



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

Y TALO CLEYTON DOS SANTOS SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE  
IMPRESSO PARA REMOÇÃO DE SULFENTRAZONE.**

MOSSORÓ  
ANO 2024

Y TALO CLEYTON DOS SANTOS SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE  
IMPRESSO PARA A REMOÇÃO DE SULFETRAZONE.**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Sínteses de nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados.

Orientador: Patricia Mendonca Pimentel, Prof. Dr.

Co-orientador: Sabin Khan

MOSSORÓ

2024

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

SS719 Souza, Ytalo.  
ss Síntese e Caracterização de Polímeros  
Molecularmente Impresso para Remoção de  
Sulfentrazone / Ytalo Souza. - 2024.  
64 f. : il.

Orientadora: Patrícia Mendonça Pimentel.  
Coorientador: Sabir Khan.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais, 2024.

1. Sulfentrazone. 2. Polímeros. 3.  
Seletividade. 4. MIP. 5. Adsorção.. I. Mendonça  
Pimentel, Patrícia, orient. II. Khan, Sabir, co-  
orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade  
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência  
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva  
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

YTALO CLEYTON DOS SANTOS SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSO  
PARA ADSORÇÃO SELETIVA DE SULFETRAZONE.

Dissertação apresentada ao Mestrado em  
Ciência e Engenharia de Materiais do Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade Federal Rural do  
Semi-Árido como requisito para obtenção do  
título de Mestre em Ciência e Engenharia de  
Materiais.

Linha de Pesquisa: Sínteses de nanopartículas,  
biopolímeros e materiais nanoestruturados.

Defendida em: 29/08/2024.

**BANCA EXAMINADORA**  
Documento assinado digitalmente  
 **PATRICIA MENDONÇA PIMENTEL**  
Data: 26/11/2024 18:44:39-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Patrícia Mendonça Pimentel  
Presidente

 **SABIR KHAN**  
Data: 26/11/2024 23:14:57-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Sabir Khan  
Membro Examinador

 **RAFAEL RODOLFO DE MELO**  
Data: 27/11/2024 11:17:47-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Rafael Rodolfo de Melo  
Membro Examinador

 **VANESSA CRISTINA SANTANNA**  
Data: 26/11/2024 19:42:53-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Vanessa Cristina Santanna  
Membro Examinador

## **AGRADECIMENTOS**

Deus, que em momentos difíceis se fez presente em minha vida e me mostrou que os sonhos e planos que Ele tem preparado para mim são maiores que imaginei e sua vontade é boa, perfeita e agradável.

A minha mãe Edivania Bastos e minha irmã Priscila Gabrielly, por todo incentivo e apoio. Vocês duas são um exemplo de força, determinação e coragem, amo muito vocês.

A minha noiva, Lane Valentim pela companhia e ajuda infindável em toda minha trajetória na faculdade, sempre me apoiando. Dividindo comigo tristezas e alegrias, obrigado por ser quem é.

Aos meus amigos Irving Mateus, Igor Lamark e Moisés Medeiros, Lucas Queiroz, Moízes por sempre me ajudarem durante todo o curso, ensinando e estudando juntos noite a dentro, vocês não imaginam o quanto são especiais para mim e essa caminhada não seria tão mais leve e divertida se não fosse por vocês.

A minha querida orientadora Patrícia Pimentel que tanto contribuiu. Obrigado por toda disponibilidade e contribuições dadas. Aos Professores Paulo Sergio e Sabin Khan, pelo apoio incondicional na pesquisa.

A todos os professores da Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA) que colaboraram com minha formação acadêmica.

A CAPES pelo incentivo a pesquisa.

## RESUMO

A poluição de corpos d'água por herbicida emerge como uma questão ambiental de crescente importância, despertando preocupações tanto na comunidade científica quanto nos setores agrícolas e ambientais. Neste estudo, foram produzidos dois materiais poliméricos utilizando o método de polimerização por precipitação. Para a síntese dos Polímeros Impressos Molecularmente (MIP), utilizou-se o sulfentrazone como molécula modelo, ácido acrílico ( $C_3H_4O_2$ ) como monômero funcional, dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) como agente de reticulação, persulfato de potássio (KPS) como iniciador radicalar e etanol como solvente. Além disso, foram preparados Polímeros Não Impressos (NIP) como controle para avaliar a seletividade química dos MIP. A remoção do molde foi realizada em um extrator de Soxhlet durante 24 horas, usando uma mistura de Metanol/Ácido acético (9:1 v/v) como solvente. Os materiais foram caracterizados por termogravimetria (TGA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A capacidade de adsorção dos materiais foi avaliada por meio de ensaio cinéticos, que indicaram um tempo de equilíbrio de adsorção de cerca de 2 horas. Foi observado que o processo de adsorção do sulfentrazone foi mais eficiente em pH elevado, atingindo uma adsorção de até 65%.

**Palavras Chaves:** Sulfentrazone; polímeros; seletividade; MIP, Adsorção.

## ABSTRACT

The pollution of water bodies by herbicides emerges as an environmental issue of increasing importance, raising concerns both in the scientific community and the agricultural and environmental sectors. This study produced two polymeric materials using the fabrication polymerization method. For the synthesis of Molecularly Imprinted Polymers (MIP), sulfentrazone was used as a model molecule, acrylic acid ( $C_3H_4O_2$ ) as a functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a cross-linking agent, potassium persulfate (KPS) as a radical initiator and ethanol as solvent. Furthermore, Non-Imprinted Polymers (NIP) were prepared as controls to evaluate the chemical selectivity of MIP. Mold removal was done in a Soxhlet extractor for 24 hours, using a mixture of Methanol/Acetic acid (9:1 v/v) as solvent. The materials were characterized by thermogravimetry (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption capacity of the materials was evaluated using a kinetic test, which indicated an adsorption equilibrium time of around 2 hours. It was observed that the sulfentrazone adsorption process was more efficient at high pH, reaching an adsorption of up to 65%.

**Keywords:** Sulfentrazone; Polymers; Selectivity; MIP, Adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Esquema de formação de um polímero .....                                                                                                          | 16 |
| Figura 2 - Ilustração esquemática do processo de impressão molecular .....                                                                                   | 19 |
| Figura 3 - Estruturas dos monômeros funcionais empregados na elaboração de MIP.....                                                                          | 22 |
| Figura 4 - Estrutura química de alguns agentes de ligação cruzada, usualmente empregados na síntese de polímeros .....                                       | 23 |
| Figura 5 - Composição química dos iniciadores radicais mais comumente utilizados na fabricação de polímeros impressos.....                                   | 24 |
| Figura 6 - Tipos de ligação na impressão molecular: A) Impressão por interações covalentes/semicovalentes; e B) Impressão por interações não-covalentes..... | 26 |
| Figura 7 - Ilustração esquemática das fases de síntese dos diversos métodos de polimerização. ....                                                           | 27 |
| Figura 8 - Esquema da síntese do MIP via polimerização por radicais livres.....                                                                              | 28 |
| Figura 9 - Morfologia das partículas obtidas por diferentes sínteses de polimerizações .....                                                                 | 31 |
| Figura 10 - Fluxograma representativo do procedimento experimental proposto.....                                                                             | 41 |
| Figura 11 - Síntese dos MIP (A) e Lavagem usando Soxhlet (B) .....                                                                                           | 43 |
| Figura 12 - Representação esquemática do procedimento experimental .....                                                                                     | 44 |
| Figura 13 - MIP 1.000x (A), NIP 1.000x (B), MIP 10.000x (C), NIP 10.000x (D) .....                                                                           | 49 |
| Figura 14 - MIP 25.000x (A), NIP 25.000x (B), MIP 50.000x (C), NIP 50.000x (D).....                                                                          | 50 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gráfico 1 - Curvas termogravimétricas das amostras de MIP e NIP.....                                                                          | 48 |
| Gráfico 2 - Influência do pH na adsorção.....                                                                                                 | 51 |
| Gráfico 3 - Adsorção e Dessorção .....                                                                                                        | 52 |
| Gráfico 4 - Gráficos dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, ordem n e Avrami obtidos do estudo cinéticos dos MIP e NIP..... | 53 |
| Gráfico 5 - Gráficos dos modelos Freundlich, Langmuir e Sips não lineares.....                                                                | 55 |
| Gráfico 6 - pHPCZ do MIP E NIP .....                                                                                                          | 57 |
| Gráfico 7 - Estudo de seletividade.....                                                                                                       | 58 |
| Gráfico 8 - Regeneração e Reuso .....                                                                                                         | 59 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Exemplos de compostos empregados como modelos nas etapas de impressão molecular ..... | 20 |
| Tabela 2 - Revisão de algumas aplicações dos MIP como adsorventes .....                          | 32 |
| Tabela 3 - Composição química dos MIP .....                                                      | 42 |
| Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção dos polímeros MIP e NIP .....                        | 54 |
| Tabela 5 - Parâmetros obtidos das equações não lineares para os polímeros.....                   | 56 |

## SUMÁRIO

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                       | 13 |
| 2. OBJETIVOS.....                                                         | 15 |
| 2.1    Objetivo geral .....                                               | 15 |
| 2.2    Objetivos Específicos .....                                        | 15 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO .....                                              | 16 |
| 3.1    Polímeros .....                                                    | 16 |
| 3.2 Polímeros molecularmente impressos.....                               | 18 |
| 3.2    Variáveis no processo de síntese do MIP .....                      | 20 |
| 3.2.1    Molécula molde (Template) .....                                  | 20 |
| 3.2.2    Monômeros funcionais .....                                       | 20 |
| 3.2.3    Agente de ligação cruzada/reticulante .....                      | 22 |
| 3.2.4    Iniciador Radicalar .....                                        | 23 |
| 3.2.5    Solvente .....                                                   | 24 |
| 3.3    Tipo de impressão: covalente, não covalente ou semi covalente..... | 25 |
| 3.4    Mecanismo de polimerização do MIP e NIP .....                      | 26 |
| 3.4.1    Polimerização em solução ou massa (bulk).....                    | 27 |
| 3.4.2    Polimerização por suspensão.....                                 | 28 |
| 3.4.3    Polimerização por precipitação .....                             | 29 |
| 3.4.4    Polimerização por expansão em multietapas.....                   | 30 |
| 3.5    Aplicação dos MIP.....                                             | 31 |
| 3.6    Adsorção .....                                                     | 32 |
| 3.6.1    Adsorção Física ou fisiosorção.....                              | 33 |
| 3.6.2    Adsorção Química ou quimiosorção .....                           | 33 |
| 3.7    MODELOS DE ADSORÇÃO .....                                          | 34 |
| 3.7.1    Modelo de Pseudo-primeira ordem (PPO) .....                      | 34 |
| 3.7.2    Modelo de Pseudo-segunda ordem (PSO).....                        | 35 |
| 3.7.3    Modelo de pseudo-ordem n (PON) .....                             | 36 |
| 3.7.4    Modelo de Avrami.....                                            | 37 |
| 3.8    ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....                                        | 38 |
| 3.8.1    Modelo de Langmuir .....                                         | 38 |
| 3.8.2    Modelo de Freundlich.....                                        | 39 |

|       |                                                                       |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 3.8.3 | Modelo de sips.....                                                   | 39 |
| 3.9   | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....                                      | 40 |
| 3.9.1 | Análise termogravimétrica .....                                       | 40 |
| 3.9.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                        | 40 |
| 3.9.3 | Área específica e porosidade (BET).....                               | 40 |
| 4.    | MATERIAIS E MÉTODOS .....                                             | 41 |
| 4.1   | Síntese dos polímeros impressos moleculares MIP e NIP.....            | 41 |
| 4.2   | Análises Termogravimétricas - TG.....                                 | 43 |
| 4.3   | Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....                       | 43 |
| 4.4   | Estudos de Adsorção.....                                              | 44 |
| 4.5   | Isotermas de Adsorção .....                                           | 44 |
| 4.6   | PCZ (Ponto de carga zero).....                                        | 45 |
| 4.7   | Efeito do PH na adsorção.....                                         | 45 |
| 4.8   | Estudos de adsorção e dessorção .....                                 | 45 |
| 4.9   | seletividade .....                                                    | 46 |
| 4.10  | regeneração-reuso dos MIP e NIP .....                                 | 46 |
| 5.    | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                          | 48 |
| 5.1   | Caracterização dos polímeros molecularmente impressos MIP e MIP ..... | 48 |
| 5.1.1 | Análise Termogravimétrica TG.....                                     | 48 |
| 5.1.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura MEV .....                         | 49 |
| 5.2   | Estudos de Adsorção.....                                              | 50 |
| 5.2.1 | Efeito do pH na adsorção.....                                         | 51 |
| 5.2.2 | Estudo de adsorção e dessorção.....                                   | 52 |
| 5.2.3 | Influência do tempo de contato .....                                  | 52 |
| 5.2.4 | Isotermas de Adsorção.....                                            | 55 |
| 5.2.5 | Determinação do ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> ) .....        | 57 |
| 5.2.6 | Seletividade .....                                                    | 57 |
| 5.2.7 | Recuperação e reuso .....                                             | 58 |
| 6.    | CONCLUSÃO .....                                                       | 60 |
| 7.    | REFERÊNCIAS.....                                                      | 61 |

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da contaminação de recursos hídricos por pesticidas e herbicidas tem se tornado uma preocupação crescente nos últimos anos. Essas substâncias são amplamente empregadas na agricultura para o controle de pragas e plantas invasoras, e podem ter efeitos adversos significativos sobre a qualidade da água e os ecossistemas aquáticos (SAKER et al., 2021).

A ampla utilização de herbicidas é justificada pela presença persistente de plantas daninhas nas lavouras. Se não forem devidamente controladas durante o período apropriado, essas plantas podem competir com as culturas por recursos essenciais, como água, luz e nutrientes, resultando em perdas significativas, ou até mesmo totais, na produtividade das lavouras (FREITAS, 2014).

O sulfentrazone, é um herbicida pertence à classe química das ariltiazolinonas, e é autorizado para o controle de plantas invasoras em culturas como eucalipto, cana-de-açúcar, café, citros e soja. O sulfentrazone se destaca como o herbicida mais utilizado em plantações convencionais de cana-de-açúcar. Sua eficácia é notável quando aplicado antes do plantio ou na fase inicial de crescimento, resultando no controle de uma ampla variedade de plantas de folhas largas e certas gramíneas (VINICIUS et al., 2015).

Herbicidas de longa duração no solo, como o sulfentrazone, podem causar danos à cultura tratada ou ser ineficazes no controle de plantas daninhas se forem aplicados sem considerar suas interações com o ambiente. Além disso, há o risco de contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Uma vez que, mesmo se aplicado antes ou após o surgimento as plantas daninhas, a maior parte fica depositada no solo. Aproximadamente 60 a 70% dos agrotóxicos utilizados nas áreas agrícolas não atingem diretamente o alvo desejado e, de forma direta ou indireta, acabam por contaminar o solo, que é o principal receptor e acumulador desses compostos (LANGARO, 2018). Diante desse cenário, torna-se essencial buscar soluções eficazes e sustentáveis para remediar a poluição de corpos d'água.

Os tratamentos adsortivos utilizando materiais porosos têm se destacado na remoção de contaminantes líquidos, com ênfase no emprego de zeólitas, carvão ativado, alumina ativada, sílica gel, caulinita, entre outros (HAN; LIN; ZHENG, 2015). Embora esses materiais sejam eficazes como adsorventes, carecem de propriedades seletivas, o que demanda ciclos mais frequentes de regeneração, especialmente para processos em larga escala (SAAVEDRA, 2017).

No processo (ou estudo) de adsorção, uma tecnologia que tem despertado considerável interesse é a chamada impressão molecular. Nessa abordagem, são desenvolvidos tanto

polímeros de impressão molecular não magnéticos (MIP) quanto polímeros de impressão molecular magnéticos (mag-MIP) para servirem como adsorventes seletivos. Estes materiais são notáveis por sua extraordinária especificidade, a qual é alcançada por meio da criação de cavidades específicas moldadas a partir de uma molécula modelo, que pode ser o próprio analito ou um composto de estrutura semelhante com as características da molécula alvo (Huang et al., 2012; Lucci; Núñez; Galceran, 2011). A partir dessa ideia, surgiu o propósito de criar um polímero resistente, cuja capacidade de seleção estivesse primariamente associada à sua estrutura tridimensional complementar à do molde molecular. Essa arquitetura deveria ser capaz de agir de forma análoga aos anticorpos, isto é, identificar seletivamente moléculas específicas (FERNANDES, 201).

