de multiresíduos de diuron e outros herbicidas da classe das fenilureas utilizando um cromatógrafo líquido de ultra alta eficiência (UPLC) com detector DAD. O método apresentou LD e LQ de $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $13,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto isso, a precisão interdia e intradia em termos de desvio padrão relativo foram 2,5% e 3,8%, respectivamente. A aplicabilidade do método em foi comprovada por análises de resíduos de diuron em pepino, tomate, tomate cereja e cenoura, constatando-se que apenas o diuron estava presente em amostra de tomate cereja ($40,0 \mu\text{g kg}^{-1}$). Em seguida, as referidas amostras foram fortificadas (em três níveis) com os referidos herbicidas, e obteve-se para o diuron nas quatro amostras porcentagens de recuperação que variaram de 86,7% a 94,7% (SU; JIA; SUN, 2018).

Wang; Zhao e Li (2021), desenvolveram um método analítico rápido para determinação de herbicidas carbamatos e diuron em amostras ambientais de água natural com determinação por HPLC-MS/MS. Os autores, sintetizaram um polímero magnético molecularmente impresso utilizando a molécula isoprocabe como *template*, metacrilato como monômero funcional, EGDMA como ALC, nanopartículas de óxido de ferro como núcleos magnéticos, AIBN como iniciador radicalar, tolueno como solvente porogênico e a síntese foi realizada com base em polimerização por suspensão. Para estudos de adsorção, 100,0 mg do MIP magnético foram condicionados com 3,0 mL de MeOH seguido de 3,0 mL de água ultrapura. em seguida, 500,0 mL da amostra foi misturada com o adsorvente e agitados por 15 min. A eluição foi obtida utilizando 4,0 mL de acetonitrila contendo 5 % de ácido acético. Estudos revelaram que além da rápida extração dos herbicidas do meio aquoso, este apresentou boa capacidade de reusabilidade, sendo aplicado em 15 ciclos de adsorção-de adsorção sem perder a capacidade adsortiva inicial, e tendo conferido baixos limites de detecção e quantificação para todos herbicidas e no caso específico do diuron apresentou valores de $0,012 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,039 \mu\text{g L}^{-1}$, com faixa dinâmica linear variando de $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ – $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$). Sobre esse trabalho, é importante mencionar que o polímero apresentou desempenho adsortivo adequado para outros herbicidas, incluindo o diuron, indicando que o MIP não apresenta caráter específico. Adicionalmente, estudos de seletividade com base em adsorção competitiva visando

a determinação de coeficientes de seletividade relativa não foram conduzidos. Os baixos limites de detecção foram obtidos devido ao emprego de elevado volume de amostra (500,0 mL) e a intrínseca sensibilidade do detecção MS/MS (WANG, SHIMIAO; ZHAO; LI, 2021).

Wong, et al. (2016) sintetizaram dois polímeros orgânicos molecularmente impressos para extração seletiva de diuron em meio aquoso. Empregando a polimerização em *bulk*, estes utilizaram os ácido acrílico e metacrílico como monômeros funcionais, AIBN como iniciador radicalar, TRIM como agente reticulante e acetonitrila como solvente porogênico. Os autores observaram que o MIP a base de ácido metacrílico apresentou maior afinidade pelo diuron, fato demonstrado pela elevada capacidade adsorptiva deste polímero perante ao diuron, quando comparado com aquele sintetizado utilizando ácido acrílico. Similarmente, estudos de seletividade revelaram que para o MIP sintetizado utilizando ácido metacrílico foram obtidos valores de coeficiente de seletividade relativo altos. Adicionalmente, o estudo permitiu perceber a influência dos monômeros funcionais com características polares e apolares sobre as propriedades texturais e sua relação com desempenho adsorptivo dos MIPs (WONG et al., 2016).

Em um estudo desenvolvido por Wang, Jincheng e colaboradores (2005), um MIP foi sintetizado utilizando N-(4-isopropilfenil)-N'-butilenourea, ácido metacrílico e etilenoglicoldimetacrilato como *pseudo-template*, monômero funcional e agente de ligação cruzada, respectivamente, recorrendo a polimerização por *bulk*. O MIP obtido foi utilizado como adsorvente para extração de herbicidas das fenilureas incluindo monuron, diuron, isoproturon, fenuron, clorotoluron, difenoxuron, metoxuron, neburon, buturon, fluometuron monolinuron, clorobromuron, metobromuron e fluormeturon. Os autores investigaram a influência de vários componentes na eficiência de de adsorção do polímero, desde a quantidade de agente de ligação cruzada, solvente porogênio, razão molar do *template* e a influência de grupos estéricos. Segundo os autores, as quantidades de monômero funcional, agente de reticulação têm grande influência na afinidade do adsorvente aos analitos e seletividade. Também deduziram que dos 14 herbicidas estudados, apenas 10 apresentam maior afinidade ao MIP, o que está relacionado a fatores estéricos (WANG, JINCHENG et al., 2005).

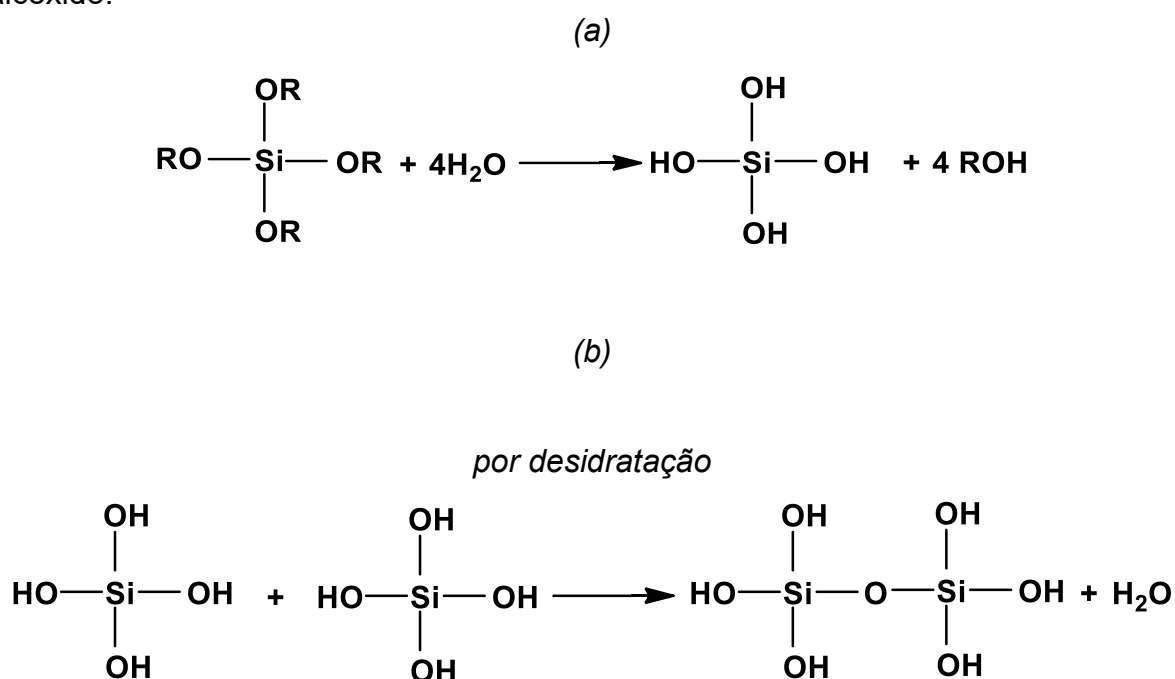
Como descrito, além de existir poucos trabalhos na literatura voltados à pré-concentração de diuron empregando MIPs, os mais comuns ainda fazem uso de polimerização em *bulk*. Estes adsorventes, a depender do tipo de monômero utilizado,

apresentam instabilidade em meio aquoso e em alguns solventes orgânicos, tornando-os vulneráveis a processos de inchamento ou encolhimento nos referidos solventes, causando deformação da cavidade gerada durante a polimerização e responsável pela interação com o analito alvo. Esse inconveniente resulta em pobre reconhecimento da espécie a ser extraída da matriz amostral, ou ainda oferecendo resistência a passagem de soluções contendo analitos, quando empacotados em colunas SPE e, conseqüente baixa capacidade de adsorção (KALOGIOURI et al., 2020; LV et al., 2012).

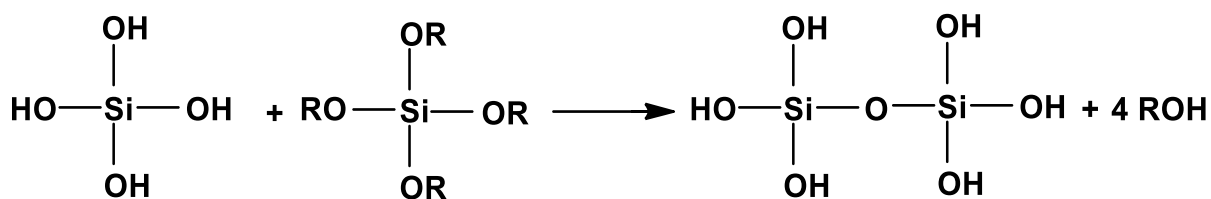
2.6 POLÍMEROS INORGÂNICOS MOLECULARMENTE IMPRESSOS

Os polímeros inorgânicos molecularmente impressos (MIPs inorgânicos), constituem um grupo de materiais funcionais, que diferem dos MIPs orgânicos, pela a estratégia de síntese utilizada para sua obtenção, assim como, pelos monômeros funcionais empregados (CLAUSEN, 2014). O processo sol-gel, um fenômeno envolvendo reações de hidrólise e condensação (**Esquema 1**), é de longa data, a estratégia de síntese mais empregada para obtenção de MIPs inorgânicos (SINGH et al., 2014).

Esquema 1. Esquema simplificado das reações do processo sol-gel: a) reação de hidrólise; b) possíveis reações de condensação. Nas equações, OR é um grupo alcóxido.



por desalcolização



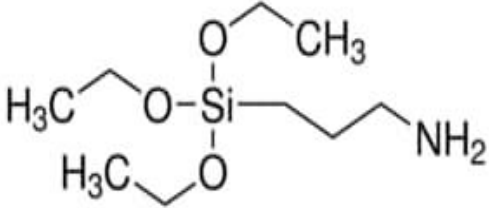
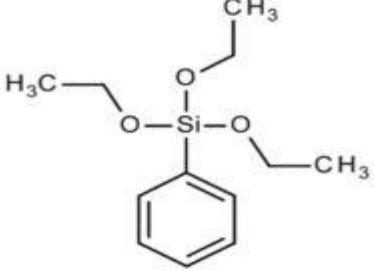
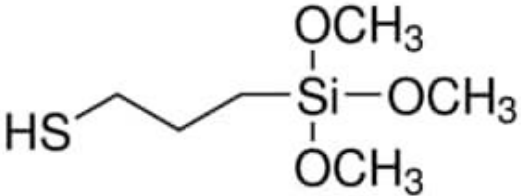
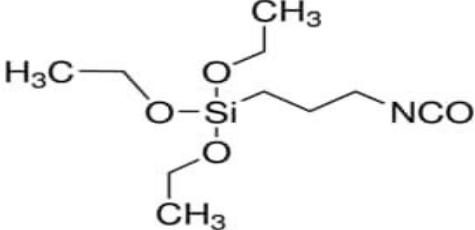
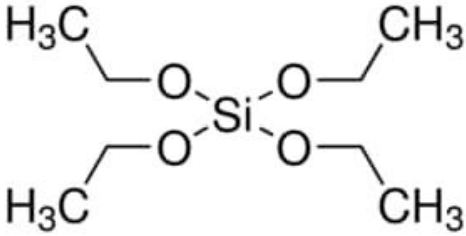
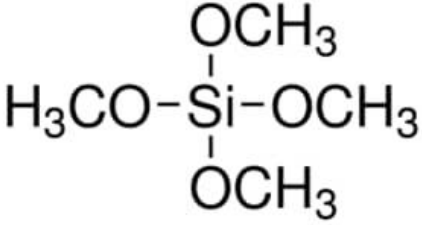
Fonte: (HENCH; WEST, 1990)

Tanto a reação de hidrólise como a condensação ocorrem simultaneamente, sendo o seu mecanismo complexo (ALFAYA; KUBOTA, 2002), no entanto, sabe-se que, podem ser catalisadas por ácidos como (HCl), bases (NH₄OH) ou por um nucleófilo (exemplo, F⁻). Adicionalmente, o uso catalisador pode favorecer a reação de hidrólise em detrimento da reação de condensação, ou, vice-versa (KUMAR et al., 2015). Desse modo, em pH ácido, é favorecida a reação de hidrólise, enquanto que o pH básico catalisa a reação de condensação, ou seja, a presença de íons H₃O⁺ aumenta a taxa de reação de hidrólise, enquanto isso, os íons OH⁻ (pH básico) aumentam a reação de condensação (BOUNOR-LEGARÉ; CASSAGNAU, 2014; HENCH; WEST, 1990).

Em relação aos reagentes para síntese de MIPs inorgânicos, são utilizados precursores funcionais (**Quadro 5: a, b, c e d**) e precursores inorgânicos como, por exemplo, aqueles mostrados no **Quadro 5 (e e f)** (MORAIS et al., 2012).

Alguns pesquisadores classificam estes materiais como sendo híbridos, em virtude de, os precursores funcionais utilizados apresentarem terminações orgânicas em sua estrutura (MORAIS et al., 2012). No entanto, é oportuno mencionar que, os átomos de carbono que constituem as terminações orgânicas desses componentes não são polimerizáveis e, portanto, o MIP obtido por meio desse processo de síntese apresenta características morfológicas e estruturais similares a de um MIP inorgânico (WEN, JIANYE; WILKES, 1996). Desta forma, pode-se considerar que os MIPs dessa natureza podem ser classificados como materiais inorgânicos.

Quadro 5. Estruturas químicas de precursores funcionais: a) aminopropiltriétoxissilano; b) feniltriétoxissilano; c) mercaptopropiltrimetoxissilano e d) isocianatopropiltriétoxissilano; e) precursores inorgânicos: e) tetraétoxissilano e f) tetrametoxissilano.

	
a)	b)
	
c)	d)
	
e)	f)

Fonte: O autor

Os MIPs inorgânicos tem sido utilizados para extração e determinação de inúmeras substâncias desde metilxantinas em água natural e urina humana (SILVA, R. G. C.; AUGUSTO, 2006), compostos disruptores endócrinos tal como bisfenol-A em amostras de água de torneira (JIANG et al., 2007), resíduos de droga como anfetamina em amostra de urina humana (EL-BEQALI et al., 2017), praguicidas como o caso do fungicida iprodiona (LAFARGE et al., 2020), produtos farmacêuticos como paracetamol, lidocaína, gentamicina, tetraciclina, fluoxetina (MORAIS et al., 2012), dietilestilbestrol de amostras de peixe (JIANG et al., 2008), MIP inorgânico impresso com cafeína e estudos de seletividade em teofilina (WEI, HUNG-SEN et al., 2006), entre outros analitos.

Os MIPs inorgânicos, além de apresentarem, em geral, maior área superficial que os MIPs orgânicos, possuem resistência mecânica e estabilidade em meio aquoso assim como, em solventes orgânicos, sendo menos propensos a efeitos de inchamentos e encolhimentos. Todavia, apresentam reduzida estabilidade em meios acentuadamente básicos e ácidos, além de que, muitas vezes é observada dificuldade da remoção dos analitos adsorvidos sobre esses materiais (WEI, HUNG-SEN et al., 2006; WEI, ZE HUI et al., 2019).

Em face das vantagens e desvantagens dos MIPs orgânicos e inorgânicos mencionadas, polímeros híbridos orgânico-inorgânicos quimicamente impressos se figuram como interessantes materiais no sentido de obter um efeito sinérgico estrutural e funcional dos componentes inorgânicos e orgânicos.

2.7 POLÍMEROS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICO BIFUNCIONAIS COMO ADSORVENTES PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Polímeros híbridos orgânicos-inorgânicos (PHOI) são definidos como materiais poliméricos homogêneos que combinam em sua estrutura componentes de natureza orgânica e inorgânica constituindo um sistema monofásico, no qual estes interagem entre si, em nível molecular, apresentando dimensões que variam da escala de alguns Angstroms a pequenas dezenas de nanômetros. Estes materiais apresentam propriedades complementares, que são diferenciadas, das propriedades dos componentes de partida utilizados na sua síntese (AL ZOUBI et al., 2020; NICOLE et al., 2014; SILINA et al., 2020; JOSÉ; PRADO, 2005).




No estudo de materiais híbridos orgânico-inorgânicos estão envolvidos desafios e oportunidades. O principal desafio é conseguir sintetizar combinações híbridas que mantêm ou aprimoram as melhores propriedades de cada um dos componentes, enquanto que, suas limitações particulares, são reduzidas ou eliminadas. Este desafio, oferece oportunidade para síntese de materiais com comportamento misto, conduzindo a um melhor desempenho e a novas propriedades úteis (GOMEZ-ROMERO, 2001; NG et al., 2018). Assim, as propriedades dos PHOI não são simplesmente a soma individual das contribuições de ambas as fases intervenientes, porém, a combinação adequada de compostos orgânicos e inorgânicos e do efeito sinérgico das múltiplas interações que podem predominar, e isto, pode conduzir ao alcance de propriedades desejáveis diferentes daquelas de

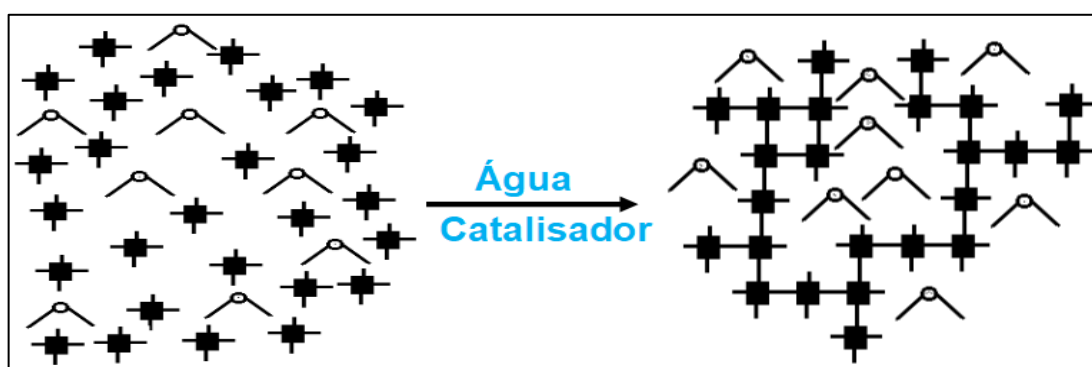
seus componentes isolados individuais ou ainda suprimir as características indesejáveis (SANCHEZ et al., 2005; TARLEY, C. R. T. et al., 2011).

O desenvolvimento dos PHOI associa em sua estrutura as vantagens dos MIPs orgânicos como fácil processabilidade, flexibilidade e presença de vários grupos funcionais juntamente com as vantagens das propriedades dos MIPs inorgânicos tais como, resistência mecânica, estabilidade térmica e baixa densidade (LIU, BIN et al., 2013; WANG, TINGTING et al., 2013). Essas propriedades são o reflexo das interações entre frações orgânica e inorgânica na matriz polimérica.

Assim, os materiais híbridos poliméricos podem ser divididos de acordo com a natureza de interação interfacial entre os segmentos que os compõem, em duas classes distintas: I e II, que correspondem as interações físicas e químicas, respectivamente (SANCHEZ et al., 2005).




A classe I (**Figura 7**), corresponde a sistemas nos quais os componentes orgânicos podem ser imobilizados numa rede inorgânica por mistura de soluções dos componentes e estes interagem por ligações fracas, como ligação de hidrogênio, Van der Waals, interações de empilhamento π - π ou interações eletrostáticas, sendo estas responsáveis pela coesão de toda estrutura do material. Nesta classe, os componentes orgânicos podem ser fixados na rede inorgânica, pela mistura homogênea destas moléculas, em solução, com precursores inorgânicos da rede, em um solvente. Uma outra possibilidade de síntese de materiais poliméricos orgânico-inorgânicos desta classe, consiste em imergir um xerogel inorgânico em uma solução de moléculas orgânicas. Removido o solvente, as moléculas ficam confinadas na rede inorgânica (JOSÉ; PRADO, 2005).

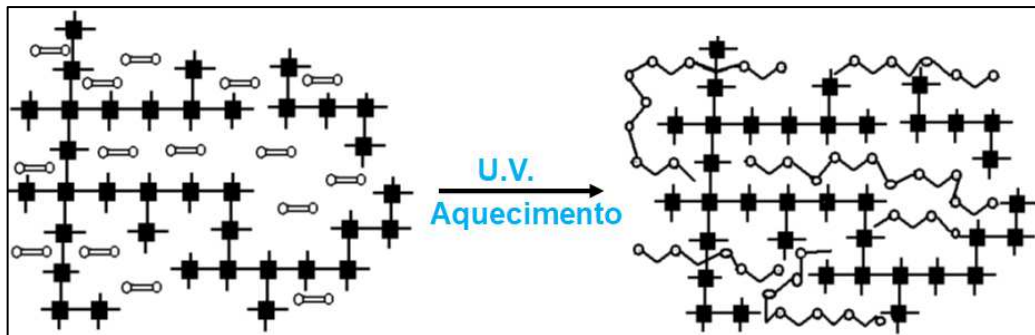
Figura 7. Moléculas orgânicas () , imobilizadas em uma matriz inorgânica () , obtida por processo sol-gel a partir de precursores inorgânicos () .



Fonte: (JOSÉ; PRADO, 2005)

Ainda na classe (I), existe a possibilidade de monômeros orgânicos serem embebidos nos poros de uma matriz inorgânica e, então serem polimerizados, em processos iniciados por radiação UV, por aquecimento ou por iniciadores de polimerização. O material resultante, fica entrelaçado à uma rede polimérica semi-interpenetrante orgânico-inorgânica (**Figura 8**). (JOSÉ; PRADO, 2005; WU, QI et al., 2017).

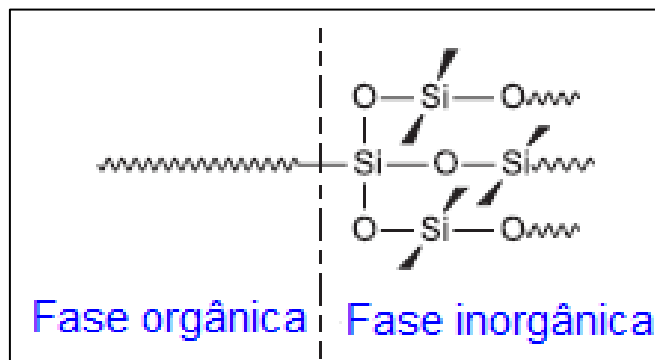
Figura 8. Monômeros orgânicos () embebidos em uma matriz inorgânica () seguida de polimerização, gerando o corresponde polímero ().



Fonte: (JOSÉ; PRADO, 2005)

Nos materiais híbridos orgânico-inorgânico da classe II (**Figura 9**), as interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos são mantidas graças a fortes ligações químicas, tais como, covalente ou iônico-covalente (JOSÉ; PRADO, 2005; OGOSHI; SANCHEZ et al., 2005).

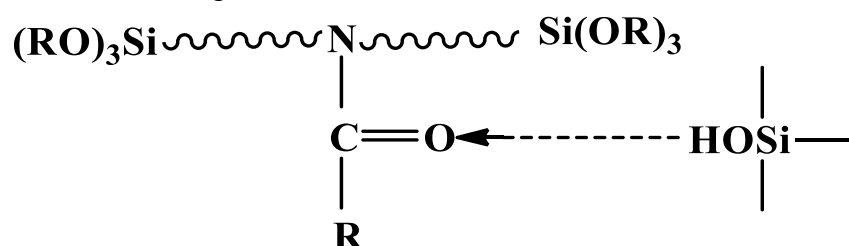
Figura 9. Esquema ilustrativo do modelo de interação entre os componentes orgânico e inorgânico no polímero híbrido da classe II.



Fonte: (JOSÉ; PRADO, 2005)

Adicionalmente, outros materiais híbridos da classe II (**Figura 10**) consistem em ambos tipos de interação nas interfaces de sua estrutura, ou seja, interações fortes e fracas (químicas e físicas, respectivamente), porém, devido a predominância da interação forte (presença de ligações químicas no material híbrido final), estes materiais são agrupados no segundo grupo (JOSÉ; PRADO, 2005; OGOSHI; CHUJO, 2005; SANCHEZ et al., 2011).

Figura 10. Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando pontes de hidrogênio.



Fonte: (JOSÉ; PRADO, 2005)

Os componentes do polímero híbrido desempenham funções distintas no material final obtido. Assim, a retenção do analito sobre a matriz polimérica é controlada pelo segmento orgânico em virtude da maior disponibilidade de diferentes grupos funcionais e processabilidade, enquanto que, o componente inorgânico é empregado visando melhorar as propriedades estruturais do material, como a resistência mecânica e estabilidade térmica do adsorvente (LV et al., 2012; YANG, XUN et al., 2014). Esta constatação permite compreender, a baixa capacidade máxima de adsorção destes materiais.

Assim, existe uma possibilidade de síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânico da classe II, onde os dois segmentos orgânico e inorgânico, interagem com o analito alvo, e, portanto, designados de polímeros híbridos bifuncionais impressos molecularmente (PHB-MIP). Em virtude disso, a capacidade máxima de adsorção destes materiais é incrementada quando comparada com a dos PHOI, devido a maior interação da matriz polimérica com o analito alvo e suas propriedades melhoradas como resultado do sinergismo do emprego de monômeros funcionais de diferentes naturezas (TARLEY, C. R. T.; CORAZZA; et al., 2017; YAN et al., 2014). Esta abordagem no preparo de polímeros impressos tem sido recente na literatura, e tem

apresentado resultados promissores no que tange à capacidade adsorptiva e seletividade.

2.7.1 Síntese de Polímeros Híbrido Bifuncionais Quimicamente Impressos e sua Aplicação na Extração de Substâncias de Várias Matrizes

A obtenção dos polímeros híbridos bifuncionais com formação de ligações químicas entre os componentes orgânico e inorgânico pode ser realizada através da polimerização por radicais livres, combinando com o processo sol-gel apresentados nas seções 2.51. e 2.6, respectivamente.

Em adição à síntese de polímeros da classe II, geralmente são utilizados agentes de acoplamento, ou seja, organosilanos que possuem duas extremidades reativas, tal que, permitem unir a fração orgânica com a inorgânica ao longo da cadeia polimérica. Embora homogênea, a cadeia polimérica do ponto de vista macroscópico, o emprego de agente de acoplamento, a torna também homogênea do ponto de vista microscópico, melhorando as interações entre os componentes e impedindo a aglomeração e a formação de aglomerados, o que resulta em boa dispersão homogênea. Adicionalmente, melhoram a adesão interfacial e, portanto, a estabilidade e propriedades mecânicas do polímeros (NASRALLAH et al., 2022).

Tendo em conta, a contemporaneidade da estratégia de síntese e aplicação dos PHB-MIPs um pequeno número de trabalhos foi desenvolvido utilizando esta estratégia para extração de espécies de cátions metálicos e moleculares de diferentes matrizes amostrais, como se exemplifica a seguir.

Tarley, e co-autores (2017) sintetizaram um polímero híbrido bifuncional molecularmente impresso empregando o monômero orgânico 4-vinilpiridina, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano como precursor funcional e 3-trimetoxisililpropiltrimetacrilato (KH570) como agente de acoplamento. O material obtido foi aplicado como adsorvente em estudos MISPE para pré-concentração de Cd^{2+} em amostras de água mineral, de torneira e de lago, urina e cigarro. As referidas amostras foram fortificadas com o padrões de Cd^{2+} em diferentes concentrações, proporcionando porcentagens de recuperação que variaram de 94,3 a 106,0 %. Além disso, a exatidão do material foi avaliada por análise de material certificado de referência. Baixo valor de LD ($30,0 \text{ ng L}^{-1}$) para o método desenvolvido, foi obtido (TARLEY, C. R. T.; CORAZZA; et al., 2017).

Um método analítico para determinação de aciclovir em urina foi desenvolvido em estudos de SPE. No referido estudo, um material adsorvente categorizado como polímero híbrido bifuncional foi sintetizado recorrendo ao ácido metacrílico como monômero funcional orgânico e 3-aminopropiltriétoxissilano como monômero inorgânico. Baixos valores estimados em $8,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $26,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para LD e LQ, respectivamente foram obtidos para o método. Ensaio de precisão interdia e intradia forneceram valores do DPR de 2,6 e 4,0 %, respectivamente. Estudos de exatidão com base em ensaios de adição e recuperação proporcionaram porcentagens de recuperação variando de 91,6 a 103,3 %. O método foi aplicado com sucesso em amostra de urina sem revelar efeito de matriz de amostra (YAN et al., 2014).

Em outro estudo, Tarley, Scheel e colaboradores (2017) desenvolveram um método analítico para pré-concentração de As(V) utilizando um polímero híbrido bifuncional molecularmente impresso como adsorvente. Esse material foi sintetizado usando 1-vinilimidazol como monômero funcional orgânico, 3-aminopropiltrimetoxissilano como precursor funcional e viniltrimetoxissilano como agente de acoplamento. A aplicabilidade do método foi avaliada por análise de água sem sofrer efeitos de matriz (TARLEY, C. R. T.; SCHEEL; et al., 2017).

Como anteriormente descrito, até a data deste estudo, poucas pesquisas foram conduzidas explorando os PHB-MIPs. Por outro lado, estudos relatando a síntese de polímero híbrido bifuncional e aplicação para determinação de diuron em amostras de alimentos e águas naturais, ainda não foram reportados.

2.8 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

2.8.1 Cinética de Adsorção

Estudos de cinética de adsorção constituem um parâmetro crucial para avaliar a eficácia da taxa de remoção/transferência do adsorvato de um determinado meio (solução) para os poros internos ou superfície externa de material empregado como adsorvente até que um equilíbrio químico seja alcançado. Em geral, a adsorção de muitas espécies químicas sobre os adsorventes, pode ocorrer em duas etapas, difusão do soluto através do filme líquido que envolve as partículas adsorventes e difusão do soluto nos poros e paredes dos poros, caracterizadas por processos lentos

e rápidos (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). Além de fornecer o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado, este tipo de estudo permite perceber os mecanismos de interação analito- adsorvente. Deste modo, modelos matemáticos como o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula, são frequentemente utilizados para examinar os mecanismos dos quais a retenção do analito é decorrente.

O modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem pressupõe que a adsorção do adsorvato sobre o adsorvente é proporcional ao número de sítios disponíveis na superfície ou poros do adsorvente; e estabelece que o adsorvato ligue-se a um único sítio ativo na superfície. Nos momentos iniciais do processo de adsorção do analito, a quantidade de sítios ativos responsáveis pela adsorção, é maior que no tempo de equilíbrio, permitindo inferir que este modelo se ajusta melhor nos tempos iniciais do processo adsorvativo. A expressão do modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, está apresentada na **Equação 1** (MOUSSOUT et al., 2018).

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

Na equação Q_e e Q_t correspondem as quantidades (mg g^{-1}) do adsorvato retidas no material adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo não linear de pseudo-segunda (**Equação 2**) ordem assume existência de diferentes sítios ativos e de energias de ligação heterogêneas no material adsorvente. Ainda com base neste modelo cinético, a velocidade de adsorção do analito sobre a superfície ou ainda poros do material adsorvente é proporcional ao quadrado de número de sítios desocupados (MOUSSOUT et al., 2018; REVELLAME et al., 2020).

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

Tal como descrito na equação **1**, Q_t e Q_e representam as quantidades do analito (mg g^{-1}) adsorvido no tempo t e no tempo de equilíbrio, respectivamente, enquanto

isso, k_2 corresponde a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Um outro modelo cinético frequentemente utilizado é o modelo de Elovich (**Equação 3**), que tal, como acontece no modelo de pseudo-segunda ordem, prevê a existência de uma superfície sólida energeticamente heterogênea. Ainda com base neste modelo, a adsorção do analito decorre em duas fases: uma adsorção química rápida associada ao movimento do adsorvato nos locais externos prontamente disponíveis, seguida por uma difusão mais lenta dentro e fora dos microporos do adsorvente (CÁCERES et al., 2010; PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). Na equação 3, referente ao modelo cinético linear de Elovich, α corresponde a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é a constante relacionada com a extensão da superfície de cobertura e a energia de ativação (g mg^{-1}), enquanto Q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t .

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

O modelo cinético de difusão intrapartícula representado pela **Equação 4**, é usado para obtenção de informações relativas à influência da resistência a transferência de massa na interação adsorvato-adsorvente, por meio da avaliação dos valores do parâmetro C. Neste modelo, podem ser obtidos três segmentos de reta, sendo o primeiro relacionado com a difusão do analito da solução para o filme externo do material; o segundo segmento de reta pode ser atribuído a adsorção gradual no interior de poros do material e a o terceiro segmento está relacionado com a etapa na qual o equilíbrio é atingido, e a difusão intrapartícula começa a desacelerar por causa da baixa concentração do analito na solução (WONG et al., 2016).

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

Onde, k_{id} é o coeficiente de distribuição intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) e C é a constante relacionada com a espessura de camada limite na superfície do adsorvente (mg g^{-1}). Deste modo, a difusão torna-se mais rápida, se maior for o valor de inclinação de k_{id} .

2.8.2 Isotermas de Adsorção

A construção de isoterma de adsorção além de permitir a determinação da capacidade máxima adsorviva do adsorvente, auxilia no entendimento dos mecanismos de interação entre o adsorvente e o analito na solução (MOZAFFARI MAJD et al., 2022). Para isso, os dados experimentais são aplicados comumente aos modelos de isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção e Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção.

