

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

Campus Poços de Caldas

**RIDIEN GONÇALVES DE ALENCAR**

**POLÍMERO DE IMPRESSÃO MOLECULAR SINTETIZADO POR  
MICROONDAS PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E PRÉ  
CONCENTRAÇÃO DE SERTRALINA EM AMOSTRAS AMBIENTAIS**

Poços de Caldas /MG

2022

**RIDIEN GONÇALVES DE ALENCAR**

**POLÍMERO DE IMPRESSÃO MOLECULAR SINTETIZADO POR MICROONDAS  
PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE  
SERTRALINA EM AMOSTRAS AMBIENTAIS**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Ciência e Tecnologia da Universidade Federal  
de Alfenas, campus Poços de Caldas, como  
parte dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de  
Produtos e Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni  
Freschi.

Poços de Caldas/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Alencar, Ridien Gonçalves de.

Polímero de impressão molecular sintetizado por microondas para extração em fase sólida e pré concentração de sertralina em amostras ambientais / Ridien Gonçalves de Alencar. - Poços de Caldas, MG, 2022. 146 f.: il. -

Orientador(a): Gian Paulo Giovanni Freschi.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022. Bibliografia.

1. Contaminantes emergentes. 2. Polímeros de impressão molecular. 3. Antidepressivos. 4. Extração em fase sólida. 5. Energia micro-ondas. I. Freschi, Gian Paulo Giovanni, orient. II. Título.

**POLÍMERO DE IMPRESSÃO MOLECULAR SINTETIZADO POR MICROONDAS PARA EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE SERTRALINA EM AMOSTRAS AMBIENTAIS**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 12 de dezembro de 2022.

Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira  
Instituição: Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Roberto Bertholdo  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Bertholdo, Professor do Magistério Superior**, em 12/12/2022, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Guilherme Esteves Nogueira, Usuário Externo**, em 16/12/2022, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gian Paulo Giovanni Freschi, Professor do Magistério Superior**, em 20/12/2022, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0883412** e o código CRC **F21ED60A**.

*Dedico esse trabalho à minha mãe, Sara Gonçalves, pelo apoio incessável  
durante todos os anos.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente toda honra e toda glória seja dada a Deus. Agradeço infinitamente por ter me conduzido por veredas de paz, saúde, paciência e por abrir caminhos na minha vida que em tempos atrás eu jamais teria esperanças de trilhar.

Agradeço à minha mãe Sara que sempre tem sido meu apoio e inspiração, mamãe tudo é por você. Obrigado pela educação e formação que me trouxeram aqui, por tudo que você abriu mão e ainda abre até hoje para que eu possa conquistar algo. Sem você nada seria possível, obrigado por ser a pessoa mais forte que eu tive o prazer de conhecer. Pela paciência comigo por ter escolhido esse caminho árduo e longo e por sempre me encorajar e oferecer todas as condições necessárias em tudo que eu faça. Espero um dia poder retribuir tudo o que me concedeu.

Agradeço à minha irmãzinha Paula, por sempre me auxiliar em minhas dúvidas em relação à escrita e por fornecer grande conforto ao meu coração em tempos de necessidade e ser minha parceirinha durante toda a jornada da vida. Agradeço ao meu pai Antônio por sempre me apoiar, e ter palavras amigas em momentos de fraqueza. Ao meu pai José Carlos por sempre me encorajar e em momentos de dificuldade também foi um consolo para meu coração.

Agradeço à minha noiva Renata Vilela por ser meu apoio em todos os momentos, por ser a pessoa a ouvir as minhas lamentações e levantar meu moral. Por estar sempre presente na minha caminhada, mesmo quando não presencialmente, mas com incessante apoio. Se eu perseverei também devo muito a você, obrigado.

Agradeço a toda minha família como um todo que em algum momento contribuíram para a formação da pessoa que sou hoje. Também não posso deixar de agradecer aos meus amigos por serem válvulas de escape em momentos de necessidade e por serem arautos da felicidade em tempos de dificuldade.

Agradeço ao Prof. Dr. Gian Freschi, por confiar em um aluno recém-chegado à universidade para a condução dessa pesquisa. Agradeço infinitamente pela paciência que teve comigo, ambos sabemos que devido ao período pandêmico tudo se intensificou. Foram diversas mensagens respondidas durante períodos de férias, finais de semana e feriados. Agradeço pela paciência ao explicar cada passo da pesquisa e fazendo isso de uma forma que até eu conseguisse entender. Por entender todas as dificuldades pessoais

que tive durante o período. Eu não poderia escolher um melhor orientador de mestrado, pois além de um entusiasta do conhecimento é acima de tudo um excelente ser humano. Obrigado por tudo que passamos nesse período, sem você nada disso teria a mínima chance de acontecer.

Ao Prof. Dr. Aílton que me auxiliou em diversos momentos do processo de formação. Sempre foi um professor disposto e amigável ao ensinar como conduzir experimentos e principalmente na escrita. Sou extremamente grato por todas as oportunidades concedidas a mim, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Roberto por toda a paciência durante esse período de convívio. Pela boa vontade demonstrada no ambiente de laboratório, pelas correções no processo de escrita e por todos os questionamentos levantados que me guiaram a um melhor entendimento da pesquisa e do processo de formação de um pesquisador.

Não posso deixar de agradecer ao meu parceirinho de jornada Jeferson Scott que desde o começo do projeto me acompanhou e auxiliou grandemente. E também ao parceiro tardio de mestrado Otávio Poli, que sempre foi um amigo e ajudador em todo o período. Por todas as horas que passamos juntos no laboratório tentando fazer ciência e pelas conversas jogadas ao vento. Obrigado pela companhia! Além disso fica um agradecimento a todos os alunos de graduação do grupo de iniciação científica que foram além de excelente companhia, de grande ajuda durante todo esse período de aprendizado.

Agradeço aos frequentadores do laboratório (LAFPEQ), o técnico, as auxiliares de limpeza, os professores e demais pesquisadores. Obrigado por manterem essa grande engrenagem girando, sem vocês a ciência não seria feita.