Devido a essas propriedades e à sua notável seletividade, os polímeros mencionados têm sido amplamente utilizados na preparação de amostras, desempenhando o papel de adsorventes em técnicas de separação como a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) (HUNG, 2005). Além disso, o uso de MIP como materiais adsorventes na extração em fase sólida tem ganhado destaque, representando o principal campo de aplicação desses materiais. Isso se deve ao seu alto nível de seletividade em comparação com outros materiais, como cartuchos de sílica modificada (C18) e resinas de troca iônica, e à sua maior estabilidade em comparação com adsorventes de origem biológica, como imunosorventes (TAMAYO, 2007)

Com base no exposto, este trabalho visa fornecer orientações e fundamentos teóricos para a síntese de MIP, que serão empregados como adsorventes seletivos na remoção específica do sulfentrazone. A pesquisa é justificada devido à sua relevância significativa para o avanço da conservação ambiental e para a melhoria da qualidade da água em diversas aplicações. Através de abordagens sustentáveis, ela pode contribuir para o progresso do conhecimento científico na área de remediação de corpos d'água contaminados, fornecendo informações cruciais para o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes no tratamento e reutilização de resíduos, reduzindo, assim, seus impactos sobre os recursos hídricos. Antecipa-se que os resultados obtidos possuam aplicações práticas na agricultura do semiárido, onde podem desempenhar um papel significativo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver polímeros de impressão molecular (MIPs), destinados à adsorção do herbicida sulfentrazone, e compará-los com suas versões não impressas (NIPs). A finalidade principal foi avaliar a eficácia desses polímeros na remoção do defensivo agrícola de soluções contaminadas preparadas em laboratório, simulando cenários de contaminação de corpos hídricos.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desenvolver polímeros MIP altamente específicos para o Sulfentrazone, comparando-os com os NIP e caracterizando suas propriedades físico-químicas, estrutura e capacidade de adsorção, juntamente com a morfologia.
- Analisar a seletividade e eficácia dos polímeros produzidos em relação ao Sulfentrazone, comparando-os com outros contaminantes presentes na água, através de testes de adsorção em solução para determinar sua capacidade de remoção.
- Investigar o efeito do pH, temperatura e concentração inicial na eficiência dos polímeros MIP em solução.
- Avaliar a estabilidade e capacidade de reutilização ao longo do tempo dos polímeros MIP.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 POLÍMEROS

Desde tempos antigos, os polímeros têm desempenhado papéis essenciais, manifestando-se na forma de materiais como madeira, ossos, pele e fibras. Embora a química orgânica tenha surgido por volta de 1700, a compreensão da ciência dos polímeros em nível molecular só começou a se desenvolver no século XX. A exploração científica dos polímeros teve seu marco inicial em 1920, quando Herman Staudinger introduziu o conceito de macromoléculas, estabelecendo um fundamento estrutural para uma variedade de materiais, incluindo plásticos, tintas, adesivos, fibras e borrachas (RODRIGUES, 2004).

O conceito de "polímero" refere-se à descrição de moléculas formadas pela repetição de unidades fundamentais conhecidas como "meros" ou "monômeros". Segundo a definição da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), Polímeros são substâncias formadas por macromoléculas, que são moléculas extremamente grandes, com pesos moleculares que podem variar de alguns milhares até milhões de gramas por mol. Conforme o IUPAC Gold Book, uma macromolécula é definida como “uma molécula com alta massa molecular relativa, cuja estrutura é composta principalmente pela repetição de múltiplas unidades derivadas, real ou conceitualmente, de moléculas com baixa massa molecular relativa”. A figura 1 representa a equação geral de formação de um polímero a partir de um monômero.

Figura 1 - Esquema de formação de um polímero



Fonte: Adaptado do [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/2254368/mod\\_resource/content/0/QFL-2349\\_2016%20Aula%2006%20Polimeros.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/2254368/mod_resource/content/0/QFL-2349_2016%20Aula%2006%20Polimeros.pdf)

Os monômeros se unem principalmente por ligações covalentes, enquanto interações entre moléculas separadas ou segmentos da mesma molécula são mediadas por forças

intermoleculares, como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. As ligações covalentes possuem alta energia, pequenas distâncias inter-atômicas e mantêm ângulos de ligação constantes, enquanto as forças intermoleculares, embora difíceis de caracterizar, diminuem com o aumento da distância entre as moléculas, representando um equilíbrio entre forças de atração e repulsão. Essas ligações covalentes conferem estabilidade térmica e fotoquímica aos polímeros, enquanto as interações intermoleculares influenciam várias propriedades físicas, como fusão, dissolução, difusão e escoamento. (RODRIGUEZ, 1982).

As estruturas complexas dos polímeros formadas por moléculas que se ligam através de ligações primárias e secundárias, determinam diferentes configurações e conformações. As mudanças nessas estruturas podem ocorrer por meio de reações químicas ou torções na cadeia molecular. Essas estruturas poliméricas desempenham um papel crucial em suas propriedades. Por exemplo, polímeros ramificados com cadeias laterais curtas tendem a ter menor cristalinidade, enquanto aqueles com cadeias laterais longas têm suas propriedades reológicas influenciadas pelo tamanho da ramificação. Além disso, a resposta dos polímeros às mudanças de temperatura os classifica em termoplásticos e termorrígidos. Os termoplásticos amolecem e fluem quando aquecidos, podendo ser moldados várias vezes, embora haja um limite de ciclos de moldagem devido à degradação química. Já os termorrígidos formam ligações covalentes intermoleculares irreversíveis quando aquecidos pela primeira vez, resultando em uma estrutura rígida e infundível, incapaz de ser remoldada após o processo inicial (ALVES, 2015).

Após a formulação desses conceitos, os polímeros passaram a ser investigados como uma ciência autônoma, catalisando um rápido progresso neste campo. Os primeiros polímeros sintéticos, como poliestireno (PS), poliacrilatos, cloreto de polivinilo (PVC), polietileno de baixa densidade (LDPE), borracha estireno-butadieno (SBR) e fibras de poliamidas alifáticas (Nylon), foram desenvolvidos e lançados no mercado nas décadas de 30 e 40 (FARIA, 2009).

Na década de 50, a síntese de polímeros vinílicos, realizada através de polimerização por radicais livres, representou um avanço significativo. Além disso, surgiram materiais poliméricos com propriedades superiores, como polietileno de alta densidade, policarbonatos, poliuretanos, resinas epóxi, fibras acrílicas de poliacrilonitrila, novas borrachas sintéticas e tintas látex (RODRIGUES, 2004).

Durante os anos 60, polímeros especiais foram desenvolvidos para atender às crescentes demandas do mercado. Estes polímeros apresentavam estruturas químicas mais complexas, conferindo-lhes alta resistência mecânica e química, bem como elevada temperatura de amolecimento (acima de 300°C). Nesta categoria, destacam-se as poliamidas, poliésteres

aromáticos, poliamidas aromáticas (Kevlar), fluoropolímeros (Teflon) e elastômeros termoplásticos (RODRIGUES, 2004).

A partir dessa concepção de polímeros especiais, surgiu a ideia de criar uma estrutura rígida tridimensional em torno de uma molécula modelo (Template), capaz de realizar reconhecimento seletivo de moléculas, semelhante à função de um anticorpo. O avanço significativo nessa área ocorreu em 1971 com Günter Wulff, que descreveu a síntese de um polímero seletivo para o ácido glicérico. Esses polímeros, chamados polímeros molecularmente impressos (MIP), destacam-se pela sua notável seletividade, resultado da interação forte entre os monômeros funcionais e a molécula modelo. Essa seletividade os torna especialmente relevantes no contexto analítico, devido à sua capacidade de detectar substâncias específicas.

### **3.2 POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS**

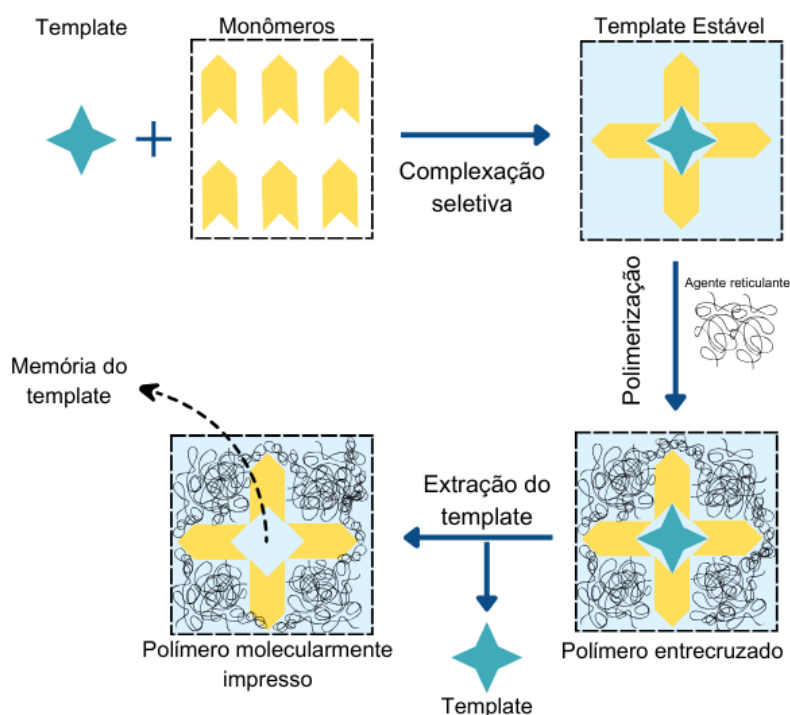
Os polímeros de reconhecimento molecular, conhecidos como MIP, são matrizes macromoleculares sintéticas que podem seletivamente identificar moléculas biologicamente importantes, como fármacos e biomoléculas. Eles são produzidos por métodos de moldagem molecular e têm sido amplamente utilizados na separação e quantificação de substâncias em amostras complexas. Embora ainda não sejam amplamente aplicados em larga escala, eles mostram potencial nessa área, os MIP também são valiosos na pesquisa de novas substâncias com atividade farmacológica e na detecção de substâncias em fluidos biológicos, comparáveis em especificidade aos anticorpos (SOUZA; BARBOSA, 2009).

A impressão molecular, permite a produção de polímeros com sítios de reconhecimento sob medida, moldados a partir de uma molécula modelo, que pode ser o próprio analito ou um composto com uma estrutura semelhante. O reconhecimento molecular é essencialmente a preferência de um composto por um receptor específico, mostrando uma alta seletividade em relação a outros elementos, assim os polímeros de Impressão Molecular (MIP) apresentam vantagens como maior estabilidade, robustez e seletividade (SILVA, 2009).

Além das vantagens já mencionadas, sua preparação é simples e econômica, o que os torna uma escolha viável em situações em que biomoléculas não estão disponíveis ou têm um custo elevado. Além disso, os MIP são resistentes a condições adversas, como presença de ácidos, bases, íons metálicos, solventes orgânicos, altas temperaturas e alta pressão, onde biomoléculas naturais falhariam. Outra vantagem é a capacidade de armazenamento a seco em temperatura ambiente por longos períodos sem comprometer o desempenho inicial (ALVES, 2015).

O processo de impressão molecular é dividido em três etapas essenciais, como mostra a figura 2. Na primeira etapa, os monômeros funcionais se ligam ao analito alvo, também conhecido como template, por meio de ligações covalentes ou não covalentes, formando um complexo estável monômero-template. Em seguida, ocorre a polimerização dos monômeros ao redor desse complexo, com a adição de um monômero reticulante, resultando na formação de um polímero mecânico e quimicamente estável. Na terceira etapa, as moléculas de template são removidas do polímero, criando micro cavidades com tamanho, forma e estrutura complementar ao template. Nessas condições, o analito alvo ou substâncias estruturalmente semelhantes a ele são seletivamente extraídas (SILVA, 2009).

Figura 2 - Ilustração esquemática do processo de impressão molecular



Fonte: Autoria própria (2024)

Para garantir a eficácia na síntese de MIP, é essencial realizar uma cuidadosa seleção dos reagentes, evitando assim o surgimento de características indesejáveis, como a formação de polímeros pouco porosos, que poderiam comprometer a eficiência do processo de separação. Adicionalmente, a reação de polimerização é desencadeada pela aplicação de calor e/ou luz UV na ausência de oxigênio (ALVES, 2015).

Na técnica de impressão molecular, é necessário também preparar um polímero não impresso (NIP), que serve como controle e segue o mesmo procedimento do MIP, exceto pela

ausência da molécula molde. No NIP, são gerados sítios não específicos que não possuem as cavidades no formato da molécula Template para retenção do analito alvo.

### 3.2 VARIÁVEIS NO PROCESSO DE SÍNTESE DO MIP

A fabricação de MIP é um processo, marcado pela diversidade de fatores experimentais que o compõem, incluindo a composição e concentração da molécula molde, dos monômeros funcionais, dos agentes de reticulação, dos solventes, dos iniciadores e dos métodos de moldagem molecular (SOUZA; BARBOSA, 2009).

#### 3.2.1 Molécula molde (Template)

A presença da molécula molde desempenha um papel fundamental no processo de impressão molecular, pois permite a criação de materiais poliméricos com afinidade e especificidade comparáveis às dos receptores biológicos. Para ser adequada ao processo de polimerização, a molécula template precisa apresentar funcionalidades que possam interagir de forma eficiente com os grupos funcionais dos monômeros utilizados. Além disso, é crucial que o template permaneça estável e inerte durante todo o processo de polimerização, sem interferir nas possíveis análises ou quantificações do analito alvo. Por fim, a molécula molde deve manter sua estabilidade em temperaturas em torno de 60-80°C (SOUZA; BARBOSA, 2009).

Na tabela 1 encontra-se alguns exemplos de compostos que são empregados como modelos na impressão molecular.

Tabela 1 - Exemplos de compostos empregados como modelos nas etapas de impressão molecular

| Classe de compostos | Exemplo       |
|---------------------|---------------|
| Fármacos            | Morfina       |
|                     | Diazempan     |
|                     | Efedrina      |
| Pesticidas          | Fipronil      |
|                     | Atrazina      |
| Herbicidas          | Sulfentrazone |

Fonte: Autoria própria

#### 3.2.2 Monômeros funcionais

Os monômeros funcionais (MF) desempenham um papel crucial nas interações nos locais de reconhecimento durante os procedimentos de moldagem molecular. Em geral, um

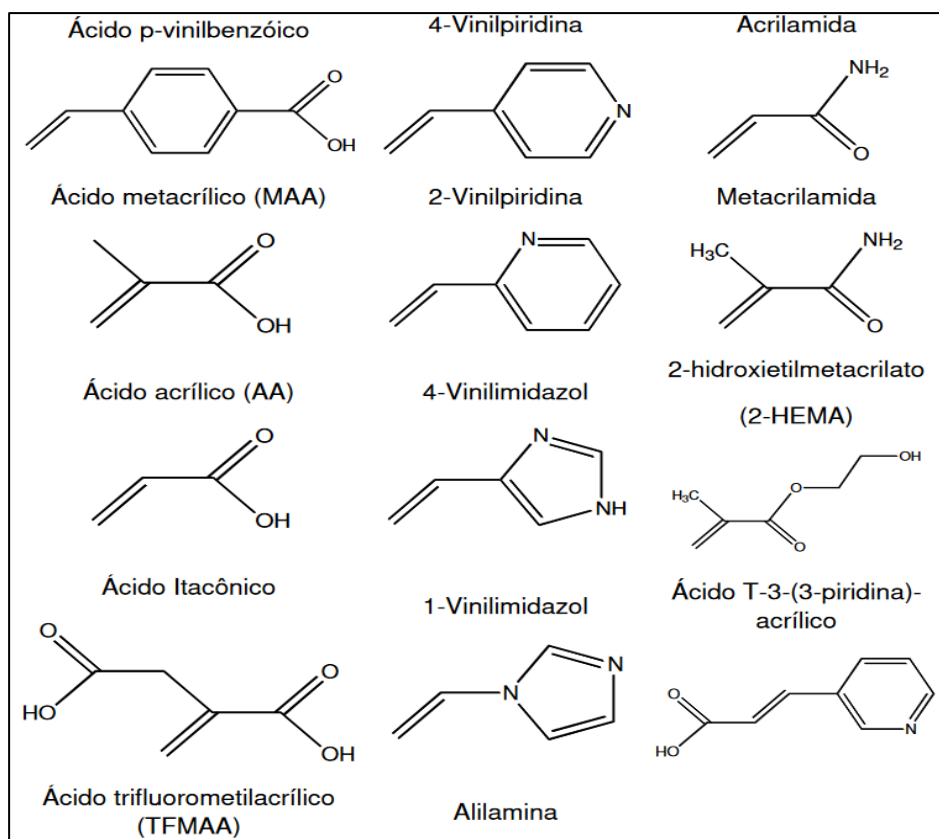
excesso de monômeros funcionais é utilizado em relação à quantidade de molécula molde (MM), favorecendo a formação de um complexo estável entre eles (com razões MM e MF da ordem de 1:4 e superiores). É essencial garantir que a funcionalidade da molécula-molde corresponda à funcionalidade do monômero funcional, como por exemplo (um doador de prótons combinado com um acceptor de prótons). Isso visa maximizar a formação dos complexos e, conseqüentemente, otimizar o processo de moldagem molecular do polímero (COSTA, 2017).

Geralmente, evita-se o uso de dois monômeros funcionais nos processos de síntese devido à complexidade elevada na copolimerização. No entanto, há situações em que dois monômeros funcionais são empregados. Quando isso ocorre, é crucial considerar as proporções molares que favoreçam a reatividade dos monômeros, garantindo assim a copolimerização. Além disso, é importante salientar que a complexação de uma molécula-molde por um monômero funcional pode afetar a reatividade deste último, devido a possíveis interferências eletrônicas do outro monômero (SOUZA; BARBOSA, 2009).

Atualmente, há uma ampla variedade de monômeros funcionais disponíveis comercialmente, com diversas estruturas e polaridades, e muitos outros podem ser sintetizados. Essa diversidade oferece várias opções para seleção de acordo com as exigências do processo de impressão molecular (FERNANDES, 2012).

A figura 3 mostra modelos de estruturas dos monômeros funcionais empregados na elaboração de MIP que variam conforme suas propriedades químicas.