O modelo de Langmuir (**Equação 5**) pressupõe a adsorção máxima do analito na superfície do adsorvente (monocamada saturada), sem que haja quaisquer outros tipos de interação entre as moléculas adsorvidas. Ainda, segundo este modelo, a adsorção do analito ocorre em sítios ativos definidos e equivalente energeticamente localizados em uma superfície uniforme (CHEN, XINYU et al., 2022; GUPTA, SHUBHAM A. et al., 2022). Na equação mencionada, Q_e é a quantidade de analito adsorvida no tempo de equilíbrio (mg g^{-1}), b representa a adsorção máxima (mg g^{-1}), C_e é a concentração do analito no equilíbrio (mg L^{-1}) e k_L a constante do modelo (L mg^{-1}) equivalente a constante de equilíbrio químico em reações.

$$Q_e = k_L b C_e / (1 + k_L C_e) \quad \text{Equação (5)}$$

O modelo de isoterma de Freundlich indicado pela **Equação 6**, reconhece que a adsorção do analito ocorre em adsorvente que possui uma superfície heterogênea. A adsorção do adsorvato pode ocorrer por multicamadas. De acordo com este ponto de vista, os sítios ativos de adsorção possuem diferentes energias de ligação, e a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios até que a energia de adsorção diminua exponencialmente ao final do processo (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; CHEN, XINYU et al., 2022; GUPTA, SHUBHAM A. et al., 2022). Na equação 6, Q_e representa a quantidade do analito adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do analito no equilíbrio (mg L^{-1}), k_F é a constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção e n representa o fator de heterogeneidade.

$$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação (6)}$$

O modelo híbrido da Langmuir-Freundlich (**Equação 7**) originou-se da combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, e prevê a existência de sítios ativos de ligação com energias homogêneas, na superfície do adsorvente, nos quais não há diferença de afinidade em relação ao analito. Ainda com base neste modelo, quando o analito presente em baixas concentrações, este é reduzido ao modelo de Freundlich, onde não há saturação dos sítios, todavia, em elevadas concentrações, onde há saturação dos sítios, o modelo se comporta como de Langmuir. O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção mostrado na **Equação 8**, preconiza a existência de sítios de ligação com energias heterogêneas na superfície do adsorvente, com diferentes graus de afinidade pelo analito. Em concentrações baixas, o analito interage preferencialmente com sítios ativos de adsorção de maior afinidade, já, em altas concentrações o analito interage com sítios ativos de adsorção de menor afinidade (MRÓZEK et al., 2019).

$$Q_e = \frac{b \cdot (k C_e)^n}{1 + (k C_e)^n} \quad \text{Equação (7)}$$

$$Q_e = \frac{b_1 (k_1 C_e)^{n_1}}{1 + (k_1 C_e)^{n_1}} + \frac{b_2 (k_2 C_e)^{n_2}}{1 + (k_2 C_e)^{n_2}} \quad \text{Equação (8)}$$

Nos dois modelos anteriormente descritos Q_e é a quantidade de analito adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 e k_2 correspondem as constantes de Langmuir-Freundlich (L mg^{-1}), b_1 e b_2 são as capacidades máximas adsortivas em cada sítio ativo de adsorção (mg g^{-1}) e n é o parâmetro de heterogeneidade.

3 OBJETIVOS DO ESTUDO

3.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo geral, sintetizar um polímero híbrido bifuncional poli(ácido metacrílico-feniltrimetoxisilano) impresso molecularmente como adsorvente para pré-concentração de diuron de matrizes de água natural e alimentícia com determinação por HPLC-DAD.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar um polímero híbrido bifuncional quimicamente impresso com diuron utilizando ácido metacrílico e feniltrimetoxisilano como monômeros funcionais empregando o processo sol-gel combinando com a polimerização por radicais livres;
- Sintetizar o polímero controle para estudos de avaliação do efeito de impressão química;
- Caracterizar os materiais poliméricos por técnicas como espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, termogravimetria, ângulo de contacto e análise de área superficial específica, volume e diâmetro médio dos poros e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS);
- Avaliar a influência de pH, massa de adsorvente e do pH_{PZC} no processo de adsorção de diuron;
- Estudar os parâmetros cinético-adsorptivos, utilizando experimentos cinéticos, isotermas de adsorção e estudos termodinâmicos;
- Avaliar o efeito de impressão química por meio de estudos de adsorção competitiva do diuron e espécies interferentes;
- Determinar o volume de ruptura e a capacidade de adsorção em condições dinâmicas;
- Desenvolver um método analítico de pré-concentração de diuron e determinar os parâmetros analíticos do método desenvolvido;
- Avaliar a aplicabilidade do método em amostras alimentícias de leite de soja e de água natural de riacho e lago.

4 METODOLOGIA

4.1 EQUIPAMENTOS

As análises de diuron foram realizadas em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo LC-20AT HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) Shimadzu, com fase estacionária constituída por uma coluna Gemini CLC-ODS(M)®C₁₈ Shimadzu (250,0 mm x 4,6 mm, tamanho de partícula de 5 µm), protegida por pré-coluna (4,0 x 3,0 mm, tamanho de partícula de 5 µm) da Phenomenex (California, EUA), e um detector de arranjo de diodos (Tóquio, Japão), e detecção realizada em $\lambda_{\max} = 254$ nm. A fase móvel consistiu de metanol e água (65:35, v/v), operado em modo isocrático em temperatura de 30 °C com alça de injeção de 20,0 µL e fluxo de 0,7 mL min⁻¹.

As análises em condições dinâmicas de pré-concentração/eluição do analito e outros reagentes foram realizadas utilizando uma bomba peristáltica Gilson Minipuls *Evolution*, (Middleton, Wi, EUA), equipada com tubos de Viton®.

A presença de grupos funcionais na superfície dos polímeros, foi confirmada através de medidas de espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada (ATR-FTIR) realizadas em um espectrofotômetro infravermelho módulo ATR (Reflexão Total Atenuada) acoplado ao FT-IR Briker® Vertex 70, acessório de refletância Platinum ATR, realizadas 16 varreduras operando na região de 4000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 4,0 cm⁻¹.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma termobalança PerkinElmer® TGA com 16,0 mg de amostra na faixa de temperatura de 30,0 – 800,0 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (20,0 mL min⁻¹).

As análises de Espectroscopia de Fotoelétrons por raio-X foram realizadas em um sistema de espectrômetro Scienta-Omicron ESCA+ equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC – 2000) e fonte de raio-X monocromática em Al Ka ($h\nu = 1486,6$ eV). Todos os tratamentos de deconvolução foram calculados com o software XPSPEAK® 4.1.

A área superficial específica foi calculada a partir do método BET (Brunauer, Emmett e Teller) enquanto o diâmetro médio dos poros e volume dos poros foram obtidos pelo método de BJH (Barret, Joyner e Halenda), a partir de isotermas de de

adsorção-dessorção de N₂ a 77 K medidas em um analisador Quantacrhome@Nova Model 1200e (Boynton Beach, USA).

As características morfológicas do material adsorvente foram avaliadas empregando microscópio eletrônico de varredura modelo Phillips-Fei, MEV Quanta 200, operando com tensão de aceleração de 25 kV. Antes das análises, as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro usando equipamento Bal-Tec® MED 020.

As microscopias eletrônicas de transmissão (MET) foram realizadas usando um microscópio JEOL JEM 1200EX-II equipado com câmera de alta resolução Gatan ORIUS SC1000B CCD, sob uma tensão de aceleração de 120 kV. As amostras foram preparadas por gotejamento de suspensão diluída dos materiais em água ultrapura (após sonicação por 20 min) em grades de cobre seguido por secagem ao ar à temperatura ambiente.

Estudos cinéticos e de isotermas de adsorção foram realizadas utilizando um homogeneizador orbital Phoenix Lufesco AP22 (Araraquara, Brasil).

Os estudos termodinâmicos foram realizados em banho termostático Marconi MA-184 (São Paulo, Brasil) com temperaturas variando de 30 a 70 °C. Um medidor de pH digital de laboratório Metrohm® 827 pH lab digital (Herisau, Suíça) foi usado para medições de pH. O ângulo de contato, foi medido utilizando câmera fotográfica digital Sony Cyber-shot DSC-H400, e cálculo do ângulo de contato foi determinado utilizando o software ImageJ.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e usados sem purificação prévia: diuron (Diu, 98,8%), ametrina (amet, 95,0%), hidróxido de sódio (NaOH, 99,9%), clorofórmio (CHCl₃, 99,9%), dimetilsulfóxido (DMSO, 99,9%), foram adquiridos da Vetec®, enquanto, viniltrimetoxisilano (VTMS, 98%), ácido metacrílico (MAA, 99,5%), 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN, 98%) ácido acético (HAc, 99%), feniltrimetoxisilano (FTMS, 97%), tetraetoxisilano (TEOS, 98%), acetona (99,9%), metanol (MeOH, 99,8%), acetonitrila (ACN, 99,9%), hexano (Hex, 95%), hexazinona (Hexaz, 97%), imazapique (imazap, 97%), tebutiuron (Tebut, 95%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. Ainda, etanol (EtOH, 99,9%) foi adquirido da Honeywell® e ácido

clorídrico (HCl, 37%) adquirido da Panreac®. Soluções estoque de herbicidas individuais contendo 1000 mg L⁻¹ foram preparadas em metanol, e conservadas em frascos escuros em geladeira.

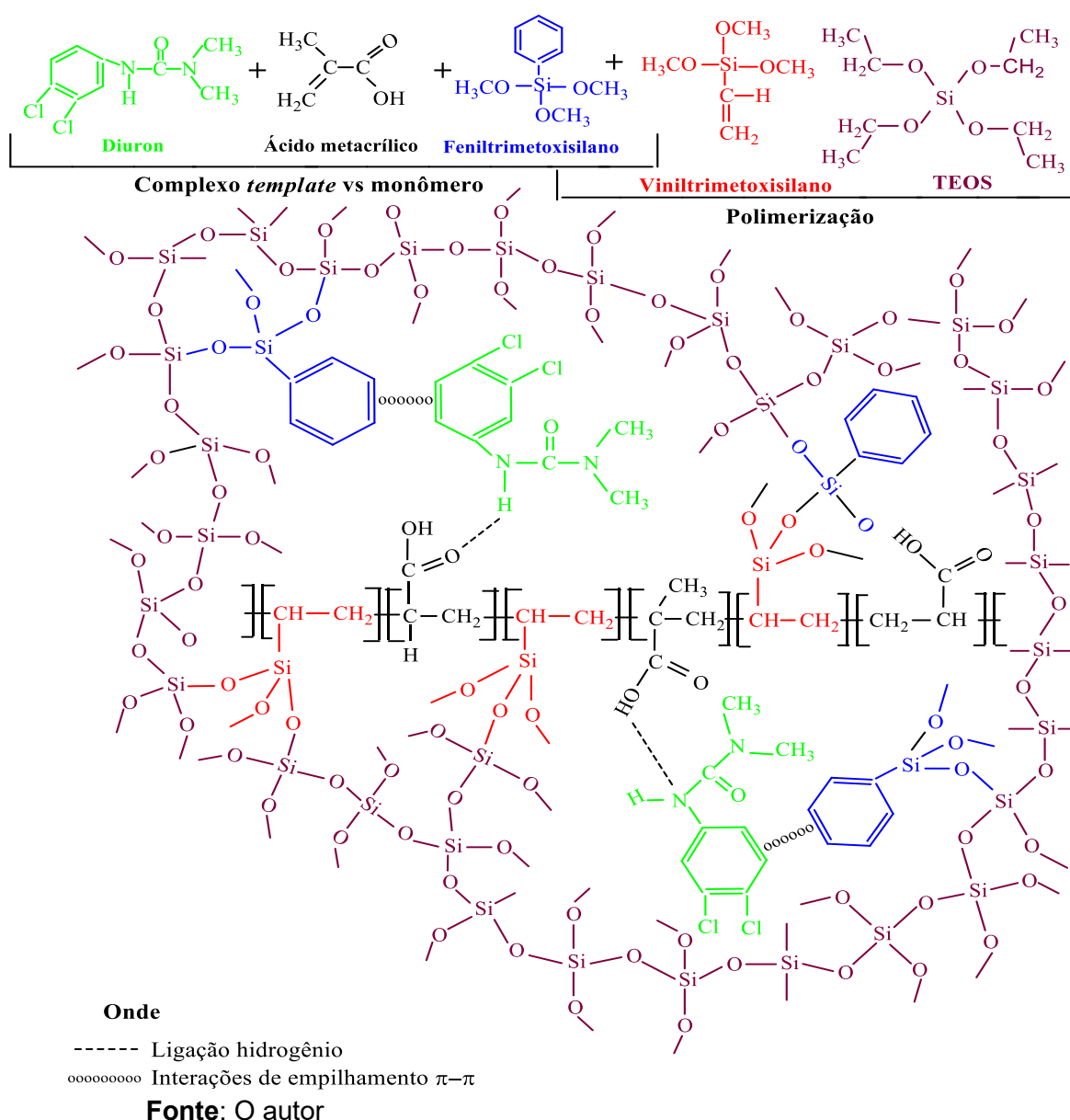
As soluções de trabalho em concentração de 0,5 mg L⁻¹ em MeOH, foram preparadas por diluição da solução estoque preparada a partir da pesagem do padrão diuron (98,8%) e conservadas em frascos de âmbar em geladeira a cada 21 dias. Soluções estoque utilizadas em estudos de seletividade, tais como, ametrina, tebutiuron, hexazinona e imazapique de concentração 1000,0 mg L⁻¹, foram obtidos pela solubilização de padrões em MeOH. Estudos envolvendo ensaios de pH_{PZC} foram realizados utilizando soluções de KCl 0,1 mol L⁻¹ obtidas da pesagem do padrão KCl (99,0%) e dissolvido em água ultrapura.

4.3 SÍNTESE DO POLÍMERO HÍBRIDO BIFUNCIONAL MOLECULARMENTE IMPRESSO

O polímero híbrido bifuncional impresso (PHB-MIP) foi sintetizado com base no processo sol-gel combinado à polimerização por radicais livres. Para isso, 10,0 mmol de diuron como *template* foram dissolvidos em 20,0 mL de solvente porogênico CHCl₃/DMSO (3:1, v/v) seguido da adição de 70,0 mmol de MAA (monômero funcional orgânico) e 40,0 mmol de FTMS (monômero inorgânico) em um frasco de fundo redondo. A mistura foi agitada e mantida em banho de gelo por 30 min. Depois disso, 15,0 mmols do agente de acoplamento (VTMS) e 1.9 mmol de AIBN (iniciador radicalar) foram adicionados à mistura. Em outro frasco 20,0 mmol de TEOS foram dissolvidos em 5,0 mL de CHCl₃/DMSO (3:1, v/v). Esta solução foi adicionada lentamente a primeira contida no frasco de fundo redondo, seguido da adição de HCl (3,0%, catalisador). A mistura foi purgada com nitrogênio por 5 min, selada e mantida sob aquecimento em banho de óleo por 24 h a 60 °C. O material resultante deste processo de síntese (PHB-MIP) foi seco em estufa por 24 h a 60 °C e posteriormente moído, resultando em partículas com tamanhos inferiores a 150 µm e superiores a 106 µm. O material foi lavado várias vezes utilizando volumes de 150,0 mL da mistura de MeOH/HAc [9:1(1%), v/v] em sistema Soxhlet por 72 h e então seco em estufa por 24 h a 60 °C. Para acompanhar a extração do diuron e excesso de reagente durante a lavagem, alíquotas de 2,0 mL do eluato foram secas em chapa de aquecimento a temperatura de 40 °C e redissolvidas em 2,0 mL da fase móvel MeOH/H₂O (65:35; v/v), filtradas empregando filtros de 0,22 µm de PTFE/L hidrofílica e analisadas por

HPLC. De forma similar, um polímero híbrido bifuncional não impresso (PHB-NIP) foi sintetizado empregando o mesmo procedimento, porém, sem adição do *template*. A **Figura 11** mostra a representação esquemática do preparo de PHB-MIP e a provável interação do diuron com os monômeros.

Figura 11. Esquema representativo da preparação e interação do polímero híbrido bifuncional quimicamente impresso com diuron.



4.4 DETERMINAÇÃO DO PH NO PONTO DE CARGA ZERO (PH_{PZC})

Para obter informações sobre a densidade de carga elétrica na superfície do PHB-MIP, o pH no ponto de carga zero foi determinado. Alíquotas de 35,0 mL de solução aquosa de KCl 0,10 mol L⁻¹ foram adicionadas a 10,0 mg de polímero em tubo Falcon® e o pH ajustado de 3,0 a 8,0. Em seguida, os tubos foram agitados em um homogeneizador de soluções por 24 h. Os valores de pH foram medidos antes e após a agitação.

4.5 EFEITO DE PH NA ADSORÇÃO DE DIURON

Para estudos de avaliação de pH, 20,0 mL de soluções aquosas de diuron 10,0 mg L⁻¹ na faixa de pH 3,0 – 8,0 foram adicionados a um tubo Falcon® contendo 10,0 mg de PHB-MIP ou PHB-NIP e foram agitados em homogeneizador de soluções em temperatura ambiente a 70 rpm por 60 min. Em seguida, as misturas foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm, sendo os sobrenadantes filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica 0,22 µm e injetados no sistema cromatográfico (HPLC-DAD). Os valores de pH foram ajustados usando soluções aquosas de NaOH ou HCl à 0,1 mol L⁻¹. A porcentagem de adsorção de diuron em termos percentuais, foi determinada segundo a **Equação (9)**.

$$\text{Porcentagem de adsorção (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação (9)}$$

Onde: C_i e C_f são as concentrações inicial e final de diuron em mg L⁻¹, respectivamente.

4.6 ESTUDOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O efeito do tempo de contato na adsorção de diuron sobre os polímeros foi investigado adicionando alíquotas de 20,0 mL de uma solução de diuron 10,0 mg L⁻¹ em pH 4,0 com 10,0 mg de materiais adsorventes em tubos Falcon®. As misturas foram agitadas em homogeneizador de soluções em temperatura ambiente a 70 rpm por diferentes tempos variando de 1 a 180 min. Após o tempo de agitação, as suspensões foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm e os sobrenadantes foram coletados, filtrados através de membranas de PTFE/L hidrofílica de 0,22 µm e

analisadas por HPLC-DAD. A quantidade de diuron adsorvida em PHB-MIP e PHB-NIP foi determinada de acordo com a **Equação 10**:

$$Q_t = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad \text{Equação (10)}$$

Onde: Q_t é a quantidade de diuron (mg g^{-1}) adsorvida nos polímeros em diferentes tempos de agitação, C_i e C_f representam as concentrações iniciais e finais da solução de diuron (mg L^{-1}) respectivamente, m é a massa do polímero (g) e V o volume da solução (L). Modelos não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens e modelos lineares de Elovich e de difusão intrapartícula foram aplicados aos dados experimentais visando obter informações sobre o mecanismo do processo de adsorção (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; WU, FENG-CHIN; TSENG; JUANG, 2009).

4.7 ESTUDOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A fim de avaliar a capacidade máxima de adsorção, 10,0 mg dos materiais poliméricos foram misturados com 20,0 mL da solução aquosa de diuron em concentrações variando de 10,0 a 180,0 mg L^{-1} (pH 4,0), em tubos Falcon® a temperatura ambiente e foram agitados a 70 rpm por tempos estabelecidos nos estudos de cinética de adsorção para o PHB-MIP e PHB-NIP. Em seguida, as misturas foram centrifugadas por 5 min à 5000 rpm e os sobrenadantes filtrados utilizando membranas de PTFE/L hidrofílica antes da análise por HPLC-DAD. A capacidade máxima adsorviva (mg g^{-1}) foi calculada de acordo com a **Equação (11)**, e as isotermas de adsorção plotadas. Os dados obtidos a partir desses ensaios foram usados para ajustar modelos isotérmicos como o não linear de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um sítio e Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção (FOO; HAMEED, 2010; MISAK, 2000).

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

Onde: Q_e é a quantidade de analito adsorvida por grama de material adsorvente (mg g^{-1}), C_i e C_f são as concentrações inicial e final de diuron em mg L^{-1} ,

respectivamente; m corresponde a massa do adsorvente (g) e V o volume da solução contendo analito (L).

4.8 ESTUDOS DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para obter informações relacionadas à influência da temperatura (303,15 – 343,15 K) no processo adsorptivo de diuron, por exemplo, as mudanças energéticas atribuídas à adsorção, 10,0 mg de materiais poliméricos foram adicionados a 20,0 mL da solução aquosa de diuron 10,0 mg L⁻¹ (pH 4,0) em frascos Erlenmeyer e mantidos sob agitação mecânica em banho termostático por tempos de equilíbrio estabelecidos em estudos cinéticos. Após atingir o tempo de equilíbrio, os sobrenadantes foram filtrados através de membranas de PTFE/L hidrofílica de 0,22 µm e analisados por HPLC-DAD, permitindo determinar os parâmetros como entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS^0) e energia livre de Gibbs (ΔG^0). A partir dos dados experimentais, os valores de ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 foram calculados de acordo com as **Equações (12), (13) e (14)**.

$$kd = \frac{Q_e}{C_f} = \frac{(C_i - C_f)}{C_f \cdot m} \cdot V \quad \text{Equação (12)}$$

$$\ln kd = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Equação (13)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Equação (14)}$$

Onde: kd representa o coeficiente de distribuição (L g⁻¹) corresponde a razão entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_e) e a concentração de diuron no equilíbrio (C_e), T é a temperatura absoluta medida em kelvin (K) e R representa a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹). Os valores de ΔH^0 e ΔS^0 foram determinados a partir da inclinação e intercepto do gráfico $\ln kd$ vs $1/T$ (Eq.4) usando a equação de Van't Hoff, enquanto a ΔG^0 foi calculada a partir da **Equação 14**, à temperatura de 303,15 K (ATANGANA; OBERHOLSTER, 2020).

4.9 ESTUDOS DE SELETIVIDADE

O efeito de impressão molecular criado no polímero foi avaliado através de um conjunto de experimentos envolvendo adsorção competitiva de diuron com quatro herbicidas (interferentes) amplamente utilizados nas mesmas culturas que o diuron, tais como, ametrina, tebutiuron, hexazinona e imazapique. Os estudos foram realizados agitando a mistura de 10,0 mg dos polímeros com 20,0 mL das soluções binárias (diuron/interferente) ambas na concentração de 10,0 mg L⁻¹ (pH 4,0) em tubos Falcon® em um homogeneizador de soluções a 70 rpm. Após o tempo de equilíbrio (130 e 120 min para PHB-MIP e PHB-NIP, respectivamente), a mistura foi centrifugada por 5 min a 5000 rpm, e os sobrenadantes foram filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica 0,22 µm e analisados por HPLC-DAD. A partir da adsorção competitiva, k_d foi calculado de acordo com a **Equação 12**. Este parâmetro fornece informações relacionadas ao grau de retenção do analito na superfície do polímero. Enquanto isso, o coeficiente de seletividade (k , **Equações 15 e 16**) foi determinado como a razão entre o k_d do analito e do composto interferente. O coeficiente de seletividade relativo (k' , **Equação 17**), por sua vez, fornece informações mais precisas sobre a seletividade do material adsorvente, sendo calculado como a razão entre o coeficiente de seletividade do PHB-MIP e o PHB-NIP (ZHU, GUIFEN et al., 2019).

$$k_{PHB-MIP} = \frac{k_{d_{diuron}}}{k_{d_{(interferente)}}} \quad \text{Equação (15)}$$

$$k_{PHB-NIP} = \frac{k_{d_{diuron}}}{k_{d_{(interferente)}}} \quad \text{Equação (16)}$$

$$k' = \frac{k_{PHB-MIP}}{k_{PHB-NIP}} \quad \text{Equação (17)}$$

Onde, $k_{d_{diuron}}$ e $k_{d_{(interferente)}}$ são os coeficientes de distribuição de diuron e de moléculas interferentes, respectivamente. $k_{PHB-MIP}$ e $k_{PHB-NIP}$ são os coeficientes de seletividade do PHB-MIP e do PHB-NIP respectivamente e k' é o coeficiente de seletividade relativo.

4.10. ESTUDO DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO

Os estudos concernentes aos solventes de eluição consistiram no preenchimento de cartucho SPE com 200,0 mg de PHB-MIP e PHB-NIP e suportado por *frits* de polietileno em suas extremidades. O cartucho SPE foi acoplado ao sistema Manifold à vácuo. Para estudos de pré-concentração o cartucho foi condicionado com 5,0 mL de água ultrapura seguido da percolação de 10,0 mL da solução aquosa de diuron 10,0 mg L⁻¹ (em pH 4) em vazão de 5,0 mL min⁻¹. Foram utilizados 5,0 mL dos seguintes solventes: clorofórmio, acetona, acetonitrila, metanol, hexano e etanol para dessorver o diuron adsorvido nos materiais poliméricos. Os eluatos da coluna foram evaporados até a secura em chapa de aquecimento a temperatura de 40 °C, ressuspensos em 5,0 mL da fase móvel MeOH/H₂O (65:35, v/v), filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica 0,22 µm antes de sua análise em sistema cromatográfico.

4.11. ESTUDOS DA VAZÃO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

O efeito da vazão de pré-concentração (VPC) na adsorção de diuron no cartucho SPE foi estudado empregando uma bomba peristáltica (**Figura 12**) ao invés do sistema *Manifold* utilizado em estudos de solvente de eluição, pois, permite um melhor controle da vazão. Deste modo, alíquotas de 50,0 mL da solução aquosa de diuron em concentração de 20,0 µg L⁻¹ (pH 4,0) foram percolados em cartucho SPE contendo 200,0 mg de PHB-MIP inicialmente condicionado com 5,0 mL de água ultrapura, e em seguida dessorvido utilizando 5,0 mL de MeOH. Os eluatos foram secos em chapa de aquecimento a 40 °C, retomados em 5,0 mL da fase móvel (MeOH/H₂O, 65:35, v/v) e filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica 0,22 µm antes da análise por HPLC. Foram estudadas vazões de pré-concentração de 2,0; 5,0; 8,0; 11,0 e 14,0 mL min⁻¹.

Figura 12. Fotografia ilustrativa do procedimento SPE para pré-concentração de diuron.



Fonte: O autor

4.12. ESTUDOS DE VAZÃO DE ELUIÇÃO

Para efetivação de estudos da vazão de eluição, alíquotas de 50,0 mL da solução aquosa de diuron $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 4,0 foram percoladas em cartucho SPE contendo 200,0 mg de PHB-MIP a uma vazão de pré-concentração de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$ e, posteriormente, foi efetuada a eluição com 5,0 mL de MeOH em vazões de 2,0; 5,0; 8,0; 11,0 e $14,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os eluatos foram evaporados em chapa de aquecimento até secura, ressuspensos em 5,0 mL de fase móvel (MeOH/H₂O, 65:35, v/v), filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica $0,22 \mu\text{m}$ e analisados em cromatógrafo líquido.

4.13. VOLUME DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO

O cartucho SPE preenchido com 200,0 mg de PHB-MIP foi condicionado com 5,0 mL de água ultrapura e em seguida alíquotas de 50,0 mL da solução aquosa de diuron $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0) foram percoladas na VPC de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$ seguido da eluição com vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Volumes de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 mL de MeOH foram estudados. Os eluatos foram secos em chapa de aquecimento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ressuspensos em volumes de fase móvel (MeOH/H₂O, 65:35, v/v) equivalentes aos volumes de solvente de eluição, filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica $0,22 \mu\text{m}$ antes de injeção no HPLC.

4.14. EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE NA EXTRAÇÃO DE DIURON

O estudo da influência da massa do adsorvente na extração de diuron da solução aquosa, consistiu no empacotamento de diferentes quantidades de PHB-MIP (50,0; 100,0; 150,0; 200,0 e 250,0 mg) no cartucho SPE, acoplado a uma bomba peristáltica. Após o condicionamento do cartucho com 5,0 mL da água ultrapura, alíquotas de 50,0 mL da solução aquosa de diuron $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em pH 4,0 foram percoladas pelo cartucho à VPC de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$ e em seguida, o analito foi desorvido empregando 6,0 mL de MeOH em vazão de eluição de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. O eluato foi evaporado em chapa de aquecimento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, retomado em 6,0 mL da fase móvel (MeOH/H₂O, 65:35, v/v) filtrado em membranas de PTFE/L hidrofílica e analisado em um cromatógrafo líquido.

4.15. CURVA DE RUPTURA

Para determinar o desempenho adsorptivo do cartucho SPE em condições dinâmicas, ou seja, avaliar a capacidade máxima de adsorção no ponto de ruptura, entendido como o ponto onde o material adsorvente deixa de reter 100% de diuron, além do volume de saturação, alíquotas de 5,0 mL da solução aquosa de diuron $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 4,0 em vazão de pré-concentração de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$ foram percoladas pelo cartucho contendo 150,0 mg de PHB-MIP até atingir a saturação ($C/C_0 \cong 1$). A concentração de diuron em cada alíquota do efluente foi analisada por HPLC, e a quantidade de diuron adsorvida no polímero foi determinada com base na **Equação 11**.

4.16. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

O desempenho do método proposto para a pré-concentração de diuron foi avaliado a partir do cálculo de determinados parâmetros analíticos, tais como, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), fator de pré-concentração (FPC), assim como, a precisão interdia e intradia. Para isso, curvas de calibração foram construídas percolando soluções aquosas de diuron na faixa de concentração de $10,0 - 200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, sob as condições otimizadas do protocolo MISPE. Em seguida, o eluato foi evaporado até *secura* em chapa de aquecimento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, redissolvido em 200,0

μL da fase móvel (MeOH/H₂O, 65:35, v/v), filtrado em membranas de PTFE/L hidrofílica 0,22 μm e analisados por cromatógrafo líquido. Paralelamente a essa curva, outras duas curvas analíticas foram construídas, uma sem a etapa de pré-concentração enquanto a outra foi construída em cartucho comercial C₁₈, esta última, visando comparar o desempenho do PHB-MIP em face aos materiais comerciais. É importante destacar que dez leituras do branco analito foram realizadas.

Depois de determinado o LQ do método, foram preparadas soluções aquosas de diuron na concentração referente ao limite de quantificação e em seguida foram submetidas ao processo de pré-concentração no cartucho SPE contendo o material adsorvente PHB-MIP com o intuito de avaliar se o LQ obtido era de fato mensurável, e também, se sua aplicação não alterava a linearidade da curva analítica.

4.17 ENSAIOS DE PRECISÃO

Para os estudos de repetibilidade, um conjunto de ensaios foi conduzido em condições dinâmicas. Os ensaios consistiram no preenchimento de um cartucho SPE de capacidade 25,0 mL com 150 mg de material adsorvente (PHB-MIP) suportado por *frits* de polietileno em suas extremidades. O cartucho SPE foi acoplado a uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls Evolution, equipada com tubos de Viton[®]) e condicionado com 5,0 mL de água ultrapura seguido da percolação de 50,0 mL das soluções de diuron 75,0 e 150,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em vazão de pré-concentração de 14,0 mL min⁻¹. Em seguida, o analito retido no cartucho SPE foi dessorvido utilizando 6,0 mL de metanol a vazão de 2,0 mL min⁻¹. Os eluatos foram evaporados até *secura* em chapa de aquecimento a temperatura de 40 °C, ressuspensos em 0,2 mL da fase móvel (MeOH/H₂O; 65:35, v/v), filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica 0,22 μm antes de sua análise em sistema cromatográfico.

4.18 ENSAIOS DE REUSABILIDADE DO MATERIAL ADSORVENTE

Visando avaliar a reusabilidade do polímero, um cartucho SPE de capacidade 25,0 mL foi recheado com 150,0 mg de material adsorvente (PHB-MIP) suportado por *frits* de polietileno em suas extremidades. O cartucho SPE foi acoplado a uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls Evolution, equipada com tubos de Viton[®]). Em seguida,

5,0 mL de água ultrapura foi passada pelo cartucho visando condicionar o material adsorvente. Na sequência várias alíquotas de 50,0 mL de diuron $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, foram percoladas pelo cartucho, uma a cada vez, em vazão de pré-concentração de 14 mL min^{-1} e a adsorção do analito retido no adsorvente foi realizada empregando 6,0 mL de metanol em vazão de eluição de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os eluatos foram secos até a secura em chapa de aquecimento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ressuspensos em $200,0 \mu\text{L}$ da fase móvel (MeOH/H₂O, 65:35 v/v), filtrados em membranas de PTFE/L hidrofílica ($0,22 \mu\text{m}$) antes de sua análise em sistema cromatográfico. Antes de cada ciclo de adsorção/dessorção, o material PHB-MIP preenchido no cartucho SPE foi condicionado com 5,0 mL de água ultrapura. Sucessivos eluatos resultantes do processo de pré-concentração foram medidos visando avaliar a manutenção ou decréscimo do desempenho adsorativo do cartucho.

4.19 PREPARO DE AMOSTRA DE ÁGUA E LEITE

Amostras de água superficial do riacho Sol e Ouro situado na cidade de Medianeira, região oeste do Paraná – BR (coordenadas: $25^\circ 20' 37,7'' \text{S} 54^\circ 05' 47,1'' \text{W}$) foram coletadas em frascos de vidro âmbar. O riacho Sol e Ouro passa dentro de um extenso canal, e como anteriormente descrito, o diuron é aplicado em cultura de cana-de-açúcar. Anteriormente, os frascos foram lavados com água e detergente e em seguida foram enxaguados com água ultrapura e secos a temperatura ambiente. Na sequência os frascos foram submersos em banho de ácido nítrico 10% por 24 h. Posteriormente, foram enxaguados com água ultrapura e secos. Por fim, 15,0 mL de acetona foram utilizados para eliminar qualquer resíduo de composto orgânico aderido na parede interna dos frascos. Estes frascos foram depois secos tornando-se aptos para sua utilização.