E finalmente a todos os professores e colaboradores que contribuíram para minha formação, ou de alguma forma para que esse processo fosse concluído. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Não existem métodos fáceis para resolver problemas difíceis”

**(René Descartes)**

## RESUMO

Esse trabalho possui duas linhas de pesquisa principais: a síntese de polímeros de impressão molecular (MIP) com a utilização de energia micro-ondas e o emprego desses MIPs em processos de extração em fase sólida para análise e remediação ambiental da sertralina. Foram sintetizados oito materiais poliméricos pelo método de precipitação. A síntese dos MIPs assistida por energia micro-ondas ocorreu em diferentes parâmetros de potência, rampa de aquecimento e quantidade de solvente empregada. Após a síntese, os materiais foram submetidos as análises de suas estruturas (FTIR), estabilidade térmica (TG e STA), área superficial, tamanho dos poros (BET) e tamanho médio de suas partículas (MEV). Por meio da espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi possível confirmar a formação do polímero pela incorporação do EGDMA (ligante cruzado) e ácido metacrílico (monômero) na estrutura do mesmo. Os polímeros foram utilizados em estudos de adsorção e dessorção para o fármaco sertralina, e a taxa de remoção média de sertralina foi de: 95%, 61%, 93% e 98%, para os MIPs I, II, III e IV respectivamente. Para determinar a seletividade dos materiais foram utilizados os fármacos  $17\alpha$ -etinilestradiol e diclofenaco sódico. Esses estudos reafirmaram o sucesso na impressão de sítios seletivos na estrutura dos MIPs. O MIP III foi selecionado como melhor material levando em consideração diversos parâmetros obtidos nos estudos, principalmente seu maior IF (fator de impressão) em relação aos outros MIPs. Resultados obtidos em ensaios em água ultrapura mostraram a capacidade do MIP III em pré-concentrar uma solução de sertralina com concentração  $5 \mu\text{g. L}^{-1}$  em 200 vezes. A adequação dos ensaios para a aplicação em amostras reais foi feita com quatro diferentes amostras de água (fontes naturais, esgoto e esgoto tratado) para todos os MIPs sintetizados, com os polímeros obtendo eficiência muito similares aos ensaios realizados em água ultrapura. Através dos estudos de reuso foi constatada a possibilidade de ao menos uma reutilização dos polímeros em um ciclo adsortivo.

**Palavras-chave:** contaminantes emergentes; polímeros de impressão molecular; antidepressivos; extração em fase sólida; energia micro-ondas.

## ABSTRACT

This paper has two main lines of work: the synthesis of molecularly imprinted polymers (MIP) assisted by microwave energy and the use of this material in solid-phase extraction (SPE) for environmental analysis and remediation for sertraline. Eight polymers were synthesized using the precipitation method. Microwave-assisted MIP occurred at different parameters of power, heating ramp and amount of solvent employed. After the synthesis, the materials were subjected to analysis its structures (FTIR), thermal stability (TG and STA), surface area, pore size (BET) and average particle size (SEM). It was confirmed the incorporation of EGDMA (crosslinker) and methacrylic acid (monomer) in the polymer structure by the Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The polymers were used in adsorption and desorption studies for sertraline, and the average removal rate was: 95%, 61%, 93% and 98%, for MIPs I, II, III e IV, respectively. To measure the polymers selectivity the respective drugs were used: 17 $\alpha$  ethinyl estradiol, diclofenac sodium and sertraline. The studies confirmed the existence of selective sites in the MIP structure. The selected best material was MIP III, its selection was made based on their results in adsorption studies, and mainly because of its higher value of IF (imprinted factor). The MIP III capacity of preconcentration up to 200 times a solution with 5  $\mu\text{g. L}^{-1}$  sertraline was confirmed by studies performed in ultrapure water. The environmental samples used was obtained by four different sources: sewage, treated sewage, mineral water source and ultrapure water. The environmental sample tests were carried out for all the MIPs synthesized, and the adsorption efficiency for the polymers was similar to the test performed with ultra-pure water. The possibility of reuse/regeneration of the MIPs were confirmed in at least one adsorption cycle.

**Keywords:** emerging contaminants; antidepressants; solid-phase extraction; molecularly imprinted polymer; microwave energy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura química da Sertralina, NoraSertralina e Sertralina cetona.....	20
<b>Figura 2</b> - Fórmula estrutural do poliestireno .....	22
<b>Figura 3</b> - Fórmula estrutural do PTFE .....	23
<b>Figura 4</b> - Fórmula estrutural do poliuretano.....	25
<b>Figura 5</b> - Principais monômeros utilizados para síntese de MIP.....	33
<b>Figura 6</b> - Agentes de ligação cruzada comumente utilizados na síntese de polímeros impressos molecularmente .....	34
<b>Figura 7</b> - Principais iniciadores radicalar para MIP .....	36
<b>Figura 8</b> - Moléculas molde utilizadas em polimerização .....	37
<b>Figura 9</b> - Esquema genérico da síntese de MIP: MF: monômero funcional; MM: molécula modelo; e ALC: agente de ligação cruzada .....	38
<b>Figura 10</b> - Espectro eletromagnético .....	40
<b>Figura 11</b> - Gradiente de temperaturas entre aquecimento assistido por micro-ondas e banho de óleo .....	42
<b>Figura 12</b> - Mecanismos de adsorção propostos por Weber e Smith (1987) .....	50
<b>Figura 13</b> - Possíveis comportamentos de isotermas de adsorção.....	53
<b>Figura 14</b> - Gráficos de isotermas de adsorção propostos por Oscik.....	54
<b>Figura 15</b> - Classificação das isotermas de adsorção gasosa de acordo com a IUPAC...	56
<b>Figura 16</b> - Perfis da histerese segundo a IUPAC .....	57
<b>Figura 17</b> - Controle de temperatura e potência em função do tempo para os testes de potência no equipamento MW para a acetonitrila (6mL) em 30 min, com 5 min de rampa e 25 min de permanência. ....	64
<b>Figura 18</b> - Controle de temperatura e potência em função do tempo para os testes de potência no equipamento MW para a acetonitrila (6 mL) em 30 min, com 5 min de rampa (150 W) e 25 min de permanência (80 W).....	65
<b>Figura 19</b> - Controle de temperatura e potência em função do tempo para os testes de potência no equipamento MW para a acetonitrila (6 mL) em 27,5 min, com 2,5 min de rampa (400 W) e 25 min de permanência (80 W).....	65
<b>Figura 20</b> - Espectro de solução de sertralina com concentração de 10 mg.L <sup>-1</sup> obtido em espectrofotômetro UV-VIS Cary 60 .....	69
<b>Figura 21</b> - Cromatogramas obtidos para: solução extratora MeOH/Ácido acético (9:1), MeOH puro, solução MIP I primeira limpeza (diluído 161x) e solução NIP I primeira limpeza .....	71
<b>Figura 22</b> - Fluxograma dos estudos de adsorção e dessorção.....	73
<b>Figura 23</b> - Fluxograma do estudo de adsorção máxima .....	74
<b>Figura 24</b> - Fluxograma do estudo de temperatura na adsorção .....	75
<b>Figura 25</b> - Fluxograma do estudo de adsorção em amostras reais .....	77
<b>Figura 26</b> - Fluxograma do estudo de seletividade dos MIPs.....	78
<b>Figura 27</b> - Fluxograma do estudo de seletividade do MIP III em amostras reais complexas .....	80
<b>Figura 28</b> - Fluxograma do estudo de pré-concentração do MIP III.....	81