Figura 3 - Estruturas dos monômeros funcionais empregados na elaboração de MIPs



Fonte: Adaptado de (FERNANDES, 2012)

### 3.2.3 Agente de ligação cruzada/reticulante

No decorrer do processo de polimerização, um agente de ligação cruzada (ALC), também conhecido como agente reticulante, é empregado para estabilizar os monômeros funcionais ao redor da molécula molde, gerando um polímero com uma estrutura rígida, mesmo após a eliminação da molécula molde. Tanto a quantidade, quanto a natureza do ALC desempenham papéis significativos na seletividade e na habilidade de ligação dos MIP. Uma quantidade inadequada pode resultar em propriedades mecânicas instáveis devido à baixa reticulação, enquanto um excesso pode diminuir o número de sítios de reconhecimento molecular dos MIP (CHEN et al., 2016).

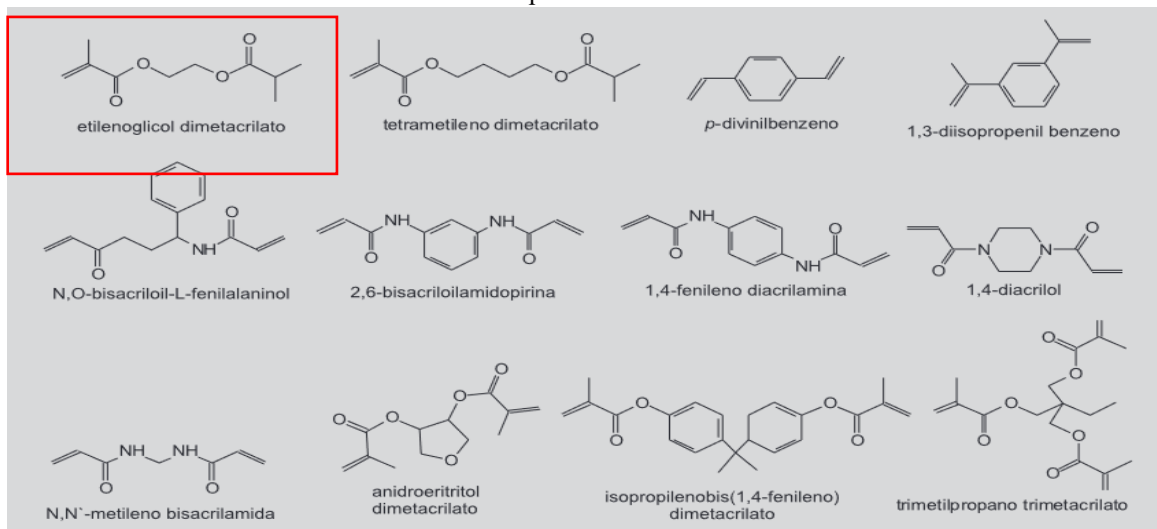
Diversos ALCs têm sido empregados na impressão molecular, com destaque para o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), presente na figura 4, que se destaca por sua capacidade controlar a morfologia da matriz polimérica, estabilizar os sítios de ligação na impressão e conferir estabilidade mecânica à matriz polimérica (BELTRAN et al., 2010).

Este composto possui dois grupos vinílicos capazes de polimerização, um em cada extremidade da cadeia, que interagem com cadeias ativas. O resultado da polimerização não é

linear, mas sim um polímero onde múltiplas cadeias lineares estão conectadas entre si. Esses grupos vinílicos são reativos em relação a radicais livres, cátions ou ânions, formando espécies de transição que podem se adicionar às ligações duplas. Esse processo cria um novo centro ativo, e a repetição desse ciclo leva à formação do polímero (ALVES, 2015).

Além do etilenoglicol dimetacrilato, outras estruturas químicas são apresentadas na figura 4.

Figura 4 - Estrutura química de alguns agentes de ligação cruzada, usualmente empregados na síntese de polímeros



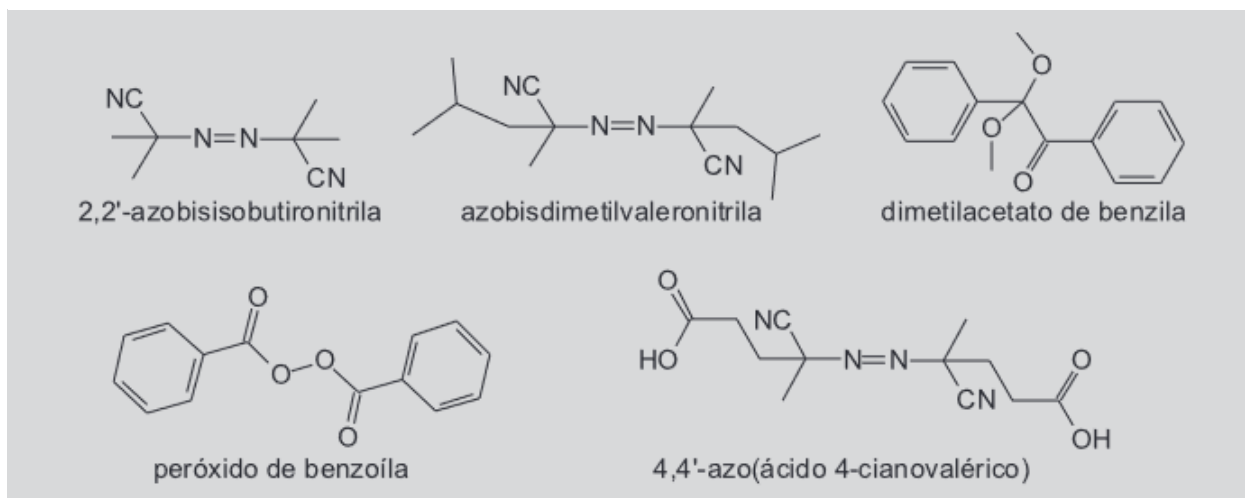
Fonte: Adaptado de (FIGUEIREDO et al., 2008)

### 3.2.4 Iniciador Radicalar

A função do iniciador radicalar é gerar radicais livres, que dão início e sustentam a reação de polimerização do agente reticulante ao redor do complexo molde-monômero. Após ser introduzido na reação, o iniciador radicalar passa por uma quebra homolítica em sua estrutura, induzida por estímulos externos como temperatura ou radiação UV, para produzir os radicais que iniciam a polimerização (ALVES, 2015).

Em princípio, é possível utilizar qualquer técnica de inicialização para começar a polimerização por radicais livres na presença de moléculas-modelo (CORMACK; ELORZA, 2004). No entanto, a escolha do método depende do sistema em questão. Por exemplo, em situações onde a molécula-modelo é fotoquímica ou termicamente instável, os iniciadores ativados por esses fatores não são apropriados. Em casos onde a complexação é mediada por ligações de hidrogênio, é preferível utilizar temperaturas de polimerização mais baixas, tornando os iniciadores fotoquimicamente ativados mais adequados por sua eficácia em baixas temperaturas. A composição química desses iniciadores está contida na figura 5.

Figura 5 - Composição química dos iniciadores radicais mais comumente utilizados na fabricação de polímeros impressos



Fonte: Adaptado de (FIGUEIREDO et al., 2008)

### 3.2.5 Solvente

O solvente atua como o ambiente onde todos os componentes envolvidos no processo de polimerização estão presentes (molécula-modelo, monômeros funcionais, agente reticulante e iniciador). Além disso, desempenha uma função crucial na formação dos poros nos polímeros macroporosos, sendo comumente referido como solventes porogênico (CORMACK; ELORZA, 2004).

De acordo com (FERNANDES, 2012), a seleção do solvente no procedimento de impressão molecular é de extrema importância. O solvente deve ser capaz de dissolver os reagentes utilizados na polimerização sem interferir na interação molde-monômero, evitando a formação de sítios de ligação pouco seletivos e em baixa quantidade.

Além de desempenhar um papel duplo como solvente e agente de formação de poros, a escolha do solvente depende do método de impressão utilizado. No procedimento covalente, vários tipos de solventes podem ser empregados, desde que dissolvam os componentes reacionais. Por outro lado, no processo de moldagem molecular não-covalente, o solvente deve ser selecionado criteriosamente. Nesse caso, solventes apolares e não protônicos, como o tolueno, são preferidos devido à sua capacidade de estabilizar pontes de hidrogênio. No entanto, se for utilizada força hidrofóbica para promover a complexação, a água pode ser o solvente mais adequado (SOUZA; BARBOSA, 2009).

É importante destacar que, como regra geral, após a preparação do polímero e a extração do analito da cavidade seletiva, o MIP resultante terá maior afinidade pelo analito quando

estiver em um meio semelhante ao utilizado na síntese. Assim, o reconhecimento molecular de um MIP ocorre preferencialmente no mesmo meio reacional em que foi sintetizado (ALVES, 2015).

### **3.3 TIPO DE IMPRESSÃO: COVALENTE, NÃO COVALENTE OU SEMI COVALENTE**

A maioria dos MIP encontrados na literatura são polímeros altamente reticulados, formando uma estrutura matricial na qual estão presentes locais de ligação formados pela molécula-molde durante a síntese do polímero. Após a remoção da molécula-molde, a estrutura resultante é complementar à dela, e esses locais podem ser ocupados novamente pela molécula-molde (ou por outra estruturalmente similar) através da reestabelecimento das interações de ligação que ocorreram durante a síntese do polímero ou mediante o estabelecimento de interações mais favoráveis (SOUZA; BARBOSA, 2009).

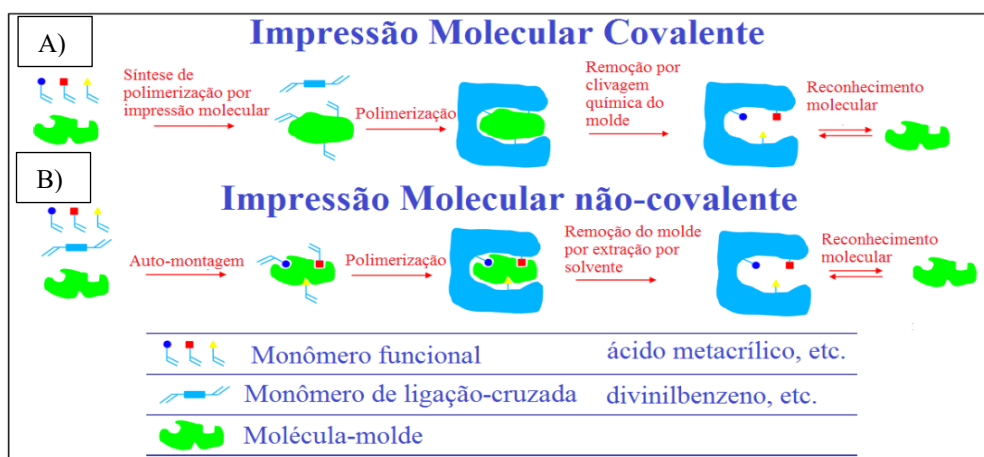
Diversos métodos de moldagem molecular são descritos, permitindo a criação de locais com alta capacidade e especificidade de reconhecimento molecular. Esses métodos variam quanto a natureza da ligação estabelecida com a molécula-molde, seja durante a síntese do polímero ou na fase de recaptura da molécula-molde. Basicamente, duas principais estratégias para impressão molecular são estabelecidas, tendo como base se o molde está associado com os MF por meio de interações covalentes ou interações não-covalentes. (SOUZA; BARBOSA, 2009).

Os métodos de síntese baseados em interações não-covalentes (figura 6.B) são amplamente adotados devido à sua relativa simplicidade experimental e à capacidade de introduzir uma ampla variedade de funcionalidades nos sítios de ligação do MIP usando esses tipos de interações. Durante a síntese, a etapa de complexação é alcançada ao misturar a molécula-molde com o monômero funcional em um solvente apropriado. Após a síntese, o molde é removido da matriz polimérica por meio de procedimentos simples de lavagem com um solvente ou mistura de solventes. A religação do molde pelo MIP ocorre por meio de interações não-covalentes, como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, eletrostáticas, hidrofóbicas ou de transferência de carga entre o molde e o monômero funcional, entre outras. Esse tipo de interação apresenta ainda como vantagens a maior flexibilidade de aplicação dos MIP para diferentes analitos e a facilidade de eluição (ALVES, 2015).

Todas essas características oferecem diversas vantagens em relação aos métodos baseados em interações covalentes (figura 6.A), nos quais é necessário formar ligações

covalentes entre o molde e o monômero funcional antes da polimerização. Além disso, ao extrair o molde da matriz polimérica após a síntese via interação covalente, é necessário quebrar essas ligações, geralmente exigindo clivagem química. Essa abordagem é bastante limitada, pois é desafiador preparar um complexo M-T no qual a formação e a quebra das ligações covalentes sejam facilmente reversíveis em condições suaves (MAYES; WHITCOMBE, 2005).

Figura 6 - Tipos de ligação na impressão molecular: A) Impressão por interações covalentes/semicovalentes; e B) Impressão por interações não-covalentes.



Fonte: Adaptado de (FIGUEIREDO et al., 2008)

Geralmente, é preciso realizar esforços significativos na síntese da molécula-molde em si e, muitas vezes, é observada uma baixa cinética em sua recaptura, o que envolve a necessidade de estabelecer uma nova ligação covalente. Por esse motivo, essa abordagem é desafiadora de conciliar em situações que exigem rápidas cinéticas de ativação/desativação (SOUZA; BARBOSA, 2009).

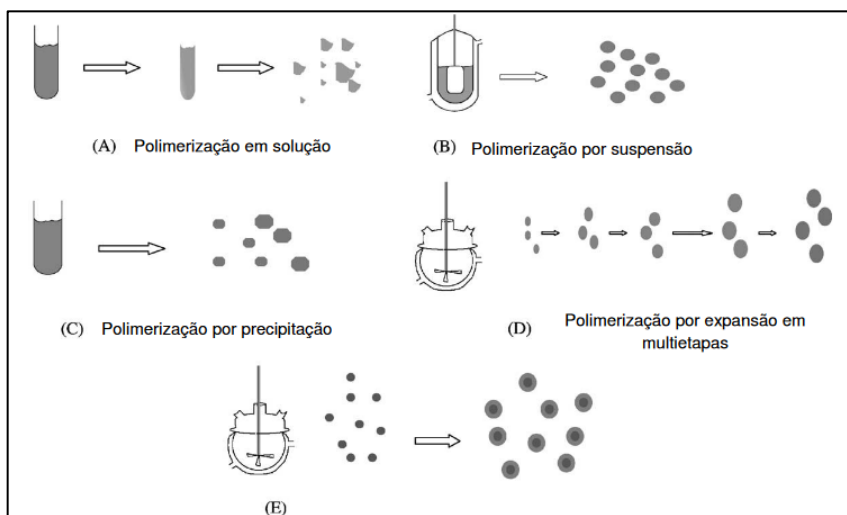
No entanto, os polímeros preparados por ligação covalente possuem sítios mais seletivos devido à uniformidade que proporcionam e possui uma estequiometria conhecida entre o monômero funcional e a molécula-molde (MAYES; WHITCOMBE, 2005). Contudo, ao adotar essa estratégia, a necessidade de monômeros e analitos que formem ligações covalentes restringe a aplicabilidade dos MIP a poucos analitos, sendo possível empregá-los apenas para moléculas que pertençam à classe dos álcoois, aldeídos, cetonas, aminas ou ácidos carboxílicos (WHITCOMBE et al., 1995).

### 3.4 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DO MIP E NIP

A seleção da técnica de polimerização dependerá da aplicação específica pretendida do MIP em diversas áreas químicas. As técnicas mais comuns para a preparação dos MIP,

especialmente para uso em métodos de extração e separação, incluem: polimerização em solução (bulk) (figura 7.A), em suspensão (figura 7.B), por precipitação (figura 7.C), por expansão em várias etapas (figura 7.D) e por emulsão (figura 7.E). Cada uma dessas abordagens requer o controle de diferentes parâmetros durante a síntese, resultando em polímeros com propriedades distintas (ALVES, 2015).

Figura 7 - Ilustração esquemática das fases de síntese dos diversos métodos de polimerização.



Fonte: Adaptado de (ALVES, 2015)

### 3.4.1 Polimerização em solução ou massa (bulk)

Na polimerização, o molde (MM), monômero funcional (MF), agente de reticulação e iniciador radicalar são combinados em um tubo de vidro lacrados, dando início à polimerização por aquecimento entre 60 e 70°C ou UV, em um ambiente livre de oxigênio sob fluxo de nitrogênio, já que o oxigênio inibe a reação de polimerização. Após a conclusão da polimerização, o monólito resultante necessita ser fragmentado, triturado e submetido a uma lavagem (extração) com solventes ou mistura de solventes (COSTA, 2017). A seguir (figura 8) encontra-se o esquema da síntese do MIP via polimerização por radicais livres.

Figura 8 - Esquema da síntese do MIP via polimerização por radicais livres



Fonte: Adaptado de (SAAVEDRA, 2017)

O método convencional em "bulk" é amplamente preferido devido à sua simplicidade, mas requer operações de moagem e peneiramento para alcançar o tamanho de partícula desejado, o que resulta em um processo mais lento. Além disso, há inconvenientes adicionais, como a produção de partículas com forma e tamanho irregulares e o risco de que algumas interações sejam perdidas durante o processo de moagem. Embora a maioria das pesquisas utilize esse método, é importante notar que o controle sobre a forma do MIP é limitado, e a produção em grande escala é desafiadora, portanto, essas desvantagens devem ser levadas em consideração (SAAVEDRA, 2017).

Os MIP produzidos por esse método são frequentemente empregados como adsorventes em situações onde a uniformidade das partículas não é essencial, como no preenchimento de cartuchos de extração em fase sólida. No entanto, seu uso em aplicações que exigem partículas uniformes em tamanho, como em fases estacionárias para colunas cromatográficas, é limitado. Para superar essas restrições, foram criados métodos alternativos (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

### 3.4.2 Polimerização por suspensão

O propósito da polimerização por suspensão é alcançar a produção de microesferas com uma distribuição de tamanho mais uniforme. Durante esse processo, a reação polimérica ocorre dentro das gotículas do monômero dispersas em um solvente que é imiscível, frequentemente água (FIGUEIREDO et al., 2008).