Durante a coleta, as amostras de água de riacho foram ambientadas por quatro vezes sobre os frascos de vidro âmbar de capacidade 1,0 L. Após a coleta, as amostras foram acidificadas com duas gotas H₂SO₄ no ponto de coleta, transportadas para o laboratório e conservadas sob refrigeração em temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$. No dia seguinte, as amostras foram filtradas em membranas de celulose $0,45 \mu\text{m}$ e conservadas sob refrigeração na temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ prontas para sua utilização. Utilizando o mesmo protocolo, amostras de água natural foram coletadas do lago Schmidt, localizado na cidade agrícola de Apucarana, região norte do estado do

Paraná – BR (coordenadas: 23°32'12,2"S51°25'39,"W). As amostras foram posteriormente analisadas utilizando o procedimento MISPE. Adicionalmente, as referidas amostras foram submetidas aos testes de adição e recuperação, que consistiram na adição de concentrações dos padrões de diuron em três níveis, visando avaliar o efeito de matriz da amostra.

O método também foi aplicado em amostras de leite de soja. Diferentes marcas de leite de soja incluindo *Purity* original – COCAMAR, AdeS, Batavo *Naturis* Zero e *Purity* Zero – COCAMAR foram adquiridas de supermercados locais na cidade de Londrina. As composições químicas e valores nutricionais de cada marca de leite de soja, fornecidas pelos fabricantes, e pH determinado experimentalmente, podem ser observadas no **Quadro 6**, dado que, tanto a composição, quanto a concentração dos constituintes podem influenciar no processo de pré-concentração do diuron no método proposto.

Para os ensaios de análise de matriz alimentícia, procedeu-se da seguinte forma: pipetou-se volumes de 100,0 mL do leite de soja que foram diluídos com 50,0 mL de água ultrapura. Essa mistura foi acidificada com 0,8 mL de uma solução HCl até pH 4,0 (pH de adsorção do diuron no PHB-MIP). Com a acidificação, observou-se precipitação das proteínas do leite. Posteriormente, a mistura foi centrifugada por 15 min a 14000 rpm utilizando tubos cônicos Falcon^(R) de capacidade 15,0 mL. Em seguida, foi recolhido sobrenadante completando um volume de 89,0 mL. Alíquotas de 50,0 mL desse sobrenadante foram percoladas pelo cartucho SPE preenchido com 150 mg de PHB-MIP sob condições otimizadas. Por outro modo, 100,0 mL de amostra de leite foi fortificada com um padrão de diuron ($30,0 \mu\text{g L}^{-1}$), seguida da adição de 50,0 mL de água ultrapura e acidificada com 0,8 mL de HCl até pH 4,0. A mistura foi centrifugada nas condições acima mencionadas. Foram recolhidos 89,0 mL de sobrenadante, e alíquotas de 50,0 mL do referido sobrenadante foram percoladas pelo cartucho SPE contendo PHB-MIP sob condições otimizadas do estudo.

Quadro 6. Informação nutricional de diferentes marcas de leite de soja disponíveis em mercado.

Valor nutricional em porção de 200,0 mL	Marcas do leite de soja			
	<i>Purity original</i>	<i>Purity zero</i>	AdeS	Batavo <i>Naturis zero</i>
Carboidratos (g)	5,2	1,5	4,7	3,0
Açúcares (g)	-	0,8	3,5	3,0
Proteínas (g)	4,4	5,0	6,4	5,2
Gorduras totais (g)	3,2	3,7	3,6	2,4
Gorduras saturadas (g)	0,5	0,6	0,7	0,4
Gorduras trans (g)	0	0	0	0
Gorduras monoinsaturadas (g)	0,7	0,8	1,0	-
Gorduras poliinsaturadas (g)	1,9	2,2	1,7	-
Fibras alimentares (g)	0	1,5	1,0	0,8
Sódio (mg)	71	76	178	99
Cálcio (mg)	275	319	264	240
Ácido fólico (mg)	-	0 mg	36	-
Vitamina A (µg)	90	90	162	-
Vitamina D (µg)	0,75	0,75	2,8	-
Vitamina E (mg)	-	-	2,7	-
Vitamina B12 (µg)	-	-	1,2	-
Zinco (mg)	-	-	1,1	-
pH	6,90	7,25	7,50	7,10

Fonte: O autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

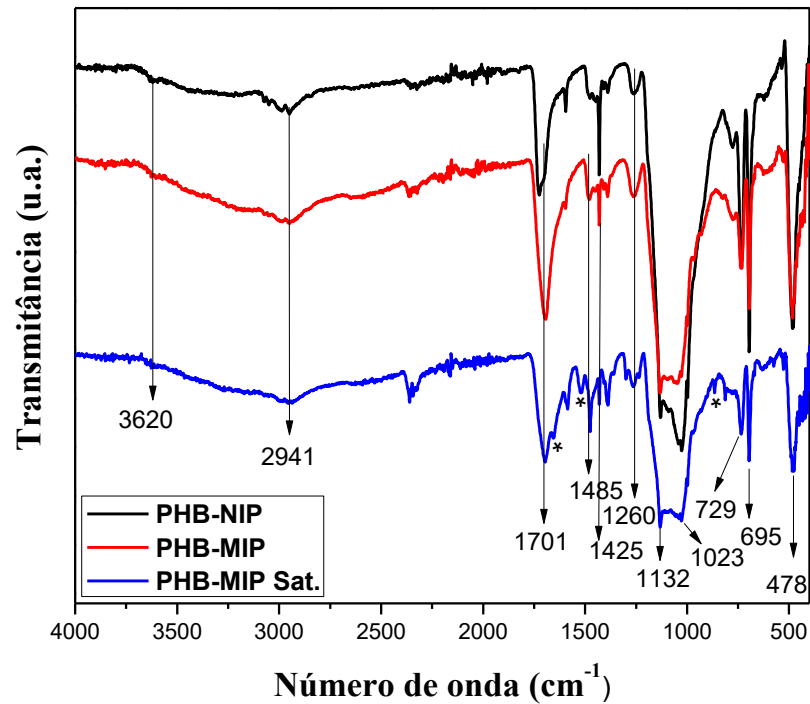
5.1 CARATERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos polímeros PHB-MIP e PHB-NIP, estão apresentados na **Figura 13**, e como pode ser visto as bandas características são muito semelhantes entre si. As bandas de baixa intensidade em 3620 cm^{-1} são devidas ao estiramento do grupo OH do segmento do ácido metacrílico ou de água adsorvida fisicamente (CORAZZA et al., 2014; MOHEBALI et al., 2016). As bandas em 2941 cm^{-1} podem ser atribuídas as ligações C-H de CH_2 e CH_3 provenientes de ácido metacrílico e feniltrimetoxisilano que compõem a cadeia polimérica (OLIVEIRA, F. MIDORI; SEGATELLI; TARLEY, 2016; WONG et al., 2016). O estiramento da C=O proveniente do segmento do ácido metacrílico pode ser observado pela intensa banda em 1701 cm^{-1} (ABDOUSS et al., 2012). A banda em 1485 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular das ligações C-C da rede polimérica (DINALI et al., 2021), enquanto, a banda em 1425 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos C=C no anel aromático do feniltrimetoxisilano (GUPTA, RADHA; KUMAR, 2011). A banda em 1260 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico das ligação C-O proveniente do ácido metacrílico (CASARIN et al., 2017). Modos de vibração da matriz da sílica podem ser representados pelas bandas características em 1132 cm^{-1} e 1023 cm^{-1} devidas a ligação Si-O-Si (CLAUSEN; PIRES; TARLEY, 2014). Ainda, os modos de vibração de Si-Fenil podem ser observados em 729 cm^{-1} , enquanto, os modos de vibrações Si-O podem ser observadas pelas bandas características de 695 cm^{-1} e 478 cm^{-1} (CAI et al., 2014; CASARIN et al., 2017; DUGUET; BERNAZEAU; MALLEVIALLE, 1990; REN et al., 2012).

O espectro FT-IR do PHB-MIP-saturado exibiu um perfil espectral semelhante ao PHB-MIP e PHB-NIP, contudo, com a presença de bandas características de diuron (*), como alongamento e dobramento da banda N-H em 1657 e 861 cm^{-1} respectivamente, além do estiramento da banda C-N em 1518 cm^{-1} (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990), comprovando espectroscopicamente o processo de adsorção da molécula de diuron no material PHB-MIP.

Figura 13. Espectros de FT-IR do PHB-MIP, PHB-NIP e do PHB-MIP saturado.

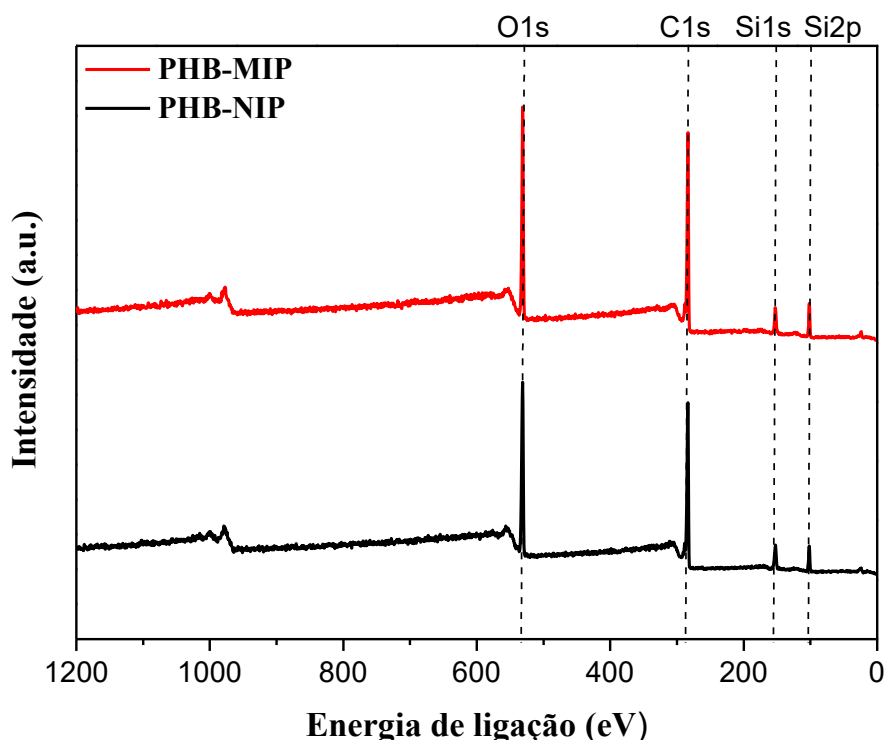


Fonte: O autor

5.1.2 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)

Medidas de espectroscopia por XPS foram realizadas com o objetivo de avaliar a composição atômica da superfície e o estado químico dos átomos localizados próximos a superfície dos materiais. Os espectros XPS de PHB-MIP e PHB-NIP apresentados na **Figura 14**, revelaram a presença de picos típicos para ligação baseada em O (pico O1s), ligação baseada em C (pico C1s) e ligação baseada em Si (Si2s e Si2p) (MOULDER; et al., 1992).

Figura 14. Espectro topográfico XPS dos materiais poliméricos PHB-MIP e PHB-NIP.



Fonte: O autor

A porcentagem de contribuição referente a cada orbital ligante, apresentada na **Tabela 1**, demonstra que tanto o PHB-MIP quanto o PHB-NIP possuem composições de naturezas elementares semelhantes. No entanto, as proporções de cada ligação, obtidas através do processo de deconvolução (CHEN, XIANGNAN; WANG; FANG, 2020; MOULDER; et al., 1992) e organizadas na **Tabela 1** e **Figura 15**, foram diferentes para cada sistema, uma vez que o PHB-MIP apresentou maior contribuição de Si-O (ou O -Si) e C=C, enquanto o PHB-NIP apresentou maiores proporções de ligações C-C e Si-C. Esta tendência indica que os sistemas poliméricos apresentam diferenças na organização estrutural, o que pode ser explicado pela diferença de graus de liberdade nas cadeias poliméricas geradas, ocasionados pela presença ou ausência do *template*.

Além disso, esses resultados demonstram que o PHB-NIP tem uma maior contribuição de espécies que possuem maiores energias de ligação (Si-C + Si-O), o que pode ter contribuído para a maior estabilidade térmica (STABLER et al., 2018) desse sistema

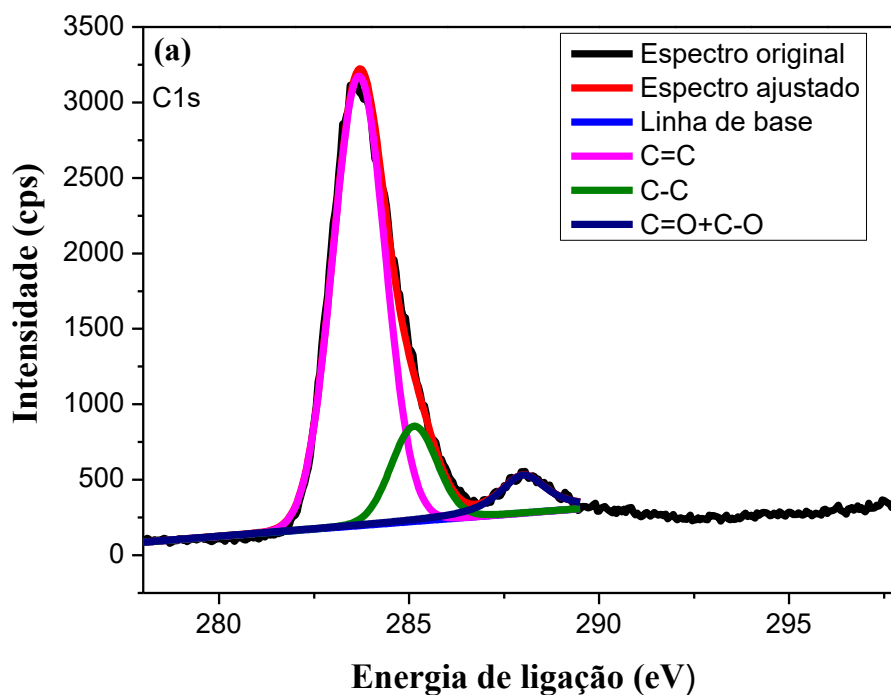
em relação ao PHB-MIP conforme discutido anteriormente em estudos de análise termogravimétrica.

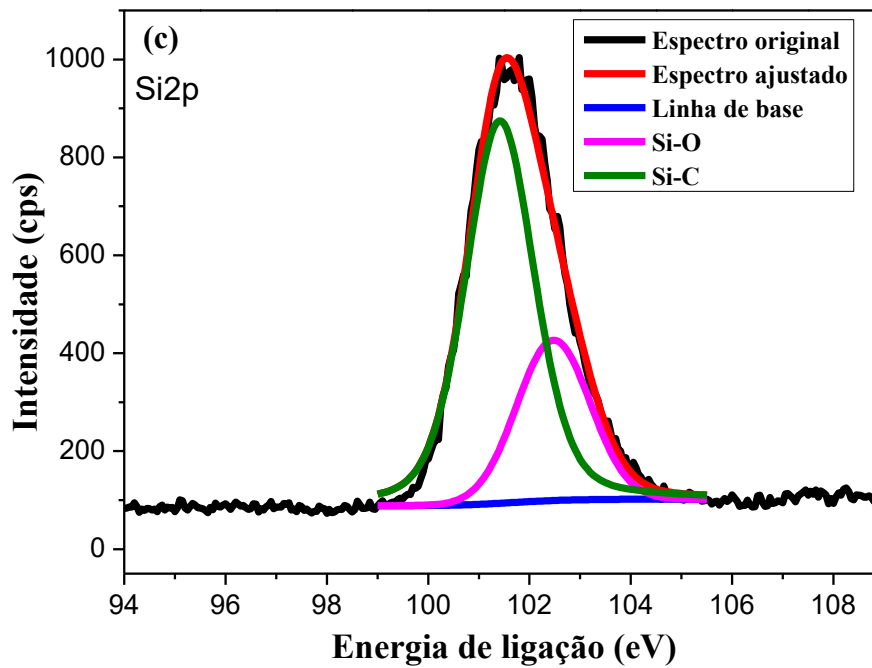
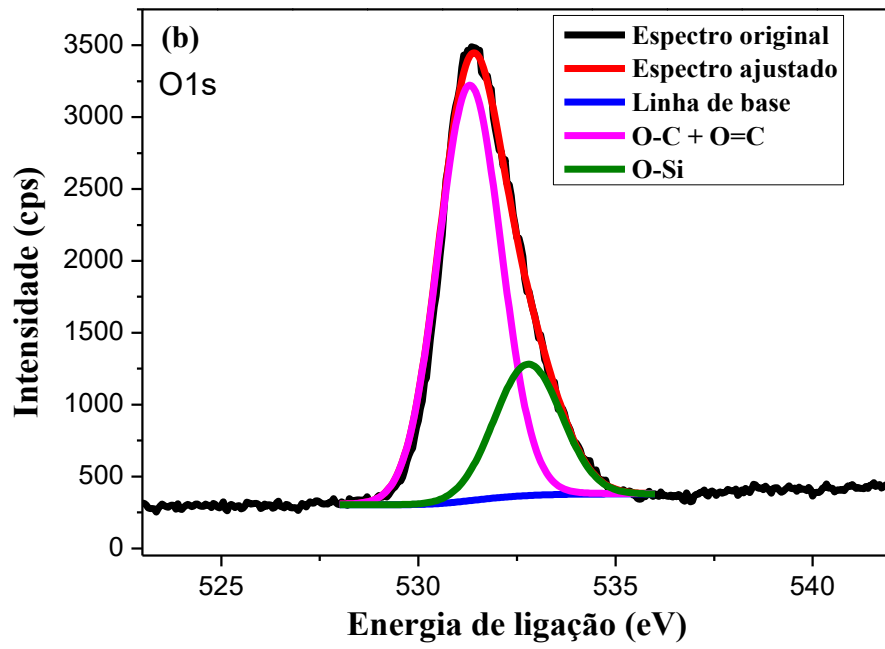
Tabela 1. Porcentagens de razão elemental referentes ao sinal de cada orbital no espectro e contribuição das ligações químicas, obtidas pela deconvolução do sinal espectral de cada orbital.

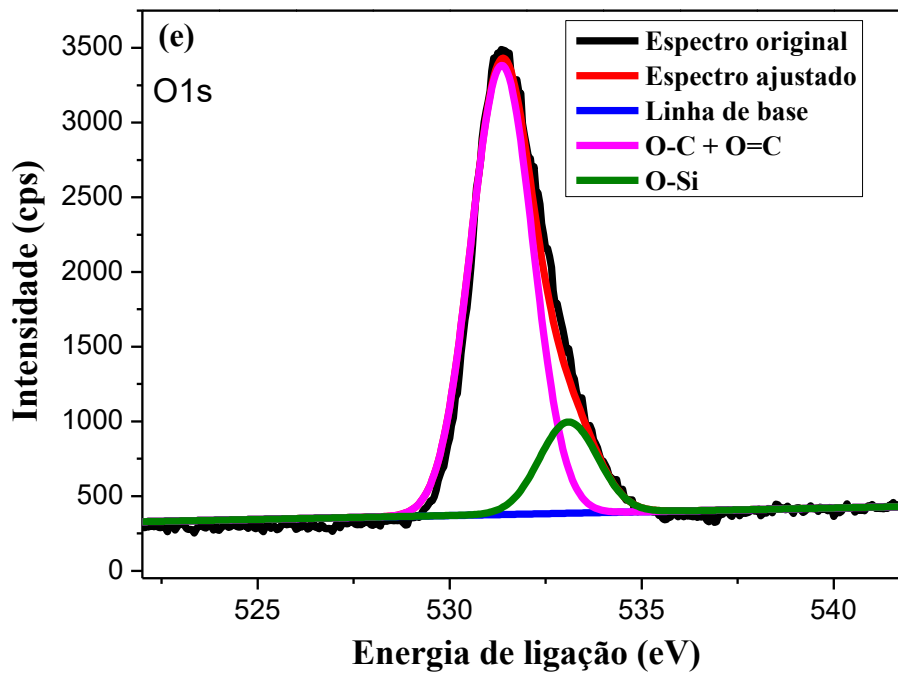
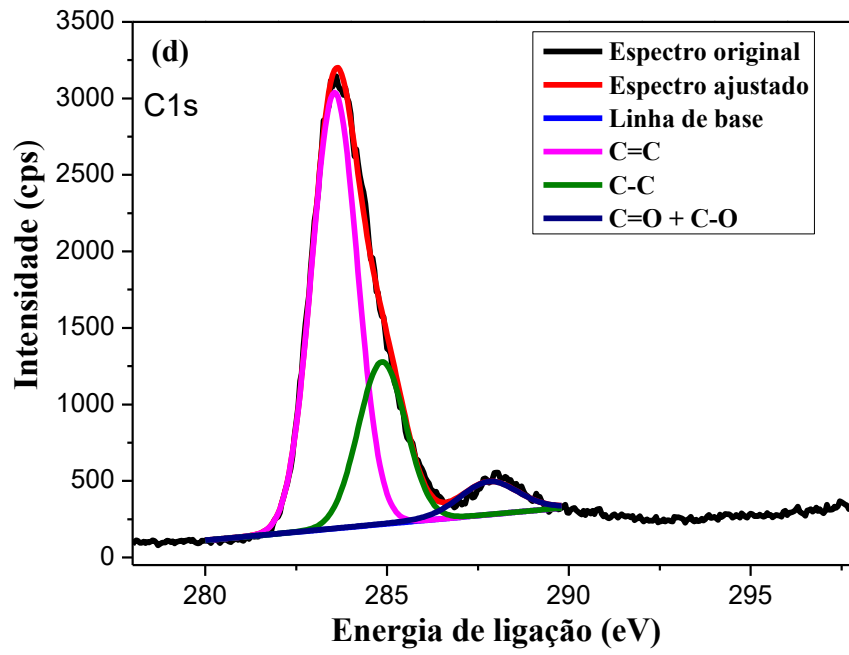
Adsorvente	C1s (%)			O1s (%)		Si2p (%)	
	56,54			26,20		17,26	
PHB-MIP	C=C	C-C	C=C+C-O	C=O+C-O	O-Si	Si-C	Si-O
	43,53	8,31	4,70	19,63	6,57	12,37	4,89
	53,81			24,31		21,49	
PHB-NIP	C=C	C-C	C=O+C-O	C=O+C-O	O-Si	Si-C	Si-O
	35,96	14,06	3,79	20,35	3,96	18,59	2,90

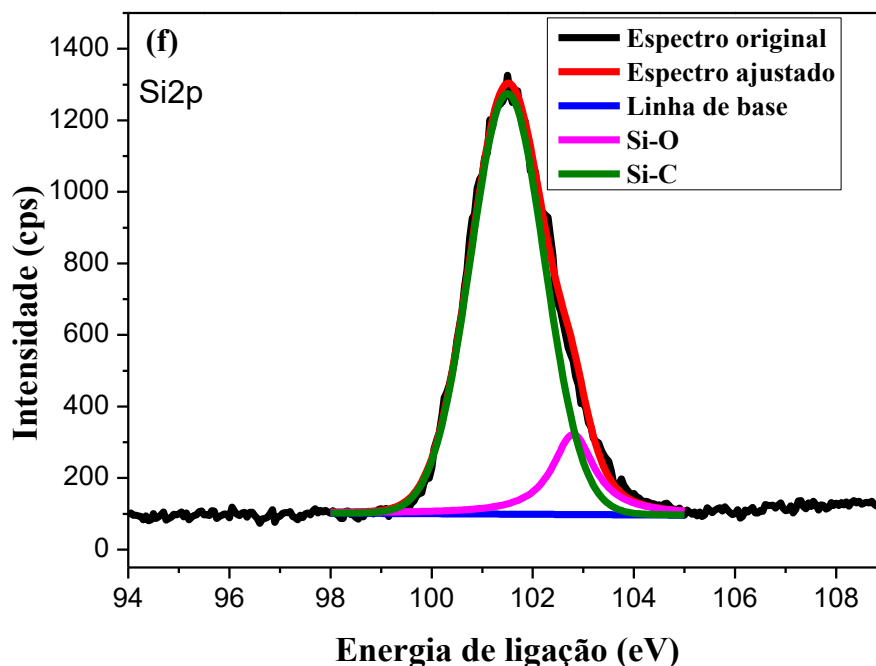
Fonte: O autor

Figura 15. Espectros XPS deconvoluídos (a), (b) e (c) referentes aos sinais C1s, O1s e Si2p do material PHB-MIP e (d), (e) e (f) referentes aos sinais C1s, O1s e Si2p do material PHB-NIP.









Fonte: O autor

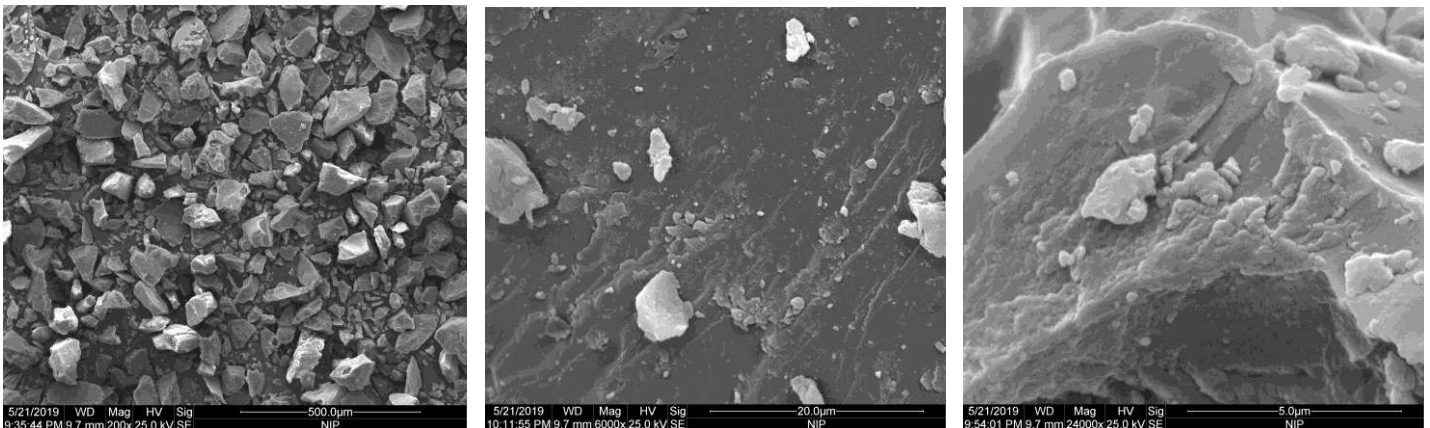
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos materiais poliméricos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura mostradas na **Figura 16**. Amplificações de 200 vezes revelam que estes materiais são constituídos por partículas de tamanho irregular como resultado do processo de moagem que os polímeros foram submetidos após a secagem. Apesar dessa característica, foram observados resultados reprodutíveis ao utilizar os adsorventes nos estudos de adsorção devido ao baixo desvio padrão. Para ampliações maiores (6000 e 24000 vezes), as imagens revelaram que os adsorventes apresentam semelhanças nas características morfológicas, como superfície lisa e homogênea. Tal resultado pode ser atribuído a presença de feniltrimetoxissilano na cadeia polimérica. Acredita-se que a presença de anéis de benzeno na estrutura torna a cadeia polimérica mais densa através de interações de empilhamento π - π e com menor grau de reticulação com consequente diminuição da porosidade (HE et al., 2013; LULIŃSKI; MACIEJEWSKA, 2011). Além desta constatação, a elevada solubilidade dos monômeros funcionais no solvente porogênico ($\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$), faz com que a separação de fases entre o solvente e o

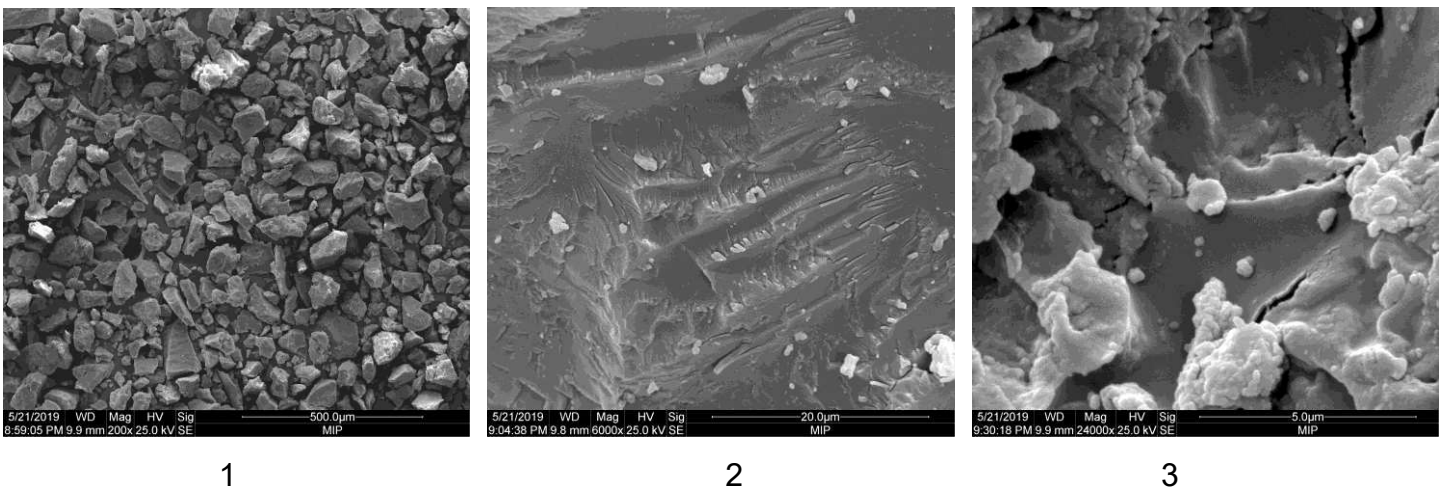
polímero em crescimento durante a polimerização seja mais tardia, dando origem a um adsorvente com superfície lisa e com menor área superficial (ABDOUSS et al., 2012; TARLEY, C. R. T.; CORAZZA; et al., 2017).

Figura 16. Micrografias eletrônicas de varredura (a) para PHB-NIP e (b) para PHB-MIP em ampliações de 200x; 6000x e 24000x em posições 1; 2 e 3 respectivamente.

(a) PHB-NIP



(b) PHB-MIP



Fonte: O autor

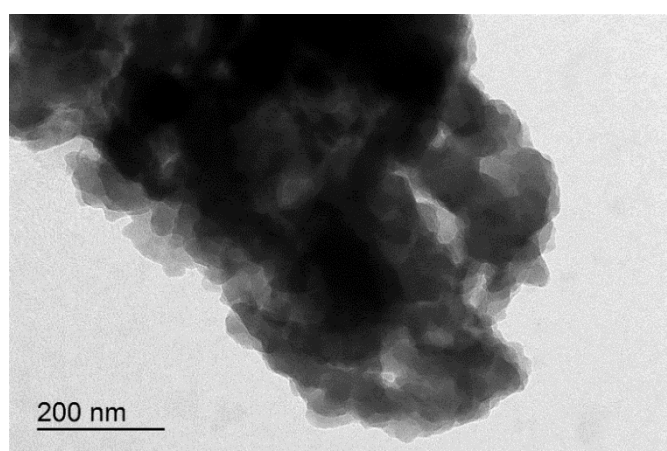
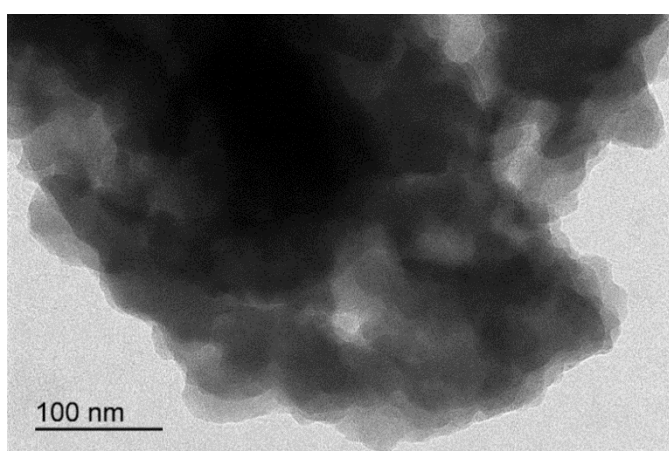
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão estão reunidas na **Figura 17**. Observa-se, tanto para PHB-MIP quanto para o PHB-NIP a ausência de domínios de fases separadas, indicando que houve formação de redes poliméricas

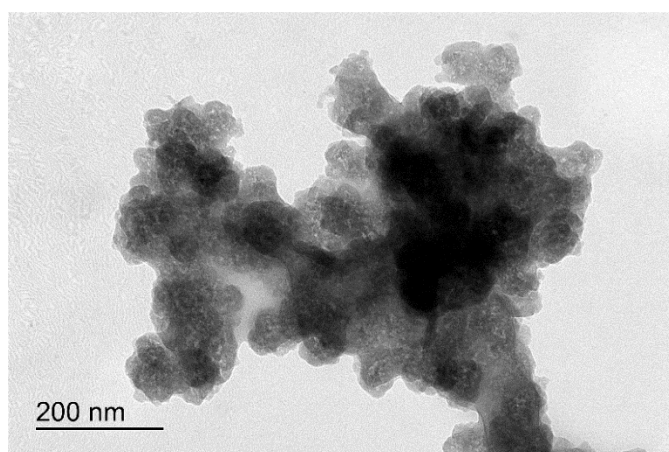
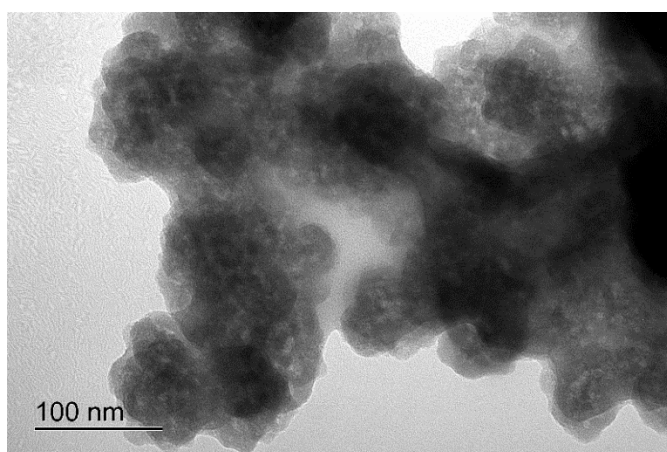
interpenetrantes entre as fases orgânica e inorgânica fazendo com que as cadeias dos dois materiais poliméricos estivessem mais interconectadas. As regiões mais escuras nas imagens de TEM, se devem a maior concentração de partículas poliméricas onde a imagem foi obtida (OLIVEIRA, F. M.; SEGATELLI; TARLEY, 2016).

