



Preparação e caracterização de revestimento monolítico impresso molecularmente para extração sortiva em barra de agitação (SBSE) de acetamiprida em amostras de água

João Pedro Matos Silva (PG)^{1,*}, Anizio M. Faria (PQ)^{1,2}

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, Brasil. ² Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia. Ituiutaba, MG, Brasil. * pjoao3369@ufu.br

RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvido um revestimento monolítico de poli(TMPTA-co-EDMA-co-MAA) para aplicação na extração sortiva em barra de agitação magnética (SBSE) da acetamiprida em amostras aquosas. A formulação do monólito, na proporção monômero:porogênico de 5:5:20:70 (m/m), utilizando a mistura de 1,4-butanodiol:isopropanol (4:6, v/v), resultou em um material com alta porosidade, área superficial BET de 53 m² g⁻¹ e elevada estabilidade mecânica, adequada para aplicações em SBSE. O revestimento apresentou capacidade adsorviva de 54% para acetamiprida em condições não otimizadas, demonstrando potencial para a extração do pesticida. Atualmente, o estudo segue em desenvolvimento com foco na técnica de impressão molecular (MIP) da acetamiprida na matriz polimérica, visando sua seletividade.

Palavras-chave: Neonicotinóides, extração sortiva, MIP, poli(metacrilatos), sorventes miniaturizados

Introdução

Técnicas de microextração com sorventes têm se mostrado abordagens eficientes e finamente ajustáveis a problemas analíticos complexos, na etapa de preparo de amostra. Uma das técnicas que vem ganhando destaque é a extração sortiva em barras de agitação (SBSE, *stir bar sorptive extraction*), na qual o revestimento da barra de agitação magnética é empregado como fase extratora. Os principais materiais empregados como revestimentos na SBSE têm sido o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), poli(etilenoglicol) (PEG) e a poli(acrilamida) (PA). No entanto, estes materiais apresentam seletividade limitada, reduzindo o campo de aplicação da técnica (1,2).

A síntese de fases extradoras como revestimentos seletivos para as barras de agitação tem sido a principal estratégia de desenvolvimento da técnica SBSE. Nesse contexto, os monólitos poliméricos orgânicos a base de metacrilatos surgem como alternativa promissora, devido à facilidade de síntese, de funcionalização e de moldagem, produzindo materiais mecanicamente resistentes, altamente porosos e com elevada área superficial. A seletividade de sorventes poliméricos pode ser alcançada com impressão molecular (MIP, *molecularly imprinted polymer*), uma abordagem que permite a formação de sítios complementares de interação aos analitos na matriz polimérica (3,4). Neste trabalho, foi desenvolvido um revestimento monolítico polimérico, peça única, impresso molecularmente com a acetamiprida, para aplicação como revestimento de barras de agitação para aplicação da técnica SBSE, visando a extração seletiva de acetamiprida em amostras aquosas.

Experimental

Síntese de revestimento polimérico monolítico para SBSE

Os revestimentos das barras de agitação foram sintetizados por

copolimerização *in situ* dos monômeros trimetilolpropano triacrilato (TMPTA), ácido metacrílico (MAA) e etilenoglicol dimetacrilato (EDMA), na proporção 5:5:20 (% m/m), empregando a 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador radicalar e a mistura isopropanol:1,4-butanodiol como solventes porogênicos. A polimerização foi realizada a 60 °C por 20 h. 300 µL da solução monomérica foram adicionados dentro de moldes cilíndricos de 2 cm de diâmetro por 2 cm de comprimento, adicionando um ímã de neodímio para a produção da barra magnética, revestida com poli(TMPTA-co-EDMA-co-MAA) não impresso (NIP, *non-imprinted polymer*). A versão MIP foi obtida a partir da reação prévia de MAA com a molécula template de acetamiprida a 70 °C por 2 h, seguindo o procedimento de síntese do NIP, posteriormente.

O template da acetamiprida foi removido das barras poliméricas sortivas MIP pela agitação com 5 mL de sol. metanólica de CH₃COOH a 10 % (v/v), por 15 min a 30 rpm e 25 °C. Em seguida, duas lavagens com 5 mL de água ultrapura, sendo a última fração analisada por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de díodos (CLAE-DAD). O procedimento foi repetido por 3 vezes.

Extração SBSE de acetamiprida em água

Os revestimentos monolíticos NIP-SBSE e MIP-SBSE foram submetidos à extração de acetamiprida em 5,0 mL de uma solução aquosa fortificada a 0,5 mg L⁻¹ do padrão. As condições de extração foram mantidas por 1 h de contato da barra de agitação com a amostra, agitação a 30 rpm e temperatura de 25 °C. Os extratos foram analisados por CLAE-DAD. A eficiência de adsorção dos revestimentos NIP e MIP foi avaliada por meio da comparação das áreas dos picos da acetamiprida antes e após a SBSE.



Resultados e Discussão

Avaliação de solventes porogênicos na síntese dos monolitos

Inicialmente, foi avaliada a proporção entre os solventes porogênicos 1,4-butanodiol e isopropanol na mistura de síntese, visando a obtenção de uma peça sólida, mecanicamente rígida e hierarquicamente porosa. Foram avaliadas as proporções 1,4-butanodiol:isopropanol de 1:0; 7:3; 5:5; 4:6; 3:7 e 0:1 (v/v). A síntese dos monolitos poliméricos apenas com 1,4-butanodiol resultou em um material gelatinoso e não estruturado, enquanto com apenas isopropanol, o material se tornou quebradiço e frágil. A proporção 4:6 (v/v) de 1,4-butanodiol:isopropanol apresentou rigidez e estabilidade mecânica adequadas para a aplicação em SBSE.