Neste método de reação polimérica, a polimerização se desenrola dentro das gotículas do monômero dispersas em um solvente imiscível, comumente água. Inicialmente, todos os reagentes necessários para a reação são dissolvidos em um solvente orgânico apolar. Essa mistura é então adicionada à água contendo um agente estabilizante, como polímeros orgânicos

solúveis em água (como álcool polivinílico) e sais inorgânicos, que impedem a coagulação das gotículas de monômero. A polimerização é desencadeada pela aplicação de calor ao meio sob agitação, resultando em partículas poliméricas de tamanho uniforme (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

Apesar de sua vantagem em garantir a uniformidade do tamanho das partículas, este método pode enfrentar o problema da incorporação de moléculas de água na mistura polimérica, o que pode interferir na interação entre o analito e o monômero, especialmente quando essa interação depende de ligações de hidrogênio. Além disso, se tanto os monômeros quanto os analitos forem altamente solúveis em água, eles podem se distribuir da fase orgânica para o meio aquoso durante a reação, resultando em um polímero com baixa capacidade de reconhecimento molecular. A polimerização por suspensão é mais indicada para analitos e monômeros que se interagem predominantemente por meio de interações hidrofóbicas e iônicas (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

Com o propósito de superar a limitação identificada no método de polimerização por suspensão em meio aquoso, foi introduzida a técnica de polimerização em suspensão utilizando perfluorocarbono como agente dispersante. Esse agente é miscível em muitos compostos orgânicos, o que viabiliza a criação de uma fase inerte adequada para o processo de polimerização. Além das vantagens em relação ao método de polimerização por suspensão em meio aquoso, especialmente no que diz respeito à influência da água, a utilização de perfluorocarbono também permite o controle do tamanho das partículas poliméricas (variando de 5 a 50  $\mu\text{m}$ ) por meio da alteração da quantidade do dispersante (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

### **3.4.3 Polimerização por precipitação**

Este método é similar ao processo em "bulk", porém usa uma quantidade substancial de solventes porogênicos para evitar a formação de uma pasta polimérica. Nesse método, volumes cerca de cinco vezes maiores do que os utilizados no método tradicional (bulk) são empregados, e a precipitação ocorre à medida que a cadeia polimérica se forma e aumenta durante a reação. Consequentemente, o polímero se torna gradualmente mais insolúvel até precipitar. Uma explicação adicional baseia-se na formação de ligações cruzadas no polímero, que conferem certa insolubilidade e garantem sua precipitação no meio (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

A formação dos polímeros ocorre pela formação do precipitado, garantindo a obtenção de microesferas. Durante o processo, são geradas partículas com tamanhos uniformes (diâmetro  $\leq 1 \mu\text{m}$ ), e é observado um rendimento maior (aproximadamente 85 %) em relação ao método de "bulk" (50 %). Esses fatores garantem a formação de microesferas na forma de precipitado sem a necessidade de agentes estabilizantes adicionais (FIGUEIREDO et al., 2008).

A iniciação da polimerização pode ser efetuada por meio de luz ou aquecimento, e de maneira similar ao procedimento em "bulk", a reação se desenrola em um ambiente livre de oxigênio. Após a conclusão da reação, os polímeros gerados podem ser recuperados através de centrifugação (SAAVEDRA, 2017).

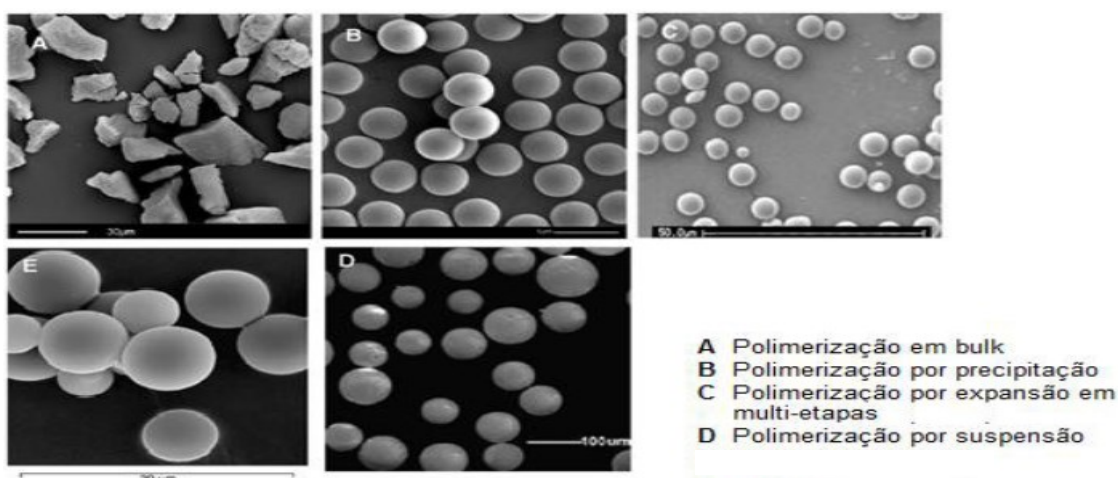
#### **3.4.4 Polimerização por expansão em multietapas**

A técnica de polimerização por expansão em múltiplas etapas é considerada a mais complexa e requer principalmente o uso de partículas poliméricas com um tamanho definido, frequentemente utilizando poliestireno com diâmetro em torno de  $1 \mu\text{m}$  (FIGUEIREDO et al., 2008). A morfologia dessas partículas estão presentes na figura 9.

Ao contrário de outros métodos, as partículas poliméricas atuam como solventes, o que permite a produção de polímeros com tamanhos e poros maiores. Inicialmente, uma microemulsão de partículas de poliestireno é preparada em água, contendo o tensoativo dodecil sulfato de sódio e o solvente dibutilftalato. O sistema é agitado para eliminar a microemulsão. Em seguida, a expansão das partículas de poliestireno é realizada pela adição de uma microemulsão preparada a partir do iniciador radicalar, solvente e álcool polivinílico como agente estabilizante. Após um período de agitação, o analito, juntamente com o monômero funcional e o agente reticulante dispersos em água, além de álcool polivinílico, são adicionados ao meio. O sistema é novamente agitado, representando a segunda etapa de expansão das partículas de poliestireno.

Em seguida, a reação de polimerização do MIP é iniciada sob agitação e aquecimento em atmosfera inerte. As partículas monodispersas do MIP são posteriormente separadas do sobrenadante e lavadas com solvente para extração do analito. Estas partículas apresentam um diâmetro entre 2 -  $50 \mu\text{m}$  (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

Figura 9 - Morfologia das partículas obtidas por diferentes sínteses de polimerizações



Fonte: Adaptado de (ALVES, 2015; BELTRAN et al., 2010)

### 3.5 APLICAÇÃO DOS MIP

A utilização da tecnologia de impressão molecular para desenvolver MIP em diversas áreas da Química está experimentando um avanço notável. Este progresso é acompanhado por melhorias estratégicas nas técnicas tradicionais de polimerização, como aquelas aplicadas em bulk, precipitação e suspensão, entre outras (COSTA, 2017).

Conforme evidenciado, os MIP são extensivamente utilizados em atividades como a preparação de amostras, em processos de separação cromatográfica (como EFS, cromatografia em coluna monolítica, CLAE, etc.) e na detecção (por meio de detectores por fluorescência, eletroquímicos, sensores, entre outros) de moléculas bioativas, farmacêuticas, poluentes ambientais, interferentes endócrinos, água, alimentos, e outras substâncias (CHEN et al., 2016).

Por causa da elevada seletividade dos MIP em comparação com os materiais convencionais, esses polímeros oferecem uma série de benefícios e representam um avanço em várias áreas. Além de sua utilização como adsorventes, eles encontram aplicação em cromatografia líquida, extração em fase sólida, biossensores, síntese química, triagem de drogas, proteção de grupos não-covalentes e como catalisadores (SAAVEDRA, 2017).

O aumento do uso de polímeros impressos como materiais para eliminar uma variedade de compostos e proteger o meio ambiente está sendo mais reconhecido, devido à sua seletividade. Os MIP demonstram uma capacidade significativa para remover pesticidas, compostos disruptores endócrinos e metais pesados de resíduos e água potável, utilizando

membranas de nanofiltração e osmose reversa para essa purificação (SAAVEDRA, 2017). Na tabela 2 se encontra algumas aplicações do MIP usado como adsorvente.

Tabela 2 - Revisão de algumas aplicações dos MIP como adsorventes

| REFERÊNCIA               | MM                    | MF   | SOLVENTE              | AGENTE DE LIGAÇÃO CRUZADA | INICIADOR RADICALAR |
|--------------------------|-----------------------|------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
| (XU et al., 2011)        | Dibenzotiofeno        | 4-VP | Tolueno               | EGDMA                     | AIBN                |
| (LEE; DOONG, 2012)       | 17 $\beta$ -estradiol | MAA  | Acetonitrila          | EGDMA                     | AIBN                |
| (ZHAO; WANG; WANG, 2016) | Ácido metanoico       | AA   | Acetonitrila /Tolueno | EGDMA                     | AIBN                |
| (HUSSAIN et al., 2016)   | Ácido Fólico          | AN   | Etanol                | EGDMA                     | AIBN                |
| (FAN et al., 2016)       | Ácido cafeico         | 4-VP | Dimetilformida        | EGDMA                     | AIBN                |

Fonte: Adaptado de (SAAVEDRA, 2017)

### 3.6 ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é um componente fundamental de uma série de processos de grande importância tecnológica, ambiental e/ou biológica, estando presente desde o início do século 20. É amplamente empregado na indústria, especialmente em questões relacionadas ao meio ambiente. Por exemplo, a adsorção de substratos constitui uma etapa inicial em muitos processos catalíticos e também é utilizada em separações e purificações de misturas em laboratórios e em escalas industriais. Além disso, é uma técnica empregada para remover poluentes presentes em diferentes ambientes (DABROWSKI, 2001).

Recentemente, novos tipos de adsorventes sólidos têm sido sintetizados, incluindo fibras de carbono ativado, fulerenos, heterofulerenos, polímeros de impressão molecular (MIP) e uma variedade de outros adsorventes.

A adsorção é um processo físico-químico em que ocorre a transferência de íons, moléculas ou partículas de uma fase líquida ou gasosa para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que passam por esse processo são chamados de adsorvato ou adsorbato, enquanto a fase sólida é denominada adsorvente. A remoção das substâncias da superfície sólida é conhecida como dessorção. Esse fenômeno pode ocorrer em várias interfaces, como sólido-líquido, gás-líquido, líquido-líquido, sólido-sólido e sólido-gás, dependendo das fases em contato (COSTA, 2017).

As espécies presentes em uma substância permanecem fixados na superfície sólida devido a várias forças intermoleculares, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, ou dispersão de London. Essas forças desequilibram as interações moleculares na superfície do sólido, como observado nos MIP, resultando em uma atração ou repulsão das moléculas presentes entre uma solução líquida e a superfície sólida. Os processos que envolvem essa fixação podem ser categorizados como adsorção física, também conhecida como fisiosorção, e adsorção química, denominada quimiosorção (COSTA, 2017).

### **3.6.1 Adsorção Física ou fisiosorção**

A fisiosorção, ou adsorção física, é primariamente provocada por forças fracas, como as de Van der Waals de natureza eletrostáticas, tais como as de dipolo-dipolo, que atuam entre as moléculas do adsorvato e os átomos constituintes do adsorvente na superfície do sólido. Geralmente, este tipo de adsorção é caracterizado como um processo exotérmico, com uma entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) geralmente situada entre 20 a 40 kJ mol<sup>-1</sup>, ocorrendo em temperaturas baixas (SAAVEDRA, 2017).

### **3.6.2 Adsorção Química ou quimiosorção**

Na quimiosorção, também conhecida como adsorção química, há uma interação química, que pode ser covalente ou iônica, entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente. Nesse processo, ocorre a transferência de elétrons, resultando na formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido, tornando-a altamente reativa. Ao contrário da adsorção física, esse tipo de adsorção ocorre em temperaturas mais elevadas, exigindo um controle cuidadoso da faixa de temperatura ideal durante a reação química. A quimiosorção pode ser reversível ou irreversível e, em alguns casos, pode ser endotérmica, especialmente quando há dissociação da molécula e mobilidade bidimensional completa, o que resulta em um aumento na entropia e entalpia (COSTA, 2017).

A intensidade da ligação resultante da atração física ou química está grandemente relacionada com a capacidade de adsorção que um adsorvente pode apresentar. Esta perspectiva é bastante atrativa na aplicação prática, onde a determinação da capacidade de adsorção proporciona informações sobre a adequação do adsorvente para o processo de adsorção em questão (SAAVEDRA, 2017). A quantificação dessa capacidade adsorvente é expressa através da seguinte equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot v}{m} \quad (1)$$

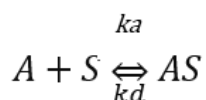
Na equação acima,  $C_i$  e  $C_f$  (em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) representam as concentrações do adsorvato antes e depois do processo de adsorção, respectivamente;  $v$  (em L) é o volume total da solução contida na amostra,  $m$  (em g) é a massa do adsorvente utilizada; e  $q_e$  (em  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio.

### 3.7 MODELOS DE ADSORÇÃO

A investigação da cinética proporciona informações significativas sobre as reações possíveis e os mecanismos que desempenham um papel no fenômeno de adsorção. Diversos elementos, como a força iônica, pH, temperatura, tempo e concentração, têm a capacidade de exercer influência sobre o processo de adsorção, afetando tanto os adsorventes quanto os adsorvatos (CHEN; LIN, 2001).

Os gráficos que ilustram o processo de adsorção têm a capacidade de ser representados através de equações simples que estabelecem uma relação direta entre a quantidade adsorvida e os parâmetros de pressão e/ou concentração do adsorbato. Cada equação que descreve a isoterma opera sob pressupostos específicos, sendo que nem sempre esses pressupostos são adequados para todas as circunstâncias. Por conseguinte, é de extrema importância possuir uma compreensão aprofundada acerca da formulação de diversos modelos de isotermas, bem como das limitações inerentes a cada um deles (ARAÚJO et al., 2002).

A transferência de moléculas da fase líquida para uma fase sólida, conhecida como adsorção, é percebida como um processo reversível, onde ocorre um equilíbrio entre as duas fases. A dinâmica da adsorção pode ser descrita da seguinte maneira:



Em que  $A$  é o adsorvato,  $S$  o sítio ativo do adsorvente e  $AS$  adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente,  $k_a$  e  $k_d$  são constantes de velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente.

Quatro modelos de adsorção serão apresentadas a seguir, e foram utilizadas para a realização desta pesquisa.

#### 3.7.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem (PPO)

O Modelo de Pseudo-primeira ordem (PPO) é definido e descrito pela equação formulada por Lagergren (1898), originalmente concebida para explicar a cinética da adsorção de gases em superfícies sólidas, e posteriormente adaptada para aplicação em sistemas sólido/solução. Dentro desse contexto, a equação caracteriza a taxa de adsorção com base na capacidade adsorvente. A teoria subjacente parte da premissa de que cada molécula do adsorvato se vincula a um sítio de adsorção no adsorvente e é regulada por uma reação superficial.

Em termos matemáticos, essa relação é expressa por uma equação diferencial que descreve a velocidade do processo, como mostra a equação 2 ((BEDOYA; VILLAMIZAR, 2008)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1ads}(q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  respectivamente,  $k_{1ads}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção.

Após a integração e substituir pelas condições limites  $t=0$  a  $t=t$ , e  $q_t=0$  para  $q_t=q_t$ , a forma integrada da equação 3 gera a equação não linear a seguir (BEDOYA; VILLAMIZAR, 2008):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{1t}}) \quad (3)$$

### 3.7.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem (PSO)

A base desse modelo decorre de um estudo no qual se atribuem dois sítios ativos de adsorção para cada molécula do adsorvato, e a regulação da velocidade da reação ocorre por meio da quimissorção. A equação diferencial mais amplamente utilizada foi definida por HO e MCKAY (2000), e é expressa da seguinte forma (equação 4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2ads}(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Em que  $k_{2ads}$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade.

Para as condições limites  $t=0$  a  $t=t$ , e  $q_t=0$  para  $q_t=q_t$ , a forma integrada da equação acima torna-se na forma não linear ((SAAVEDRA, 2017)) que é a lei de velocidade integrada para uma reação de pseudo-segunda ordem PSO (equação 5).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (5)$$

Esta equação pode-se reordenar e tornar-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

### 3.7.3 Modelo de pseudo-ordem n (PON)

O modelo proposto por Lagergren pode ser expresso de maneira equivalente no cenário do modelo cinético de ordem n PON, detalhando a taxa de adsorção através de uma equação diferencial específica, conforme documentado por MORAIS et al. (2007) expresso pela seguinte equação.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (7)$$

Em que  $n$  é a ordem da reação e  $k_n$  ( $\text{g}^{n-1} \text{mg}^{1-n} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de adsorção do modelo PON. A subtração  $(q_e - q_t)^n$  é proporcional ao número de sítios ativos por partícula de adsorvente (MORAIS et al., 2007).