Figura 17. Imagens TEM de materiais poliméricos: a) PHB-MIP e b) PHB-NIP, com ampliações de 97000 vezes.

a)



b)



Fonte: O autor

5.1.5 Análise Textural

Os resultados dos dados texturais estão reunidos na **Tabela 2**. Como esperado, os materiais adsorventes apresentam baixo volume de poros e baixa área superficial

específica. Polímeros inorgânicos e híbridos sintetizados em meio ácido tendem a ser mais densos e com baixo volume de poros (KAJIHARA, 2013). Além disso, a baixa área de superfície específica provavelmente também pode ser atribuída à presença de feniltrimetoxisilano que pode obstruir os poros dos materiais (PRETE; TARLEY, 2019).

Tabela 2. Parâmetros texturais dos materiais adsorventes.

Polímero	Áreas superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ⁻³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
PHB-MIP	0,199	0,0003	7,53
PHB-NIP	0,082	0,0003	14,41

Fonte: O autor

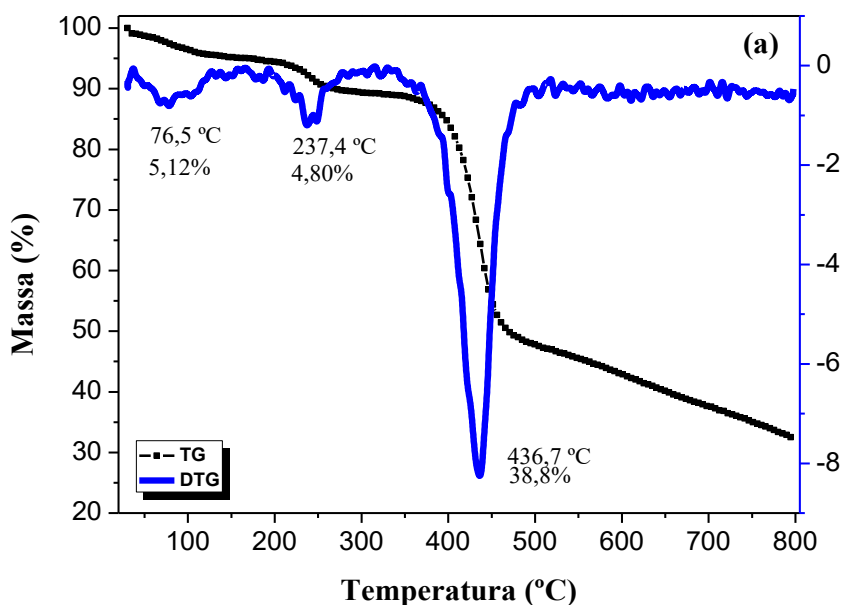
Mesmo apresentando baixa porosidade, deve-se notar que a área superficial específica do PHB-MIP foi 2 vezes maior do que a área do PHB-NIP, o que é atribuído ao efeito de impressão química formado durante a reação de polimerização. Apesar da baixa porosidade e superfície com ausência de rugosidade, os materiais adsorventes mostraram uma alta capacidade de adsorção para o diuron como será demonstrado nas isotermas de adsorção, o que indica claramente que os sítios de ligação responsáveis pela interação com o diuron estão localizados, principalmente, na superfície do adsorvente com volume de poros rasos. De acordo com a classificação da IUPAC os polímeros sintetizados neste estudo são classificados como mesoporosos por apresentarem diâmetros de poros entre 2 nm e 50 nm (ZHU, H. Y. et al., 2011).

5.1.6 Análise Termogravimétrica

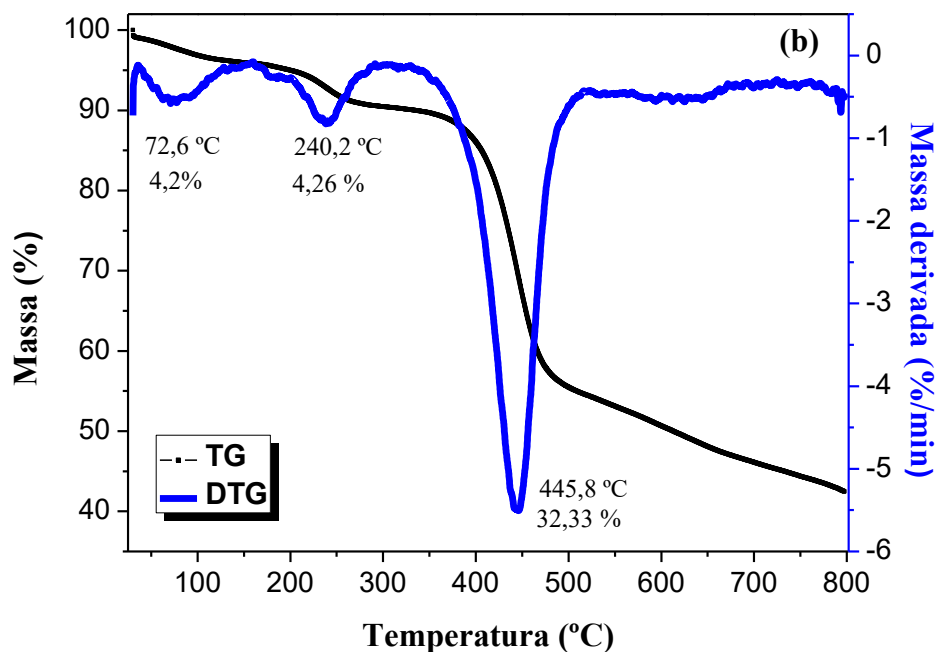
As curvas termogravimétricas e suas derivadas estão mostradas na **Figura 18**. O primeiro evento da degradação é visualizado em faixa de temperatura variando de 70,0 °C e 78,0 °C resultando em perdas de massas de cerca 5,12 % para o PHB-MIP e 4,2 % para o PHB-NIP, respectivamente. Esta perda de massa pode ser atribuída a remoção de água fisicamente adsorvida retida sobre a superfície dos polímeros

(SILVA, ANNY TALITA MARIA et al., 2017). Um segundo evento foi observado nas temperaturas em torno de 237,5 C° e 240,2 C° para o PHB-MIP e PHB-NIP, respectivamente, proporcionando perdas de massa de 4,80 % e 4,26 %. Estes eventos podem ser resultado da reação de desidratação que forma ácido metacrílico anidro (CASARIN et al., 2017). Os últimos eventos registrados em temperaturas que iniciam em 350 C° e terminam em 470 C° estão acompanhados de maiores perdas de massa dos materiais poliméricos, e podem ser atribuídas à degradação de redes orgânicas formadas por poli(ácido metacrílico) sobrepostas à decomposição do grupo fenil do feniltrimetoxisilano (FONSECA et al., 2015; MEINUSCH et al., 2015). Neste evento, a maior perda de massa (38,80 %) para o PHB-MIP em relação ao PHB-NIP (32,33 %) indica maior quantidade de fase orgânica no polímero impresso híbrido, no qual contém os sítios de ligação capazes de interagir com o diuron (FONSECA et al., 2015; MEINUSCH et al., 2015). Diante desses resultados, observou-se um rendimento cerâmico ligeiramente inferior do PHB-MIP com massa residual de 32,3% em relação ao polímero não impresso (42,3%).

Figura 18. Curvas TG e DTG dos materiais poliméricos: (a) PHB-MIP e (b) PHB-NIP.



Fonte: O autor

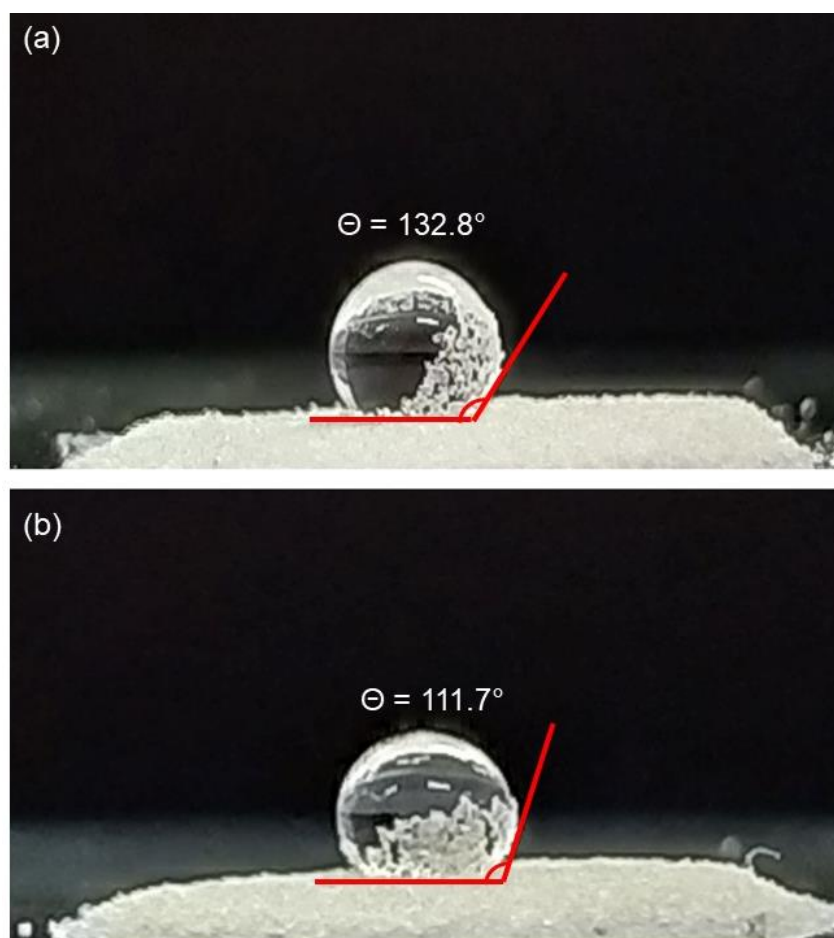


Fonte: O autor

5.1.7 Estudo de Molhabilidade do Material Adsorvente

A **Figura 19** (a e b) mostra o ângulo de contato formado pela gota de água na superfície do PHB-MIP e PHB-NIP com valores de $132,8^\circ$ e $111,7^\circ$, respectivamente, portanto, superiores a 90° , o que indica a alta hidrofobicidade dos materiais adsorventes (OLIVEIRA, H. L. et al., 2019). Tal resultado é um tanto quanto esperado devido à presença do anel aromático do feniltrimetoxisilano na rede polimérica o que confere características hidrofóbicas ao material. Além disso, a maior hidrofobicidade do PHB-MIP em relação ao PHB-NIP é consistente com as evidências de ensaios de termogravimetria e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, onde foi verificado que o material PHB-MIP possui maior fração de carbono em sua composição. Deve-se notar que alguns trabalhos destacam que a porosidade desempenha um papel importante no controle da molhabilidade do polímero, ou seja, quanto maior a porosidade, maior a adsorção de água (WU, NING et al., 2013). Portanto, a baixa porosidade do PHB-MIP também pode justificar a baixa molhabilidade.

Figura 19. Fotografias de superfícies de contato entre a gota de água e (a) o PHB-MIP e (b) o PHB-NIP.



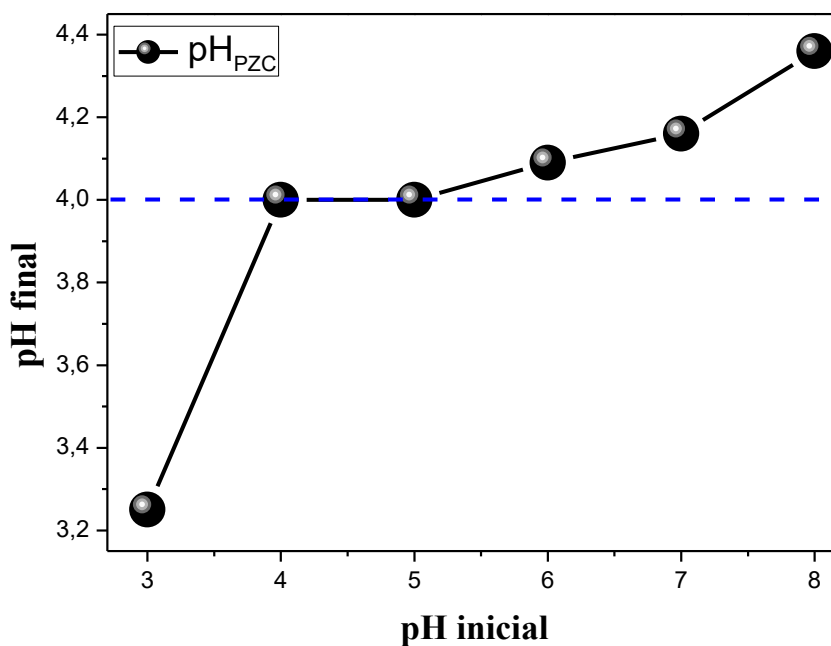
Fonte: O autor

5.2 ESTUDO DO PH NO PONTO DE CARGA ZERO (PHPZC)

O gráfico de pH da solução final (pH_{final}) versus pH inicial (pH_{inicial}) é representado na **Figura 20**. O pH no ponto de carga zero (do inglês, *pH of point of zero charge*, pH_{PZC}) corresponde ao pH em que a superfície sólida do adsorvente possui carga nula, ou seja, quando possui o mesmo número de cátions e ânions. De acordo com os resultados, o pH_{PZC} obtido foi de 4,0, assim, quando o pH da solução está abaixo do pH_{PZC} a superfície do PHB-MIP é carregada positivamente, sendo favorável para reter espécies aniônicas. Em contraste, se o valor do pH da solução estiver acima do pH_{PZC} , a superfície do adsorvente é carregada negativamente e torna capaz de reter espécies carregadas positivamente por uma atração eletrostática (BOROUSAN; YOUSEFI; GHAEDI, 2019; WANG, LI; ZHANG; WANG, 2008). Os valores determinados de pH_{PZC} podem ajudar a obter informações sobre possíveis

mecanismos de adsorção de um analito sobre a superfície adsorvente em termos de interações eletrostáticas. É importante ressaltar que, o diuron pode existir em duas formas em função do pH, nomeadamente catiônica e molecular, como será discutido na secção posterior; de formas que caso ocorra interações eletrostáticas, podem ser atribuídas as espécies catiônicas do diuron e a superfície negativamente carregada do PHB-MIP. De outra forma, podem ocorrer interações entre a forma molecular do diuron e uma superfície eletricamente neutra do polímero impresso quimicamente.

Figura 20. Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}). Medida realizada utilizando 10,0 mg PHB-MIP; 35,0 mL da solução de KCl 0,10 mol L⁻¹; pH variando de 3,0 até 8,0; agitação por 24 h e a temperatura ambiente.



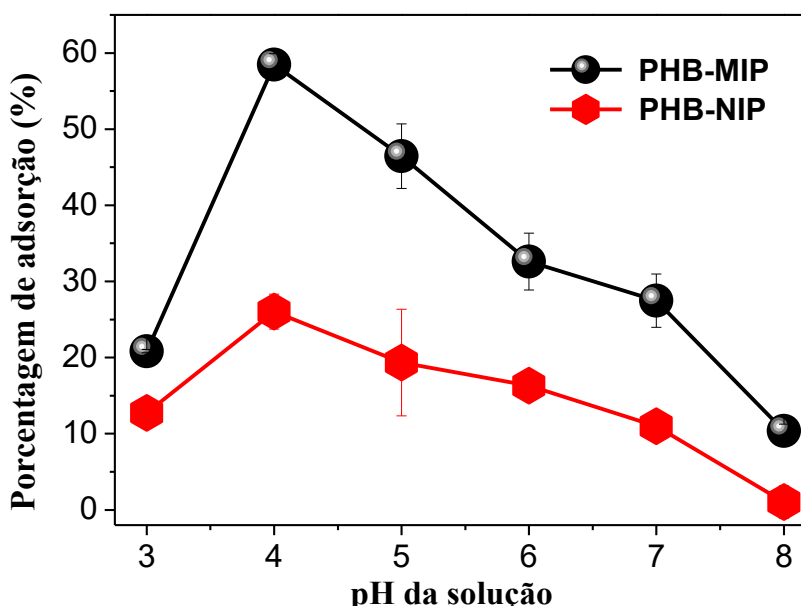
Fonte: O autor

5.3 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE DIURON

A adsorção de diuron nos polímeros é fortemente afetada pelo pH do meio. Este pode influenciar o grau de ionização do analito (diuron) e os sítios de ligação dos monômeros, influenciando assim a eficiência da extração (ABDULHUSSEIN; JAMIL; BAKAR, 2021). Conforme mostrado na **Figura 21**, tanto o PHB-MIP como o PBH-NIP apresentam uma tendência similar de adsorção, sendo o pH 4,0 o valor ótimo para

melhor de adsorção de diuron. Neste valor de pH (4,0), o polímero com impressão química adsorve 2,5 vezes mais diuron quando comparado com o polímero controle. É interessante notar que o melhor pH de adsorção do diuron ocorreu no mesmo valor de pH_{PZC} , onde a superfície do adsorvente é eletricamente neutra. Esta constatação, revela que o processo de adsorção é mais complexo e depende de forças intermoleculares e não por interações eletrostáticas.

Figura 21. Representação gráfica da quantidade de diuron adsorvida sobre os polímeros em função do pH. Ensaio realizado utilizando 10,0 mg PHB-MIP e PHB-NIP, 20,0 mL solução diuron $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e agitado em homogeneizador de soluções por 60 min; pH variando de 3,0 – 8,0 à temperatura ambiente.



Fonte: O autor

De acordo com o estudo reportado por Deng e co-autores, o pK_a da espécie protonada de diuron é 3,7, muito próximo do valor determinado do pH_{PZC} ; portanto, no melhor pH de adsorção, o diuron existe quase em quantidades equimolares da espécie eletricamente neutra (D) e como espécie catiônica (D^+) como mostrado na **Quadro 2** (Seção 2.2) e **Figura 3** (DENG et al., 2012).

Com relação ao grau de ionização de monômero MAA, estudos apontam que, com o processo de polimerização, a desprotonação dos grupos carboxílicos se torna mais difícil de ocorrer devido à sua proximidade na rede polimérica, aumentando assim o pK_a de 4,7 para 6,5 ou 7,3 (AGBOVI; WILSON, 2021). Deste modo, em pH

4,0, o monômero MAA encontra-se protonado na forma molecular. Com base nessas observações, pode-se inferir que a adsorção de diuron nos polímeros híbridos em pH 4,0 pode ocorrer principalmente por meio de ligações hidrogênio entre o grupo carboxílico do ácido metacrílico e é muito improvável que seja atribuída por interações eletrostáticas. Adicionalmente, a adsorção de diuron também pode ser realizada por interações de empilhamento π - π entre o anel aromático do diuron e do feniltrimetoxisilano (DENG et al., 2012; KIM et al., 2014). Em meio acentuadamente ácido (abaixo de 4,0), a espécie catiônica do diuron prevalece e, portanto, pode sofrer repulsão eletrostática com a superfície do material considerando o valor do pH_{PZC} , levando a menor de adsorção. Por outro lado, em pH acima de 4,0 a superfície do adsorvente adquire carga negativa e o número de espécies catiônicas (DH^+) diminui, resultando em menor de adsorção.

5.4 ESTUDOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A **Figura 22** apresenta o perfil de adsorção de diuron em PHB-MIP e PHB-NIP em função do tempo. Como pode ser observado, o perfil de adsorção do diuron em ambos os materiais poliméricos segue uma tendência semelhante, caracterizada por uma rápida adsorção até 45 min, provavelmente devido à existência de maior número de sítios ativos disponíveis na superfície. A partir de 45 min, a quantidade de adsorção de diuron no PHB-MIP aumentou rapidamente em comparação com aquela verificada em PHB-NIP e o equilíbrio foi alcançado em 130 min. Esse resultado sugere que o polímero impresso em relação ao não impresso, fornece um número maior de sítios de ligação acessíveis para a adsorção do diuron devido à sua área superficial específica ligeiramente superior e à presença de cavidades impressas (HUANG et al., 2020).

Figura 22. Influência do tempo de contato na adsorção de diuron sobre os polímeros. Ensaio realizado sob condições: 10,0 mg de PHB-MIP e PHB-NIP; pH=4,0; 20,0 mL da solução de diuron 10,0 mg L⁻¹; agitação em tempos variando de 1 – 180 min a temperatura ambiente.



Fonte: O autor

Na **Tabela 3** e no Anexo A 8. 1 estão resumidos os resultados da aplicação e perfis dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os modelos lineares de Elovich e de difusão intrapartícula e seus respectivos parâmetros. A confiabilidade dos modelos foi verificada avaliando os coeficientes de determinação (R^2) e comparando os valores de quantidades experimental ($Q_{e_{exp}}$) com aqueles previstos pelos modelos ($Q_{e_{cal}}$). O modelo não linear de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2= 0,996$ para PHB-MIP e $0,999$ para PHB-NIP) em relação ao modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2= 0,993$ para PHB-MIP e $0,988$ para PHB-NIP) e Elovich ($R^2= 0,898$ para PHB-MIP e $0,961$ para PHB-NIP). Além disso, a quantidade de diuron adsorvida experimentalmente ($Q_{e_{exp}}$) $12,20 \text{ mg g}^{-1}$ (PHB-MIP) e $5,57 \text{ mg g}^{-1}$ (PHB-NIP) foi muito próxima daquela prevista pelo modelo de pseudo-primeira ordem ($Q_{e_{cal}}$) de $14,56$ e $5,61 \text{ mg g}^{-1}$ para PHB-MIP e PHB-NIP, respectivamente. O modelo de pseudo-primeira ordem reconhece que a adsorção do soluto (diuron) é proporcional ao número de sítios desocupados, a etapa limitante envolve o processo de difusão através da interface

sólido/líquido e é controlada por fisissorção (SAHOO; PRELOT, 2020; WONG et al., 2016).

Assim, a suposição de que forças intermoleculares fracas como interações de empilhamento π - π , forças dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio são responsáveis pela retenção do diuron nos polímeros é, de fato, plausível. A porosidade muito baixa dos polímeros também ajuda a explicar a etapa limitante da velocidade controlada pela difusão na superfície externa dos polímeros. O processo de adsorção física também está de acordo com os resultados obtidos em estudos termodinâmicos, conforme será discutido mais adiante.

Avaliando o modelo de difusão intrapartícula, apenas dois gráficos lineares Q_t versus $t^{1/2}$ foram observados, sendo o primeiro uma porção linear inicial onde o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da concentração de diuron, que descreve a transferência de massa por um processo de difusão através da superfície externa do polímero, e uma porção linear final atribuída ao estágio de equilíbrio. A ausência de uma porção linear intermediária, também chamada de segundo estágio, que descreve a difusão intrapartícula nos poros pode ser justificada pela baixa porosidade dos polímeros (BIZI, 2020). Portanto, a difusão do diuron através da superfície externa do polímero é a etapa limitante do processo de adsorção.

É importante ressaltar que o valor C , a constante proporcional à espessura da camada limite, tem um valor mais negativo para o PHB-MIP do que para o PHB-NIP, sugerindo um efeito de resistência à difusão externa do filme (BASU et al., 2019), que por sua vez corrobora o maior tempo necessário para alcançar o equilíbrio para o PHB-MIP, 130 min.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção de diuron sobre adsorventes empregando modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e lineares Elovich e difusão intrapartícula. $Q_{e\text{expe}}$: 12,20 mg g⁻¹ para o PHB-MIP e 5,57 mg g⁻¹ para o PHB-NIP. Ensaios realizados utilizando 10,0 mg de PHB-MIP e PHB-NIP e 20,0 mL da solução diuron 10,0 mg L⁻¹ em (pH 4,0) e agitados à temperatura ambiente em tempos variando de 1 min à 180 min.

Polímeros	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich			Difusão intrapartícula		
	$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$			$Q_t = Q_e^2 k_2 t / k_2 Q_e (t + 1)$			$Q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t$			$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C$		
	k_1	Q_e	R^2	k_2	Q_e	R^2	α	β	R^2	C	K_{id}	R^2
PHB-MIP	0,0121	14,56	0,996	0,0005	20,09	0,993	73,111	0,366	0,898	-1,557	1,163	0,990
PHB-NIP	0,0365	5,61	0,999	0,0061	6,50	0,988	1,499	0,839	0,961	-0,075	0,577	0,949

Onde: Q_t = corresponde a quantidade adsorvida no tempo t ; k_1 = é a constante de pseudo-primeira ordem do processo adsorptivo (min⁻¹); k_2 = é a constante de pseudo-segunda ordem do processo adsorptivo (g mg⁻¹ min⁻¹); α = é a taxa de velocidade inicial de adsorção (min⁻¹ mg g⁻¹); β = grandeza relacionada com a extensão de cobertura da superfície e com a energia de ativação para quimissorção (g mg⁻¹); k_{id} = é o coeficiente de difusão interno (mg g⁻¹ min^{-1/2}); C = é uma constante relacionada com a espessura da camada limite (mg g⁻¹); Q_e = é a quantidade de analito adsorvida no tempo de equilíbrio (mg g⁻¹).

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE DIURON

A quantidade máxima de adsorção de diuron foi avaliada usando quatro modelos de isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich para um sítio e Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção e os parâmetros ajustados estão dispostos na **Tabela 4** e os perfis reunidos no **Anexo A.2**. Como pode ser observado, o modelo não linear Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção foi o que apresentou ajuste satisfatório aos dados determinados experimentalmente, como evidenciado pelos valores altos de coeficiente de determinação (R^2) 0,997 para o PHB-MIP e 0,999 para o PHB-NIP, bem como pelos baixos valores da raiz do erro quadrático médio (RMSE, do inglês, *root mean square error*) que mede a magnitude do erro de ajuste do modelo (3,925 para PHB-MIP e 2,049 para PHB-NIP) (AL-DEGS; EL-SHEIKH; JABER, 2013; PRETE; TARLEY, 2019).

Adicionalmente, verificou-se que os valores de capacidade máxima de de adsorção experimental (CMA_{exp}) de 140,10 mg g⁻¹ para o PHB-MIP e 21,50 mg g⁻¹ para o PHB-NIP estão muito próximos dos valores previstos (CMA_{cal}) pelo modelo de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção (b_1+b_2)= 145,04 mg g⁻¹ para PHB-MIP e 23,84 mg g⁻¹ para o PHB-NIP. O modelo não linear de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção prevê a existência de dois sítios ativos de adsorção com diferentes afinidades para o diuron, determinados pelos parâmetros k_1 e k_2 , que podem ser atribuídos a presença de um grupo polar, o ácido carboxílico do MAA e o apolar atribuído a interações por empilhamento π - π do anel de benzeno do feniltrimetoxisilano. Isso significa que os monômeros funcionais orgânico e inorgânico desempenham, de fato, um papel importante na adsorção de diuron. Além deste tipo de interação, a interação do par de elétrons no nitrogênio do grupo amina do diuron e o acceptor de elétrons π do feniltrimetoxisilano, também pode ser reconhecida como uma interação de baixa intensidade (SHAH; JAN; TASMIA, 2018).

Tabela 4. Parâmetros de isotermas de adsorção de diuron sobre PHB-MIP e PHB-NIP aplicados aos modelos não lineares. $Q_{e\text{exp}}$ para o PHB-MIP = 140,10 mg g⁻¹; $Q_{e\text{exp}}$ para PHB-NIP = 21,50 mg g⁻¹. Ensaios realizados utilizando 10,0 mg de PHB-MIP e PHB-NIP; 20,0 mL da solução diuron 10,0 mg L⁻¹ (pH 4,0) em temperatura ambiente.

Modelos PHB-MIP	Equação	k_1	k_2	b_1	b_2	n_1	n_2	RMSE	R^2
Não-linear Langmuir	$Q_e = \frac{k_L \cdot b \cdot C_e}{(1 + k_L \cdot C_e)}$	0,002	-	847,3	-	-	-	13,21	0,980
Não-linear Freundlich	$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	1,889	-	-	-	0,924	-	13,68	0,947
Não-linear Langmuir-Freundlich 1 sítio	$Q_e = \frac{b \cdot (k \cdot C_e)^n}{1 + (k \cdot C_e)^n}$	0,018	-	161,2	-	2,877	-	9,963	0,975
Não-linear Langmuir-Freundlich 2 sítios	$Q_e = \frac{b_1 \cdot (k_1 \cdot C_e)^{n_1}}{1 + (k_1 \cdot C_e)^{n_1}} + \frac{b_2 \cdot (k_2 \cdot C_e)^{n_2}}{1 + (k_2 \cdot C_e)^{n_2}}$	0,104	0,018	110,5	34,54	6,162	0,8865	3,925	0,997
Modelos PHB-NIP	Equação	k_1	k_2	b_1	b_2	n_1	n_2	RMSE	R^2
Não-linear Langmuir	$Q_e = \frac{k_L \cdot b \cdot C_e}{(1 + k_L \cdot C_e)}$	0,010	-	38,06	-	-	-	8,746	0,986
Não-linear Freundlich	$Q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	1,075	-	-	-	0,761	-	3,363	0,967
Não-linear Langmuir-Freundlich 1 sítio	$Q_e = \frac{b \cdot (k \cdot C_e)^n}{1 + (k \cdot C_e)^n}$	0,017	-	29,71	-	1,271	-	6,824	0,5984
Não-linear Langmuir-Freundlich 2 sítios	$Q_e = \frac{b_1 \cdot (k_1 \cdot C_e)^{n_1}}{1 + (k_1 \cdot C_e)^{n_1}} + \frac{b_2 \cdot (k_2 \cdot C_e)^{n_2}}{1 + (k_2 \cdot C_e)^{n_2}}$	0,036	0,014	12,26	11,58	13,010	1,533	2,049	0,999

Onde: $k_{1,2}$ - constante de equilíbrio; k_L - constante de Langmuir (L mg⁻¹); k_F - constante de Freundlich (mg g⁻¹) (L g⁻¹) - parâmetro relacionado a afinidade do adsorvato-adsorvente; $b_{1,2}$ - capacidade de adsorção máxima (mg g⁻¹); $n_{1,2}$ - constante relacionada a intensidade de adsorção ou grau de adsorção; RSME - Root Square Mean Error

Os valores de capacidade de adsorção (b_1 e b_2) quando avaliados concomitantemente com o fator de afinidade (k_1 e k_2) fornecem uma importante avaliação sobre quais sítios de ligação são responsáveis por maior quantidade de diuron adsorvido sobre os polímeros. Para o PHB-MIP, o valor do parâmetro b_1 foi $110,50 \text{ mg g}^{-1}$ com um alto valor de k_1 correspondente a $0,104 \text{ L mg}^{-1}$. Estes dados permitem inferir que a maior de adsorção para as concentrações iniciais, ocorre em sítios com maior afinidade, atribuídos a ligação de hidrogênio do ácido carboxílico proveniente do MAA com diuron (WONG et al., 2016). Enquanto isso, a menor quantidade adsorvida, b_2 ($34,54 \text{ mg g}^{-1}$), ocorre em sítios de ligação com baixa afinidade ($k_2= 0,018 \text{ L mg}^{-1}$), característica típica atribuída a interações por empilhamento π - π de natureza hidrofóbica entre o anel de benzeno de feniltrimetoxisilano com diuron (KIM et al., 2011, 2014; PRETE; OLIVEIRA; TARLEY, 2017).

A **Tabela 5** reúne dados comparativos de capacidade máxima de adsorção de diuron em relação a outros adsorventes descritos na literatura. Claramente, o PHB-MIP sintetizado possui maior capacidade de adsorção de diuron quando comparado a adsorventes nanoestruturados à base de carbono, polímero de impressão molecular usando apenas um monômero funcional, polímero magnético de impressão molecular, resina comercial e subprodutos agroindustriais.

Tabela 5. Comparação da quantidade de massa de material adsorvente utilizada nos ensaios e a capacidade máxima de adsorção de diuron obtida neste estudo, com outros trabalhos disponíveis na literatura.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Massa de adsorvente (mg) utilizada	Tempo de equilíbrio (min)	Referência
CAST	2,00	400,0	7,0 dias	(AL-DEGS; EL-SHEIKH; JABER, 2013)
Semente de baobá	65,7	100,0	120	(NDJIENTCHEU YOSSA et al., 2020)
MIP-MAA	14,58	30,0	180	(WONG et al., 2016)
MIP-AA	7,32	30,0	180	(WONG et al., 2016)
Nano-carbon black	89,5	50,0	30	(PRETE; OLIVEIRA; TARLEY, 2017)
MWCNT original	42,56	Não fornecido	60	(DENG et al., 2012)
MWCNT oxidado	49,21	Não fornecido	60	(DENG et al., 2012)
Resina gel XAD 18	73,58	Não fornecido	120	(DUAN et al., 2020)
Carbono de trigo	50,0	60,0	1440	(YANG, YANING et al., 2004)
MWCNT-MW	108,10	20,0	60	(AL-SHAALAN et al., 2019)
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ MIP	8,10	10,0	30	(LU et al., 2019)
PHB-MIP	145,04	10,0	130	Este estudo

Onde: **CAST**- Carvão ativado obtido de sementes de tâmara; **MIP-MAA** – Polímero impresso molecularmente a base ácido metacrílico; **MIP – AA** – Polímero molecularmente impresso a base de ácido acrílico; **MWCNT** – Nanotubos de carbono; **Fe₃O₄@SiO₂MIP** – Polímero magnético impresso molecularmente; **MWCNT- MW** - Nanotubos de carbono ativados em micro-ondas.