<b>Figura 29</b> - Fluxograma do estudo de reutilização dos MIPs .....	82
<b>Figura 30</b> - Controle de temperatura e potência em função do tempo para as sínteses assistido em micro-ondas para os MIPs I, II, III e IV com tempo e potência de permanência constantes em 25 min e 80 W .....	84
<b>Figura 31</b> - Curva de calibração para sertralina nas concentrações de 0,07; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5; 10 e 20 mg. L <sup>-1</sup> , em coluna C18 (15 cm) com solventes (a) ácido fórmico 0,001% (b) acetonitrila, tempo de corrida 10 min .....	88
<b>Figura 32</b> - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o MIP I durante a terceira limpeza no tempo de 120 min .....	90
<b>Figura 33</b> - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para os reagentes da reação de polimerização de MIP e NIP .....	90
<b>Figura 34</b> - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para todos os MIP após a última limpeza realizada para os mesmos .....	91
<b>Figura 35</b> - Cromatograma após a limpeza dos MIPs em uma escala de absorbância reduzida .....	91
<b>Figura 36</b> - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os polímeros. ....	92
<b>Figura 37</b> - Histograma para determinação de área média. Em que: a) MIP III e b) MIP IV .....	93
<b>Figura 38</b> - Espectro de absorção do MIP I obtido por espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR) com sistema acoplado ZnSe ATR e faixa de leitura de 600 a 4000 cm <sup>-1</sup> .....	94
<b>Figura 39</b> - Espectros de absorção obtidos por espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR) com sistema acoplado ZnSe ATR e faixa de leitura de 600 a 4000 cm <sup>-1</sup> . ....	95
<b>Figura 40</b> - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N <sub>2</sub> como gás adsortivo .....	97
<b>Figura 41</b> - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N <sub>2</sub> como gás adsortivo .....	97
<b>Figura 42</b> - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N <sub>2</sub> como gás adsortivo .....	98
<b>Figura 43</b> - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N <sub>2</sub> como gás adsortivo .....	99
<b>Figura 44</b> - Comparativo de Análises Termogravimétricas (TGA) para os MIPs I, II, III e IV, com taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , nitrogênio como gás de purga a um fluxo de 100 mL.min <sup>-1</sup> em cadinho de prata .....	100
<b>Figura 45</b> - Comparativo em análises de Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC) para os MIPs I, II, III e IV, com taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> , nitrogênio como gás de purga a um fluxo de 100 mL.min <sup>-1</sup> em cadinho de prata .....	101

<b>Figura 46</b> - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetoneitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o MIP III no estudo de adsorção .....	105
<b>Figura 47</b> – Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetoneitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o NIP III no estudo de adsorção .....	105
<b>Figura 48</b> - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetoneitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o MIP III no estudo de dessorção.....	106
<b>Figura 49</b> - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetoneitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o NIP III no estudo de dessorção.....	106
<b>Figura 50</b> - Quantidade percentual de sertralina adsorvida em função do tempo. Em que: .....	107
<b>Figura 51</b> - Quantidade percentual de sertralina dessorvida em função do tempo....	108
<b>Figura 52</b> - Gráficos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os MIPs .....	111
<b>Figura 53</b> - Gráficos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os NIPs .....	112
<b>Figura 54</b> - Capacidades máximas adsorptivas dos MIPs utilizando a sertralina como adsorvente .....	113
<b>Figura 55</b> - Estudos de adsorção em função do tempo para diferentes temperaturas, com 50 mg dos MIPs e 10 mg.L <sup>-1</sup> de sertralina.....	115
<b>Figura 56</b> - Fórmula estrutural dos fármacos utilizados nos estudos de seletividade.	116
<b>Figura 57</b> - Gráficos obtidos para os estudos adsorptivos de seletividade.....	118
<b>Figura 58</b> - Cromatograma obtido no HPLC para os estudos de seletividade para o MIP III. ....	119
<b>Figura 59</b> - Gráficos obtidos para os estudos dessorptivos de seletividade. Em que: ...	120
<b>Figura 60</b> - Gráficos de adsorção de sertralina em amostras de águas reais.....	124
<b>Figura 61</b> - Gráfico obtido através de estudos de seletividade para amostras reais e complexas de água .....	126
<b>Figura 62</b> - Gráficos obtidos nos estudos de reutilização dos materiais poliméricos. .	129

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Fator de perda para diferentes solventes .....	41
<b>Tabela 2</b> - Revisão da literatura sobre a aplicação de MIPs como adsorventes para fármacos .....	45
<b>Tabela 3</b> - Proporções de reagentes MIP .....	66
<b>Tabela 4</b> - Características dos processos de síntese dos polímeros estudadas; temperatura de guarda: 90 °C; tempo de permanência: 25 min; potência de permanência: 80W .....	67
<b>Tabela 5</b> - Quantidade de reagentes utilizadas na síntese dos polímeros.....	68
<b>Tabela 6</b> - Nomenclatura adotada para os materiais produzidos.....	68
<b>Tabela 7</b> - Método gradiente para análise de Sertralina no HPLC .....	70
<b>Tabela 8</b> - Análises estatísticas das temperaturas durante o processo de síntese dos polímeros por energia micro-ondas .....	86
<b>Tabela 9</b> - Massa obtida dos polímeros após secagem.....	87
<b>Tabela 10</b> - Resultados para análises de área superficial e tamanho de poros por BET 96	
<b>Tabela 11</b> - Massa de polímero utilizadas estudos de adsorção e dessorção. ....	104
<b>Tabela 12</b> - Valores obtidos através dos estudos de adsorção por tempo para os polímeros .....	110
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros adsortivos dos polímeros obtidos nos estudos de seletividade .....	121
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros físico químicos das amostras de água coletadas em fontanários na cidade de Poços de Caldas-MG, utilizadas em estudos adsortivos para sertralina.....	123
<b>Tabela 15</b> - Parâmetros físico químicos para amostra de esgoto sem tratamento coletado na ETE-Bortolã na cidade de Poços de Caldas-MG.....	123
<b>Tabela 16</b> - Parâmetros utilizados e resultados obtidos nos estudos de pré-concentração .....	127
<b>Tabela 17</b> – Revisão da literatura para caracterizações e ensaios adsortivos obtidas para MIPs sintetizados com sertralina como molécula molde .....	132

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ACN</b>	Acetonitrila
<b>MAA</b>	Ácido Metacrílico
<b>EGDMA</b>	Etilenoglicol dimetacrilato
<b>AIBN</b>	2,2'-Azobis(2-metil-propionitrila)
<b>SER</b>	Sertralina
<b>HPLC</b>	<i>Do inglês, High Performance Liquid Chromatography</i> – Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>FTIR</b>	<i>Do inglês, Fourier-transform Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier
<b>DSC</b>	<i>Do inglês, Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetrias exploratórias diferenciais
<b>TGA</b>	<i>Do inglês, Thermogravimetry Analysis</i> – Análises termogravimétricas
<b>STA</b>	<i>Do inglês, Simultaneous Thermal Analysis</i> – Análises térmicas simultâneas
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett e Teller
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>UV-VIS</b>	Comprimento de Onda na Região Ultra Violeta e Visível
<b>LLE</b>	<i>Do inglês, Liquid-Liquid Extraction</i> – Extração líquido-líquido
<b>SPE</b>	<i>Do inglês, Solid Phase Extraction</i> – Extração em fase sólida
<b>SPME</b>	<i>Do inglês, Solid Phase Micro-Extraction</i> – Micro extração em fase sólida
<b>SBSE</b>	<i>Do inglês, Stir bar sorptive extraction</i> – Extração absorptiva com barra de agitação
<b>MIP</b>	<i>Do inglês, Molecular Imprinted Polymer</i> – Polímero de impressão molecular
<b>NIP</b>	<i>Do inglês, Non-Imprinted Polymer</i> – Polímero não impresso