Depois da integração, a equação diferencial é representada da seguinte forma:

$$(q_e - q_t)^{1-n} = (n - 1)k_n t + q_e^{1-n} \quad (8)$$

Normalmente, a equação não linear é representada como:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{1}{[1 + (n-1)q_e^{n-1}k_n t]^{1/(n-1)}} \quad (9)$$

Özer (2007) propõe a avaliação direta da capacidade de adsorção e da ordem da reação, utilizando o método mais adequado, em vez de adotar as ordens de reação predefinidas como 1 ou 2, conforme indicado nos modelos mencionados anteriormente.

### 3.7.4 Modelo de Avrami

Quando se trata da equação cinética de Lagergren, o modelo de adsorção proposto por Avrami surge como uma alternativa eficaz para determinar as quantidades cinéticas de adsorção em situações não convencionais. Isso ocorre especialmente em casos em que a velocidade de adsorção é bastante lenta e envolve mais de um mecanismo de adsorção (MIRANDA; ALCÂNTARA, 2006).

Embora os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem sejam amplamente utilizados em estudos de cinética de adsorção, ainda há lacunas na literatura em relação à determinação de alguns parâmetros cinéticos. Aspectos como as variações potenciais nas taxas de adsorção em relação à concentração inicial do adsorvato e ao tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, bem como a exploração de modelos cinéticos de ordem fracionária, requerem uma investigação mais aprofundada.

Nesse sentido, uma equação cinética alternativa de ordem fracionária foi inicialmente proposta por Lopes e colegas, adaptando-a à função exponencial de Avrami, comumente utilizada para estudar a cinética de decomposição térmica, como segue na equação 10 (CARDOSO, 2010).

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_{AV}t)]^n \quad (10)$$

Em que  $\alpha$  é a fração de adsorção,  $q_t/q_e$ , no tempo  $t$ ,  $k_{AV}$  é a constante cinética de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $n$  a ordem fracionária do processo de adsorção que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, ou seja, ao mecanismo de adsorção (CARDOSO, 2010)

Substituindo  $\alpha$  na equação acima, a equação cinética de adsorção de Avrami pode ser descrita como:

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^n\} \quad (11)$$

### 3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção podem ser descritas por equações simples que estabelecem uma relação direta entre o volume adsorvido e a pressão ou concentração do adsorbato. Cada modelo de isoterma é baseado em pressupostos específicos, que nem sempre são adequados para todas as situações. Por isso, é essencial compreender a construção de diferentes modelos de isotermas e estar ciente de suas limitações (PIMENTEL, 2005).

#### 3.8.1 Modelo de Langmuir

O modelo de adsorção mais básico, proposto por Langmuir em 1916, é altamente idealizado e aplicável a sistemas onde as forças envolvidas na adsorção se assemelham às de uma reação química (PIMENTEL, 2005). Langmuir foi pioneiro ao propor um mecanismo histórico de adsorção, que serviu como ponto de partida para o desenvolvimento de outros modelos de avaliação. Este modelo prediz o grau de adsorção em uma superfície, levando em consideração a temperatura e a concentração do adsorbato na solução (SAAVEDRA, 2017).

- As moléculas são adsorvidas em pontos específicos da superfície, conhecidos como "sítios de adsorção".
- Cada sítio pode acomodar apenas uma molécula adsorvida, caracterizando uma adsorção em monocamada.
- A energia da molécula adsorvida é constante em toda a superfície e não é influenciada pela presença ou ausência de outras moléculas nas proximidades, ou seja, a superfície é energeticamente homogênea.
- A adsorção ocorre de forma localizada e é resultado da colisão de moléculas com os sítios disponíveis.

A equação de Langmuir é amplamente utilizada para descrever a adsorção física ou química em superfícies sólidas que possuem um único tipo de sítio ativo de adsorção. Esta isoterma é uma das mais comumente aplicadas e é expressa pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{Q_m * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (12)$$

Onde  $Q_{\max}$  ( $\text{mg/g}^{-1}$ ) representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvato nas condições experimentais e indica o número total de sítios de adsorção disponíveis no adsorvente,  $b$  ( $\text{L mmol}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir que está relacionada com a força de interação entre o adsorvato e o adsorvente, sendo que um valor maior de  $b$  indica uma maior afinidade do adsorvente pelo adsorvato,  $C_e$  é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio, e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato no adsorvente quando o equilíbrio é alcançado, refletindo o número de sítios de adsorção ocupados pelo adsorvato na concentração  $C_e$ .

### 3.8.2 Modelo de Freundlich

Entre os modelos para descrever a adsorção, a equação de Freundlich foi uma das primeiras a estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e sua concentração na solução. Este modelo não assume que os sítios de adsorção têm energia equivalente; em vez disso, considera que o processo de adsorção exibe uma distribuição exponencial dos calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e pode ser representado da seguinte forma (PIMENTEL, 2005):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Onde  $K_f$  ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$ ) é a constante de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção; quanto maior o valor de  $K_f$ , mais acentuada é a inclinação da curva e mais forte é a ligação do adsorvato nos sítios ativos da superfície do adsorvente. A constante  $n$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) representa a intensidade da adsorção ou a heterogeneidade da superfície. Se o valor de  $1/n$  for menor que 1 ou próximo de zero, indica uma isoterma com adsorventes heterogêneos. Se o valor de  $1/n$  for igual ou maior que 1, sugere adsorção cooperativa com adsorventes homogêneos (ZHANG et al., 2012); (SAAVEDRA, 2017).

### 3.8.3 Modelo de sips

A isoterma de Langmuir-Freundlich, também chamada de equação de Sips, é uma fórmula versátil capaz de simular os comportamentos dos modelos de Langmuir e Freundlich (JEPPU; CLEMENT, 2012). Além disso, é um modelo de três parâmetros desenvolvido para

prever sistemas de adsorção heterogêneos, superando a limitação de concentração do adsorvato presente no modelo de Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato, o modelo se comporta como a isoterma de Freundlich, enquanto em concentrações mais altas, prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, típica da isoterma de Langmuir. A equação 14 fornece a expressão matemática para este modelo (SAAVEDRA, 2017).

$$q_e = \frac{Q_m * b * C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + b * C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (14)$$

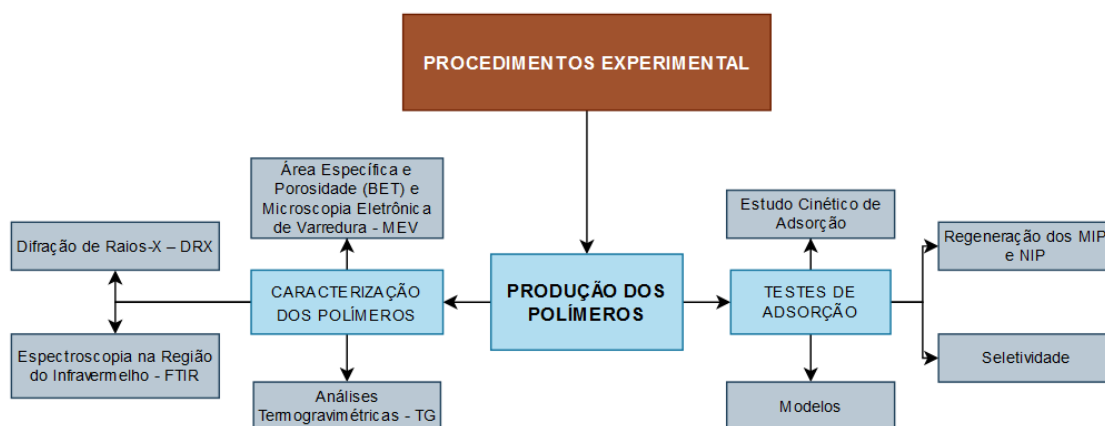
Onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio,  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção do sistema,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato na solução em equilíbrio,  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de afinidade para a adsorção, e  $n$  é um índice que indica a heterogeneidade do sistema.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DOS POLÍMEROS IMPRESSOS MOLECULARES MIP E NIP

Os polímeros foram produzidos utilizando o método de precipitação mencionado no item 3.4.3. Foram realizados dois procedimentos distintos, iniciação e polimerização, para a fabricação dos MIP e NIP, mas mantendo as proporções dos componentes químicos e utilizando o mesmo tipo solvente. Para avaliar o impacto da impressão molecular, foram executados os mesmos dois procedimentos para a síntese dos NIP (polímeros moleculares não impressos). O NIP atua como um controle, uma vez que sua síntese é conduzida na ausência da molécula template.

Figura 10 - Fluxograma representativo do procedimento experimental executado



**Síntese A (MIP):** Em um tubo de 200 ml, foi adicionada uma quantidade de 0,2 mmol de sulfentrazone (Template), previamente dissolvida em 60 ml de etanol 70% (solvente porogênico). A mistura reacional foi então submetida à agitação magnética por aproximadamente uma hora (60 min). Em seguida, foram acrescentados 0,8 mmol de ácido acrílico (monômero funcional) e a agitação foi mantida por mais uma hora (60 min). Posteriormente, foram adicionados 5 mmol de EGDMA (agente de ligação cruzada). A mistura foi aquecida em banho-maria até atingir 50°C e então adicionou-se 0,1 g de KPS (iniciador radicalar). Durante a adição do iniciador radicalar, o meio reacional foi purgado com fluxo de N<sub>2</sub> por 5 minutos. A temperatura foi então aumentada para 70°C em banho-maria. A reação de polimerização foi realizada a 70°C e sob agitação mecânica contínua por 24 horas em equipamento apropriado conforme figura 10.

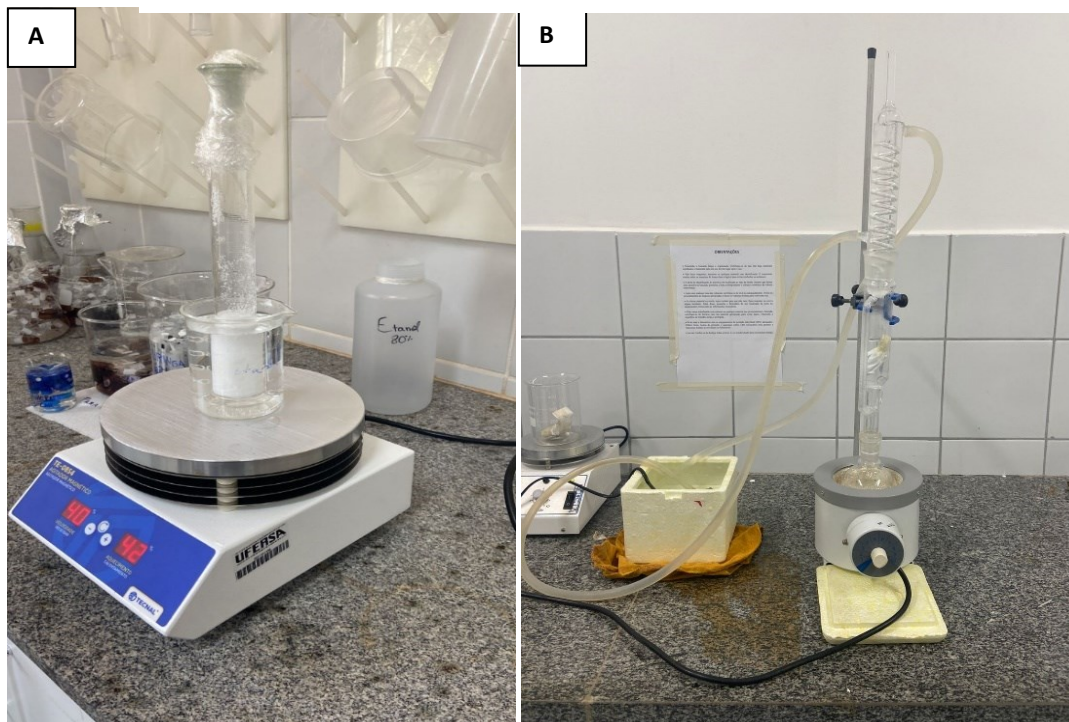
**Síntese B (NIP):** Em um tubo de 200 ml, previamente dissolvida em 60 ml de etanol 70% (solvente porogênico). A mistura reacional foi então submetida à agitação magnética por aproximadamente uma hora (60 min). Em seguida, foram acrescentados 0,8 mmol de ácido acrílico (monômero funcional) e a agitação foi mantida por mais uma hora (60 min). Posteriormente, foram adicionados 5 mmol de EGDMA (agente de ligação cruzada). A mistura foi aquecida em banho-maria até atingir 50°C e então adicionou-se 0,1 g de KPS (iniciador radicalar). Durante a adição do iniciador radicalar, o meio reacional foi purgado com fluxo de N<sub>2</sub> por 5 minutos. A temperatura foi então aumentada para 70°C em banho-maria. A reação de polimerização foi realizada a 70°C e sob agitação mecânica contínua por 24 horas em equipamento apropriado.

Tabela 3 - Composição química dos MIP usados na síntese dos polímeros

| <b>MIP/NIP</b> | <b>Template</b> | <b>Monômero funcional</b> | <b>Iniciador radicalar</b> | <b>Solvente porogênico</b> | <b>Temperatura/tempo de polimerização</b> |
|----------------|-----------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|
| Síntese A      | Sulfentrazone   | AA                        | EGDMA                      | Etanol 70%                 | 70°C e 24h                                |
| Síntese B      | Isento          | AA                        | EGDMA                      | Etanol 70%                 | 70°C e 24h                                |

O polímero formado foi retirado do frasco e seco em estufa a 60°C. A remoção do Template foi feita utilizando um extrator soxhlet por 24h conforme figura 4B, a extração do template dos dois materiais sintetizados foi realizada com a mistura de solventes Metanol/Ácido acético (9:1 v/v). Após garantida a remoção da molécula alvo, o polímero foi seco a 60°C por 24 horas e armazenado em temperatura ambiente.

Figura 11 - Síntese dos MIPs (A) e Lavagem usando Soxhlet (B)



## 4.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS - TG

As análises termogravimétricas dos materiais foram conduzidas utilizando um equipamento TG/DSC Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter no Laboratório de Análise Térmica LACAM/UERN. Cerca de 10 mg do MIP e NIP foram colocados em um cadinho de alumina. O aquecimento foi realizado gradualmente, partindo da temperatura ambiente até 700°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, em uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com vazão de 60 mL/min. Os dados obtidos foram tratados utilizando o software Origin (Versão 8.5) e então os gráficos da análise termogravimétrica (TG).

## 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

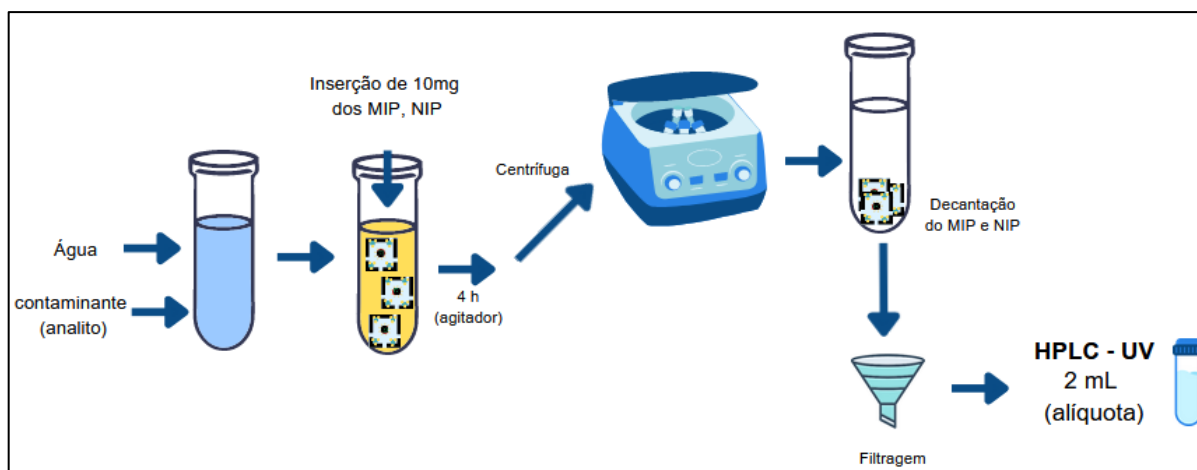
A análise morfológica dos polímeros foi realizada utilizando 2 mg de amostra em um microscópio eletrônico de varredura modelo Tescan VEGA 3, equipado com um sistema integrado de captura de imagens por reflexão. Este equipamento está localizado no Laboratório CPVSA/UFERSA. As micrografias foram obtidas em diversas ampliações, permitindo a avaliação das diferenças morfológicas entre os MIP e os NIP sintetizados.

#### 4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos sobre a quantidade adsorvida ao longo do tempo foram conduzidos em com soluções de sulfentrazone em concentrações fixas, utilizando água como solvente, uma vez que o objetivo do estudo é remover o sulfentrazone de corpos de água.

Os estudos cinéticos foram conduzidos para determinar os tempos necessários para alcançar o equilíbrio na adsorção. Inicialmente, foram realizados estudos de adsorção ao longo de um período de 4 horas, visando atingir o equilíbrio dos materiais correspondentes. Aproximadamente 10 mg de cada um dos polímeros sintetizados foram colocados em contato com 30 ml de uma solução de sulfentrazone, com uma concentração de  $0,5 \text{ mg/L}^{-1}$ , em tubos de falcon. Os frascos foram agitados mecanicamente a 180 rpm durante intervalos de tempo predeterminados (10, 20, 30, 60, 90, 120, 240 minutos), com três frascos para cada intervalo de tempo. Ao término de cada período, as amostras foram centrifugadas e coletadas alíquotas de 2 ml, conforme a figura 12, para posterior análise no cromatógrafo (HPLC-UV) Shimadzu 20A, equipado com o detector UV SPD-20A, com o propósito de construir uma curva da quantidade adsorvida em função do tempo.