5.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE IMPRESSÃO QUÍMICA

Na **Tabela 6** estão reunidos os parâmetros de seletividade do PHB-MIP e do PHB-NIP para o diuron, enquanto as estruturas moleculares dos compostos interferentes utilizados em estudos de adsorção competitiva estão representadas na **Figura 23**.

Tabela 6. Parâmetros referentes ao efeito de impressão química gerado no polímero impresso em estudos de adsorção competitiva. Resultados obtidos utilizando: 10,0 mg de materiais adsorventes; 20,0 mL das soluções dos herbicidas de concentração inicial 10,0 mg L⁻¹; pH= 4,0; tempo de agitação 130 min para o PHB-MIP e 120 min para o PHB-NIP a temperatura ambiente.

Adsorvente	Molécula	kd (L g ⁻¹)	k	k'
PHB-MIP	Diu	1653,02	3,823	3,09
	Tebutiuron	432,35		
PHB-NIP	Diu	821,92	1,237	
	Tebutiuron	664,30		
PHB-MIP	Diu	1164,67	0,372	1,08
	Ametrina	3129,51		
PHB-NIP	Diu	601,21	0,346	
	Ametrina	1739,23		
PHB-MIP	Diu	1666,30	3,931	1,45
	Hexazinona	423,92		
PHB-NIP	Diu	786,56	2,700	
	Hexazinona	291,27		
PHB-MIP	Diu	2181,53	3,826	2,92
	Imazapique	570,08		
PHB-NIP	Diu	340,72	1,311	
	Imazapique	259,74		

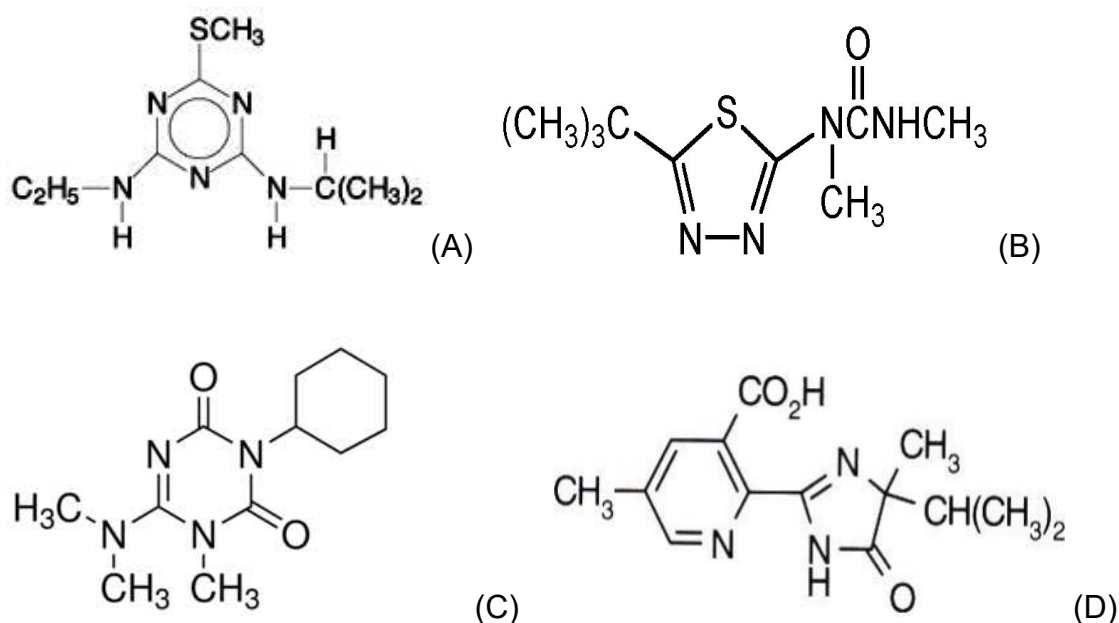
kd – coeficiente de distribuição de analito; k – coeficiente de seletividade; k' - coeficiente de seletividade relativo.

Como pode ser constatado a partir da Tabela 6, os valores de kd do PHB-MIP para a adsorção do diuron foram, em geral, muitos maiores do que outros pesticidas, o que reflete em coeficientes de seletividade superiores (k) a 1 unidade. A adsorção competitiva do diuron no PHB-MIP também foi maior do que no PHB-NIP, dando origem a coeficientes de seletividade relativos (k') também superiores a 1 unidade.

Isso significa que a adsorção seletiva de diuron no PHB-MIP para a solução binária diuron/tebutiuron, diuron/ametrina, diuron/hexazinona e diuron/imazapique foi 209%, 8%, 45% e 192% maior que no PHB-NIP, respectivamente. Os resultados indicam a propriedade de seletividade do PHB-MIP para a adsorção de diuron mesmo na presença de moléculas semelhantes em tamanho, forma e arranjo espacial (LU et al., 2019; ZHU, GUIFEN et al., 2019).

A sutil seletividade do PHB-MIP na adsorção competitiva com ametrina e alta adsorção desta molécula interferente, tanto no PHB-MIP quanto no PHB-NIP podem ser atribuídas principalmente ao elevado valor do coeficiente de partição octanol-água (log Kow) da ametrina, que favorece a adsorção nos adsorventes de características hidrofóbicas (CASARIN et al., 2018; KAUNE; BRÜGGEMANN; KETTRUP, 1998).

Figura 23. Estruturas moleculares das espécies interferentes utilizadas no estudo: (A) – Ametrina; (B) – Tebutiuron; (C) – Hexazinona e (D) – Imazapique.



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search>

5.7 ESTUDO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados para avaliar a natureza da adsorção de diuron nos materiais poliméricos híbridos. Os gráficos $\ln k_d$ versus $1/T$ da equação de Van't Hoff apresentaram satisfatório coeficiente de regressão (R^2) de 0,981 e 0,993, para PHB-MIP e PHB-NIP, respectivamente (**Figura 24**). De acordo com

a **Tabela 7**, observa-se que, o valor de ΔH^0 dos materiais poliméricos é negativo, sendo $-9,94 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $-22,99 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para o PHB-NIP e PHB-MIP respectivamente. Valores negativos de ΔH^0 implicam que o processo de adsorção de diuron nos adsorventes é exotérmico, ou seja, a adsorção de diuron nos polímeros ocorre com liberação de energia, sendo a adsorção de diuron sobre os materiais poliméricos favorecida em temperaturas menores (ATANGANA; OBERHOLSTER, 2020). Dados da literatura apontam que valores de ΔH^0 inferiores a $40 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, são forte indicativo de que, um processo de fisissorção é predominantemente o responsável pela interação do analito com o adsorvente (BOROUSAN; YOUSEFI; GHAEDI, 2019; DENG et al., 2012).

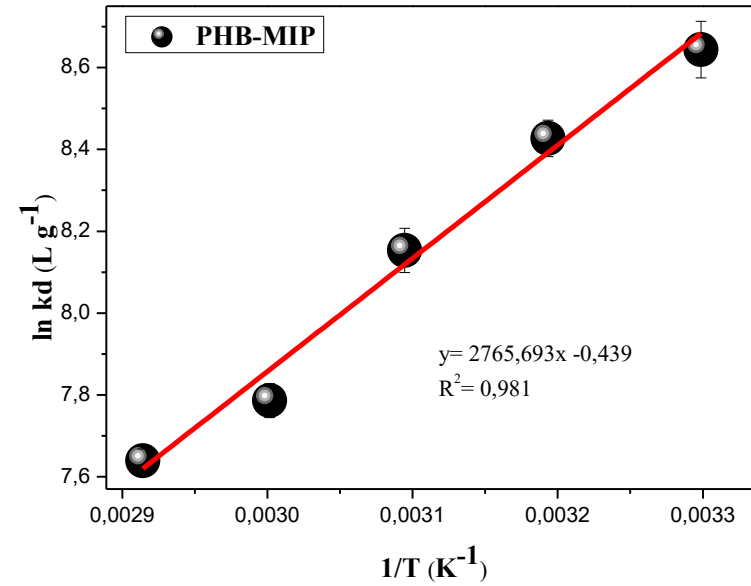
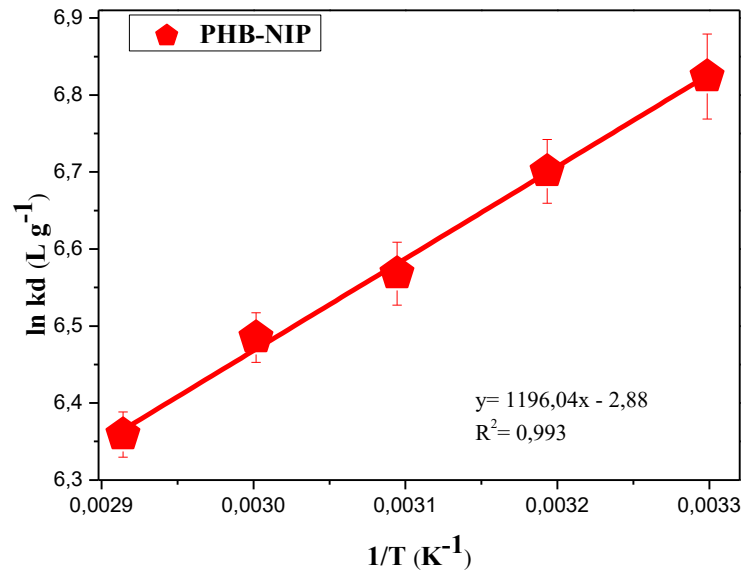
Os valores de ΔS^0 dos sistemas em estudo foram $+23,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para o PHB-NIP e $-3,65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para o PHB-MIP. O valor negativo de ΔS^0 do PHB-MIP está associado a uma diminuição da aleatoriedade do sistema ao longo do processo de adsorção de diuron sobre as cavidades e superfície do PHB-MIP (ZHOU, LIQIN et al., 2019). Contudo, o valor positivo da ΔS do PHB-NIP ($+23,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) indica que a aleatoriedade da interface sólido/líquido é aumentada durante o processo de adsorção de diuron (ARABKHANI; ASFARAM, 2020; NAYUNIGARI et al., 2017). A grandeza ΔG^0 para os dois materiais poliméricos apresentou valores negativos, sendo $-17,20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para o PHB-NIP e $-21,89 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para o PHB-MIP indicando que o processo de adsorção de diuron nos materiais poliméricos é espontâneo (ARABKHANI; ASFARAM, 2020; SHAH; JAN; TASMIA, 2018).

Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos de adsorção de diuron sobre o material adsorvente.

Material adsorvente	ΔH^0 ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ΔS^0 ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ΔG^0 ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
PHB-MIP	-22,99	-3,65	-21,89
PHB-NIP	-9,94	+23,94	-17,20

Fonte: O autor

Figura 24. Representação gráfica da relação entre $\ln kd$ ($L g^{-1}$) versus $1/T$ (K^{-1}) para PHB-MIP e PHB-NIP.



Fonte: O autor

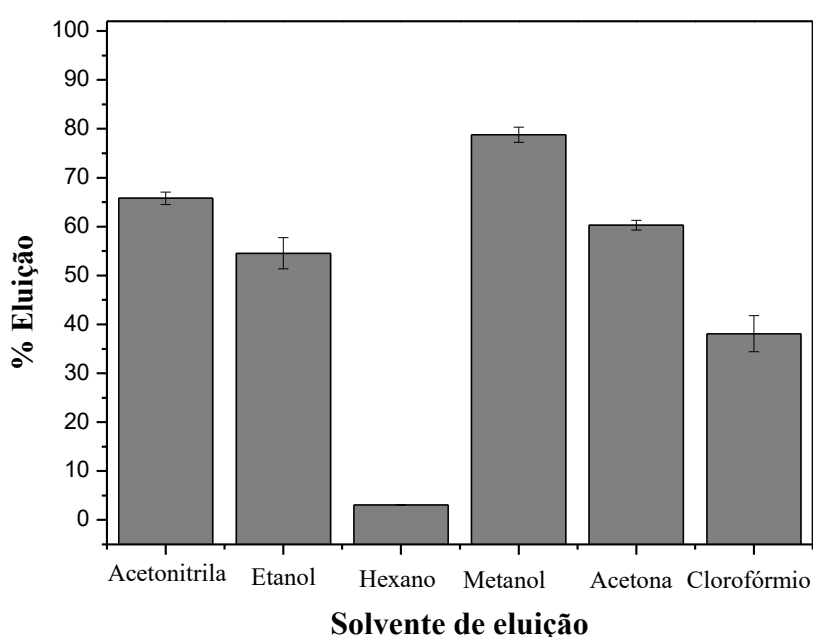
5.8 OPTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO SPE EMPREGANDO O PHB-MIP (MISPE) COMO ADSORVENTE PARA EXTRAÇÃO DE DIURON

Após a caracterização dos materiais, os estudos cinéticos e de isotermas de adsorção, além dos estudos de impressão química indicarem que o PHB-MIP apresenta desempenho adsorptivo e seletivo de diuron, desenvolveu-se o método de extração em fase sólida (MISPE). Para tanto, os parâmetros pertinentes ao método MISPE, incluindo o tipo de eluente, vazão de pré-concentração, vazão de eluição, massa do adsorvente e volume do eluente foram otimizados.

5.8.1 Estudo do Solvente de Eluição

A escolha do melhor solvente de eluição visando a máxima recuperação por de adsorção do diuron adsorvido sobre material adsorvente (PHB-MIP) preenchido em cartucho SPE foi avaliada mediante estudos empregando clorofórmio, acetona, etanol, hexano, acetonitrila e metanol, sendo os resultados dos ensaios apresentados na **Figura 25**.

Figura 25. Porcentagem de eluição de diuron retido no cartucho SPE preenchido com 200,0 mg de PHB-MIP utilizando diferentes solventes. Volume pré-concentrado 10,0 mL solução diuron 10,0 mg L⁻¹, pH 4,0, vazão de 5,0 mL min⁻¹ e 5,0 mL de volume do eluente.



Fonte: O autor

Como pode ser observado na Figura 25, um percentual de eluição muito baixo foi obtido quando empregado o hexano como solvente. Isto pode ser atribuído a ausência de caráter ácido aliado a baixa polaridade ($\rho = 0,1$) deste solvente, como ilustrado no **Quadro 7**. Contudo, um aumento significativo na % de eluição de diuron da matriz polimérica é obtido quando clorofórmio, etanol, acetona e acetonitrila são utilizados (LIN; WU; FUH, 2016; WANG, QIU YAN et al., 2020). O incremento das características ácidas e a polaridade destes solventes em relação ao hexano podem ter contribuído para o melhoramento do desempenho dessortivo de diuron do adsorvente PHB-MIP. É importante destacar que o diuron apresenta características básicas, desta forma, o melhor desempenho dessortivo pode ser verificado em solventes com caráter ácido, caracterizados por boa capacidade de doar prótons. Assim, um satisfatório desempenho na adsorção de diuron (eluição de aproximadamente 80 %), foi verificado quando MeOH é utilizado na eluição. Pode-se afirmar que esse resultado se deve em parte ao seu elevado caráter ácido ($\alpha = 0,93$) ou seja, forte doador de prótons aliado ao seu elevado caráter polar ($\rho = 5,1$) indicando que apresenta forte capacidade de romper as interações como ligações de hidrogênio estabelecidas entre a matriz polimérica e o diuron (RUTAN et al., 1989; SNYDER; DOLAN, 2006). As características individuais dos solventes empregados em estudos de eluição do diuron do cartucho SPE ainda podem ser vistas no Quadro 7.

Quadro 7. Características normalizadas de solventes utilizados como eluentes.

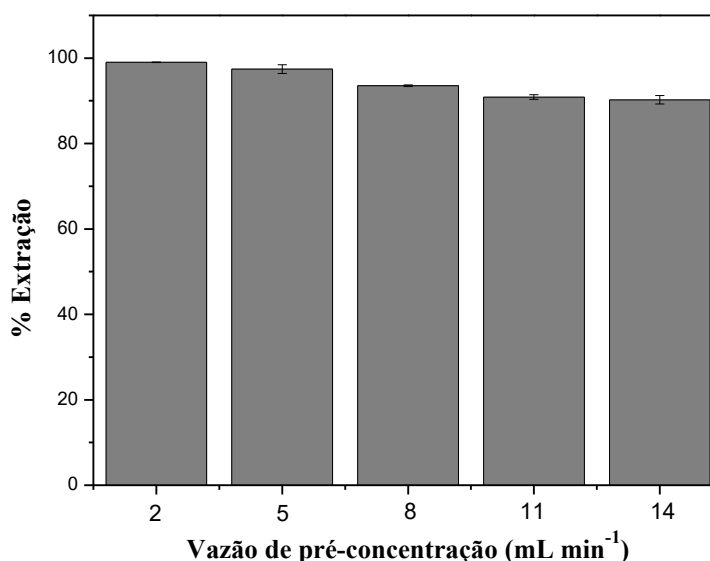
Solvente	α	β	ρ
Acetonitrila	0,19	0,31	5,6
Etanol	0,39	0,36	4,4
Hexano	0,0	0,0	0,1
Metanol	0,93	0,77	5,1
Acetona	0,08	0,48	5,1
Clorofórmio	0,43	0,0	4,1

Onde: α = acidez; β = basicidade e ρ = polaridade dos solventes (ρ)

5.8.2 Influência da Vazão de Pré-concentração (VPC) na adsorção de Diuron

Ao analisar a **Figura 26**, observa-se que a eficiência de extração de diuron praticamente não é influenciada pela vazão (2,0 a 14,0 mL min⁻¹). Na vazão de 2,0 mL min⁻¹, observou-se o maior percentual de adsorção de diuron estimado em 99 %, enquanto na vazão de 5,0 mL min⁻¹ foi de 97%. Vazões de 8,0; 11,0 e 14,0 mL min⁻¹ renderam porcentagem de adsorção de diuron da ordem de 94, 91 e 90 %, respectivamente. Portanto, a vazão de 14,0 mL min⁻¹, foi proposta para estudos posteriores visando aumentar a frequência analítica no método analítico.

Figura 26. Porcentagem de extração de diuron no PHB-MIP como função da vazão de pré-concentração. Ensaio realizado utilizando cartucho SPE preenchido com 200,0 mg de PHB-MIP, pré-concentrando volume de 50,0 mL da solução de diuron 20,0 µg L⁻¹ (pH 4,0) utilizando diferentes vazões de pré-concentração e eluição com 5,0 mL de MeOH.

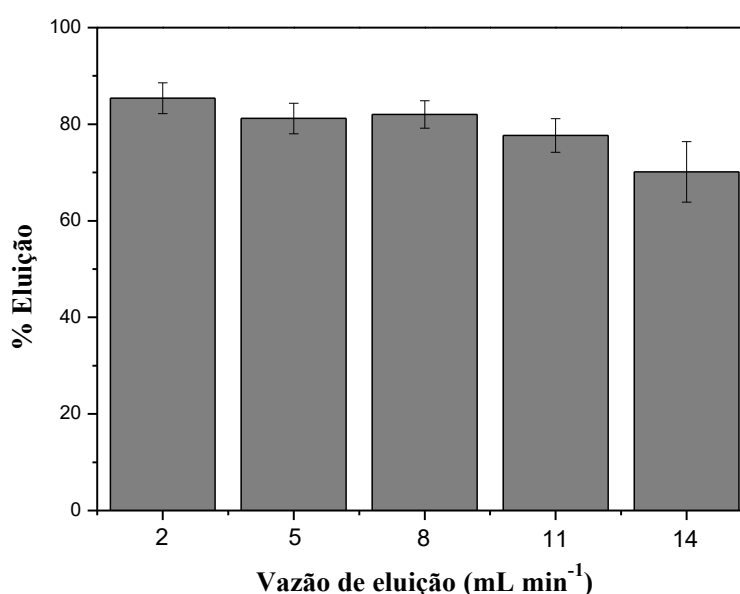


Fonte: O autor

Após a investigação do melhor solvente de eluição (MeOH) e vazão de pré-concentração (14,0 mL min⁻¹), foi estudada a vazão de eluição empregando valores que variaram de 2,0; 5,0; 8,0; 11,0 e 14,0 mL min⁻¹. O estudo gerou resultados que estão apresentados na **Figura 27**. Observa-se que a eluição na vazão de 2,0 mL min⁻¹ propiciou um incremento na maior porcentagem de adsorção, 85 %, enquanto as vazões de 5,0 mL min⁻¹ e 8 mL min⁻¹ proporcionaram um percentual de eluição de

cerca de 81 % e 82% respectivamente. As vazões de $11,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $14,0 \text{ mL min}^{-1}$ apresentaram baixo percentual de adsorção de diuron da matriz polimérica. Nesse sentido, a vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi considerada apropriada para desenvolver as próximas etapas dos estudos.

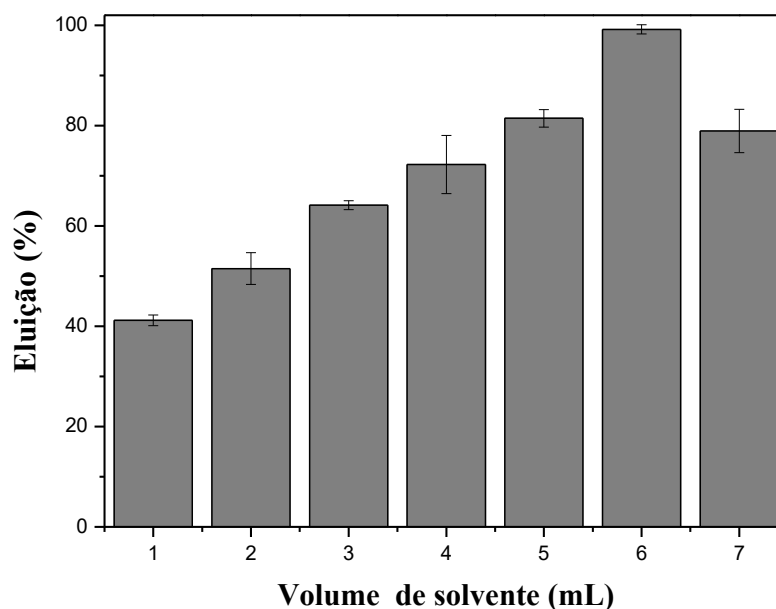
Figura 27. Porcentagem de eluição de diuron do adsorvente PHB-MIP em função da vazão de eluição. Medidas realizadas percolando volume de $50,0 \text{ mL}$ de solução de diuron $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0), VPC de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$, massa de PHB-MIP de $200,0 \text{ mg}$ e eluição com $5,0 \text{ mL}$ de MeOH em diferentes vazões de eluição.



Fonte: O autor

A influência do volume do eluente (MeOH) na adsorção de diuron retido na matriz adsorvente (PHB-MIP) é apresentada na **Figura 28**. Constata-se que o volume de $1,0 \text{ mL}$ proporcionou baixa porcentagem de eluição. À medida que o volume de solvente de eluição aumenta, a porcentagem de eluição aumenta consideravelmente. A eluição de $99,18\%$ de diuron do cartucho SPE foi obtida empregando $6,0 \text{ mL}$ do solvente MeOH. Em adição, o emprego de $7,0 \text{ mL}$ de MeOH obviamente resultou em eluição total do diuron adsorvido na matriz adsorvente. No entanto, o gráfico referente ao emprego de $7,0 \text{ mL}$ mostra um percentual de eluição abaixo de 100% , o que pode ser atribuído a diluição do diuron no volume de $7,0 \text{ mL}$. Assim, o volume de $6,0 \text{ mL}$ de MeOH foi proposto como condição ótima do estudo.

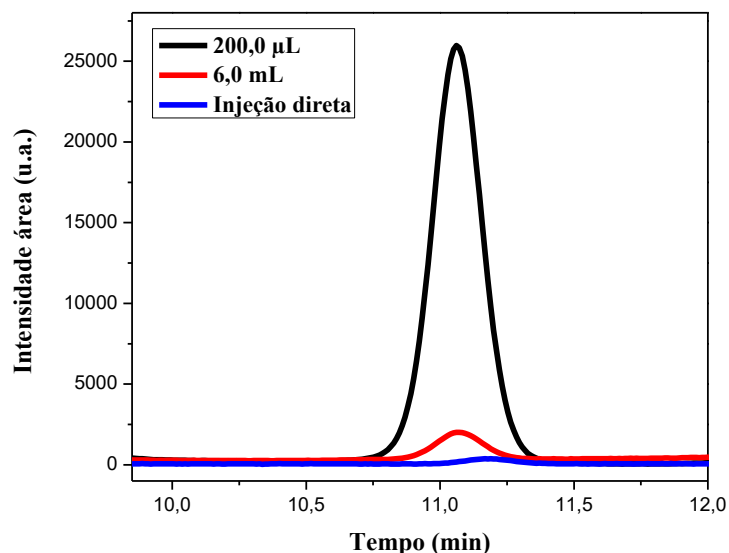
Figura 28. Efeito do volume de solvente de eluição na dessorção de diuron. Medidas realizadas utilizando volume de pré-concentração 50,0 mL da solução diuron 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0), VPC 14,0 mL mL⁻¹, vazão de eluição 2,0 mL min⁻¹, massa de PHB-MIP no cartucho SPE 200,0 mg e diferentes volumes (mL) de MeOH.



Fonte: O autor

Com o intuito de elevar ainda mais a sensibilidade do método de pré-concentração, o eluato em 6,0 mL de MeOH, foi evaporado até secura em chapa de aquecimento a 40 °C e redissolvido em 200,0 μL da fase móvel, (MeOH/H₂O, 65:35, v/v) e injetado no sistema cromatográfico. A **Figura 29** apresenta uma comparação entre os cromatogramas obtidos pela injeção direta da solução de diuron 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, com os eluatos (da pré-concentração de 50,0 mL de solução diuron 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) ressuspensos em 6,0 mL e em 200,0 μL da fase móvel. Observou-se um incremento de área de 6,43 vezes quando o volume de 6,0 mL de fase móvel foi empregado, pouco inferior ao fator de enriquecimento teórico em termos de volume (50,0 mL/6,0 mL) que é de 8,33 vezes. Essa diferença se deve ao fato de a extração ser de 90% e de 99,18% para eluição. Quando o eluato foi ressuspensado em 200,0 μL o ganho de sinal foi cerca de 169,09 vezes, portanto, muito maior quando comparado ao uso de volume de 6,0 mL do volume de ressuspensão.

Figura 29. Efeito da redução do volume de redissolução e comparação dos sinais obtidos, com a injeção direta. Experimentos realizados pré-concentrando 50,0 mL da solução de diuron $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0), VPC de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$ em cartucho SPE preenchido com 150,0 mg de PHB-MIP, eluição com 6,0 mL de MeOH em vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ e redissolução em 200,0 μL e 6,0 mL de fase móvel.

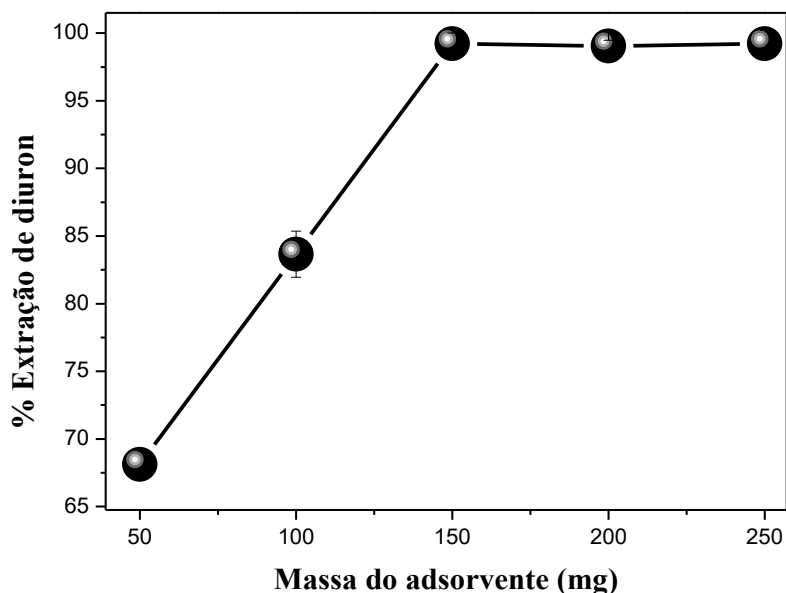


Fonte: O autor

5.8.3 Efeito da Massa do Adsorvente na adsorção de Diuron

A influência da massa do adsorvente (PHB-MIP) na eficiência de extração de diuron é apresentada na **Figura 30**. A porcentagem de adsorção quantitativa de diuron é obtida quando se emprega no mínimo 150,0 mg de adsorvente. Este resultado é atribuído a existência de maior quantidade de sítios ativos para a adsorção de diuron disponíveis no polímero (SALAM; BURK, 2008). Quantidades superiores a 150,0 mg não alteram o perfil de adsorção, bem como não alteraram a vazão de eluição em função da maior quantidade de material na coluna. Desta forma, adotou-se a massa de 150,0 mg para os posteriores estudos em detrimento a massas maiores, visando um menor consumo de adsorvente no método.

Figura 30. Influência da massa de PHB-MIP na adsorção de diuron. Experimentos realizados pré-concentrando 50,0 mL da solução de diuron $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 4,0), VPC de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$ em cartucho SPE preenchido com diferentes massas de PHB-MIP e eluição com 6,0 mL de MeOH em vazão de eluição de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$.

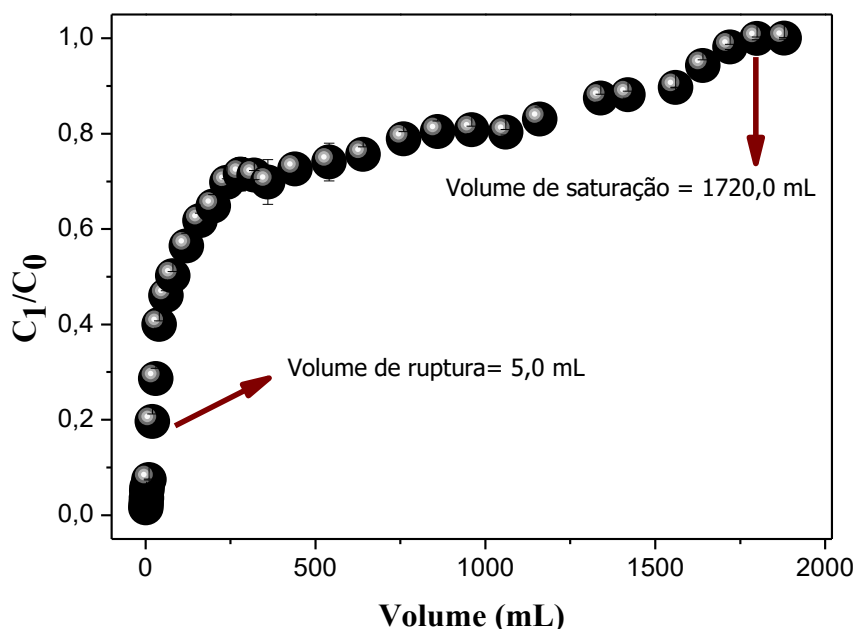


Fonte: O autor

5.9 CURVA DE RUPTURA

Na **Figura 31**, é mostrada a curva de ruptura. A partir desta, é possível observar que o volume de ruptura (V_r) foi obtido após percolar no cartucho de SPE, 5,0 mL da solução de diuron em condições dinâmicas (vazão de pré-concentração de 14 mL min^{-1}), proporcionando uma quantidade adsorvida de cerca de $0,156 \text{ mg g}^{-1}$. Considerando que o cartucho SPE foi preenchido com 150,0 mg de PHB-MIP, pode deduzir-se que, nesta massa de adsorvente, cerca de $23,4 \mu\text{g}$ de diuron foram adsorvidos no cartucho. É importante lembrar que, o volume de ruptura, é o volume no qual em condições dinâmicas, o material preenchido na coluna deixa de adsorver 100 % do analito, e no caso particular deste estudo, foi considerado um volume onde a concentração do efluente foi igual a 5% da concentração do afluente (concentração inicial) (BALTUSSEN; CRAMERS; SANDRA, 2002).

Figura 31. Curva de ruptura da eficiência de adsorção de diuron no polímero. Solução aquosa diuron $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 4,0, percolada no cartucho SPE contendo $150,0 \text{ mg}$ de PHB-MIP em vazão de pré-concentração de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$.



Fonte: O autor

Enquanto isso, o volume de saturação foi obtido após passar pelo cartucho 1720 mL da solução de diuron, rendendo uma capacidade máxima de adsorção de $56,17 \text{ mg g}^{-1}$. No ponto de saturação, o valor da concentração no efluente é equivalente a 95% do valor da concentração inicial antes de ser percolada no cartucho.

Estudos de transferência de massa em condições dinâmicas, como é o caso de curvas de ruptura, tem demonstrado que a VPC é um fator que contribui para que determinados parâmetros, sejam tardiamente ou precocemente atingidos. Neste tipo de ensaios, o uso de VPC altas, como é o caso de $14,0 \text{ mL min}^{-1}$, permite que o ponto de ruptura seja rapidamente alcançado, em virtude da diminuição do tempo de residência da solução contendo analito (diuron) no cartucho, e como consequência disso, menor contacto entre o soluto presente na solução/líquido com o adsorvente (VEIT et al., 2009). Adicionalmente, a elevada VPC contribui para obtenção de baixa CMA neste ensaio em comparação com aquela obtida em ensaios de isotermas, e como explicado acima, pode ser devido ao menor tempo de residência que o diuron leva no cartucho, o que não permite que seja efetivamente adsorvido (ZHANG et al., 2019).