<b>MM</b>	Molécula Modelo, Molécula Molde
<b>MF</b>	Monômero Funcional
<b>ALC</b>	Agente de Ligação Cruzada
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de regressão linear
<b>λ</b>	Comprimento de Onda
<b>MW</b>	<i>Do inglês, Microwave</i> – Micro-ondas
<b>PFA</b>	Polímero Polifluorado
<b>UV</b>	Radiação Ultra-violeta
<b>ISRS</b>	Inibidor Seletivo da Recaptação da Serotonina
<b>PHAC's</b>	<i>Do inglês, Pharmaceutical Active Compounds</i> – Compostos ativos farmacêuticos
<b>PVC</b>	<i>Do inglês, Polyvinyl chloride</i> – Policloreto de vinila
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretileno
<b>CSTR</b>	<i>Do inglês, Continuous Stirred Tank Reactor</i> – Reatores de tanque com agitação contínua
<b>NAM</b>	Nicotinamida
<b>EC</b>	Eletroforese Capilar
<b>LCA</b>	<i>Do Inglês, Life Cycle Avaliation-</i> Avaliação do ciclo de vida
<b>TAN δ</b>	Fator de perda ou dissipação
<b>Kow</b>	Coefficiente de partição octanol-água
<b>Å</b>	Angstrom – unidade de medida de comprimento equivalente a 10 <sup>-10</sup> m

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
<b>2.1</b>	<b>Polímeros</b>	<b>22</b>
2.1.1	Polimerização por condensação	23
2.1.2	Polimerização por adição	24
2.1.3	Polimerização radicalar	24
<b>2.2</b>	<b>Produção de polímeros em fase homogênea</b>	<b>25</b>
2.2.1	Polimerização em massa (bloco ou bulk)	26
2.2.2	Polimerização em solução	26
<b>2.3</b>	<b>Preparação de polímeros em fase heterogênea</b>	<b>27</b>
2.3.1	Polimerização em lama (precipitação)	27
2.3.2	Polimerização em emulsão	28
2.3.3	Polimerização em suspensão, interfacial e em fase gasosa	28
<b>2.4</b>	<b>Polímeros de Impressão Molecular (MIPs)</b>	<b>29</b>
<b>2.5</b>	<b>Conceitos inerentes à síntese de polímeros de impressão molecular (MIP)</b>	<b>31</b>
2.5.1	Monômero	32
2.5.2	Agente de ligação cruzada (ALC)	34
2.5.3	Iniciador radicalar (IR)	35
2.5.4	Molécula modelo ( <i>template</i> )	36
<b>2.6</b>	<b>Síntese dos MIPs</b>	<b>37</b>
<b>2.7</b>	<b>Energias Alternativas: Micro-ondas (MW)</b>	<b>39</b>
<b>2.8</b>	<b>Aplicações dos MIPs como adsorventes</b>	<b>44</b>
<b>2.9</b>	<b>Adsorção</b>	<b>48</b>
2.9.1	Cinética de adsorção	49
2.9.1.1	Modelo de Pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO)	50
2.9.2	Isotermas de adsorção	52
2.9.3	Isotermas de adsorção em fase gasosa	55
3	OBJETIVOS	59
<b>3.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b>	<b>59</b>

<b>3.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>60</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes, padrões e solventes</b>	<b>60</b>
<b>4.2</b>	<b>Preparo das Soluções</b>	<b>61</b>
<b>4.3</b>	<b>Equipamentos</b>	<b>61</b>
<b>4.4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>63</b>
4.4.1	Testes prévios realizados no micro-ondas	63
4.4.2	Síntese dos MIPs	65
4.4.2.1	Procedimento comum e nomenclatura	66
4.4.3	Limpeza do MIP/retirada da molécula molde	68
4.4.4	Parâmetro utilizados para avaliação dos materiais	71
4.4.5	Estudos adsorptivos e dessorptivos realizados	72
4.4.5.1	Adsorção e dessorção de sertralina	72
4.4.5.2	Adsorção máxima de sertralina	73
4.4.5.3	Temperatura	74
4.4.5.4	Adsorção em amostras reais	75
4.4.5.5	Seletividade	77
4.4.5.6	Seletividade em amostras reais	79
4.4.5.7	Pré-concentração	80
4.4.5.8	Reutilização dos MIPs	81
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>83</b>
<b>5.1</b>	<b>Emprego de energia micro-ondas para a síntese dos MIPs</b>	<b>83</b>
<b>5.2</b>	<b>Massa produzida de polímero</b>	<b>87</b>
<b>5.3</b>	<b>Limpeza dos MIPs (extração da molécula molde)</b>	<b>88</b>
<b>5.4</b>	<b>Caracterização dos MIP</b>	<b>91</b>
5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
5.4.2	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	94
5.4.3	Análise de área superficial (BET)	96
5.4.4	Análises Termogravimétricas (TGA) e Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC)	100
<b>5.5</b>	<b>Estudos de Adsorção/Dessorção</b>	<b>103</b>
5.5.1	Estudos de Adsorção/Dessorção para Sertralina em função do tempo	103
5.5.2	Estudo cinético	110
5.5.3	Estudos de adsorção máxima de sertralina	112

5.5.4	Influência da temperatura no processo de adsorção/dessorção	114
5.5.5	Seletividade dos MIPs nos processos de adsorção e dessorção	115
5.5.6	Aplicação dos MIPs para extração de sertralina em amostras ambientais	122
5.5.7	Estudos de seletividade em amostras ambientais	125
5.5.8	Avaliação da capacidade de pré-concentração	127
5.5.9	Avaliação da capacidade de reutilização dos MIPs	128
<b>5.6</b>	<b>Conclusão parcial</b>	<b>130</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>134</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>136</b>

## 1 INTRODUÇÃO

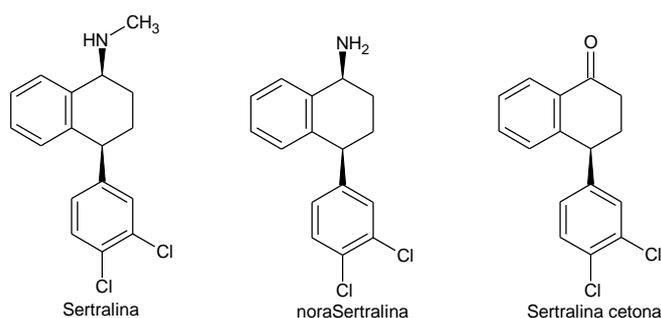
Transtornos mentais, como a ansiedade e a depressão, são considerados por especialistas como o grande mal do século. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), 5,8% da população brasileira possui o diagnóstico de depressão, número esse que faz o país ser o campeão de casos na América Latina (GRACIOLI, 2018). Já a ansiedade, também é bem recorrente no país, com uma parcela da população de 9,3% diagnosticada com algum outro distúrbio associado a esta. Um dos medicamentos mais utilizados atualmente para o tratamento desse tipo de doença é a Sertralina, que atua como um inibidor seletivo da recaptação da serotonina (ISRS), sendo amplamente utilizado por seus baixos efeitos colaterais e uma alta taxa de recuperação do indivíduo tratado (MORENO; MORENO; SOARES, 1999).