Figura 12 - Representação esquemática do procedimento experimental



#### 4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram preparadas soluções de sulfentrazone em diferentes concentrações (0,25, 0,5, 1, 2,5, 5,  $\text{mg L}^{-1}$ ). Em seguida, foram adicionados 10 mg de cada material polimérico, juntamente com 30 mL das soluções de sulfentrazone previamente preparadas. As amostras foram mantidas

sob agitação constante (180 rpm) por quatro horas. Após esse período, alíquotas de cada amostra foram centrifugadas e posteriormente analisadas no cromatógrafo Shimadzu 20<sup>a</sup>.

#### **4.6 PCZ (PONTO DE CARGA ZERO)**

Foram conduzidos experimentos, utilizando 10 mg do polímero em 30 mL de água destilada com pH variando de 2 a 10. Essas soluções foram agitadas a 300 rpm em uma mesa agitadora por 24 horas a uma temperatura de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , conforme descrito por (CAMPOS et al., 2018). Os ajustes de pH foram feitos utilizando NaOH ( $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), HCl ( $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e um pHmetro (Quimis, PHB-550).

Após esse período de 24 horas, os valores de pH das soluções foram medidos novamente e, em seguida, os dados obtidos foram utilizados para plotar o gráfico de  $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . O ponto de carga zero (pH-PCZ) é determinado pelo valor em que a curva intercepta o eixo das abscissas.

#### **4.7 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO**

A avaliação da capacidade adsortiva em função da variação do pH inicial da solução foi realizada conforme (VILLAR DA GAMA et al., 2018). Foram analisados os pH de 5 a 9. As soluções foram previamente ajustadas para um pH entre 5 e 9, utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos a uma concentração de  $0,1 \text{ mol/L}$ . Os experimentos foram conduzidos em tubos de falcon contendo 10 mg do adsorvente (polímero) e 30 ml de solução contendo  $0,5 \text{ mg/L}^{-1}$  de sulfentrazone. As soluções foram agitadas por 4 horas a 180 rpm e a uma temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . Após esse período, alíquotas de cada amostra foram centrifugadas e posteriormente analisadas no cromatógrafo. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada ajuste de pH.

#### **4.8 ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO**

Para avaliar a capacidade de adsorção e dessorção do polímero em água, sem o uso de solventes de lavagem, foi realizada uma análise para verificar se o material permanece adsorvido em meio aquoso. A metodologia descrita no tópico 4.5 foi repetida, mas com um tempo fixo de 240 minutos. Ao final desse período, as amostras foram centrifugadas, e alíquotas

de 2 ml foram coletadas e analisadas no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC-UV) Shimadzu 20A, equipado com detector UV SPD-20A.

Em seguida, os polímeros foram submetidos a uma lavagem com água destilada para remover a molécula template, utilizando um extrator Soxhlet por 24 horas. A água resultante desse processo foi analisada no mesmo cromatógrafo para determinar o grau de contaminação presente e, assim, avaliar a quantidade de material que sofreu dessorção.

#### **4.9 SELETIVIDADE**

A avaliação da seletividade dos polímeros impressos molecularmente (MIP) foi realizada utilizando cinco contaminantes: Sulfentrazone, Diclosulam, Diuron, e 2,4-D. O experimento foi conduzido ao longo de um período de 4 horas, com o objetivo de alcançar o equilíbrio entre os materiais. Aproximadamente 10 mg de cada um dos polímeros sintetizados foram colocados em contato com 30 ml de solução de cada um dos contaminantes, em uma concentração de 0,5 mg/L, dentro de tubos Falcon. As amostras foram agitadas mecanicamente a 180 rpm por 240 minutos, utilizando três frascos para cada contaminante. Ao final de cada período, as amostras foram centrifugadas e alíquotas de 2 ml foram coletadas, conforme ilustrado na Figura 12, para posterior análise em um cromatógrafo (HPLC-UV) Shimadzu 20A, equipado com detector UV SPD-20A, com o objetivo de construir a curva de quantidade adsorvida.

#### **4.10 REGENERAÇÃO-REUSO DOS MIP E NIP**

Para avaliar a capacidade de regeneração e reutilização dos MIP e NIP, foram realizados testes de adsorção em série. Cerca de 10 mg de cada polímero sintetizado (MIP e NIP) foram colocados em contato com 30 mL de uma solução de sulfentrazona com concentração de 0,5 mg/L, utilizando tubos de Falcon. As amostras foram agitadas mecanicamente a 180 rpm, e os experimentos foram conduzidos em triplicata. Após cada intervalo de tempo, as amostras foram centrifugadas, e alíquotas de 2 mL foram coletadas, conforme ilustrado na Figura 12, para análise posterior em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC-UV) Shimadzu 20A, equipado com detector UV SPD-20A. Após a coleta das alíquotas, os polímeros foram submetidos à lavagem para remoção da molécula template, utilizando um extrator Soxhlet por 24 horas, conforme Figura 4B. A extração do template dos polímeros sintetizados foi realizada com uma mistura de solventes Metanol/Ácido acético (9:1 v/v). Após a remoção completa da

molécula-alvo, os polímeros foram secos a 60°C por 24 horas e armazenados em temperatura ambiente para um novo ciclo de testagem, totalizando três ciclos de contaminação, lavagem e reutilização.

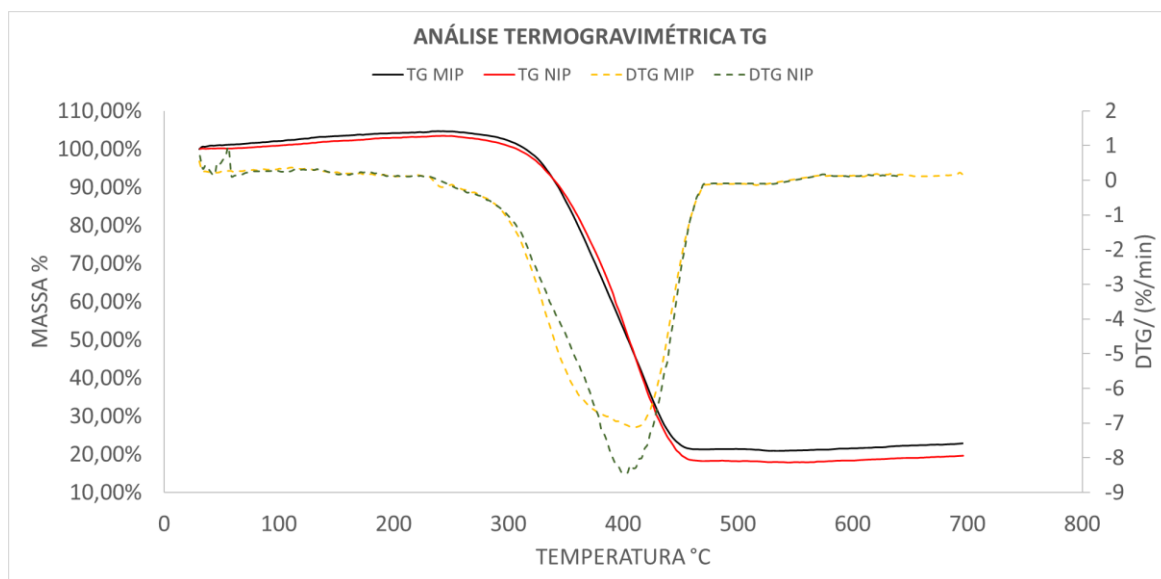
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS MIP E NIP

#### 5.1.1 Análise Termogravimétrica TG

O Gráfico 1 apresenta as análises termogravimétricas (TGA/DTG) do MIP e NIP obtidos após a extração do template. Observa-se que até aproximadamente 300°C não ocorrem perdas de massa significativas em ambos os polímeros, indicando uma estabilidade térmica robusta nessa faixa de temperatura. No intervalo de 300°C a 450°C, observa-se uma perda de massa acentuada, em torno de 80%, tanto para o MIP quanto para o NIP e devem estar relacionadas com a degradação das cadeias poliméricas. Este comportamento é consistente com os resultados reportados por (COSTA, 2017), que também identificou características térmicas e perda de massa semelhantes entre os dois polímeros. Esses achados reforçam que, do ponto de vista termogravimétrico, MIP e NIP compartilham propriedades térmicas comparáveis e resistência térmica até os 300 °C.

Gráfico 1 - Curvas termogravimétricas das amostras de MIP e NIP com temperaturas variando de 25 °C até 700 °C



### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

As micrografias, com ampliações de até 50.000 vezes, permitiram a análise detalhada da morfologia externa de cada amostra. Os resultados mostraram que a polimerização resultou na formação de partículas esféricas e homogêneas, com diâmetros variando de 0,3 a 5 micrômetros. Além disso, as partículas exibiram uma distribuição regular e uma tendência a formar aglomerados, características típicas da polimerização por precipitação, conforme descrito por (BELTRAN et al., 2010). A morfologia observada nas imagens (Figura 13-14) confirma o sucesso da síntese dos polímeros, atendendo às expectativas. Esses achados indicam que o controle das variáveis durante o processo de síntese foi eficaz, assegurando a obtenção da estrutura desejada.

Figura 13 - MIP 1.000x (A), NIP 1.000x (B), MIP 10.000x (C), NIP 10.000x (D)

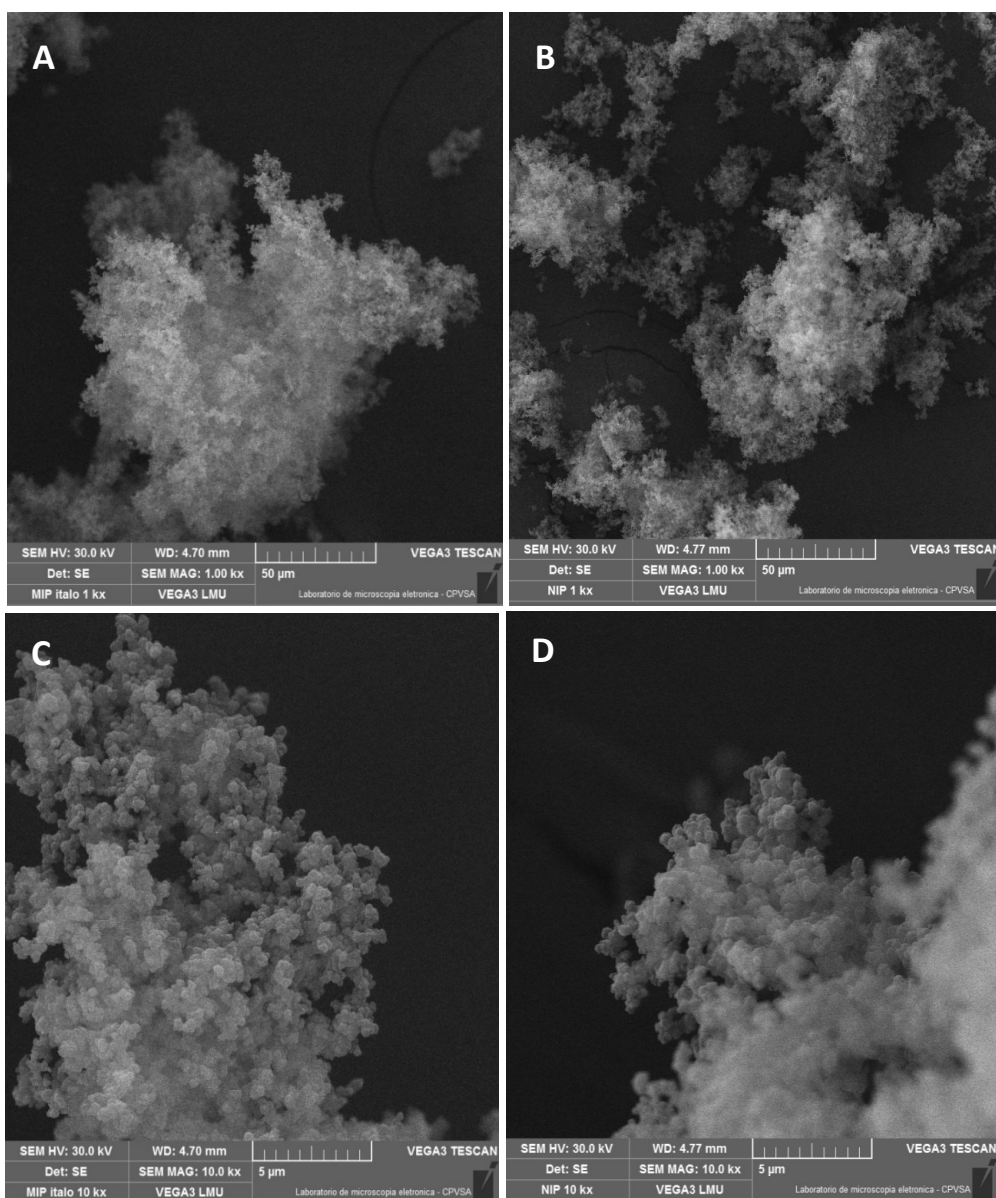
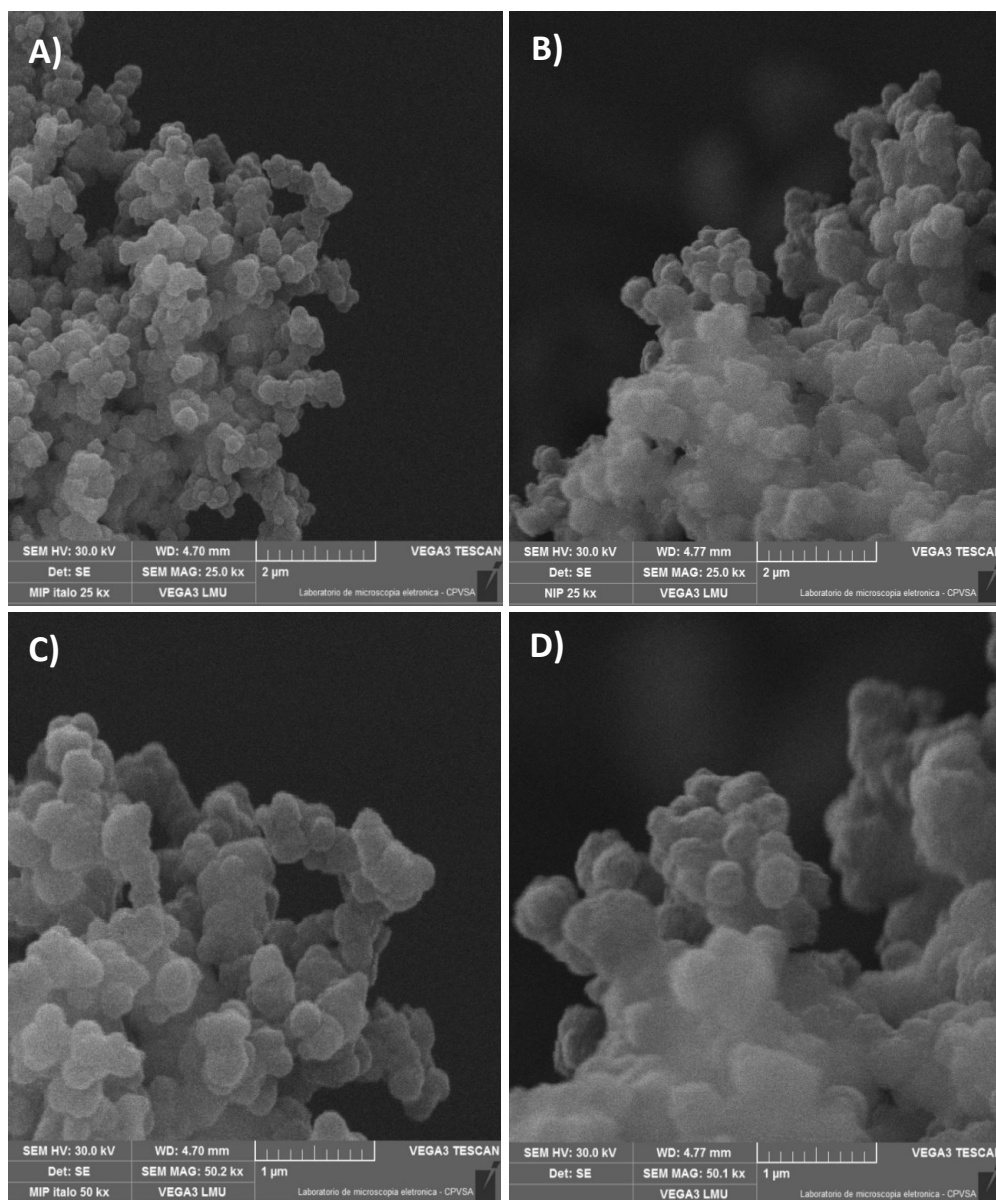


Figura 14 - - MIP 25.000x (A), NIP 25.000x (B), MIP 50.000x (C), NIP 50.000x (D)



## 5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

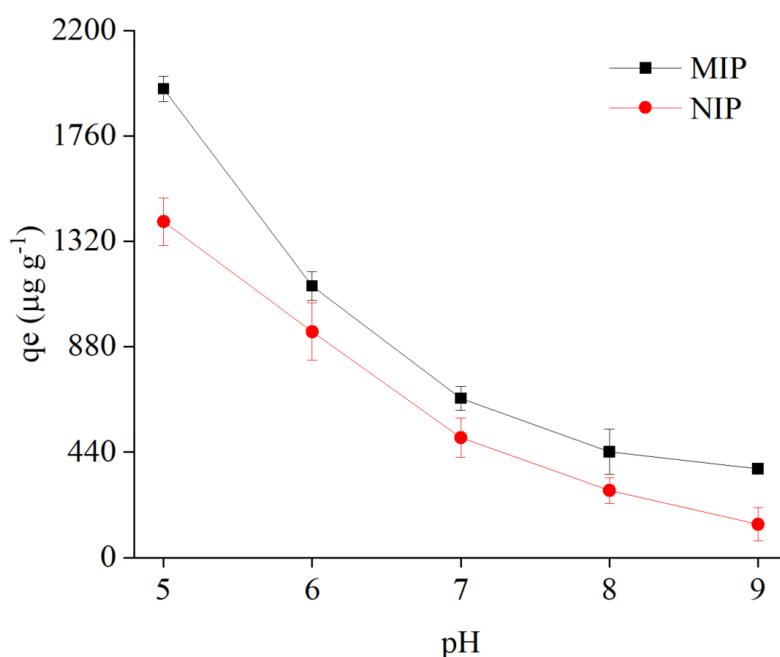
Os resultados da adsorção foram analisados cineticamente utilizando os modelos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO), pseudo ordem n (PON) e Avrami. Além disso, as isotermas de adsorção foram estudadas por meio dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

### 5.2.1 Efeito do pH na adsorção

O impacto do pH na adsorção dos MIP e NIP foi examinado ao variar o pH na faixa de 5 a 9, mantendo concentrações de 0,5 mg L<sup>-1</sup> e temperatura de 25°C. O tempo de equilíbrio utilizado para coletar os dados experimentais foi de 24 horas, período suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio, como evidenciado pelos testes cinéticos tanto do MIP quanto do NIP.