Apesar do baixo valor de volume de ruptura (5,0 mL) e considerando a concentração de diuron utilizada (5,0 mg L⁻¹), a quantidade de diuron de 23,4 µg obtida no ponto de ruptura, pode-se inferir que, em uma curva analítica do método construída percolando alíquotas de 50,0 mL da solução de diuron de concentração máxima 200,0 µg L⁻¹, apenas 10,0 µg de diuron serão adsorvidos pelo cartucho preenchido com PHB-MIP, deixando o mesmo com capacidade para adsorver mais quantidade de diuron (13,4 µg), dado que, o cartucho não atingiu o máximo de adsorção (100%) do ponto de ruptura. Deste modo, o volume de pré-concentração pode ser incrementado para 2,34 vezes do volume inicialmente pré-concentrado, ou seja, pode passar de 50,0 mL para 117,0 mL sem que ocorra perda significativa do desempenho adsorptivo do cartucho SPE preenchido com o PHB-MIP para extração do analito alvo, segundo a curva analítica do método proposto, a ser discutido posteriormente.

5.10 PARÂMETROS ANALÍTICOS DO MÉTODO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE DIURON

Curvas analíticas foram obtidas percolando alíquotas de 50,0 mL dos padrões de diuron em concentrações variando de 10,0 à 200,0 µg L⁻¹ no cartucho SPE preenchido com 150,0 mg do material polimérico e sob condições otimizadas do estudo. Com o objetivo de comparar o desempenho adsorptivo do material polimérico com material comercial, outra curva analítica foi construída sob condições similares às empregadas com o cartucho SPE contendo o PHB-MIP, exceto pelo uso da coluna comercial C₁₈. Ainda, uma terceira curva analítica, foi construída fazendo leitura direta dos padrões no sistema cromatográfico, portanto, sem etapa de pré-concentração. A partir dos dados dessas curvas e de dez (10) medidas de branco foi avaliado o desempenho do método analítico com base na determinação dos seguintes parâmetros como, linearidade da curva analítica, limites de detecção e quantificação, fator de pré-concentração e precisão. Os ensaios foram realizados em réplicas (n= 3) sendo que o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados segundo a IUPAC (LONG; WINEFORDNER, 1983) de acordo com as equações **18** e **19** abaixo.

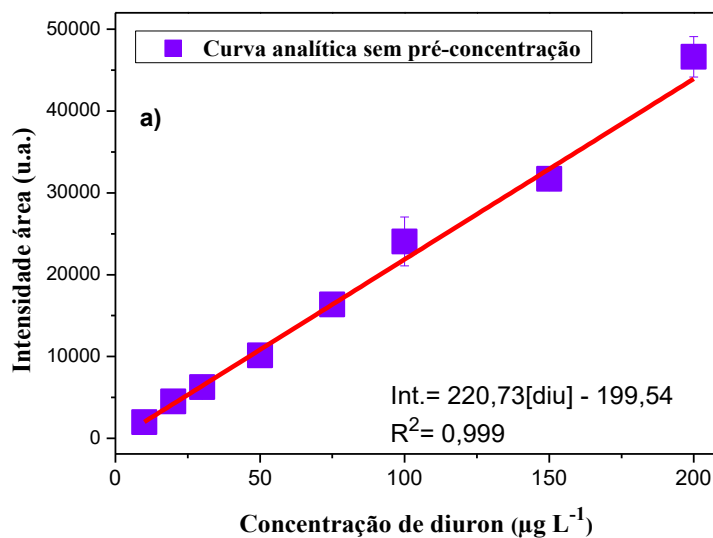
$$LD = \frac{3xstd}{b} \quad \text{Equação 18}$$

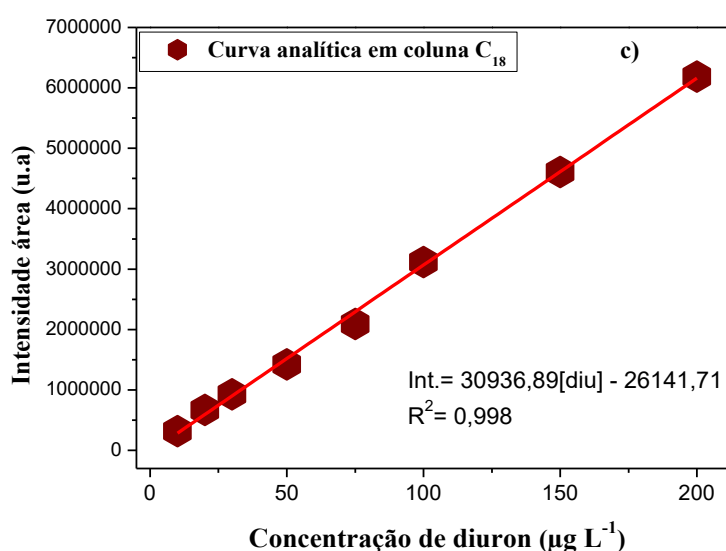
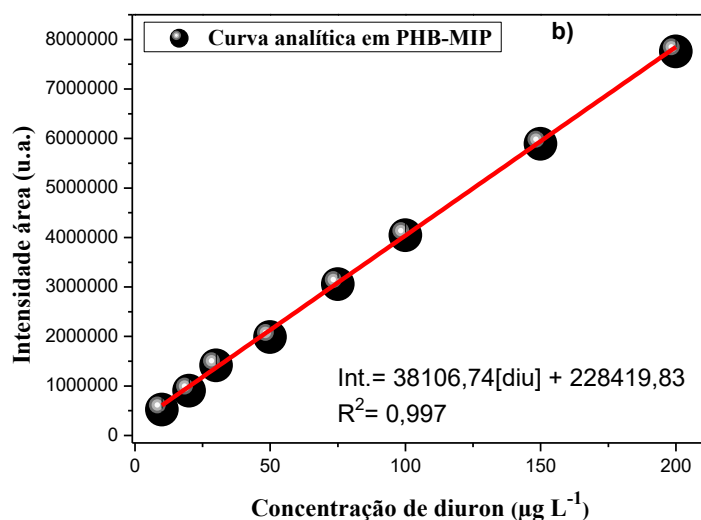
$$LQ = \frac{10xstd}{b} \quad \text{Equação 19}$$

Onde, **std** corresponde ao desvio padrão de dez leituras do branco e **b**, é o coeficiente angular da curva analítica obtida pelo procedimento de pré-concentração em PHB-MIP.

Nas **Figuras 32 (a, b e c)**, estão apresentadas as curvas analíticas referentes a etapa de injeção direta (sem pré-concentração), pré-concentração empregando o polímero com impressão química e em coluna comercial C₁₈, respectivamente.

Figura 32. Curvas analíticas dos padrões de diuron, sem etapa de pré-concentração (a) e pré-concentrados em cartucho preenchido com PHB-MIP (b) e em coluna comercial C₁₈ (c).





Fonte: O autor

Com base nos modelos de regressão das curvas analíticas, fator de pré-concentração (FPC) para o método foi determinado pelo quociente entre os coeficientes angulares da curva analítica obtida pelo método MISPE e padrões injetados diretamente no sistema cromatográfico (sem etapa de pré-concentração). Usando esta relação, o ganho de sinal obtido no método de pré-concentração como um todo (FPC) apresentou o valor de 173. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram 0,08 µg L⁻¹ e 0,27 µg L⁻¹, respectivamente. As regressões lineares obtidas das curvas analíticas, podem ser observadas na **Tabela 8**.

Tabela 8. Equações das regressões lineares obtidas em pré-concentração de diuron.

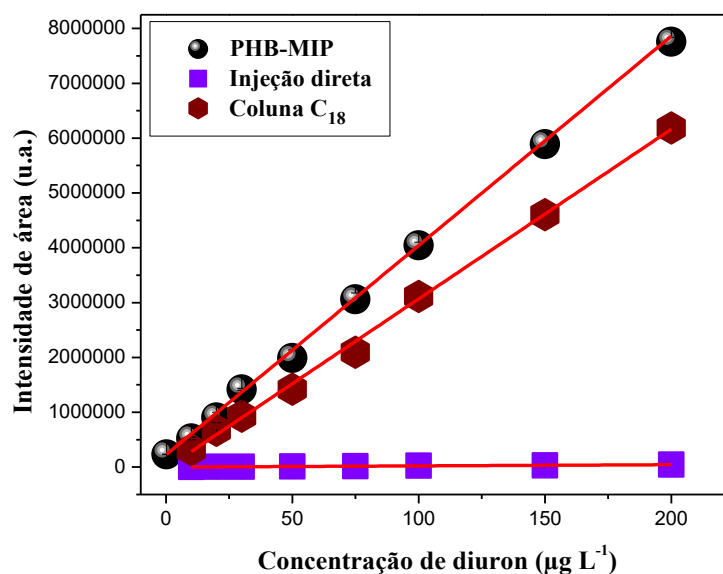
Curva analítica	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Regressão linear	R²	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	FPC
PHB-MIP-SLQ	10,0-200,0	Int.= 38106,74[Diu] + 228418,36	0,997	0,08	0,27	173
PHB-MIP-CLQ	0,27 – 200,0	Int. = 38182,64[Diu] + 223155,41	0,999	0,08	0,27	173
C ₁₈	10,0 – 200,0	Int.= 30936,89[Diu] – 26141,71	0,998	-	-	-
SP	10,0 – 200,0	Int.= 220,73[Diu] – 199,54	0,999	-	-	-

LD= limite de detecção; LQ= limite de quantificação; R²= coeficiente de determinação; FPC= fator de pré-concentração; SP= sem pré-concentração; SLQ = sem o LQ na curva; CLQ = com o LQ na curva.

Mediante a determinação do valor de LQ ($0,27 \mu\text{g L}^{-1}$), uma solução aquosa de diuron na concentração referente ao limite de quantificação foi preparada e percolada no cartucho contendo o material polimérico sob condições otimizadas do estudo, visando avaliar o efeito do LQ teórico na curva de calibração. Este procedimento permitiu inferir que, de fato, o LQ é confiável, dado que, o modelo linear da curva analítica foi mantido ($\text{Int.} = 38182,64[\text{Diu}] + 223155,41$; $R^2 = 0,999$).

Como mencionado em estudo de curva de ruptura, a quantidade de diuron adsorvida no ponto de ruptura foi estimada em $23,4 \mu\text{g}$, e ainda foi afirmado que, para curva analítica, foi pré-concentrado um volume $50,0 \text{ mL}$ de padrão de diuron em concentração de $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$ no último ponto. Desse modo, a saturação não é alcançada, possibilitando o incremento no volume percolado pelo cartucho de $50,0 \text{ mL}$ para $117,0 \text{ mL}$, ou seja, uma outra curva analítica pode ser construída pré-concentrando alíquotas de $117,0 \text{ mL}$ dos padrões de diuron, e com isso, o limite de quantificação do método proposto neste estudo, pode ser reduzido por um fator de $2,34$ vezes, ou seja, passaria de $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ para $0,115 \mu\text{g L}^{-1}$, o que se configura em melhoria das figuras de mérito de método MISPE e melhoria na detetabilidade de diuron.

Figura 33. Curvas analíticas dos padrões de diuron $10,0 - 200,0 \mu\text{g L}^{-1}$ obtidos pela injeção direta, pré-concentração em coluna comercial C_{18} e pré-concentração em cartucho SPE preenchido com $150,0 \text{ mg}$ de PHB-MIP começando pelo LQ ($0,27 - 200,0 \mu\text{g L}^{-1}$).



Fonte: O autor

A qualidade do ajuste dos dados experimentais obtidos a partir das curvas analíticas, foi avaliada por meio de análise de variância (ANOVA) em nível de confiança de 95%, permitindo inferir que não há falta de ajuste entre os valores previstos pelo modelo em termos de concentrações e os valores observados, pois em todas as curvas, o $F_{\text{calculado}}$ ($MQ_{\text{falta de ajuste}}/MQ_{\text{erro puro}}$) foi menor que o F_{tabelado} sendo: $0,62077 < 4,6001$ para a curva analítica em PHB-MIP; $1,6678 < 4,60011$ para a curva em coluna comercial C_{18} e $1,7051 < 4,60011$ para a curva analítica sem etapa de pré-concentração. Ainda, baseado nos mesmos estudos (ANOVA) e visando avaliar a relação linear entre pontos, comprovaram que os elevados valores de Test $F_{\text{calculado}}$ em relação ao correspondente F_{tabelado} $6724,936 > 5,317655$ para curva analítica em PHB-MIP; $5072,172 > 5,3176$ em curva analítica com coluna comercial C_{18} e $1711,898 > 5,3176$ para a curva analítica sem etapa de pré-concentração, evidenciam a forte relação linear entre os pontos das curvas analíticas.

Utilizando a coluna comercial C_{18} , para pré-concentração da solução aquosa de diuron, foi obtida uma regressão linear, com inclinação de reta acentuada em relação a curva sem etapa de pré-concentração. Contudo, o emprego de PHB-MIP como adsorvente conferiu, além de sensibilidade intrínseca ao material impresso, maior sensibilidade do método analítico, que se traduz em maior inclinação da curva analítica em relação àquela obtida em coluna comercial C_{18} presente na **Figura 33**, acima mostrada.

A precisão analítica do proposto método MISPE foi avaliada mediante a realização de ensaios de precisão intradia em réplicas ($n= 6$) de concentrações de diuron $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $75,0 \mu\text{g L}^{-1}$ fornecendo desvios padrões relativos (DPR) de 3,48% e 4,07%. Enquanto isso, a precisão interdia (dois dias consecutivos) com base em 3 medidas ($n= 3$) forneceu DPR de 3,16% e 3,41%.

Os dados de ANOVA usados para conferir o grau de ajuste dos dados experimentais estão dispostos na **Tabela 9**. Enquanto isso, na **Tabela 10**, é apresentada a breve comparação entre o método desenvolvido neste estudo com outros reportados na literatura. Vários parâmetros foram levados em consideração incluindo os valores de limites de detecção e de quantificação, volume de amostra percolado, tempo de percolação e a faixa dinâmica linear. Deste modo, é observado que os valores de limites de detecção e quantificação obtidos no método a base de PHB-MIP são baixos em relação a outros métodos utilizados na comparação. O volume de amostra do método desenvolvido ($50,0 \text{ mL}$), não é alto demais em

relação aos outros métodos, pois, alguns estudos utilizaram volumes de 100,0 mL e outros estudos, volumes ainda maiores, ou seja, 500,0 mL de amostra. Ainda, um outro método utiliza a extração acelerada em solvente, e em seguida o volume do extrato (3,0 mL), é pré-concentrado em cartucho SPE.

Adicionalmente, o tempo de percolação neste método é o mais baixo, portanto, aproximadamente 3 min e 34 segundos, em comparação com os restantes métodos empregados na comparação.

Verifica-se ainda que, alguns métodos com limites de detecção e quantificação menores ou próximos ao método proposto neste, utilizam adsorventes não seletivos para extração de herbicida diuron; enquanto o método deste estudo, se preza da vantagem de utilizar um material adsorvente quimicamente impresso, ou seja, com capacidade de reconhecimento molecular ao analito alvo em presença de outras moléculas de estruturas análogas.

Estes argumentos, reforçam o potencial que o método proposto neste estudo apresenta e supera os vários métodos do qual se faz a comparação.

Tabela 9. ANOVA obtida para verificação do grau de ajuste dos dados experimentais da curva analítica incluindo LQ.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Teste F _{tabelado}
Falta de ajuste	1,00566.10 ¹¹	7	1,43666.10 ¹⁰	1,18653
Erro puro	1,08972.10 ¹¹	9	1,210800.10 ⁺¹⁰	9056,929
Total SQ	2.09538.10¹¹	16	-	-

Tabela 10. Comparação de parâmetros analíticos para determinação de diuron utilizando diferentes adsorventes e determinação por HPLC.

Adsorvente	Faixa linear	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)	TP (min)	VP (mL)	Referência
PHB-MIP	0,27 – 200,0 µg L ⁻¹	0,08	0,27	3,34	50,0	Este estudo
Coluna C ₁₈	400,0 – 3200,0 µg L ⁻¹	230,0	NF	60,0	300,0	(PEÑA, A. MUÑOZ; MAHEDERO; BAUTISTA-SÁNCHEZ, 2003)
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ MIP	100,0 – 10000,0 µg L ⁻¹	12,0	NF	30,0	5,0	(LU et al., 2019)
PV-TRIM	1,0 – 200,0 µg L ⁻¹	0,17	0,58	25,0	50,0	(TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI; et al., 2017)
PMA-TRIM	1,0 – 200,0 µg L ⁻¹	0,12	0,40	25,0	50,0	(TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI; et al., 2017)
SWCNT	8,0-2000,0 µg L ⁻¹	2,4	8,0			(LÓPEZ-FERIA; CÁRDENAS; VALCÁRCEL, 2009)
Cartucho C ₁₈ -SiO ₂	10,0 – 2500,0 µg L ⁻¹	0,007	NF	50,0	500,0	(GATIDOU et al., 2005)
MOF-Zircônio	0,34 – 67,57	0,27	0,91	5,0	5,0	(WANG, QIU-YAN et al 2020)
Rede óxido de grafeno	0,10 – 40,0 µg L ⁻¹	0,02 µg L ⁻¹	0,06 µg L ⁻¹	20,0	100,0	(LI, MENGHUA et al., 2016)
CED	NF	0,07	0,42	100,0	500,0	(CARBO et al., 2008)
EAS-MIP	13 – 10000,0 µg L ⁻¹	4,0 µg L ⁻¹	13,0 µg L ⁻¹	NF	3,0	(SU; JIA; SUN, 2018)

SWCNT- nanotubos de carbono de camada simples; PV-TRIM – Polímero de polivinilimidazol; PMA-TRIM – Polímero de ácido metacrílico; LD- limite de detecção; LQ-limite de quantificação; TP – Tempo de pré-concentração; VP- Volume de pré-concentração; Fe₃O₄@SiO₂MIP- Polímero magnético impresso molecularmente. MOF – Rede metalorgânica; CED – Copolímero estireno divinilbenzeno; EAS-MAA – Extração acelerada com solvente combinada com polímero orgânico impresso a base de ácido metacrílico; NF – Não fornecido

5.11 APLICAÇÃO DO MÉTODO EM AMOSTRAS DE ÁGUA NATURAL E ALIMENTOS

O método de pré-concentração proposto neste estudo utilizando o PHB-MIP foi avaliado mediante sua aplicação para extração de resíduos de diuron em amostras de águas superficiais de rio e de lago, assim como amostras de leite de soja. Os resultados dos ensaios estão dispostos na **Tabela 11**. De acordo com a tabela, observa-se que as amostras de água de lago estão isentas de resíduos de diuron, ou abaixo do limite de quantificação. Fenômeno similar foi observado na aplicação do método para análise de quatro amostras de leite de soja.

Tabela 11. Aplicação do método de pré-concentração em MISPE para análise de resíduos de diuron em amostras superficiais de água de riacho.

Amostras	Diuron ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Quantidade adicionada	Quantidade determinada	Recuperação (%)
Água de riacho	0,0	ND	-
	0,27	$0,26 \pm 0,02$	96,39
	0,81	$0,84 \pm 0,07$	104,0
	1,35	$1,31 \pm 0,07$	97,0
Água de lago	0,0	-	-
	0,27	$0,26 \pm 0,01$	95,53
	0,81	$0,82 \pm 0,14$	101,68
	1,35	$1,24 \pm 0,10$	91,72
Leite de soja <i>Purity</i> Zero	0,0	ND	-
	30,0	$33,00 \pm 2,0$	110,0
Leite de soja AdeS	0,0	ND	-
	30,0	$27,33 \pm 2,63$	93,11
Leite de soja Batavo Zero	0,0	ND	-
	30,0	$31,99 \pm 0,77$	106,65
Leite de soja <i>Purity</i>	0,0	ND	-
	30,0	$28,00 \pm 0,70$	93,33

ND = Não detectado.

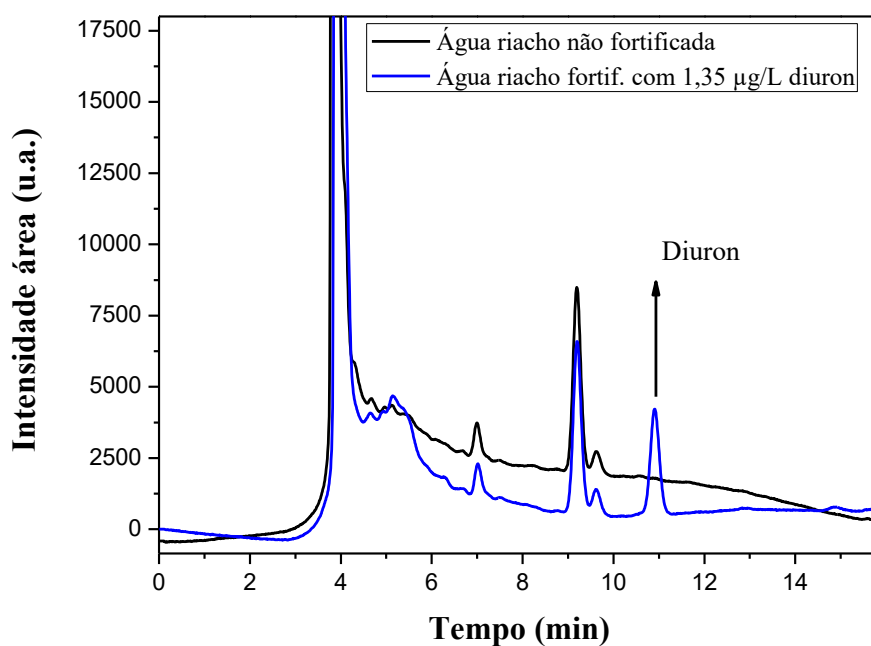
Não tendo sido verificado a presença de diuron nas amostras ambientais, as referidas amostras de água de riacho e lago foram fortificadas com o padrão diuron

em três níveis, correspondentes a 1,0 x LQ; 3,0 x LQ e 5,0 x LQ permitindo obter porcentagens de recuperação que variaram de 91,72 à 104 %, indicando que o material adsorvente pode ser utilizado com exatidão na determinação de resíduos de diuron em amostras de água de riacho sem sofrer efeitos da matriz de amostra. Cabe salientar que os padrões de diuron empregados para construção da curva analítica foram submetidos ao processo MISPE. As diferentes amostras de leite de soja, também foram submetidas ao teste de adição e recuperação de padrão, proporcionando porcentagens de recuperação que variaram de 93,11 a 110 %.

É importante frisar que, embora não tenha sido determinado diuron nas amostras mencionadas, o método analítico proposto neste estudo possui limite de quantificação suficientemente baixo para realizar o monitoramento de resíduos diuron de em águas naturais, obedecendo as legislações europeia e brasileira, 1,8 (KERN, 2014) e 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (“Ministério da Saúde - Portaria GM/MS No 888, de 04 de Maio 2021”, 2021) respectivamente, e em produtos alimentícios derivados de soja, segundo a legislação brasileira 200,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (“Ministério da Saúde - ANVISA. Regularização de Produtos - Agrotóxicos, Índice monográfico - Diuron”, 2018).

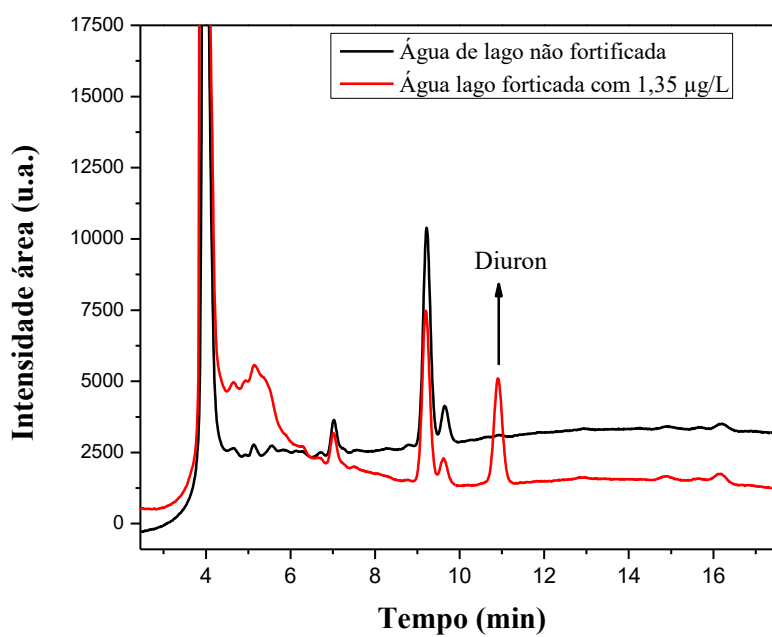
Na **Figura 34 e 35** estão apresentados os perfis dos cromatogramas de análise de resíduos de diuron em amostras ambientais de água de riacho assim como água de lago, e como podem ser vistos, são mais limpos quando comparados aos cromatogramas observados nas **Figuras 36; 37; 38 e 39**, portanto, referentes às análises de amostra alimentícia de diferentes marcas de leite de soja, que são poluídos. Este fato pode ser atribuído às diferenças e complexidades dos componentes que constituem as respectivas amostras. Embora o PBH-MIP tenha retido alguns componentes da matriz do leite de soja, que se traduz em cromatogramas desasseados, provavelmente causado pela ausência de uma etapa (lavagem) no processo SPE, nota-se que, o material adsorvente proporcionou uma satisfatória separação do diuron dos outros componentes, assim como, uma eficiente extração e concentração em estudos de adição e recuperação de padrão, uma vez que em todas as amostras analisadas, não foi detectada a presença do herbicida diuron.

Figura 34. Cromatogramas obtidos após análises de água de riacho submetida ao procedimento MISPE.



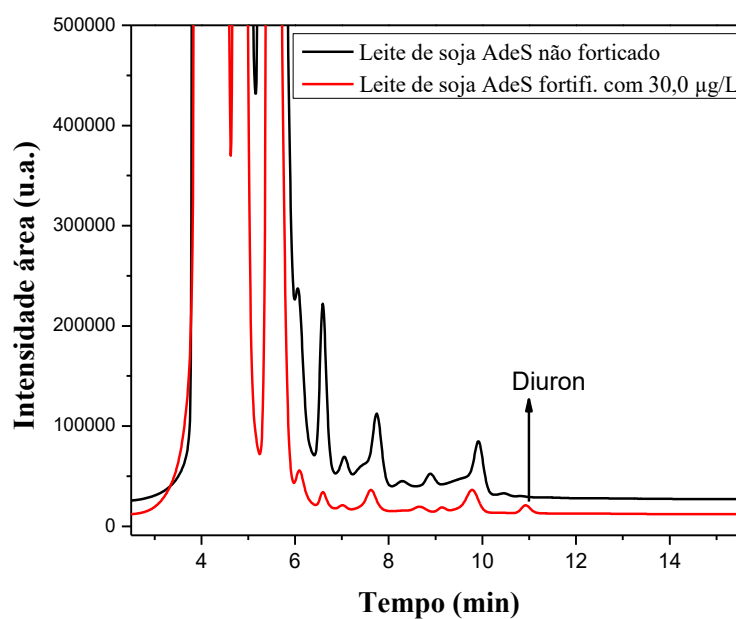
Fonte: O autor

Figura 35. Cromatogramas obtidos após análises de água de lago submetida ao procedimento MISPE.



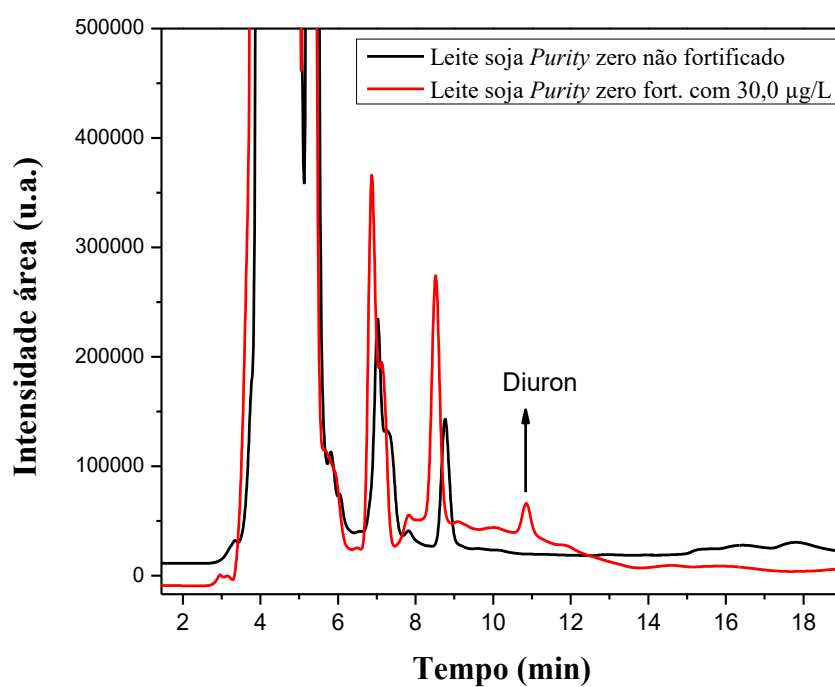
Fonte: O autor

Figura 36. Cromatogramas obtidos após análises do leite de soja AdeS submetido ao procedimento MISPE.



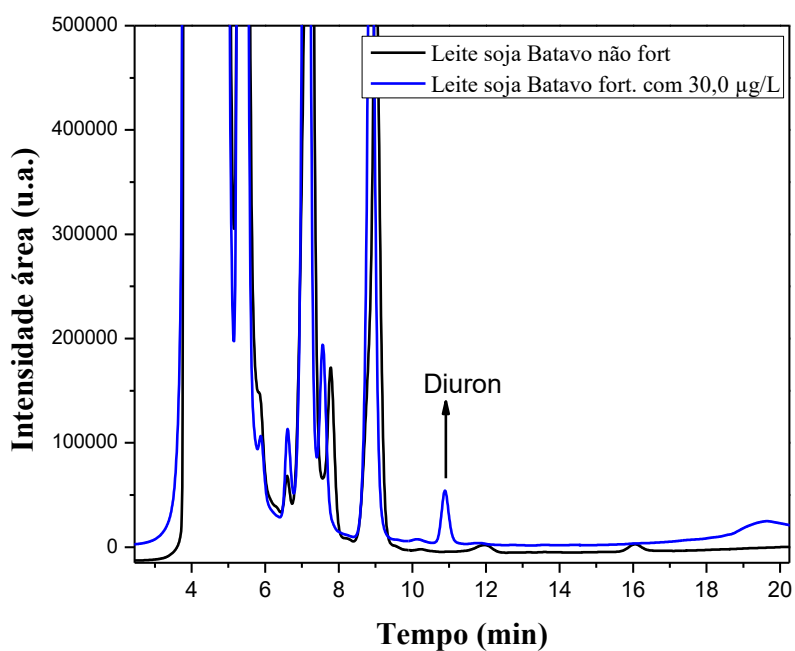
Fonte: O autor

Figura 37. Cromatogramas obtidos após análises do leite de soja *Purity zero* submetido ao procedimento MISPE.



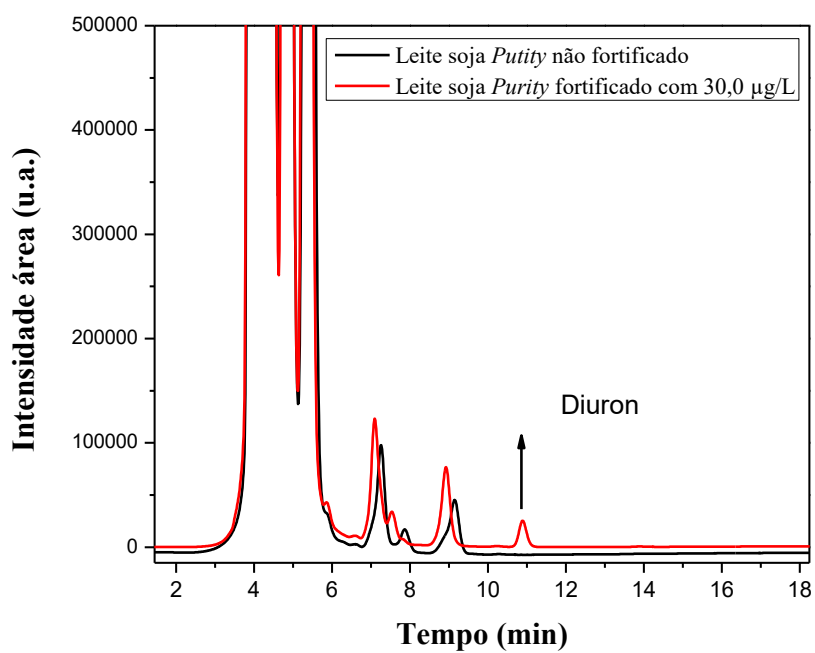
Fonte: O autor

Figura 38. Cromatogramas obtidos após análises do leite de soja Batavo zero submetido ao procedimento MISPE.



Fonte: O autor

Figura 39. Cromatogramas obtidos após análises do leite soja *Purity* submetido ao procedimento MISPE.