A Sertralina pode ser excretada pelo organismo de duas formas: pela urina, em sua forma inalterada, e pelas fezes em sua forma metabolizada (MORENO; MORENO; SOARES, 1999). Além da poluição ambiental, gerada pela excreção de fármacos pelo corpo humano, grande parte do descarte de medicamentos é realizada de forma irregular. Um estudo realizado em Paulínia em 2014 revelou que 91% da população entrevistada faz o descarte dos medicamentos vencidos de forma incorreta, sendo esse descarte dividido entre lixo comum, lixo reciclável e na água corrente (PINTO *et al.*, 2014).

Com o aumento da preocupação com a questão ambiental e sustentabilidade, inúmeras pesquisas com ênfase na qualidade da água e do solo para o cultivo de alimentos, vem sendo desenvolvidas em todo o mundo. Em 2010 Metcalfe e colaboradores determinaram seis antidepressivos, sendo eles Venlafaxina, Bupropiona, Fluoxetina, Sertralina, Citalopram e Paroxetina e cinco de seus metabólitos em água residual de descarte na cidade de Otawa (Canadá) (METCALFE *et al.*, 2010). Esse tipo de contaminante são comumente denominados compostos ativos farmacêuticos, (do inglês: *pharmaceutical active compounds* PhACs), e são considerados contaminantes emergentes (do inglês *emerging contaminant* EC) e ainda não possuem regulamentações ambientais específicas (WU *et al.*, 2022). Porém, devido ao grande número de pesquisas demonstrando a influência dos mesmos no meio ambiente, esse cenário tende a sofrer grandes alterações nos próximos anos.

Ainda não se tem uma real noção de como esses fármacos afetam o ecossistema em sua totalidade, mas estudos que buscam conhecer essas consequências são cada vez mais frequentes. Alguns estudos tem demonstrado que a Sertralina é um fármaco com alta resistência à degradação, o que o torna um poluente ‘pseudo-persistente’ (poluentes emergentes que tem introdução contínua no meio, a qual excede sua capacidade de degradação seja por processos bióticos ou abióticos), levando à exposição constante diversos organismos aquáticos durante todo o seu ciclo de vida (PLIEGO *et al.*, 2014). Em uma pesquisa realizada com duas gerações do crustáceo planctônico *Daphnia magna*, foi medida a toxicidade da Sertralina e Venlafaxina para esse tipo de organismo. Nesse estudo foi relatada que esses fármacos afetam o sistema reprodutivo da *Daphnia magna*, e também há um fator de bioacumulação ambiental. No mesmo estudo foi observada uma redução de Sertralina no meio de cultura quando foram implementadas algas, porém de 25 a 39% do fármaco foi encontrado bioacumulada nas mesmas. Também foi concluído que a Sertralina possui um maior potencial de contaminação aguda para esses organismos, isso se deve ao seu coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow} = 5,1$ ) (MINGUEZ *et al.*, 2015). Também vale acrescentar que os metabólitos da Sertralina (**Figura 1**) tiveram sua presença constatada no meio ambiente e são considerados potenciais contaminantes (KOLER *et al.*, 2018).

**Figura 1** - Estrutura química da Sertralina, NoraSertralina e Sertralina cetona



Fonte: Adaptado de KOLER *et al.* (2018, p. 2).

Aliado a todos os fatores citados anteriormente, é conhecida a ineficiência do sistema de tratamento de água em relação a remoção dos contaminantes citados previamente (FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.*, 2016). Nos sistemas convencionais, os processos químicos baseiam-se na oxidação dos contaminantes com oxidantes fortes, por exemplo, o permanganato ( $MnO_4^-$ ), o gás cloro ( $Cl_2$ ), o dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) e peróxido

de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Quando há a utilização do  $Cl_2$ , ao entrar em contato com contaminantes (fármacos) pode ocorrer a formação de produtos organoclorados os quais podem ser ainda mais tóxicos que os contaminantes originais. E muitas vezes não ocorrendo a mineralização completa dos contaminantes a  $CO_2$  e água, resultando na geração de diferentes subprodutos de degradação, entre estes, ácidos orgânicos (CRESTANA; SILVA, 2011).

Devido a ineficiência dos tratamentos de água empregando métodos convencionais, há a incessante busca por métodos mais eficiente e viáveis financeiramente para a remoção de poluentes dessa natureza. Um processo muito utilizado na química para a remoção de contaminantes orgânicos é a extração química, dentre as quais pode se citar a extração em fase sólida (do inglês *solid-phase extraction* SPE), a micro extração em fase sólida (do inglês *solid-phase microextraction* SPME), a extração líquido-líquido (do inglês *liquid-liquid extraction* LLE) e a extração com fluido supercrítico (do inglês *supercritical fluid extraction* SFE) (LINDHOLM-LEHTO; AHKOLA; KNUUTINEN, 2017; OLASUPO; SUAHI, 2022; OLUWALANA *et al.*, 2022; SHEN, M. *et al.*, 2022). Dentre os métodos citados destacam-se a SPE, por ser uma técnica com boa seletividade, capacidade de remoção do analito em diferentes concentrações e facilidade de operação (POOLE, 2003). Atualmente, visando o aprimoramento desses processos, muitos trabalhos envolvendo SPE vêm sendo desenvolvidos para a remoção de contaminantes emergentes utilizando diferentes materiais como fase sólida com destaque para os polímeros de impressão moleculares (do inglês *Molecularly Imprinted Polymer* MIP) preparados de diferentes formas e empregando diferentes sistemas.

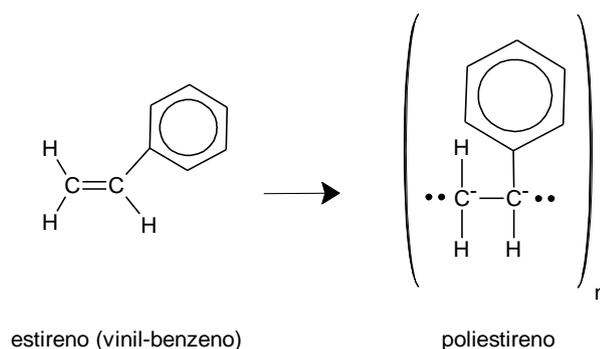
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros

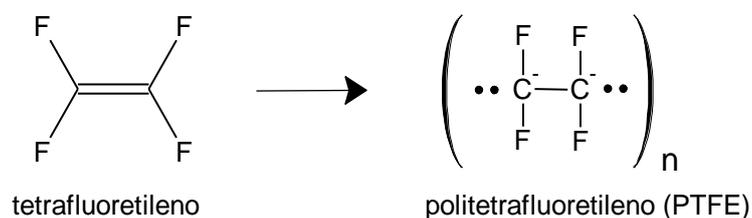
Os polímeros podem ser classificados como macromoléculas que são originadas a partir da junção de unidades de moléculas menores, denominadas monômeros (METANOMSKI, 1991). A união desses monômeros acontece por meio de ligações covalentes em uma reação química denominada polimerização. Essas reações ocorrem com a formação primária de dímero, trímero, tetrâmero e sucessivamente até a produção do polímero (GEDDE, 1995).