A análise do gráfico 2 revela que o sulfentrazone é mais bem adsorvido em pHs mais baixos, indicando que o mecanismo de adsorção é amplamente influenciado por interações eletrostáticas, envolvendo os sítios protonados na superfície dos polímeros e os grupos aniônicos presentes no adsorvato.

Gráfico 2 - Influência do pH na adsorção do sulfentrazone em contato com MIP e NIP



O pH da solução desempenha um papel importante na carga superficial dos adsorventes, bem como na ionização de várias substâncias solúveis, afetando os íons presentes na solução. Mudanças no pH influenciam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais na superfície dos sítios ativos do polímero.

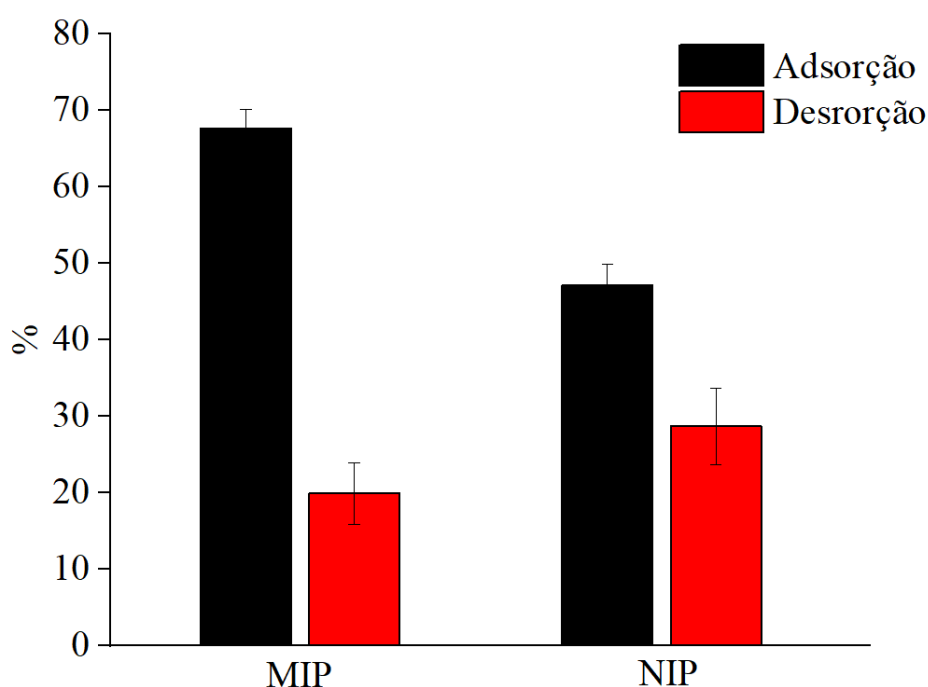
Como mencionado anteriormente, o pHPCZ determinado para o MIP e NIP foi de aproximadamente 4. Isso indica que a superfície do polímero apresenta cargas positivas em pHs abaixo de 4. Portanto, podemos inferir que a adsorção do sulfentrazone é mais eficiente em

meios ácidos, uma vez que este é um herbicida aniônico. Assim, não há competição entre os íons do sulfentrazone e os íons  $H^+$ , diferentemente do que ocorre em meios básicos, quando os íons do corante competem com os íons  $OH^-$  no processo de adsorção.

### 5.2.2 Estudo de adsorção e dessorção

Os resultados apresentados no gráfico 3 mostraram que o MIP reteve cerca de 70% do contaminante, enquanto o NIP reteve aproximadamente 50%. Além disso, o MIP conseguiu manter 80% do contaminante retido mesmo após 24 horas de lavagem com água destilada, indicando uma dessorção de apenas 20%, em comparação com uma dessorção de 30% no NIP. Esses resultados eram esperados, já que as cavidades seletivas do MIP proporcionam uma retenção mais eficiente do material em comparação ao NIP, demonstrando mais uma vez a eficácia dos polímeros molecularmente impressos.

Gráfico 3 - Adsorção e Dessorção do sulfentrazone lavados com água destilada.



### 5.2.3 Influência do tempo de contato

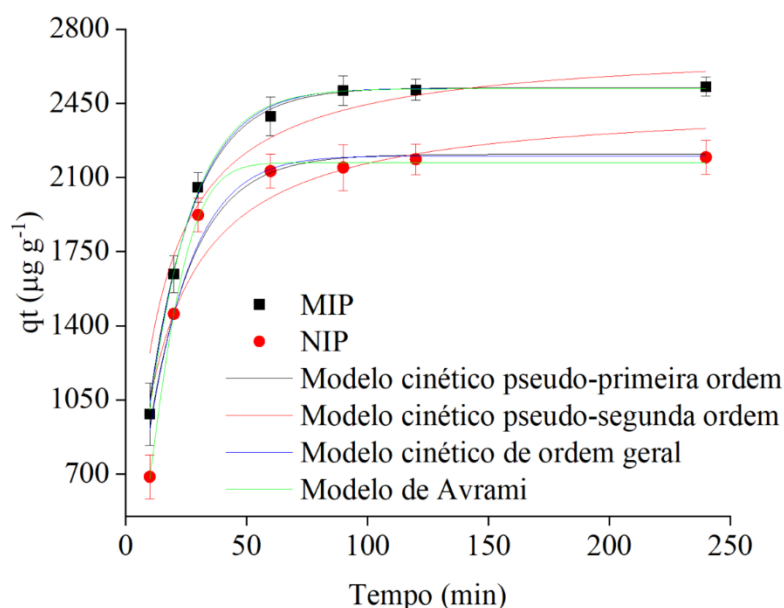
Foram selecionados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO), ordem n (PON) e Avrami para a análise dos processos de adsorção.

O gráfico 4, que representa a quantidade adsorvida ( $q_t$ ) em função do tempo, conforme mostrado abaixo, indica um aumento contínuo das quantidades adsorvidas pelo MIP e NIP com o aumento do tempo de contato, atingindo o equilíbrio de adsorção após um período de aproximadamente 100 minutos. O tempo estabelecido por este estudo desempenha um papel crucial nos processos subsequentes de adsorção, permitindo a otimização e a determinação dos momentos ideais de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

Ao analisar o gráfico, observa-se que tanto para o MIP quanto para o NIP, a taxa de adsorção foi significativamente elevada nos primeiros minutos do processo (0 a 70 minutos), com quantidades de sulfentrazone adsorvidas variando de 700 a 2500  $\mu\text{g/g}$ , esse comportamento já era esperado, pois os sítios de adsorção estão mais disponíveis durante os primeiros minutos do ensaio, resultando na saturação do material. Os valores máximos de adsorção foram atingidos aproximadamente aos 50 minutos para o NIP (2100  $\mu\text{g/g}$ ) e aos 70 minutos para os MIP (2500  $\mu\text{g/g}$ ).

Esses resultados indicam que os MIP sintetizados demonstraram uma maior seletividade em relação ao sulfentrazone quando comparados aos NIP. Essa diferença nas quantidades máximas adsorvidas pelos MIP em relação aos NIP pode ser explicada pelo melhor desenvolvimento das cavidades de reconhecimento específico, evidenciando o processo de reticulação dos monômeros em relação à molécula Template explicada conforme a figura 2 do tópico 3.2.

Gráfico 4 - Gráficos dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, ordem n e Avrami obtidos do estudo cinéticos dos MIPs e NIPs



A análise dos dados experimentais de adsorção e a seleção do modelo que melhor descreve o comportamento do sistema foram realizadas com base em parâmetros estatísticos, conforme detalhado na seção 3.10. Na tabela 4 são estão apresentados os parâmetros.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção dos polímeros MIP e NIP

| Modelo cinético                    | Parâmetro                      | MIP      | NIP       |
|------------------------------------|--------------------------------|----------|-----------|
| <b>Pseudo Primeira Ordem (PPO)</b> | $q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | 2524,016 | 2209,26   |
|                                    | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )    | 0,05363  | 0,05389   |
|                                    | AIC                            | 52,35    | 69,44     |
|                                    | AICc                           | 55,35    | 72,44     |
| <b>Pseudo Segunda Ordem (PSO)</b>  | $q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | 2724,55  | 2465,10   |
|                                    | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )    | 3,21E-5  | 2,9433E-5 |
|                                    | AIC                            | 72,38    | 76,22     |
|                                    | AICc                           | 75,38    | 79,22     |
| <b>Pseudo Ordem n (PSO)</b>        | $q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | 2520,30  | 2200,70   |
|                                    | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )    | 0,075    | 0,096     |
|                                    | n                              | 0,95     | 0,91      |
|                                    | AIC                            | 51,28    | 68,47     |
|                                    | AICc                           | 54,28    | 71,47     |
| <b>Avrami</b>                      | $q_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | 2519,17  | 2170,42   |
|                                    | $K_{Av}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | 0,042    | 0,0099    |
|                                    | nAv                            | 1,074    | 1,576     |
|                                    | AIC                            | 47,58    | 46,64     |
|                                    | AICc                           | 50,58    | 49,64     |

Com base nos dados fornecidos, nota-se que o modelo que melhor se adequou aos materiais sintetizados foi o modelo de Avrami, com valores estimados de  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de 2519,17 e um erro de 10,55. Essa escolha foi motivada pelo fato de o modelo de Avrami ter produzido valores menores de AICC (Critério de Informação de Akaike) em comparação com os outros modelos.

O parâmetro "n" é responsável por determinar a ordem da reação, e os valores dessa variável para os polímeros sintetizados foram próximos de 1, indicando que a equação de pseudo primeira ordem (PPO), também poderia se adequar aos dados experimentais. Esse aspecto é confirmado quando se analisam os valores de AICC para o ajuste da PPO, os quais são melhores do que aqueles observados para o mesmo material no modelo de pseudo segunda ordem (PSO). A aplicação deste modelo sugere que o processo de adsorção para os materiais sintetizados ocorre através da ocupação de um único sítio ativo em uma superfície sólida e energeticamente homogênea presente nos materiais.

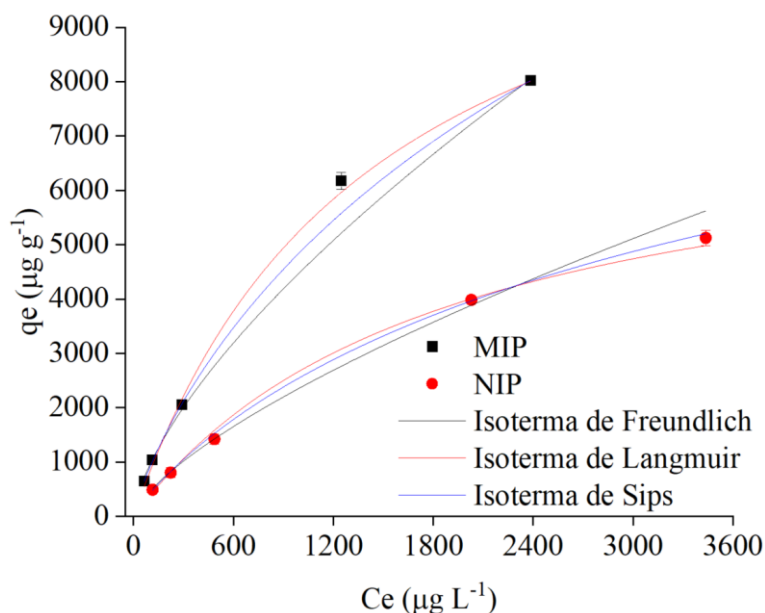
Ao comparar os valores da constante cinética  $k_n$  entre o MIP ( $0,049 \text{ min}^{-1}$ ) e o NIP ( $0,0099 \text{ min}^{-1}$ ), observa-se que, para os polímeros sintetizados na presença do template, a

adsorção ocorre de forma mais lenta, porém adsorve uma quantidade maior. Possivelmente, esse comportamento esteja relacionado às variedades e formatos de sítios ativos do NIP, que possivelmente possuem poros médios maiores que no MIP. Isso permite uma transferência de mais rápida da molécula de sulfentrazone para os sítios seletivos. No entanto, esses sítios acabam saturando mais rapidamente, resultando em uma menor quantidade adsorvida em comparação com o MIP.

#### 5.2.4 Isotermas de Adsorção

Por meio do gráfico 5, pode-se observar uma grande discrepância na quantidade de sulfentrazone adsorvida no MIP e NIP. Para as mesmas temperaturas de 298,15 K, os valores máximos de  $q_e$  observados para o MIP nos modelos de Freundlich, Langmuir e Sips foram, respectivamente, 43,801, 12846,62 e 21663,55 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), enquanto para o NIP foram de 18,61, 7700,48 e 11151,57. Essas diferenças nos valores de  $q_e$  dos MIP e NIP oferecem uma indicação da capacidade de reconhecimento seletivo dos MIP para o sulfentrazone.

Gráfico 5 - Gráficos dos modelos Freundlich, Langmuir e Sips não lineares



Na Tabela 5, são apresentados os valores dos parâmetros determinados pelos modelos usados para cada um dos sistemas de adsorção. Os valores dos coeficientes de correlação  $R^2$  (0,9843 - 0,9987 - 0,99) associados aos menores valores de AICC, respectivamente, indicam o melhor ajuste ao modelo de Langmuir, significando que o processo adsorptivo ocorre com a

formação de monocamada e que a superfície do adsorvente pode ser considerada homogênea conforme afirma (FILIPPI, 2019).

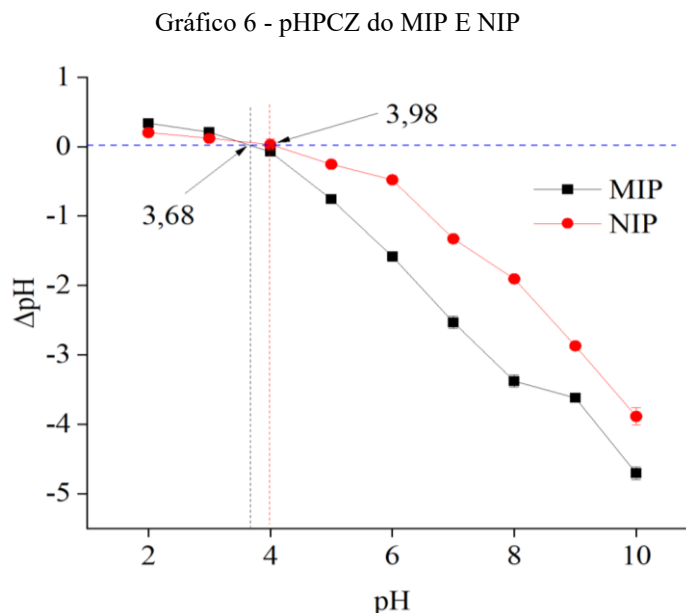
Tabela 5 - Parâmetros obtidos das equações não lineares para os polímeros

| Modelo cinético   | Parâmetro                             | MIP      | NIP      |
|-------------------|---------------------------------------|----------|----------|
| <b>Freundlich</b> | $k_f (\mu\text{g g}^{-1})$            | 43,80    | 18,61    |
|                   | $n (\text{L mg}^{-1})$                | 1,4916   | 1,425    |
|                   | $R^2$                                 | 0,9843   | 0,9925   |
|                   | AIC                                   | 64,41    | 60,50    |
|                   | AICc                                  | 70,41    | 66,50    |
| <b>Langmuir</b>   | $Q_{\text{max}} (\mu\text{g g}^{-1})$ | 12846,62 | 7700,48  |
|                   | $KL (\text{L mg}^{-1})$               | 6,944E-4 | 5,33E-4  |
|                   | $R^2$                                 | 0,9987   | 0,9978   |
|                   | AIC                                   | 52,775   | 50,065   |
|                   | AICc                                  | 58,775   | 56,065   |
| <b>Sips</b>       | $Q_{\text{max}} (\mu\text{g g}^{-1})$ | 21663,55 | 11151,57 |
|                   | $b_1 (\text{L mg}^{-1})$              | 0,001    | 7,13E-4  |
|                   | $n$                                   | 1,226    | 1,145    |
|                   | $R^2$                                 | 0,99     | 0,9892   |
|                   | AIC                                   | 87,98    | 79,19    |
|                   | AICc                                  | 93,98    | 85,19    |

Além disso, ao examinar os dados apresentados na Tabela 5, é possível notar que os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich conseguem descrever adequadamente o comportamento do processo de adsorção do sulfentrazone. No modelo de Langmuir, a constante  $KL$ , com um valor de 6,944E-4, confirma uma interação satisfatória entre o adsorvato e o adsorvente. Além disso, o parâmetro de evolução de equilíbrio  $RL$  do modelo de Langmuir, com um valor entre 0 e 1, indica uma excelente afinidade. No entanto, o modelo matemático de Langmuir demonstrou uma capacidade superior em descrever a adsorção, visto que produziu um coeficiente de correlação linear  $R$  mais elevado.