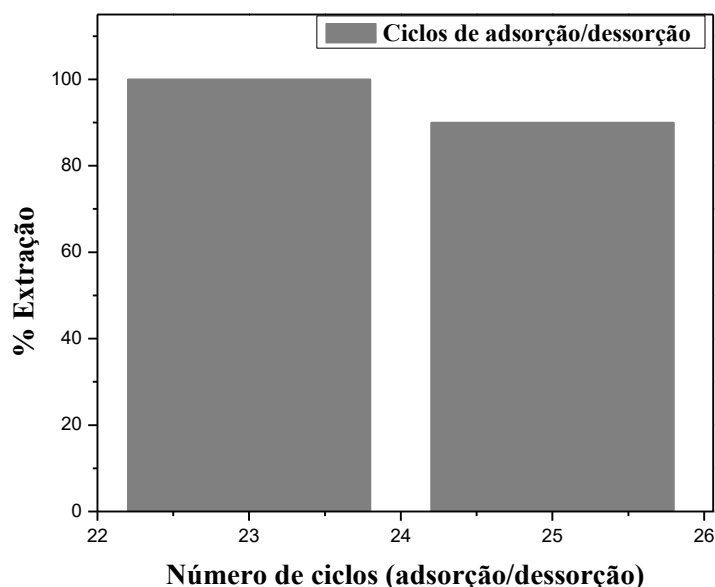


Fonte: O autor

4.12 REUSABILIDADE DO PHB-MIP

Ao longo do estudo, foi avaliada a capacidade de reusabilidade do material polimérico adsorvente, ou seja, o número de ciclos em que o material adsorvente retém diuron em sua superfície, como mostrado na **Figura 40**. Com base nisso, verificou-se que o material PHB-MIP foi utilizado por 23 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção para o herbicida diuron sem perder a capacidade de reconhecimento adsortiva. No entanto, após 25 ciclos de adsorção/de adsorção, foi observada uma diminuição na eficiência de extração do diuron sobre o polímero. Esta constatação, revela a boa estabilidade dos sítios ativos gerados no processo de impressão química, e responsáveis pela adsorção do diuron sobre poros rasos e superfície do adsorvente. Em adição, os resultados obtidos deste estudo, confirmaram que não houve efeito de memória, portanto, o analito (diuron) adsorvido sobre a superfície do PHB-MIP foi completamente dessorvido.

Figura 40. Avaliação da capacidade de reusabilidade do PHB-MIP.



Fonte: O autor

6 CONCLUSÃO

No presente estudo um polímero híbrido bifuncional poli(ácido metacrílico-feniltrimetoxisilano) impresso molecularmente foi sintetizado, caracterizado e aplicado como adsorvente para extração do herbicida diuron em amostras ambientais de água de lago e riacho assim como, em matriz alimentícia. O referido material, comprovou por meio de ensaios de adsorção competitiva com outros herbicidas, como tebutiuron, hexazinona, ametrina e imazapique que apresenta cavidades seletivas ao diuron, pois, valores coeficiente de seletividade relativo superiores a uma unidade foram obtidos.

Resultados de estudos de cinética de adsorção permitiram inferir que o processo de adsorção ocorre na superfície do polímero e a retenção do diuron é regida por fisissorção. Enquanto isso, estudos de isotermas de adsorção revelaram que, de fato, a adsorção do diuron sobre o material é decorrente de sítios de maior afinidade atribuídos ao grupo carboxila de ácido metacrílico e outros de menor afinidade, devidos ao anel de benzeno presente na estrutura do monômero inorgânico feniltrimetoxisilano. A baixa área superficial específica e baixo volume de poros do adsorvente, indicaram que os parâmetros texturais não foram responsáveis pelo comportamento adsorptivo do polímero frente ao diuron, mas sim o efeito de impressão química. Estudos termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção de diuron é exotérmico e espontâneo.

É importante mencionar que estudos de avaliação da capacidade máxima de adsorção mostraram que o material obtido neste estudo apresenta elevada capacidade adsorptiva quando comparado a vários materiais adsorventes descritos na literatura incluindo, nanomateriais carbonáceos, sílica, carvão ativado obtido de sementes de frutas, polímeros molecularmente impressos, resina Amberlite XAD 18 entre outros, aplicados na extração de diuron em inúmeras matrizes.

O baixo limite de quantificação obtido revela que o método MISPE é suficiente para efetuar monitoramento de diuron em amostras de águas naturais segundo a legislação europeia e monitoramento do diuron em resíduos em leite de soja segundo o Ministério de Saúde do Brasil. Ainda, este estudo permitiu comprovar que a síntese de polímeros híbridos orgânico-inorgânico bifuncionais, embora incipiente, têm apresentado resultados atraentes do ponto de vista adsorptivo na confecção de

adsorventes seletivos e que devem ser mais explorados no campo de ciências de separação.

7 REFERÊNCIAS

- ABDOUSS, Majid et al. Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of citalopram from human serum and urine. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 23, p. 1543–1552, 2012.
- ABDULHUSSEIN, Ahmed Qasim; JAMIL, Arniza Khairani Mohd; BAKAR, Nor Kartini Abu. Magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles for the extraction and clean-up of thiamethoxam and thiacloprid in light and dark honey. **Food Chemistry**, v. 359, p. 129936, 2021.
- ADEGOKE, Kayode Adesina et al. Metal-organic frameworks as adsorbents for sequestering organic pollutants from wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, p. 123246, 2020.
- AGBOVI, Henry K.; WILSON, Lee D. Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. **Nat. Polym. Green Adsorbents Water Treat. S/V**, 2021. p. 51.
- AL-DEGS, Yahya S.; EL-SHEIKH, Amjad H.; JABER, Saed T. Application of heated date seeds as a novel extractant for diuron from water. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 6, p. 121–129, 2013.
- AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- AL-SHAALAN, Nora Hamad et al. High performance removal and simulation studies of diuron pesticide in water on MWCNTs. **Journal of Molecular Liquids**, v. 289, p. 111039, 2019.
- AL ZOUBI, Wail et al. Recent advances in hybrid organic-inorganic materials with spatial architecture for state-of-the-art applications. **Progress in Materials Science**, v. 112, p. 100663, 2020.
- ALFAYA, Antonio A. S.; KUBOTA, Lauro T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, p. 835–841, 2002.
- ALVES, Guilherme Figueira et al. Simple and fast batch injection analysis method for monitoring diuron herbicide residues in juice and tap water samples using reduced graphene oxide sensor. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 106, p. 104284, 2022.
- ANACLETO, Sara da Silva et al. Preparation of an organic–inorganic hybrid molecularly imprinted polymer for effective removal of albendazole sulfoxide enantiomers from aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 6179–6187, 2017.
- ANACLETO, Sara Da Silva et al. Assessment of the Performance of Solid Phase Extraction Based on Pipette Tip Employing a Hybrid Molecularly Imprinted Polymer as an Adsorbent for Enantioselective Determination of Albendazole Sulfoxide. **Journal of Chromatographic Science**, v. 57, p. 671–678, 2019.
- ANDRADE-EIROA, Auréa et al. Solid-phase extraction of organic compounds: A

critical review (Part I). **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 641–654, 2016.

ANDREU, Vicente; PICÓ, Yolanda. Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 772–789, 2004.

ARABKHANI, Payam; ASFARAM, Arash. Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121394, 2020.

ARAMENDÍA, María A. et al. Determination of herbicide residues in olive oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 105, p. 855–861, 2007.

ARVANITOYANNIS, Ioannis S.; CHOREFTAKI, Stefania; TSERKEZOU, Persefoni. An update of EU legislation (Directives and Regulations) on food-related issues (Safety, Hygiene, Packaging, Technology, GMOs, Additives, Radiation, Labelling): Presentation and comments. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, p. 1021–1112, 2005.

ASENSIO-RAMOS, María et al. Liquid phase microextraction applications in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 7415–7437, 2011.

ATANGANA, Ernestine; OBERHOLSTER, Paul J. Mathematical modeling and stimulation of thermodynamic parameters for the removal for Cr⁶⁺ from wastewater using chitosan cross-linked glutaraldehyde adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 59, p. 1931–1939, 2020.

AUGUSTO, Fabio et al. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 14–23, 2013.

AZIZI, Ali; BOTTARO, Christina S. A critical review of molecularly imprinted polymers for the analysis of organic pollutants in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1614, p. 460603, 2020.

BALTUSSEN, Erik; CRAMERS, C. A.; SANDRA, P. J.F. Sorptive sample preparation - A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 3–22, 2002.

BASU, Hirakendu et al. Humic acid coated cellulose derived from rice husk: A novel biosorbent for the removal of Ni and Cr. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100892, 2019.

BEAUGEARD, Vincent et al. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 152, p. 104599, 2020.

BELTRÁN-FLORES, Eduardo et al. The removal of diuron from agricultural wastewaters by *Trametes versicolor* immobilized on pinewood in simple channel reactors. **Science of the Total Environment**, v. 728, p. 138414, 2020.

BHOGAL, Shikha et al. Hollow porous molecularly imprinted polymers as emerging adsorbents. **Environmental Pollution**, v. 288, p. 117775, 2021.

BIELICKA, K.; VOELKEL, A. Selectivity of solid-phase extraction phases in the determination of biodegradation products. **Journal of Chromatography A**, v. 918, p.

145–151, 2001.

BIZI, Mohamed. Sulfamethoxazole Removal from Drinking Water by Activated Carbon: Kinetics and Diffusion Process. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 25, p. 4656–4673, 2020.

BOKHARY, A; LEITCH, M; LIAO, B Q. Journal of Water Process Engineering Liquid – liquid extraction technology for resource recovery : Applications , potential , and perspectives. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101762, 2021.

BOROUSAN, Fatemeh; YOUSEFI, Fakhri; GHAEDI, Mehrorang. Removal of Malachite Green Dye Using IRMOF-3-MWCNT-OH-Pd-NPs as a Novel Adsorbent: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, p. 4801–4814, 2019.

BOUNOR-LEGARÉ, Véronique; CASSAGNAU, Philippe. In situ synthesis of organic-inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1473–1497, 2014.

BOURAS, Omar et al. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 37, p. 240–250, 2007.

BOXALL, R. A. 1-s2.0-S0964830501000762-main.pdf. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 48, p. 137–152, 1991.

CÁCERES, Lizethly et al. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 795–803, 2010.

CAI, Xiaoqiang et al. Novel Pb²⁺ ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb²⁺ in water samples. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 305–313, 2014.

CAMEL, Valérie. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 58, p. 1177–1233, 2003.

CAO, Jingsong et al. A porous cellulose-based molecular imprinted polymer for specific recognition and enrichment of resveratrol. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 117026, 2021.

CARBO, Leandro et al. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton-growing Region of Mato Grosso, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 1111–1117, 2008.

CASARIN, Juliana et al. Insight into the performance of molecularly imprinted poly (methacrylic acid) and polyvinylimidazole for extraction of imazethapyr in aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 583–596, 2018.

_____. Poly(methacrylic acid)/SiO₂/Al₂O₃ based organic-inorganic hybrid adsorbent for adsorption of imazethapyr herbicide from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 121, p. 101–109, 2017.

CCANCCAPA, Alexander et al. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 414–424, 2016.

CEGŁOWSKI, Michał et al. Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents

for ambient plasma mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 3393–3405, 2017.

CHAGAS, Paulo Sergio Fernandes et al. Increases in pH, Ca²⁺, and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. **Catena**, v. 188, p. 104440, 2020.

CHEN, Xiangnan; WANG, Xiaohui; FANG, De. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, p. 1048–1058, 2020.

CHEN, Xinyu et al. Chemosphere Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 135545, 2022.

CHEONG, Won Jo; YANG, Song Hee;; ALI, Faiz. Molecular imprinted polymers for separation science : A review of reviews. **Journal of Separation Science**, v. 36, p. 609–628, 2013.

CLAUSEN, DÉBORA NOBILE. **DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS E MÉTODO DE EXTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS DE INTERESSE FARMACÊUTICO E ALIMENTÍCIO EMPREGANDO NANOTUBO DE CARBONO E POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS**. 2014. 216 f. 2014.

CLAUSEN, Débora Nobile; PIRES, Igor Matheus Ruiz; TARLEY, César Ricardo Teixeira. 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.

COLTHUP, Norman B; DALY, Lawrence H; WIBERLEY, Stephen E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. 3rd. ed. San Diego: Academic Press, Inc., 1990.

CONSELHO NACIONAL DE SAÚDE E PESQUISA MÉDICA DA AUSTRALIA -. **Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 2011**. S/V, 2018. Disponível em: <<https://www.nhmrc.gov.au/sites/default/files/documents/reports/aust-drinking-water-guidelines.pdf>>. Acesso em 05 de Abril de 2022.

CORAZZA, Marcela Zanetti et al. Study of cross-linked poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 18–26, 2014.

CORMACK, Peter A.G.; ELORZA, Amaia Zurutuza. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterisation. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 804, p. 173–182, 2004.

DAMALAS, Christos A.; ELEFTHEROHORINOS, Ilias G. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, p. 1402–1419, 2011.

DANTAS, A. Di Bernardo et al. Removal of diuron and hexazinone from guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 415–424, 2011.

DENG, Jing et al. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 339–347, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.051>>.

DINALI, Laíse Aparecida Fonseca et al. Mesoporous molecularly imprinted polymer core@shell hybrid silica nanoparticles as adsorbent in microextraction by packed sorbent for multiresidue determination of pesticides in apple juice. **Food Chemistry**, v. 345, p. 128745, 2021.

DIRETIVA EUROPEIA 75/440/CEE. Environmental Quality Standard - Substance Data Sheet - Diuron. n. 13, 2005. Disponível em: <https://circabc.europa.eu/sd/a/25804286-f0d7-4b0a-a8e4-57e80d0205f8/13_Diuron_EQSdatasheet_150105.pdf>. Acesso em 11 de Março de 2022.

DRINKING WATER SCREENING VALUE FOR DIURON - HEALTH CANADA. In: CANADA, Health. S/V, 2022. p. 1–10. Disponível em: <<https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/documents/services/publications/healthy-living/Diuron-eng.pdf>>. Acesso em 11 de Março de 2022.

DUAN, Qiushi et al. A novel in-situ passive sampling technique in the application of monitoring diuron in the aquatic environment. **Environmental Technology and Innovation**, v. 20, p. 101073, 2020.

DUARTE, Eduardo Henrique et al. Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly(vinylimidazole). **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 166–175, 2018.

DUGUET, J. P.; BERNAZEAU, F.; MALLEVIALLE, J. Research Note: Removal of Atrazine by Ozone and Ozone-Hydrogen Peroxide Combinations in Surface Water. **Ozone Sci. Eng.** Morrisville: Gelest, Inc, 1990. v. 12. p. 195–197.

EL-BEQALI, Aziza et al. Molecularly imprinted polymer-sol-gel tablet toward micro-solid phase extraction: II. Determination of amphetamine in human urine samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1063, p. 130–135, 2017.

FAO. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides: Guidelines for the Registration of Pesticides. **Assessment**. S/V, 2010. p. 42pp. Disponível em: <http://www.who.int/whopes/resources/resources_2010/en/>. Acesso em 19 de Abril de 2022.

FARAJZADEH, Mir Ali et al. Application of magnetic iron (III) oxinate nanocomposite as an efficient sorbent in magnetic dispersive solid phase extraction of pesticides. **Microchemical Journal**, v. 179, p. 107584, 2022.

FIELD, Jennifer A et al. Diuron Occurrence and Distribution in Soil and Surface and Ground Water Associated with Grass Seed Production. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 171–179, 2003.

FIGUEIREDO, Eduardo Costa; DIAS, Ana Cristi Basile; ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi. Impressão molecular: Uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacéuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, p. 361–375, 2008.

FONSECA, Raquel Justo da et al. Synthesis and evaluation of different adsorbents

based on poly(methacrylic acid-trimethylolpropane trimethacrylate) and poly(vinylimidazole-trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebuthiuron from aqueous medium. **Reactive and Functional Polymers**, v. 93, p. 1–9, 2015.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

GATIDOU, Georgia et al. Determination of the antifouling booster biocides irgarol 1051 and diuron and their metabolites in seawater by high performance liquid chromatography-diode array detector. **Analytica Chimica Acta**, v. 528, p. 89–99, 2005.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. **Chemosphere**, v. 56, p. 1021–1032, 2004.

GOMEZ-ROMERO, Pedro. Hybrid organic-inorganic materials - in search of synergic activity. **Advanced Materials**, v. 13, p. 163–174, 2001.

GUPTA, Radha; KUMAR, Ashok. Synthesis and characterization of sol-gel-derived molecular imprinted polymeric materials for cholesterol recognition. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, p. 182–194, 2011.

GUPTA, Shubham A. et al. Adsorption isotherm studies of Methylene blue using activated carbon of waste fruit peel as an adsorbent. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1500–1508, 2022.

HANNACHI, Amel et al. Diuron environmental levels effects on marine nematodes: Assessment of ecological indices, taxonomic diversity, and functional traits. **Chemosphere**, v. 287, p. 132262, 2022.

HE, J. Y. et al. Crosslinking effect on the deformation and fracture of monodisperse polystyrene-co-divinylbenzene particles. **Express Polymer Letters**, v. 7, p. 365–374, 2013.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33–72, 1990.

HERNÁNDEZ-BORGES, J. et al. Pesticide analysis by capillary electrophoresis. **Journal of Separation Science**, v. 27, p. 947–963, 2004.

HERRERO LATORRE, C. et al. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 749, p. 16–35, 2012.

HU, Bin et al. Liquid phase microextraction for the analysis of trace elements and their speciation. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 14–30, 2013.

HUANG, Qiuyuan et al. A phenyl-rich β -cyclodextrin porous crosslinked polymer for efficient removal of aromatic pollutants: Insight into adsorption performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, p. 124020, 2020.

HUOVINEN, Marjo et al. Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v. 29, p. 1577–1586, 2015.

JEANNOT, Michael A.; PRZYJAZNY, Andrzej; KOKOSA, John M. Single drop

microextraction-Development, applications and future trends. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2326–2336, 2010.

JIANG, Xiaoman et al. A novel sol-gel-material prepared by a surface imprinting technique for the selective solid-phase extraction of bisphenol A. **Talanta**, v. 72, p. 119–125, 2007.

_____. Selective solid-phase extraction using molecular imprinted polymer for the analysis of diethylstilbestrol. **Food Chemistry**, v. 108, p. 1061–1067, 2008.

JINADASA, Kamal K. et al. New adsorbents based on imprinted polymers and composite nanomaterials for arsenic and mercury screening/speciation: A review. **Microchemical Journal**, v. 156, p. 104886, 2020.

JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luís Ant6nio Sanchez de Almeida. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. **Quimica Nova**, v. 28, p. 281–288, 2005.

KAJIHARA, Koichi. Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 121–133, 2013.

KALOGIOURI, Natasa P. et al. Synthesis and application of molecularly imprinted polymers using sol-gel matrix imprinting technology for the efficient solid-phase extraction of BPA from water. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 104965, 2020.

KAUNE, A.; BRÜGGEMANN, R.; KETTRUP, A. High-performance liquid chromatographic measurement of the 1-octanol- water partition coefficient of s-triazine herbicides and some of their degradation products. **Journal of Chromatography A**, v. 805, p. 119–126, 1998.

KERN, Katharina. New standards for the chemical quality of water in Europe under the new directive 2013/39/EU. **Journal for European Environmental and Planning Law**, v. 11, p. 31–48, 2014.

KIM, Yong Ho et al. Adsorption characteristics of phenolic and amino organic compounds on nano-structured silicas functionalized with phenyl groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 185, p. 121–129, 2014.

_____. Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, p. 184–190, 2011.

KLEMZ, Ana Caroline et al. Journal of Petroleum Science and Engineering Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction : A review Mayra St ´. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 199, p. 108282, 2021.

KOSANKE, Robert M. Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples. In: TADEO, José L. (Org.). 2 ed. ed. New York: CRC Press; Taylor & Francis Group, 2019. .

KUMAR, Amit et al. Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 5, p. 1–6, 2015.

LAFARGE, Céline et al. Comparison of molecularly imprinted polymers (MIP) and sol-gel molecularly imprinted silica (MIS) for fungicide in a hydro alcoholic solution. **Materials Today Communications**, v. 24, p. 101157, 2020.

LAMOREE, M. H. et al. Determination of diuron and the antifouling paint biocide

Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. **Journal of Chromatography A**, v. 970, p. 183–190, 2002.

LI, Menghua et al. Graphene oxide framework: An adsorbent for solid phase extraction of phenylurea herbicides from water and celery samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1469, p. 17–24, 2016.

LI, Zhun et al. Recent development and application of solid phase extraction materials. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 48, p. 87–111, 2017.

LI, Zijian. Evaluation of regulatory variation and theoretical health risk for pesticide maximum residue limits in food. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 153–167, 2018.

LIANG, Xiaojing et al. Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes. **Journal of Chromatography A**, v. 1357, p. 53–67, 2014.

LIN, Shu Ling; WU, Yu Ru; FUH, Ming Ren. Polymer monolith microextraction using poly(butyl methacrylate-co-1,6-hexanediol ethoxylate diacrylate) monolithic sorbent for determination of phenylurea herbicides in water samples. **Talanta**, v. 147, p. 199–206, 2016.

LIU, Bin et al. Synthesis of organic-inorganic hybrid microspheres and the corresponding mesoporous silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 98–104, 2013.

LIU, Jie et al. Enhanced diuron remediation by microorganism-immobilized silkworm excrement composites and their impact on soil microbial communities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 376, p. 29–36, 2019.

LIU, Yihua et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 462–468, 2010..

LONG, Gary L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712–724, 1983.

LÓPEZ-FERIA, S.; CÁRDENAS, S.; VALCÁRCEL, M. One step carbon nanotubes-based solid-phase extraction for the gas chromatographic-mass spectrometric multiclass pesticide control in virgin olive oils. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 7346–7350, out. 2009.

LU, Yi Chen et al. Preparation of core-shell magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticle for the rapid and selective enrichment of trace diuron from complicated matrices. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 177, p. 66–76, 2019.

LULIŃSKI, Piotr; MACIEJEWSKA, Dorota. Impact of functional monomers, cross-linkers and porogens on morphology and recognition properties of 2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethylamine imprinted polymers. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 281–289, 2011.

LV, Yun Kai et al. Synthesis and application of molecularly imprinted poly(methacrylic acid)-silica hybrid composite material for selective solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography determination of oxytetracycline residues in milk. **Journal of Chromatography A**, v. 1227, p. 48–53, 2012.

LYKOGIANNI, Maira et al. Do pesticides promote or hinder sustainability in agriculture? The challenge of sustainable use of pesticides in modern agriculture. **Science of the Total Environment**, v. 795, p. 148625, 2021.

MARETE, Gabriel M. et al. Pesticide usage practices as sources of occupational exposure and health impacts on horticultural farmers in Meru County, Kenya. **Heliyon**, v. 7, p. e06118, 2021.

MARTÍN-ESTEBAN, A.; FERNÁNDEZ, P.; CÁMARA, C. Immunosorbents: A new tool for pesticide sample handling in environmental analysis. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 357, p. 927–933, 1997.

MARTINS, Nuno et al. An emerging approach for the targeting analysis of dimethoate in olive oil: The role of molecularly imprinted polymers based on photo-iniferter induced “living” radical polymerization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 86, p. 37–46, 2015.

MASQUÉ, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 17, p. 384–394, 1998.

MASUMOTO, Shizuka; NAKAMURA, Yukari; HAGINAKA, Jun. Molecularly imprinted polymers for arbutin and rutin by modified precipitation polymerization and their application for selective extraction of rutin in nutritional supplements. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 205, p. 114294, 2021.

MEINUSCH, Rafael et al. Synthesis and morphological characterization of phenyl-modified macroporous-mesoporous hybrid silica monoliths. **RSC Advances**, v. 5, p. 20283–20294, 2015.

MELO, Lucio F.C.; COLLINS, Carol H.; JARDIM, Isabel C.S.F. High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH₂ and C₁₈ solid-phase extraction materials. **Journal of Chromatography A**, v. 1073, p. 75–81, 2005.

METWALLY, Mahmoud G. et al. Application of molecularly imprinted polymers in the analysis of waters and wastewaters. **Molecules**, v. 26, p. 1–38, 2021.

MINISTÉRIO DA SAÚDE - ANVISA. REGULARIZAÇÃO DE PRODUTOS - AGROTÓXICOS, ÍNDICE MONOGRÁFICO - DIURON. MINISTÉRIO DA SAÚDE - ANVISA. REGULARIZAÇÃO DE PRODUTOS - AGROTÓXICOS, ÍNDICE MONOGRÁFICO - DIURON. S/V 2018. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/d/4283json-file-1>>. Acesso em 03 de Fevereiro de 2022.

MINISTÉRIO DA SAÚDE - PORTARIA GM/MS NO 888, DE 04 DE MAIO 2021. MINISTÉRIO DA SAÚDE - PORTARIA GM/MS NO 888, DE 04 DE MAIO 2021. S/V, 2021. p. 127. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em 03 de Fevereiro de 2022.

MINISTÉRIO DE SAÚDE. NOVA-ZELÂNDIA. **New Zealand. Ministry of Health. Drinking-water standards for New Zealand 2005 (Revised 2008)**. S/V, 2008. Disponível em:

<<https://www.horowhenua.govt.nz/files/assets/public/districtplan2015/documentsincorporated/drinking-water-standards-2008.pdf>>. Acesso em 05 de Abril de 2022.

MISAK, Nasr Z. Some aspects of the application of adsorption isotherms to ion exchange reactions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 43, p. 153–164, 2000.

MOHAMAT-YUSUFF, Ferdous et al. Impact of Diuron contamination on blood cockles (*Tegillarca granosa* Linnaeus, 1758). **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, p. 111698, 2020.

MOHEBALI, Alireza et al. Synthesis and characterization of poly(methacrylic acid)-based molecularly imprinted polymer nanoparticles for controlled release of trinitroglycerin. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 27, p. 1164–1171, 2016.

MORAIS, Everton C. et al. Silica imprinted materials containing pharmaceuticals as a template: Textural aspects. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, p. 324–334, 2012.

MOULDER, John F. et al. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

MOUSSOUT, Hamou et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, p. 244–254, 2018.

MOZAFFARI MAJD, Mahdiah et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of the Total Environment**, v. 812, p. 151334, 2022.

MRÓZEK, Ondřej et al. Mg-Al-La LDH-MnFe₂O₄ hybrid material for facile removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 1–9, 2019.

NACANO, Letícia Ramos; SEGATELLI, Mariana Gava; TARLEY, César Ricardo Teixeira. Selective sorbent enrichment of nickel ions from aqueous solutions using a hierarchically hybrid organic-inorganic polymer based on double imprinting concept. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 419–430, 2010.

NASRALLAH, Houssein et al. New Coupling Agent Structures for Preparing Filler-Polymer Hybrid Materials under Soft Irradiation Conditions. **Macromolecules**, v. 55, p. 6394–6404, 2022.

NAYUNIGARI, Mithil Kumar et al. Folic acid modified cross-linked cationic polymer: Synthesis, characterization and application of the removal of Congo red dye from aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 87–97, 2017.

NDJIENTCHEU YOSSA, L. M. et al. Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron: Chemical activation as alternative route for preparation of activated carbon from baobab seeds hulls and adsorption. **Scientific African**, v. 9, p. e00476, 2020.

NG, Nyuk Ting et al. Advances in organic–inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples. **Journal of Separation Science**, v. 41, p. 195–208, 2018.

NICOLE, Lionel et al. Hybrid materials science: A promised land for the integrative

- design of multifunctional materials. **Nanoscale**, v. 6, p. 6267–6292, 2014.
- NÓBREGA, Joaquim A. et al. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, p. 465–495, 2006.
- OGOSHI, Tomoki; CHUJO, Yoshiki. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method. **Composite Interfaces**, v. 11, p. 539–566, 2005.
- OKAMURA, H. et al. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, p. 59–67, 2003.
- OLIVEIRA, Fernanda Midori de; SEGATELLI, Mariana Gava; TARLEY, César Ricardo Teixeira. Hybrid molecularly imprinted poly(methacrylic acid-TRIM)-silica chemically modified with (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane for the extraction of folic acid in aqueous medium. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 643–651, 2016.
- OLIVEIRA, Hanna Leijoto de et al. Microextraction by packed sorbent using a new restricted molecularly imprinted polymer for the determination of estrogens from human urine samples. **Microchemical Journal**, v. 150, p. 104162, 2019.
- ÖPIK, Andres et al. Molecularly imprinted polymers: A new approach to the preparation of Functional materials. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, v. 58, p. 3–11, 2009.
- ÖTER, Çiğdem; ZORER, Özlem Selçuk. Molecularly imprinted polymer synthesis and selective solid phase extraction applications for the detection of ziram , a dithiocarbamate fungicide. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 7, p. 100118, 2021.
- PEÑA, Fernando et al. Analysis of phenylurea herbicides from plants by GC/MS. **Talanta**, v. 56, n. 4, p. 727–734, 2002.
- PEÑA, A. Muñoz de la; MAHEDERO, M. C.; BAUTISTA-SÁNCHEZ, A. Monitoring of phenylurea and propanil herbicides in river water by solid-phase-extraction high performance liquid chromatography with photoinduced-fluorimetric detection. **Talanta**, v. 60, p. 279–285, 2003.
- PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2–13, 2009.
- POZZEBON, Joseane M. et al. Application of new high-performance liquid chromatography and solid-phase extraction materials to the analysis of pesticides in human urine. **Journal of Chromatography A**, v. 987, p. 381–387, 2003.
- PRETE, Maiyara Carolyne; DE OLIVEIRA, Fernanda Midori; TARLEY, César Ricardo Teixeira. Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinone, diuron and ametryn. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 93–102, 2017.
- PRETE, Maiyara Carolyne; TARLEY, César Ricardo Teixeira. Bisphenol A adsorption in aqueous medium by investigating organic and inorganic components of hybrid polymer (polyvinylpyridine/SiO₂/APTMS). **Chemical Engineering Journal**, v. 367, p. 102–114, 2019.

- RABIET, M. et al. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 737–748, 2010.
- RAMLI, Mohd Izwarie et al. Determination of herbicide diuron levels in palm oil matrices using HPLC-UV. **Sains Malaysiana**, v. 41, p. 1451–1459, 2012.
- RASOOL, Saheem; RASOOL, Tanveer; GANI, Khalid Muzamil. A review of interactions of pesticides within various interfaces of intrinsic and organic residue amended soil environment. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 11, p. 100301, 2022.
- REN, Yueming et al. Synthesis and properties of bisphenol A molecular imprinted particle for selective recognition of BPA from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, p. 355–361, 2012.
- REVELLAME, Emmanuel D. et al. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100032, 2020.
- ROCHA, Glenda Morais; GRISOLIA, Cesar Koppe. Why pesticides with mutagenic, carcinogenic and reproductive risks are registered in Brazil. **Developing World Bioethics**, v. 19, p. 148–154, 2019.
- RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVARDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption-desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196–203, 2016.
- RUTAN, SARAH C. et al. Re-evaluation of the solvent triangle and comparison to solvatochromic based scales of solvent strength and selectivity. **Journal of Chromatography A**, v. 463, p. 21–37, 1989.
- RYKOWSKA, I.; ZIEMBLIŃSKA, J.; NOWAK, I. Modern approaches in dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on ionic liquids: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 319–339, 2018.
- SAHOO, Tapas Ranjan; PRELOT, Benedicte. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. **Nanomater. Detect. Remov. Wastewater Pollut.** S/V, 2020. p. 161–222.
- SALAM, Mohamed Abdel; BURK, Robert. Novel application of modified multiwalled carbon nanotubes as a solid phase extraction adsorbent for the determination of polyhalogenated organic pollutants in aqueous solution. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 390, p. 2159–2170, 2008.
- SÁNCHEZ, Andrés García; MARTOS, Natividad Ramos; BALLESTEROS, Evaristo. Multiresidue analysis of pesticides in olive oil by gel permeation chromatography followed by gas chromatography-tandem mass-spectrometric determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 53–61, 2006.
- SANCHEZ, Clément et al. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559–3592, 2005.
- _____. Hybrid materials themed issue Chem Soc Rev. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 696–753, 2011.

SELLERGREEN, Börje; ALLENDER, Chris J. Molecularly imprinted polymers: A bridge to advanced drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 57, p. 1733–1741, 2005.

SHAH, Jasmin; JAN, Muhammad Rasul; TASMIA. Magnetic chitosan graphene oxide composite for solid phase extraction of phenylurea herbicides. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, p. 461–472, 2018.

SHARMA, Priyanka et al. Rapid extraction and quantitative detection of the herbicide diuron in surface water by a hapten-functionalized carbon nanotubes based electrochemical analyzer. **Analyst**, v. 137, p. 2495–2502, 2012.

SILINA, Yuliya E. et al. Application of organic-inorganic hybrids in chemical analysis, bio- and environmental monitoring. **Applied Sciences**, v. 10, p. 1458, 2020.

SILVA, Anny Talita Maria da et al. Efficient molecularly imprinted polymer as a pipette-tip solid-phase sorbent for determination of carvedilol enantiomers in human urine. **Journal of Chromatography B**, v. 1061–1062, p. 399–410, 2017.

SILVA, Raquel Gomes da Costa; AUGUSTO, Fabio. Sol-gel molecular imprinted ormosil for solid-phase extraction of methylxanthines. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, p. 216–223, 2006.

SILVESTRE, Cristina I C et al. Analytica Chimica Acta Liquid – liquid extraction in flow analysis : A critical review. v. 652, p. 54–65, 2009.

SINGH, Lok P. et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17–37, 2014.

SNYDER, Lloyd R.; DOLAN, John W. **High-Performance Gradient Elution**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0470055529>>. Acesso em 15 de Agosto de 2021.

SOUZA, Israel D.; OLIVEIRA, Igor G.C.; QUEIROZ, Maria Eugênia C. Innovative extraction materials for fiber-in-tube solid phase microextraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1165, p. 238110, 2021.

STABLER, Christina et al. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, p. 4817–4856, 2018.