Esses compostos são utilizados pelo homem desde a antiguidade, porém no passado somente os polímeros naturais eram conhecidos, como por exemplo o couro, a lã, a borracha (poli-isopreno), os polissacarídeos (celulose, amido), entre outros. Com a evolução da tecnologia vários polímeros sintéticos foram implementados na sociedade, como o polietileno, o policloreto de vinila (PVC), o politetrafluoretileno (PTFE), o poliéster, o poliuretano, entre inúmeros outros (GORNI, 2003). Nas **Figuras 2 e 3** listam-se alguns monômeros e seus conhecidos polímeros.

**Figura 2** - Fórmula estrutural do poliestireno



Fonte: do autor.

**Figura 3** - Fórmula estrutural do PTFE

Fonte: do autor.

A preparação de polímeros sintéticos se deu início em meados do século XIX por químicos trabalhando com sínteses orgânicas e sem necessariamente conhecerem as estruturas dos materiais produzidos. O conceito de polímeros como macromoléculas foi introduzido apenas em 1920 por Staudinger, e essa definição ganhou notoriedade em meio à comunidade científica durante a próxima década (“Hermann Staudinger Foundation of Polymer Science - Landmark - American Chemical Society”, 1999). Uma das evidências observadas foi a constatação que as moléculas possuíam altas massas moleculares. Em 1929 Carothers iniciou um estudo visando a síntese de polímeros por meio de monômeros orgânicos conhecidos, esse experimento associado a teoria de alta massa molecular confirmou o que foi proposto por Staudinger (WARSON, 2001).

Com a ampla gama de polímeros conhecidos atualmente, os mesmos podem ser classificados por diversos fatores a fim de diferenciá-los. A primeira classificação já foi abordada e é em relação a natureza desses compostos: naturais ou sintéticos. Outra categorização é em relação ao método de obtenção do polímero, e pode ser dividido em três classes: adição, rearranjo e condensação.

### 2.1.1 Polimerização por condensação

A polimerização por condensação é a reação pela qual a maioria dos polímeros são formados e ocorre quando uma molécula simples é eliminada e outras duas moléculas condensam. Na maioria dos casos a molécula simples é a água, porém em alguns casos

pode ser amônia, álcool ou outras substâncias simples (SALDÍVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013).

Monômeros bifuncionais são aqueles que possuem dois grupos reativos. Por isso os mesmos só são capazes de formar polímeros lineares. Esse tipo de polímero possui características termoplásticas, ou seja, podem ser amolecidos pelo aquecimento e endurecidos pelo resfriamento, repetidas vezes e sem perder suas propriedades (WARSON, 2001). Se a funcionalidade do monômero é superior a dois, estruturas ramificadas podem ser formadas. Esses polímeros são termofixos, sendo assim não podem ser amolecidos pelo calor e remoldados, e são decompostos ao serem expostos fontes de calores superiores a seu limite térmico (FENG *et al.*, 2022).

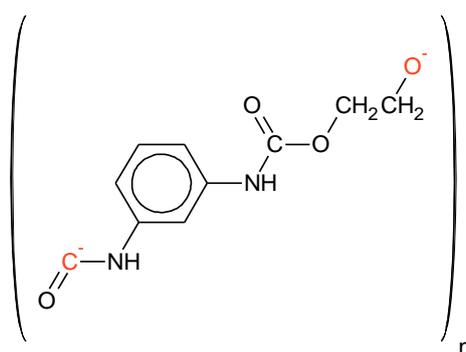
### **2.1.2 Polimerização por adição**

Outra classe de polímeros bem conhecida, são aqueles polimerizados por meio do processo de adição. Essa etapa consiste em uma soma de diversos monômeros iguais para a produção de uma mesma molécula (MCCRUM; BUCKLEY; BUCKNALL, 1996). Geralmente são formados por ligações insaturadas entre carbonos, porém isso não é uma regra, visto que existem casos de reações de polimerização de adição decorrentes de ligações insaturadas não provenientes de carbono. Esse tipo de polimerização requer uma pequena quantidade de energia para iniciar o processo reacional, e após essa etapa inicial uma reação em cadeia será iniciada (WANG, M.; GUO; SUN, 2019). O mecanismo de polimerização pode ser dividido em duas principais categorias, polimerização radicalar e polimerização iônica. A polimerização iônica pode ser dividida entre catódica e anódica (MCKEEN, 2016). Ambas possuem diferentes sistemas, pois enquanto a polimerização catódica depende do uso de catalisadores, que são bons receptores de elétrons, a aniônica funda-se na presença de reagentes capazes de prover íons negativos (WARSON, 2001).

### **2.1.3 Polimerização radicalar**

A polimerização radicalar possui três etapas conhecidas: iniciação, propagação e terminação (WANG, W.; NARAIN; ZENG, 2020). Durante o primeiro estágio um monômero é exposto a um iniciador, os iniciadores mais comuns são peróxidos e hidroperóxidos, vale ressaltar que existem monômeros muito reativos e que sofrem iniciação somente por aquecimento, porém são raros esses casos. A etapa de iniciação é a mais lenta dentre as três, pois durante esse período toda a energia fornecida é utilizada para decompor o iniciador em radicais, os quais reagem com os monômeros para a formação de um novo centro ativo. A energia de ativação necessária para a propagação é baixa, e esta etapa ocorre de forma rápida (LOVE, 2017). No decorrer desta fase há a transferência do centro ativo por meio da reação dos radicais com moléculas ativas. No último estágio há o encontro de dois radicais e a reação entre ambos, finalizando com o crescimento de duas cadeias de radicais livres e culminando na formação de uma ou duas moléculas de polímero (LAMAOU; GARCÍA-GUZMÁN; *et al.*, 2021). O polímero mais conhecido produzido desta forma é o poliuretano (PALANI VELAYUDA SHANMUGASUNDRAM; JAYAMANI; SOON, 2022). A forma mais comum de obtenção deste composto é pela reação do di-isocianato de para-fenileno com o etilenoglicol. A fórmula estrutural do composto está representada abaixo na **Figura 4**.

**Figura 4** - Fórmula estrutural do poliuretano



Fonte: do autor.