Conforme mostrado no gráfico 5, em baixas concentrações, as isotermas dos modelos experimentais, Langmuir e Freundlich, são bastante semelhantes. No entanto, em concentrações elevadas, a isoterma do modelo de Freundlich se desvia, o que está de acordo com a afirmação de (SILVA et al., 2020), indicando que esse modelo não se ajusta bem a essas condições.

### 5.2.5 Determinação do ponto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>)



Conforme ilustrado no gráfico 6, observa-se que os valores de pH<sub>pzc</sub> do MIP e do NIP são próximos, com 3,68 para o MIP e 3,98 para o NIP. Com base nessa informação, é esperado que em pHs inferiores a 4, ocorra uma taxa de adsorção mais eficiente. Isso se deve ao fato de o sulfentrazone ser um herbicida ácido aniônico, o qual é atraído pela superfície protonada do polímero.

### 5.2.6 Seletividade

O estudo de seletividade foi realizado comparando a adsorção do sulfentrazone com a de diferentes moléculas de herbicidas. No Gráfico 7, são apresentados os resultados de adsorção para cada um dos contaminantes investigados. Os dados evidenciam a notável capacidade seletiva dos MIP na adsorção, uma vez que, embora o diclosulam e o diuron tenham sido consideravelmente adsorvidos, o MIP demonstrou uma eficiência significativamente maior na extração do sulfentrazone, confirmando sua seletividade.

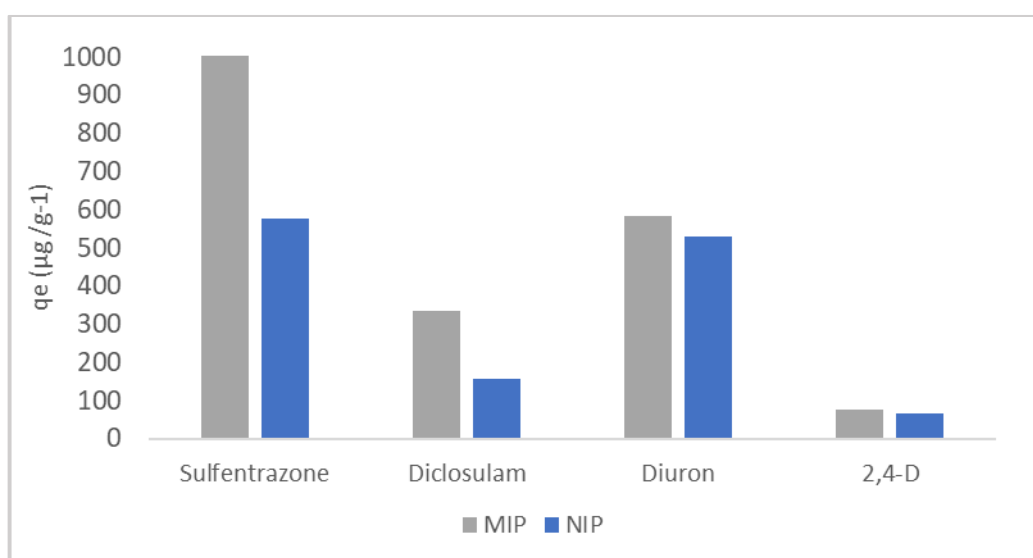
Adicionalmente, nota-se que o MIP apresentou o dobro da capacidade de adsorção em relação ao NIP, com valores de 1029 e 576  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente, conforme discutido no tópico 5.2.3.

Uma possível explicação para a elevada adsorção do diuron é a forte interação química entre o MIP e o contaminante, potencialmente causada por forças intermoleculares, como as de

van der Waals e ligações de hidrogênio. Essas interações são particularmente relevantes para pesticidas de baixa solubilidade, baixa polaridade e não ionizáveis, como o diuron.

Esse comportamento também explica os valores de adsorção do composto tanto no MIP quanto no NIP serem quase idênticos, com valores de 583  $\mu\text{g/g}$  e 530  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. Isso sugere que a seletividade física pelos poros dos polímeros foi mínima, e que a interação química desempenhou um papel predominante, justificando a semelhança nos valores de adsorção entre o MIP e o NIP no Diuron.

Gráfico 7 - Estudo de seletividade entre o sulfentrazone e outros contaminantes

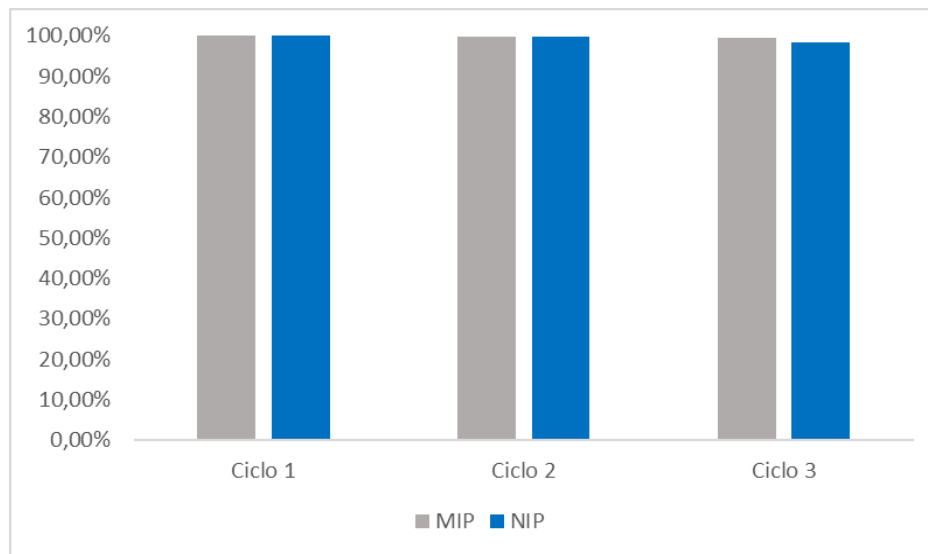


### 5.2.7 Recuperação e reuso

Os estudos de dessorção e regeneração destacam a importância da capacidade de reutilização dos MIP e NIP para uma aplicação viável em escala real.

No Gráfico 8, são apresentados os resultados do estudo em termos de porcentagem máxima de adsorção. O primeiro ciclo de adsorção foi considerado como a capacidade máxima de adsorção dos polímeros, e os ciclos subsequentes foram comparados com ele, evidenciando a diminuição na adsorção ao longo dos ciclos. Após três ciclos de adsorção/dessorção, as capacidades de adsorção dos MIP e NIP se mantiveram praticamente inalteradas, com uma taxa de regeneração de quase 99% em todos os três ciclos, resultado semelhante encontrado por (SAAVEDRA, 2017). Embora mais ciclos devam ser testados para determinar a capacidade máxima de regeneração, os resultados indicam uma boa perspectiva de uso.

Gráfico 8 - Regeneração e Reuso dos MIP e NIP após ciclos de lavagem e reutilização



## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposta a síntese e o estudo de um polímero de impressão molecular para a extração do contaminante sulfentrazone em água. Os resultados indicaram que tanto o MIP quanto o NIP apresentaram bom desempenho na remoção do contaminante.

O tempo de equilíbrio na adsorção de sulfentrazone pelos materiais impressos foi de 100 minutos, sendo adequado para a remoção do contaminante em matrizes reais, caracterizando um processo rápido e eficaz. A capacidade máxima de adsorção ( $q_e$ ) atingiu 12.846,62  $\mu\text{g/g}$  para o MIP, enquanto o NIP registrou 7.700,48  $\mu\text{g/g}$ , evidenciando que o MIP foi mais eficiente que o NIP, o que sugere a seletividade e a capacidade superior do MIP. Esses resultados indicam que a adsorção foi predominantemente governada por processos físicos, com formação de monocamadas, o que sugere que a superfície do adsorvente pode ser considerada homogênea.

Os resultados preliminares obtidos no estudo de adsorção confirmam as propriedades impressas nos polímeros sintetizados, reforçando a relevância do trabalho, uma vez que sua aplicação em condições reais é viável. Nos estudos de reutilização, foi observada uma alta eficiência de regeneração dos materiais, com perdas mínimas em suas capacidades de adsorção iniciais, demonstrando que os MIP e MMIP têm potencial para serem reutilizados.

## 7. REFERÊNCIAS

- ALVES, L. T. D. O. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MIP A PARTIR DA FENILALANINA VISANDO SUA APLICAÇÃO NA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA. [s.l.]: [s.n.], 2015. Disponível em: <[https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-A3CG4Z/1/disserta\\_\\_o\\_final\\_corrigida\\_layla\\_talita\\_\\_12\\_06\\_2015.pdf](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-A3CG4Z/1/disserta__o_final_corrigida_layla_talita__12_06_2015.pdf)>. Acesso em: 15/fev./24.
- ARAÚJO, W. S. et al. RELAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS E ATRIBUTOS QUÍMICOS E FÍSICOS DE CLASSES DE SOLO DO BRASIL (1). [s.l.]: [s.n.], 2002.
- BEDOYA, M. L. P.; VILLAMIZAR, L. E. V. MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA KINETC MODELING BIOSORPTION OF Cr(III) USING ORANGE SHELL. [s.l.], v. 76, p. 95–106, 2008. ISSN: 0012-7353.
- CAMPOS, N. F. et al. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science and Technology*, [s.l.], v. 36, no 7–8, p. 1405–1421, 2018. ISSN: 20484038, DOI: 10.1177/0263617418773844.
- CARDOSO, N. F. Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente. [s.l.]: [s.n.], 2010.
- COSTA, A. C. Síntese e estudo de um polímero de impressão molecular (Molecularly Imprinted Polymer, MIP) usando bisfenol A como molécula molde para aplicação em extração em fase sólida (Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction, MISPE). [s.l.], 2017.
- DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. [s.l.]: [s.n.], 2001.
- FARIA, A. A. Síntese e estudo de materiais poliméricos baseados no Polipirrol. [s.l.]: [s.n.], 2009.
- FERNANDES. RAQUEL MARIA TRINDADE FERNANDES POLÍMEROS DE IMPRESSÃO MOLECULAR PARA EXTRAÇÃO SELETIVA DE FÁRMACOS EM MATRIZES BIOLÓGICAS E DETERMINAÇÃO POR LC-MS/MS E MS/MS CAMPINAS 2012. [s.l.]: [s.n.], 2012.
- FIGUEIREDO, E. C. et al. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. Em: *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. [s.l.]: [s.n.], 2008.
- FILIPPI, N. G. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO UM MATERIAL HÍBRIDO A BASE DE SÍLICA. [s.l.]: [s.n.], 2019.

FREITAS. SORÇÃO DO SULFENTRAZONE EM DIFERENTES TIPOS DE SOLO DETERMINADA POR BIOENSAIOS 1 Sulfentrazone Sorption in Different Types of Soil by Bioassays. [s.l.]: [s.n.], 2014.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. The role of oxygen functional groups in the adsorption of heteroaromatic nitrogen compounds. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 297, p. 217–223, 2015. ISSN: 18733336, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.056.

HUANG, W. et al. Selective Adsorption of Dibenzothiophene using Magnetic Molecularly Imprinted Polymers. [s.l.]: [s.n.], 2012. Disponível em: <<https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1260/0263-6174.30.4.331>>. Acesso em: 14/fev./24.

HUESA, A. P. Eliminación de contaminantes emergentes del agua mediante adsorción sobre materiales de carbón activados. [s.l.], 2020.

HUNG, C.-Y.; HUANG, H.-H.; HWANG CŸ, C.-C. Chiral separations of mandelic acid by HPLC using molecularly imprinted polymers. [s.l.]: [s.n.], 2005. Disponível em: <[www.scielo.br/eqEcl.Quím](http://www.scielo.br/eqEcl.Quím)>.

HUSSAIN, S. et al. A novel core@shell magnetic molecular imprinted nanoparticles for selective determination of folic acid in different food samples. *Reactive and Functional Polymers*, [s.l.], v. 106, p. 51–56, 2016. ISSN: 13815148, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.011.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, [s.l.], v. 129–130, p. 46–53, 2012. ISSN: 01697722, DOI: 10.1016/j.jconhyd.2011.12.001.

LANGARO, A. C. ANA CLAUDIA LANGARO SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO SULFENTRAZONE EM LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO APLICADO DE FORMA ISOLADA E EM MISTURA COM FORMULAÇÕES DE GLYPHOSATE. [s.l.]: [s.n.], 2018.

LEE, S. H.; DOONG, R. A. Adsorption and selective recognition of 17 $\beta$ -estradiol by molecularly imprinted polymers. *Journal of Polymer Research*, [s.l.], v. 19, no 8, 2012. ISSN: 10229760, DOI: 10.1007/s10965-012-9939-9.

LUCCI, P.; NÚÑEZ, O.; GALCERAN, M. T. Solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for selective extraction of natural and synthetic estrogens from aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, [s.l.], v. 1218, no 30, p. 4828–4833, 2011. ISSN: 00219673, DOI: 10.1016/j.chroma.2011.02.007.

MIRANDA, W. D.; ALCÂNTARA, E. F. da C. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO UTILIZANDO O MODELO DE AVRAMI. [s.l.]: [s.n.], 2006.

PIMENTEL, P. M. REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS PRODUZIDAS USANDO XISTO RETORTADO COMO ADSORVENTE. [s.l.]: [s.n.], 2005.

RODRIGUES, P. C. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÕES ESTRUTURA / PROPRIEDADES DE REDES MISTAS DE POLIANILINA / POLIURETANO COM ARQUITETURA MOLECULAR PRÉ-DESENHADA. [s.l.]: [s.n.], 2004.

RODRIGUEZ, F. Chemical engineering series: Principles of polymer system. [s.l.]: [s.n.], 1982.

SAAVEDRA, L. N. M. UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO Instituto de Ciências Exatas e Biológicas Dissertação Sínteses de polímeros molecularmente impressos para adsorção seletiva de quinolina em matriz orgânica. [s.l.]: [s.n.], 2017. Disponível em: <www.sisbin.ufop.br>.

SILVA, E. L. et al. Application of Langmuir and Freundlich models in the study of banana peel as bioadsorbent of copper (II) in aqueous medium. *Revista Materia*, [s.l.], v. 25, no 2, p. 1–12, 2020. ISSN: 15177076, DOI: 10.1590/S1517-707620200002.1056.

SILVA, R. G. da C. MATERIAIS SORVENTES IMPRESSOS MOLECULARMENTE PREPARADOS POR PROCESSOS SOL-GELSOL-GEL. Campinas: [s.n.], 2009. Disponível em: <<https://repositorio.unicamp.br/Busca/Download?codigoArquivo=507103>>. Acesso em: 15/fev./24.

SOUZA, M. D.; BARBOSA, C. M. POLÍMEROS COM CAPACIDADE DE RECONHECIMENTO MOLECULAR NO CONTROLO DA LIBERTAÇÃO DE FÁRMACOS. Em: *Quim. Nova*. [s.l.]: [s.n.], 2009.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. POLÍMEROS BIOMIMÉTICOS EM QUÍMICA ANALÍTICA. PARTE 1: PREPARO E APLICAÇÕES DE MIP (“MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS”) EM TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO. Em: *Quim. Nova*. [s.l.]: [s.n.], 2005.

VILLAR DA GAMA, B. M. et al. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 201, p. 219–228, 2018. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.291.

VINICIUS, P. et al. CONTROLE EM PÓS-EMERGÊNCIA DE PLANTAS DANINHAS POR HERBICIDAS UTILIZADOS NA CULTURA DA CANA-DE-AÇÚCAR 1 CONTROL OF WEEDS IN POST-EMERGENCE HERBICIDES USED IN CULTURE OF SUGAR CANE. *Revista Caatinga*, [s.l.], p. 21–32, 2015. ISSN: 1983-2125.

WHITCOMBE, M. J. et al. A New Method for the Introduction of Recognition Site Functionality into Polymers Prepared by Molecular Imprinting: Synthesis and Characterization of Polymeric Receptors for Cholesterol. [s.l.]: [s.n.], 1995.

XU, W. zhen et al. A molecularly imprinted polymer based on TiO<sub>2</sub> as a sacrificial support for selective recognition of dibenzothiophene. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 172, no 1, p. 191–198, 2011. ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.089.

ZHANG, W. et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 117, p. 40–47, 2012. ISSN: 09608524, DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.064.

ZHAO, Y.; WANG, H.; WANG, T. Adsorption of NO from flue gas by molecularly imprinted adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 306, p. 832–839, 2016. ISSN: 13858947, DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.023.