SU, Ming; JIA, Licong; SUN, Hanwen. Residue investigation of some phenylureas and tebuthiuron herbicides in vegetables by ultra-performance liquid chromatography coupled with integrated selective accelerated solvent extraction – clean up in situ. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, p. 4845–4853, 2018.

SUWANWONG, Yaneenart; BOONPANGRAK, Somchai. Molecularly imprinted polymers for the extraction and determination of water-soluble vitamins: A review from 2001 to 2020. **European Polymer Journal**, v. 161, p. 110835, 2021.

TAMAYO, F. G.; CASILLAS, J. L.; MARTIN-ESTEBAN, A. Evaluation of new selective molecularly imprinted polymers prepared by precipitation polymerisation for the extraction of phenylurea herbicides. **Journal of Chromatography A**, v. 1069, p. 173–181, 2005.

TANG, Kaijie et al. Preparation of molecularly imprinted polymer for use as SPE

adsorbent for the simultaneous determination of five sulphonylurea herbicides by HPLC. **Food Chemistry**, v. 150, p. 106–112, 2014.

TARLEY, César R. T.; SOTOMAYOR, Maria Del P. T.; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Polímeros biomiéticos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicações de MIP em técnicas de extração e separação. **Quim. Nova**, v. 28, p. 1076–1086, 2005.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; SEGATELLI, Mariana Gava; et al. New sorbents based on poly(methacrylic acid- TRIM) and poly(vinylimidazole-TRIM) for simultaneous preconcentration of herbicides in water samples with posterior determination by HPLC-DAD. **RSC Advances**, v. 7, p. 37959–37966, 2017.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; CORAZZA, Marcela Zanetti; et al. On-line micro-solid phase preconcentration of Cd²⁺ coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent. **Microchemical Journal**, v. 131, p. 57–69, 2017.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; SCHEEL, Guilherme Luiz; et al. Synthesis and application of a bifunctional hybrid organic–inorganic adsorbent based on polyvinylimidazole-SiO₂/APTMS for the extraction of arsenate in aqueous medium. **Desalination and Water Treatment**, v. 78, p. 172–182, 2017.

TARLEY, César Ricardo Teixeira et al. Synthesis and application of imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for Pb²⁺ determination by flow-injection thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p. 145–151, 2011.

TEKIN, Zeynep et al. A novel determination method for diuron in seaweed samples: Combination of quadruple isotope dilution strategy with liquid chromatography - quadrupole time of flight - tandem mass spectrometry for superior accuracy and precision. **Journal of Chromatography A**, v. 1611, p. 460612, 2020.

TURIEL, Esther; MARTÍN-ESTEBAN, Antonio. Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 668, p. 87–99, 2010.

UMALI, Beng P. et al. Spatial distribution of diuron sorption affinity as affected by soil, terrain and management practices in an intensively managed apple orchard. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 398–405, 2012.

VASAPOLLO, Giuseppe et al. Molecularly imprinted polymers: Present and future prospective. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, p. 5908–5945, 2011.

VEIT, Márcia Teresinha et al. Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biosorção de Cr (III) e Ni (II). **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 5, p. 186–195, 2009.

VRYZAS, Zisis; RAMWELL, Carmel; SANS, Carmen. Pesticide prioritization approaches and limitations in environmental monitoring studies: From Europe to Latin America and the Caribbean. **Environment International**, v. 143, p. 105917, 2020.

WAN IBRAHIM, Wan Aini; VELOO, Krishna Veni; SANAGI, Mohd Marsin. Novel sol-gel hybrid methyltrimethoxysilane-tetraethoxysilane as solid phase extraction sorbent for organophosphorus pesticides. **Journal of Chromatography A**, v. 1229, p. 55–62,

2012.

WANG, Dan et al. Recent advances of ordered mesoporous silica materials for solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1675, p. 463157, 2022.

WANG, Jincheng et al. Phenylurea herbicides-selective polymer prepared by molecular imprinting using N-(4-isopropylphenyl)-N'-butyleneurea as dummy template. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, p. 307–315, 2005.

WANG, Li; ZHANG, Junping; WANG, Aiqin. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 322, p. 47–53, 2008.

WANG, Qiu Yan et al. Zirconium metal-organic framework assisted miniaturized solid phase extraction of phenylurea herbicides in natural products by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 180, p. 113071, 2020.

WANG, Shimiao; ZHAO, Qi; LI, Jian. Fast determination of carbamates in environmental water based on magnetic molecularly imprinted polymers as adsorbent. **Journal of Chromatographic Science**, v. 59, p. 584–595, 2021.

WANG, Tingting et al. Ampholine-functionalized hybrid organic-inorganic silica material as sorbent for solid-phase extraction of acidic and basic compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1308, p. 63–72, 2013.

WEI, Hung-sen et al. Preparation of inorganic molecularly imprinted polymers with higher adsorption and selectivity by sol – gel method. v. 836, p. 57–62, 2006.

WEI, Ze Hui et al. Fabrication of core-shell sol-gel hybrid molecularly imprinted polymer based on metal–organic framework. **European Polymer Journal**, v. 121, p. 1–8, 2019.

WEN, Jianye; WILKES, Garth L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1667–1681, 1996.

WEN, Lian et al. Spherical mesoporous covalent organic framework as a solid-phase extraction adsorbent for the ultrasensitive determination of sulfonamides in food and water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1625, p. 461275, 2020.

WIDHEM, Pascale et al. Isolation, characterization and diuron transformation capacities of a bacterial strain *Arthrobacter* sp. N2. **Chemosphere**, v. 46, p. 527–534, 2002.

WLOCH, Marcin; DATTA, Janusz. **Synthesis and polymerisation techniques of molecularly imprinted polymers**. v. 86, 2019.

WONG, Ademar et al. 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, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. **Chemical Engineering**

Journal, v. 153, p. 1–8, 2009.

WU, Ning et al. Effect of inorganic/organic hybrid on the wettability of polymer nanofibrous membranes. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 8, p. 1–5, 2013.

WU, Ningli et al. A novel surface molecularly imprinted polymer as the solid-phase extraction adsorbent for the selective determination of ampicillin sodium in milk and blood samples. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 6, p. 157–164, 2016.

WU, Qi et al. Applications of hybrid organic–inorganic materials in chiral separation. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 95, p. 140–148, 2017.

YAN, Hongyuan et al. Hybrid molecularly imprinted polymers synthesized with 3-aminopropyltriethoxysilane-methacrylic acid monomer for miniaturized solid-phase extraction: A new and economical sample preparation strategy for determination of acyclovir in urine. **Journal of Chromatography A**, v. 1346, p. 16–24, 2014.

YAN, Hongyuan; HO ROW, Kyung. Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 7, p. 155–178, 2006.

YANG, Xun et al. Synthesis of a novel molecularly imprinted organic-inorganic hybrid polymer for the selective isolation and determination of fluoroquinolones in tilapia. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 945–946, p. 127–134, 2014.

YANG, Yaning et al. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. **Langmuir**, v. 20, p. 6736–6741, 2004.

YAO, Hong Bin; GAO, Min Rui; YU, Shu Hong. Small organic molecule templating synthesis of organic-inorganic hybrid materials: Their nanostructures and properties. **Nanoscale**, v. 2, p. 323–334, 2010.

ZHANG, Yunhui et al. Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) onto ZSM-5 zeolite: Fixed-bed column tests, breakthrough curve modelling and regeneration. **Chemosphere**, v. 220, p. 422–431, 2019.

ZHOU, Liqin et al. Efficient remediation of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution using B-cyclodextrin-based submicron polymeric particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 531–541, 2019.

ZHOU, Yixi et al. Chronic exposure to environmentally realistic levels of diuron impacts the behaviour of adult marine medaka (*Oryzias melastigma*). **Aquatic Toxicology**, v. 238, p. 105917, 2021.

ZHU, Guifen et al. Using ionic liquid monomer to improve the selective recognition performance of surface imprinted polymer for sulfamonomethoxine in strong polar medium. **Journal of Chromatography A**, v. 1592, p. 38–46, maio 2019.

ZHU, H. Y. et al. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 494–502, 2011.

ZIKANKUBA, Vumilia Lwoga et al. Pesticide regulations and their malpractice implications on food and environment safety. **Cogent Food and Agriculture**, v. 5, p.

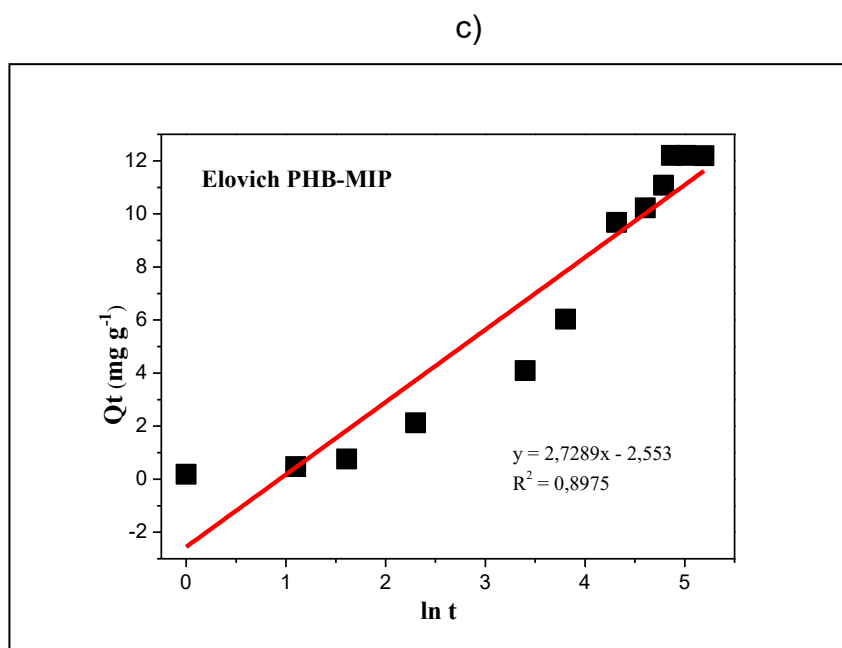
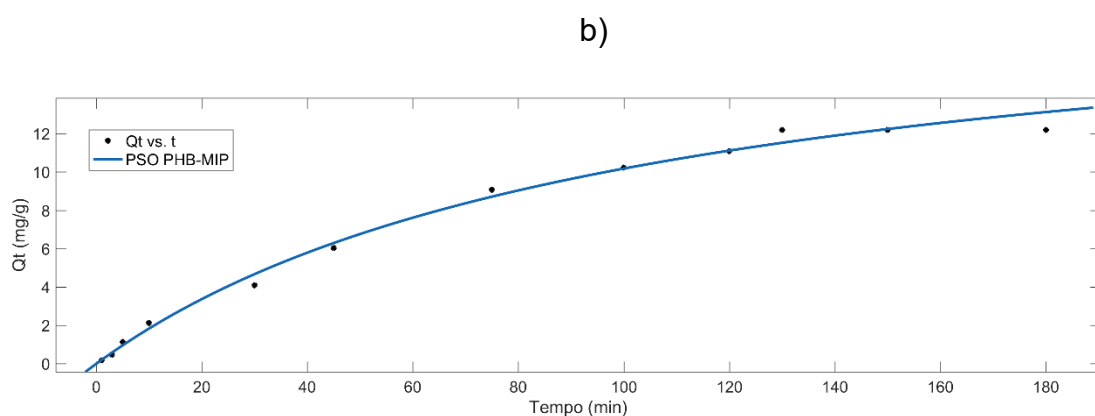
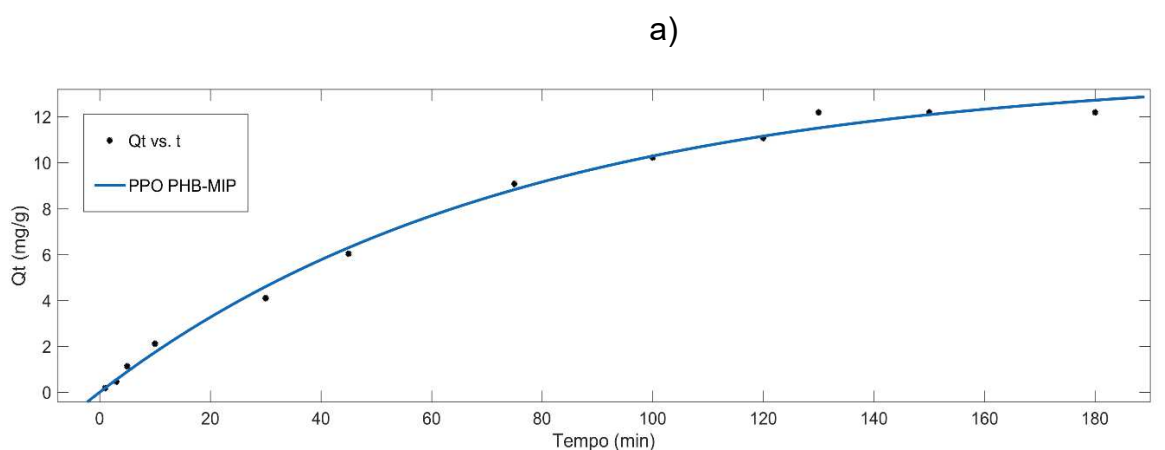
1601544, 2019.

ZWIR-FERENC, A.; BIZIUK, M. Solid phase extraction technique - Trends, opportunities and applications. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, p. 677–690, 2006.

8. APÊNDICES

8.1. Modelos cinéticos de adsorção

Figura A1. Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais em PHB-MIP: a) Pseudo-primeira ordem, b) Pseudo-segunda ordem, c) Elovich e d) Difusão intrapartícula.



d)

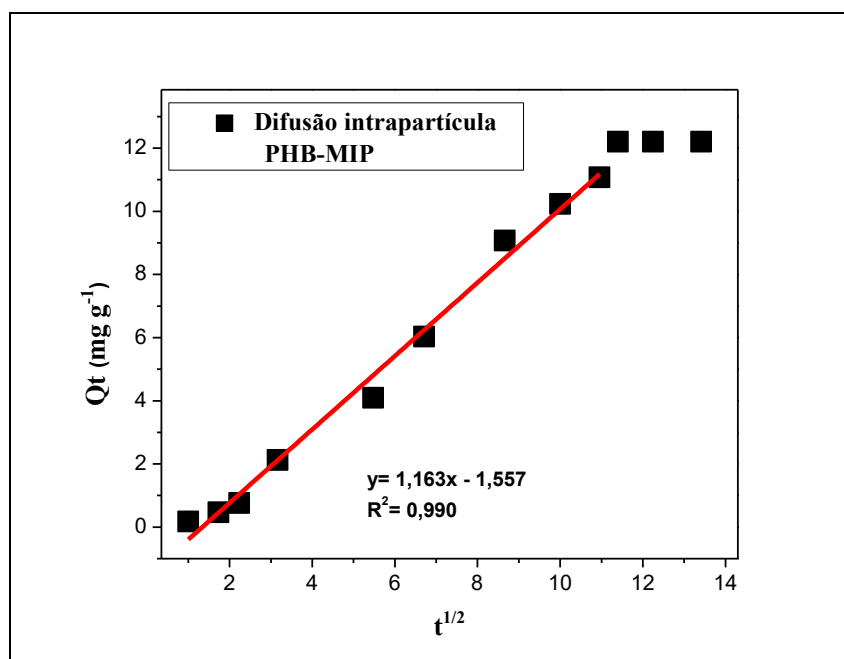
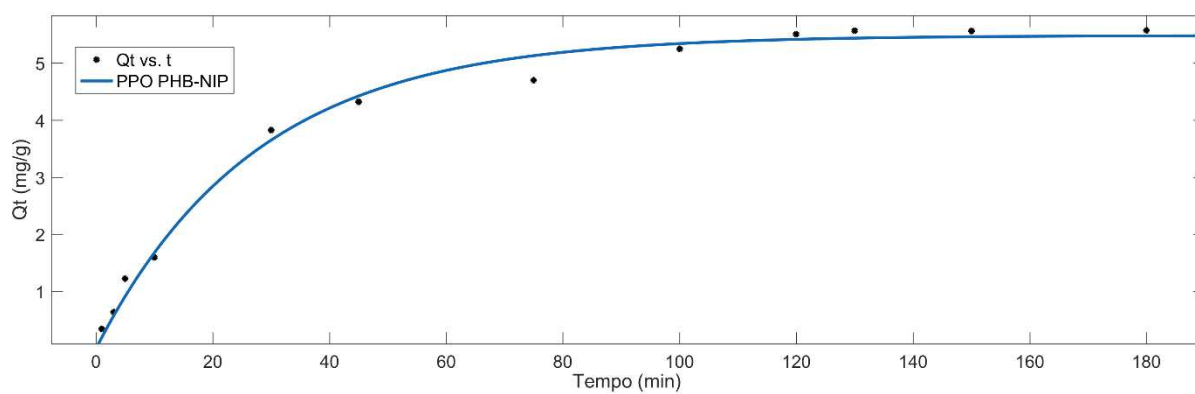
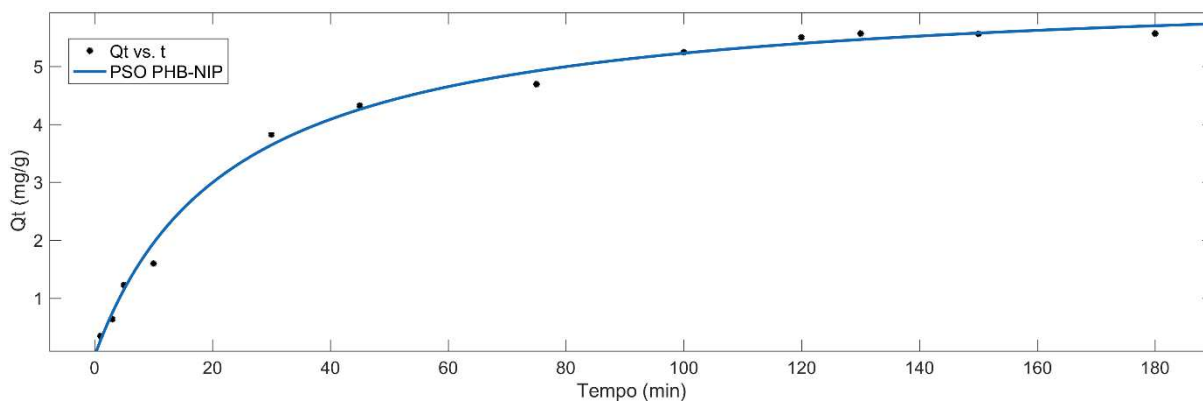


Figura A2. Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais em PHB-NIP: a) Pseudo-primeira ordem, b) Pseudo-segunda ordem, c) Elovich e d) Difusão intrapartícula.

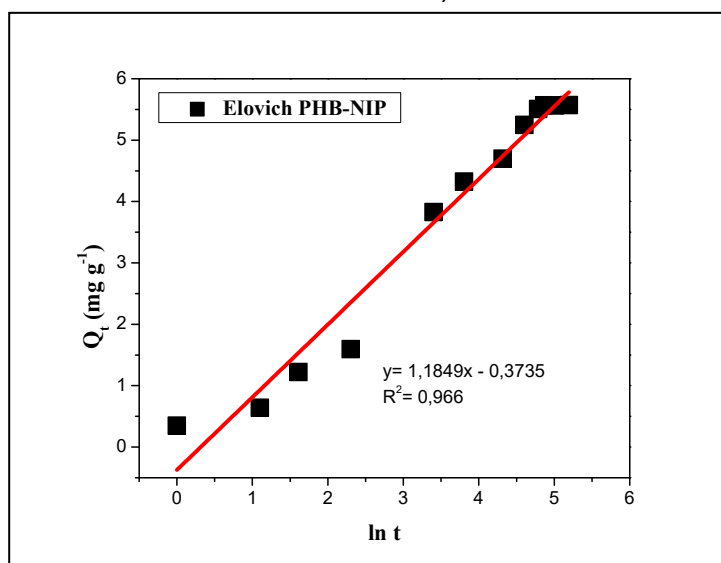
a)



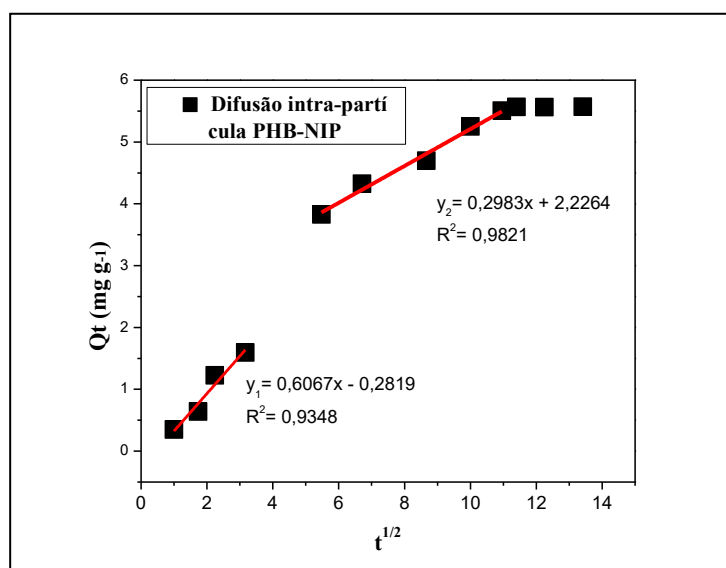
b)



c)

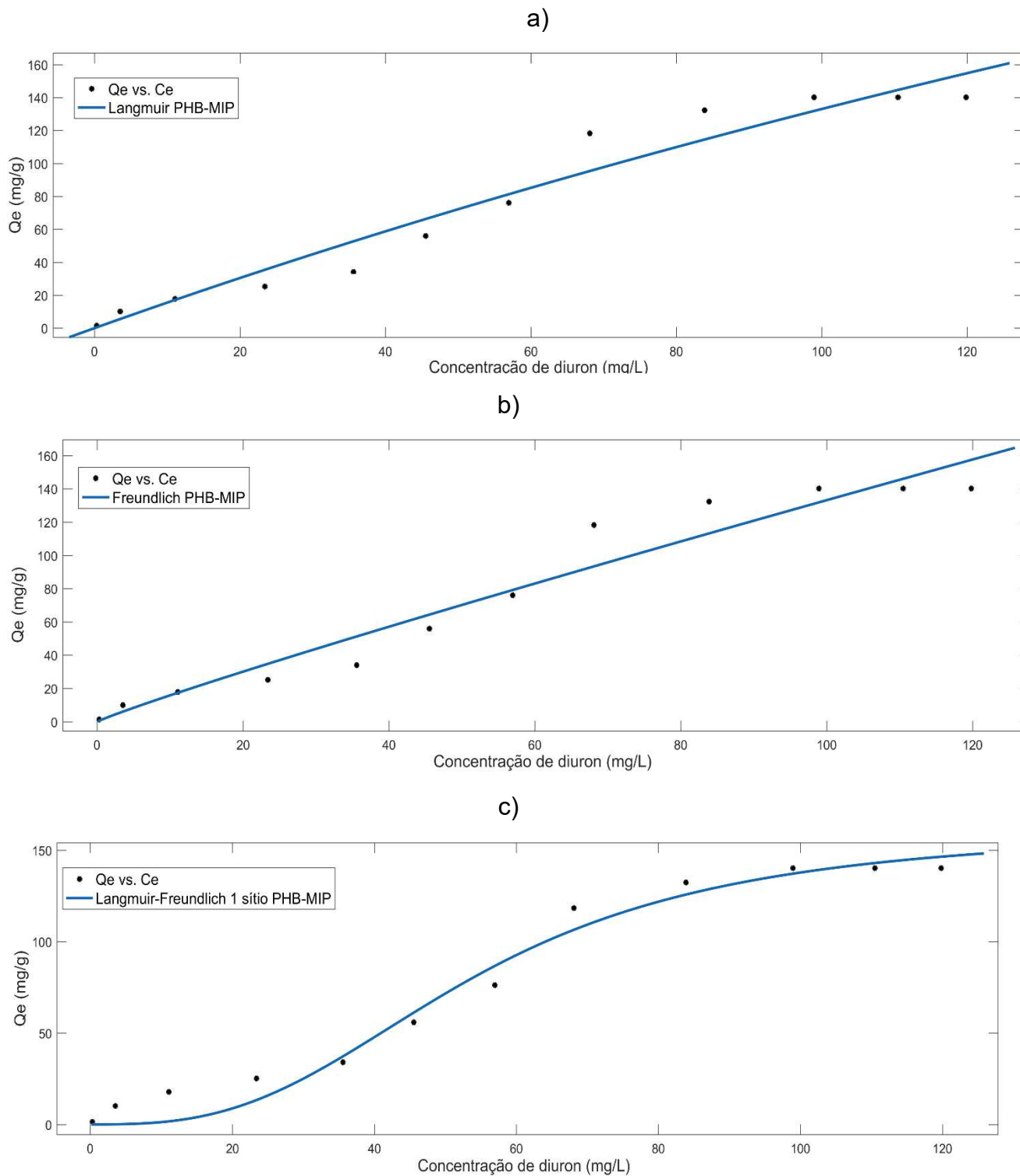


d)



8.2 Isotermas de adsorção

Figura A3. Isotermas de adsorção de diuron em PHB-MIP e ajuste aos modelos não lineares: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Langmuir-Freundlich para 1 sítio de adsorção e d) Langmuir-Freundlich para 2 sítios de adsorção.



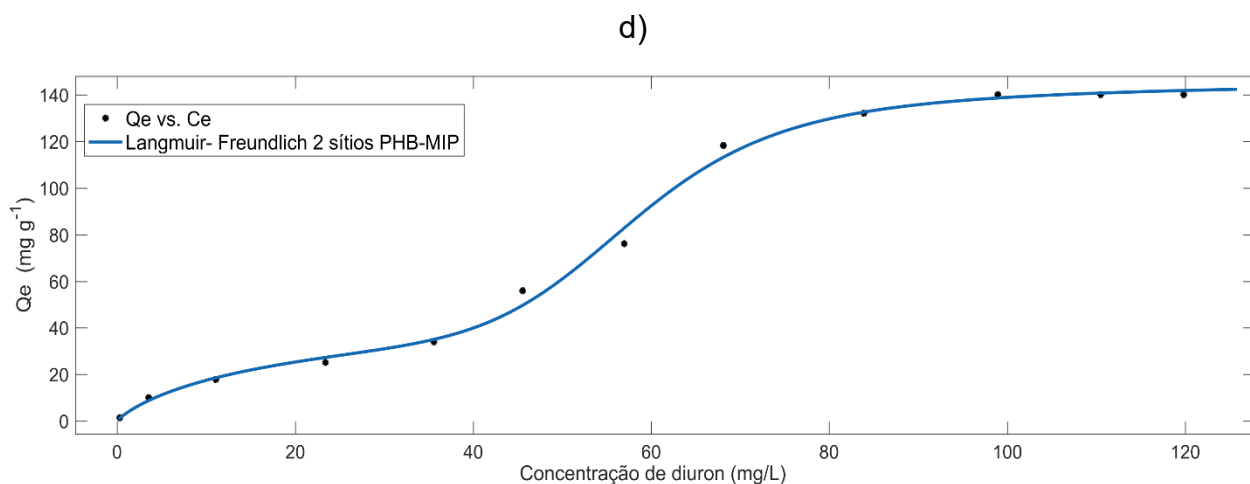
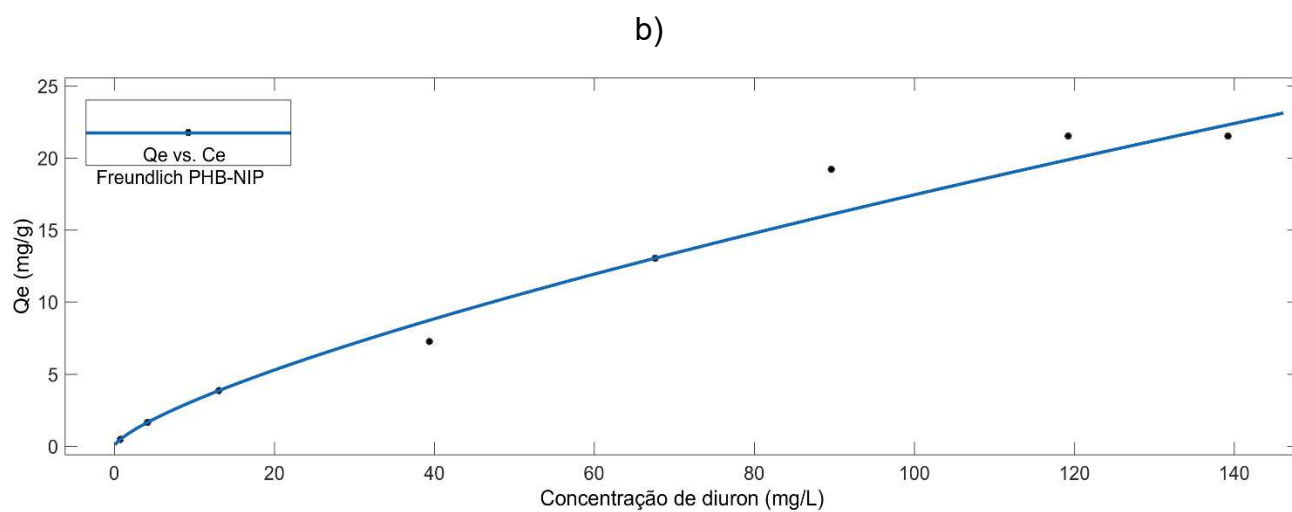
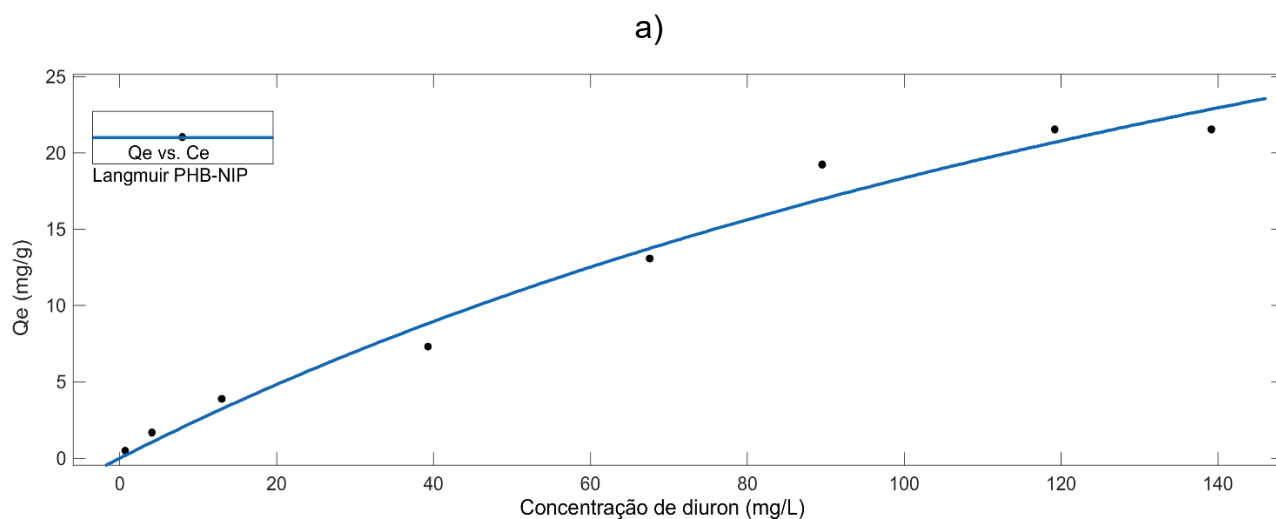
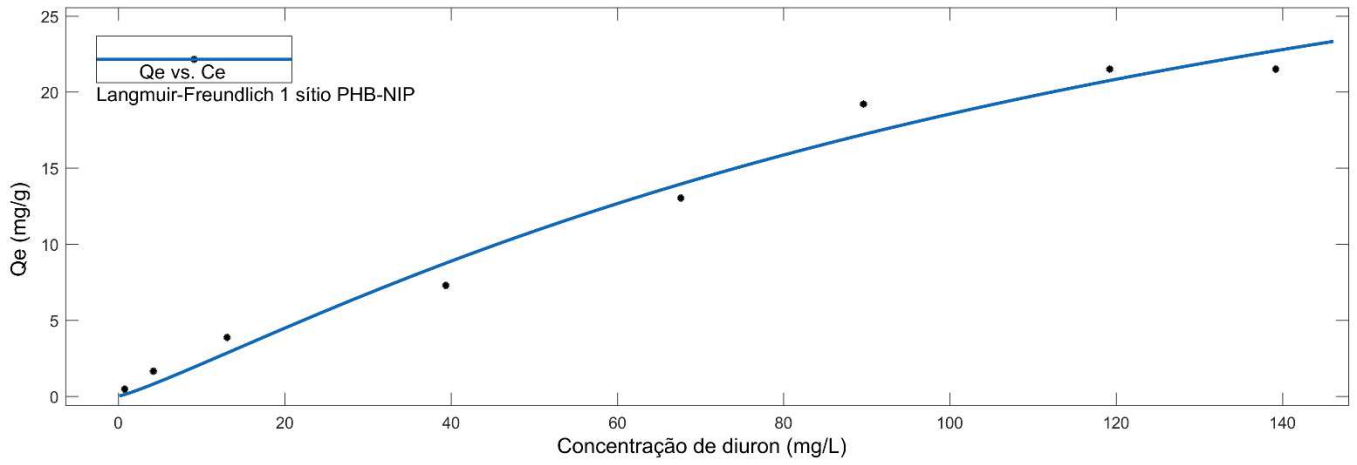


Figura A4. Isothermas de adsorção de diuron em PHB-NIP e ajuste aos modelos não lineares: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Langmuir-Freundlich para 1 sítio de adsorção e d) Langmuir-Freundlich para 2 sítios de adsorção.



c)



d)