## 2.2 Produção de polímeros em fase homogênea

### **2.2.1 Polimerização em massa (bloco ou bulk)**

Esse foi o método mais utilizado nas primeiras sínteses de polímeros, devida a sua simplicidade. Essa popularização aconteceu devido a descobertas que certas substâncias líquidas se tornavam sólidos rígidos sob o efeito de temperatura, luz solar, ou na presença de outras substâncias que funcionavam como aceleradores. O primeiro registro de tal operação data-se de 1872, quando o químico Eugen Baumman sintetizou policloreto de vinílica (PVC) (CHEMVIEWS, 2013).

Esse tipo de preparo é considerado muito simples e se dá, primariamente, com o emprego do monômero e de um iniciador, sem a adição de um diluente (BHAT; KANDAGOR, 2014). A reação ocorre em meio homogêneo e não há a formação de subprodutos no meio reacional. A etapa de iniciação pode se dar pela utilização de agentes físicos (calor, radiações eletromagnéticas, etc.) ou por um agente químico (percomposto, azocomposto, ácido ou base de Lewis). Esse tipo de polimerização geralmente não é altamente exotérmico, logo a remoção de calor não é necessária (RUDIN; CHOI, 2013). Entre as vantagens desse tipo de polímero podem-se destacar: polímeros com poucos contaminantes residuais, excelentes qualidades óticas e elétricas, facilidade na síntese e baixo custo de moldagem para poucas peças. Já entre as desvantagens a exigência de monômeros altamente reativos e a facilidade da remoção do iniciador e monômero utilizado se destacam (MANO; MENDES, 1999).

### **2.2.2 Polimerização em solução**

O segundo sistema aplicado para a síntese de polímeros em fase homogênea é a polimerização por solução. A mesma consiste na adição de um monômero e um iniciador organo-solúvel e diferente da polimerização em massa, há o acréscimo de um solvente que atua sobre ambos os compostos. Não há a formação de subprodutos e a iniciação é feita por um agente químico (percomposto, azocomposto, etc.) Seu emprego se deve

primariamente quando o polímero é utilizado sob a forma de solução (MANO; MENDES, 1999).

Mesmo sendo considerado um procedimento arcaico, sua simplicidade ainda viabiliza a produção de alguns produtos comercializados na atualidade. Seu mecanismo pode ser descrito como a adição do monômero a um molde e aquecido ao ponto de polimerização, após esse processo o polímero é removido e resfriado (SALDÍVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013).

## **2.3 Preparação de polímeros em fase heterogênea**

### **2.3.1 Polimerização em lama (precipitação)**

A sua funcionalidade é muito similar à polimerização em solução, com a diferenciação que o polímero formado é insolúvel no meio reacional. O meio reacional desse método deve possuir um sistema de agitação visando viabilizar a dispersão adequada das partículas em suspensão, para que as condições operacionais possam ser reproduzidas. Um exemplo desse tipo de polimerização pode ser encontrado na produção da poliacrilonitrila que precipita no meio reacional à medida em que vai se formando, seu monômero, a acrilonitrila, é solúvel em água. A separação do polímero do meio aquoso é realizada por decantação, centrifugação e/ou filtração (MANO; MENDES, 1999).

Diversos estudos utilizam a polimerização por precipitação para a produção de seus respectivos polímeros (ZHANG, R. *et al.*, 2022). Uma aplicação prática desse sistema é o estudo realizado em Lecce, na Itália, onde um MIP foi sintetizado por meio da polimerização por precipitação. A síntese do mesmo ocorreu com a utilização de ácido metacrílico (MAA), como o monômero funcional, e o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) como agente de reticulação. Esse MIP foi sintetizado com o objetivo de pré-concentrar a nicotinamida (SOLE; LAZZOI; VASAPOLLO, 2010).

### 2.3.2 Polimerização em emulsão

Esse tipo de polimerização utiliza, um iniciador hidrossolúvel, um solvente (geralmente água), e um emulsificante, além do monômero (DISTLER; NETO; MACHADO, 2017). A iniciação é feita por agente químico (percomposto, azocomposto, etc.). Pode haver a adição de outros compostos (soluções tampão, colóides protetores, agentes de redução, reguladores de polimerização e reguladores de tensão superficial), a fim de facilitar que a reação ocorra. A velocidade de reação obtida nesse processo é tão alta quanto a da polimerização em massa, e por isso a agitação do sistema reacional não deve ser muito elevada para que não ocorra uma coagulação da emulsão. O peso molecular do polímero produzido por essa técnica é normalmente maior em ordem de grandeza que um polímero similar produzido por polimerização de radical livre (LOVELL; SCHORK, 2020).

### 2.3.3 Polimerização em suspensão, interfacial e em fase gasosa

Técnicas que visam unir vantagens de suas precursoras e eliminar suas desvantagens são comuns, um exemplo dessas junções de conceitos é a polimerização em suspensão. Esse sistema visa a melhoria das técnicas de polimerização em massa e em emulsão. Nesse sistema ocorre uma polimerização em massa dentro de cada gotícula de monômero suspensa e são empregados nessa síntese o monômero, o iniciador organossolúvel, solvente (geralmente água), espessante (orgânico ou inorgânico) (JENSEN *et al.*, 2017; ZHU; HAMIELEC, 2012) e a iniciação é feita por agente químico. A polimerização interfacial é uma técnica onde há no mínimo dois monômeros, e é conduzida na interface de dois solventes (cada qual contendo um dos monômeros) (PERRIER; HART, 2005).. A aplicação desse método é interessante especialmente em casos onde a reação ocorre de maneira rápida. Essa técnica é consolidada como a principal para a produção de membranas compostas de película fina por osmose reversa e membranas de nanofiltração (GOHIL; CHOUDHURY, 2018; LIU, F. *et al.*, 2019).

Uma estratégia mais recente e mais restrita é a polimerização em fase gasosa. A principal característica desse método é a ausência de uma fase líquida na zona de polimerização (MANO; MENDES, 1999). Pode ser empregada para a poliadição de monômeros gasosos (etileno e propileno), com iniciadores de coordenação de altíssima eficiência, mantidos sob o formato de partículas, em leito fluidizado, contínuo. Exemplos de utilização são a produção de olefinas, polietileno de alta densidade e polipropileno.

#### **2.4 Polímeros de Impressão Molecular (MIPs)**

Polímeros seletivos a uma determinada molécula, sintetizados por tecnologia de impressão química são denominados MIPs (DIEGO MARESTONI *et al.*, 2013). A primeira citação desse tipo de material data do ano de 1930, quando o químico soviético Polyakov preparou geles de sílica a partir de diferentes solventes, observando que para um solvente específico a sílica resultante apresentava uma seletividade para a ligação posterior a esse solvente (ALEXANDER *et al.*, 2006). Em 1940 Pauling preconizou que os antígenos se portavam como moléculas modelo e os anticorpos se moldavam ao redor dela, gerando configurações de alta seletividade (PAULING, 2002). Aliadas a esses conceitos, a teoria de Berzelius (1835) e a teoria dos receptores de Ehrlich (2004) também são importantes para a compreensão atual dos MIPs. O primeiro trabalho tendo como base esse tipo de molécula data-se de 1981, escrito por Arshady e Mosbach (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Logo, o conceito para a impressão molecular em materiais sintéticos surgiu a partir de mecanismos de reconhecimento molecular, levando em consideração as interações seletivas, tais quais enzima-substrato ou antígeno-anticorpo (VILOCA *et al.*, 2004).