Estudo da adsorção de acetamiprida nos revestimentos MIP e NIP

Os revestimentos NIP-SBSE foram submetidos à extração de acetamiprida com o objetivo de avaliar a eficiência de adsorção do inseticida na barra sortiva. A eficiência calculada de extração foi de 54 %, em condições não otimizadas, o que indica o elevado potencial de aplicação do material na extração de acetamiprida. Os revestimentos MIP-SBSE não apresentaram diferença significativa na capacidade de extração em relação ao NIP-SBSE, resultando em um fator de impressão (IF) igual a 1. Estes resultados indicaram que não houve a formação de sítios complementares no material com a etapa de impressão.

Este resultado pode estar associado ao uso de solventes próticos na mistura monomérica, que competem com a molécula de acetamiprida pela formação de ligação de hidrogênio com o ácido metacrílico, além de desestabilizar o complexo formado entre o MAA e o template (5). A avaliação de solventes porogênicos apróticos, como a dimetilformamida e o dimetilsulfóxido, está em andamento.

Caracterização morfológica e estrutural dos revestimentos SBSE

Os revestimentos poliméricos monolíticos de MIP foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura e isotermas de adsorção de N₂ e estruturalmente por espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica (TG). No espectro de infravermelho (Figura 1a), observam-se sinais em 1720 cm⁻¹ e 1133 cm⁻¹, atribuídos às vibrações C=O e C-O-C, respectivamente, presentes nos monômeros TMPTA e EDMA. O alargamento das bandas na região de 1500 a 1000 cm⁻¹, e ausência de sinal em 1635 cm⁻¹, νC=C, indica a polimerização completa dos monômeros. As curvas TG (Figura 1d) apresentam apenas um evento térmico, correspondente à decomposição do monolito polimérico, com perda de massa entre 270 °C e 400 °C.

A isoterma de adsorção de N₂ (Figura 1b) para o revestimento monolítico MIP-SBSE apresenta perfil do tipo II, segundo classificação da IUPAC, característica de materiais mesoporosos (diâmetro médio de poros de 8 nm), com contribuição de microporos. A histerese do tipo H₃/H₄ indica poros com formato de cunha ou fenda. A área superficial do MIP-SBSE, obtida pelo método BET, foi de 53 m² g⁻¹.

A micrografia eletrônica de varredura do MIP-SBSE (Figura 1c) confirma a morfologia hierarquicamente porosa do material, com poros interconectados entre si, possibilitando alta permeabilidade de líquido internamente no revestimento. Além disso, o material é constituído de agregados globulares sólidos e longos canais internos. Essa estrutura reticulada confirma a elevada área superficial medida.

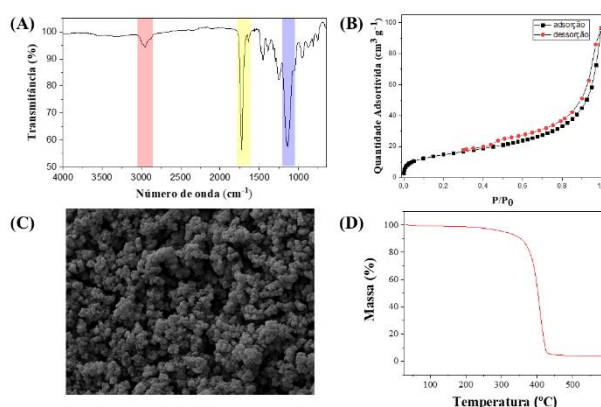


Figura 1. (a) Espectro de infravermelho, (b) isoterma de adsorção de N₂, (c) micrografia do revestimento monolítico MIP-SBSE de poli(TMPTA-co-EDMA-co-MAA) e (d) curva TG.

Conclusões

O revestimento monolítico de poli(TMPTA-co-EDMA-co-MAA) mostrou-se promissor para aplicação na técnica SBSE, apresentando estrutura altamente porosa, estabilidade térmica e eficiência na extração de acetamiprida em água, com 54 % de recuperação em condições não otimizadas. Novas condições de impressão molecular estão sob avaliação, visando aumentar o fator de impressão e a seletividade do revestimento para barras sortivas da SBSE.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG (APQ-22-1901), à FINEP (01.13.0371.00), CAPES (código: 001) e PROPP/UFU.

Referências

1. F. David, N. Ochiai, P. Sandra, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry* **2019**, 112, 102-111.
2. C.K. Hasan, A. Ghiasvand, T.W. Lewis, P.N. Nesterenko, B. Paull, *Analytica Chimica Acta* **2020**, 1139, 222-240.
3. J.C. Masini, F.H. Nascimento, R. Vitek, *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2021**, 29, e00112.
4. M. Díaz-Álvarez, E. Turiel, A. Martín-Esteban, *Journal of Separation Science* **2023**, 46, 2300157.
5. W.R. Silva, W.O. Soté, J.F.S. Petruc, A.D. Batista, M. Comar Jr., *European Polymer Journal* **2022**, 166, 111024.