A principal vantagem dos polímeros de impressão molecular é sua alta seletividade para uma molécula alvo. Isso se deve à incorporação dessa molécula alvo durante o processo de polimerização, a qual é fixada a estrutura do polímero por diferentes tipos de ligações, formando complexos covalentes ou não covalentes (ALI; OMER, 2022; MOLLER; NILSSON; CRESCENZI, 2001). Posteriormente essa molécula é extraída da estrutura do polímero resultando em cavidades com alta afinidade para o analito. Essa

afinidade é facilitada por interações entre o monômero funcional e o analito (molécula molde), que pode ser categorizado em cinco principais compostos: 1) não covalentes, 2) covalentes, 3) eletrostático/iônico, 4) semi-covalente e 5) compostos de coordenação (ANSELL; KRIZ; MOSBACH, 1996; FERNANDO *et al.*, 2020; KEMPE; MOSBACH, 1994; MATSUSHIMA; EBATA; INOKUCHI, 2010). Esse mecanismo tem um papel crucial na escolha de um monômero funcional complementar para as estratégias de detecção baseadas em MIPs.

A habilidade desses polímeros de reconhecer seus alvos (analitos) pode ser influenciada por diversos fatores como: pH, força iônica, polaridade da solução, como também as características dos MIPs (tipos e tamanhos) (ALI; OMER, 2022; LIAO *et al.*, 2012). Devido a esse fator a escolha do monômero funcional correto é extremamente importante, e pela falta de dados sólidos na literatura esse processo acaba muitas das vezes sendo reduzido a uma metodologia de tentativa e erro (CHEN, L.; XU; LI, 2011). Atualmente alguns trabalhos podem ser encontrados tendo as suas proporções de reagentes na etapa de polimerização embasados em programas computacionais (MARĆ *et al.*, 2018). Porém, esses softwares não levam em conta interações intermoleculares, como a força de Van der Waals ou interações de transferência de carga. Consequentemente, há a necessidade, muitas vezes, de estudos empíricos para a validação de dados computacionais, como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a calorimetria de titulação isotérmica (ITC) (FERNANDO *et al.*, 2020; O'MAHONY *et al.*, 2006).

O tamanho dos MIPs pode variar desde nanopartículas até a escala de micropartículas e sua forma pode ser irregular ou esférica. Esses materiais possuem inúmeros benefícios como boa eficiência de separação, pré-concentração e seletividade analítica. Essas vantagens são ocasionadas por essas partículas possuírem características muito maleáveis, por exemplo suas propriedades físico-químicas são controladas por meio do seu projeto estrutural, pela incorporação de componentes adequados ou modificações de suas superfícies por moléculas funcionais, partículas ou polímeros (CUI; DING; DING, 2022).

A utilização desse material como sorvente para o enriquecimento da molécula alvo em diferentes técnicas como a extração em fase sólida (SPE), micro-extração em fase sólida (SPME) e na extração absorptiva com barra de agitação (SBSE) vem sendo

empregada com sucesso (MARTÍN-ESTEBAN, A., 2016; MOSTAFIZ *et al.*, 2021). A flexibilidade, estabilidade química e a resistência a diferentes condições de temperatura também possibilitam a utilização do MIP em diferentes aplicações como sensores bioquímicos (ALI; OMER, 2022; GUI *et al.*, 2018; YOSHIKAWA; THARPA; TEFAN-OVIDIU DIMA, 2016; YOU *et al.*, 2020). Um estudo desenvolvido em 2021 por Hadi e colaboradores utilizou MIPs sintetizados com dois diferentes monômeros funcionais (estireno e cloreto de alila) para a extração e quantificação de cocaína na urina humana usando a cromatografia gasosa (HADI; AL-BAYATI, 2022). Outras classes importantes de polímeros impressos são os polímeros impressos com íons (do inglês *Ion-imprinted Polymer IIP*) os quais são aplicados para extração seletiva e determinação de íons de metais, semi-metais ou não metais, onde nesse caso podem ser denominados de *anion-imprinted Polymer (AIP)* (FADILLAH; SAPUTRA; SALEH, 2020). Durante a última década os MIPs foram aplicados para operações como purificação, separação, remoção de fármacos, processos catalíticos e desenvolvimento de sensores e bio-sensores (ALEXANDER; DAVIDSON; HAYES, 2003; DABROWSKI *et al.*, 2018; FADILLAH; SAPUTRA; SALEH, 2020; FERNANDO *et al.*, 2020; GREIBROKK, 2016; SHEN, X.; XU; YE, 2012; YANG *et al.*, 2014; ZAIDI, 2020). A incorporação desses polímeros nas etapas de preparo das amostras, detecção e determinação de diferentes analitos em diversos tipos de amostras visando a análise química se mostra um campo muito promissor, devido, principalmente, ao alto custo-benefício oferecido por esses materiais (MOSTAFIZ *et al.*, 2021). Reforçando esse conceito de alto custo benefício, um estudo feito em 2016, por Kupai e associados mediu a capacidade de recuperação de um MIP, e foi constatado que o mesmo só perdeu a afinidade com a molécula molde após 100 vezes a realização do ciclo de adsorção-regeneração (KUPAI *et al.*, 2017).

## **2.5 Conceitos inerentes à síntese de polímeros de impressão molecular (MIP)**

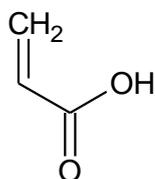
Como abordado previamente o processo de síntese de polímeros necessita de diversos reagentes e aditivos. Mesmo em processos simples como a polimerização em massa há o cuidado de utilizar um iniciador correto para a produção do polímero desejado,

assim serão abordados alguns desses conceitos e nomenclaturas usuais intrínsecas à produção desses materiais.

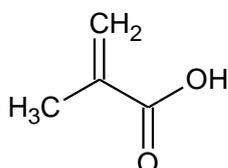
### 2.5.1 Monômero

O monômero é o principal elemento do processo de síntese, pois é a partir dessa substância que o polímero é formado (PEUTZFELDT, 1997). Como previamente comentado, a definição de polímero é a junção de vários monômeros (JENKINS *et al.*, 1996). Esse polímero pode ser formado pelo mesmo mero (homopolímeros), ou pela junção de dois ou mais tipos de meros (copolímeros). A principal característica do monômero é sua capacidade de se ligar a pelo menos duas outras moléculas. Na natureza temos diversos exemplos desse tipo de molécula, a celulose nada mais é do que a junção de diversas moléculas de glicose ((HO, B.-K.; CHIN; LIHAN, 2021). Polímeros formados pelas mesmas moléculas podem possuir características distintas entre si se as cadeias formadas pelo monômeros possuírem diferentes arranjos, por exemplo o amido é constituído pelas mesmas moléculas de glicose que compõem a celulose, porém em cadeias ramificadas, o que muda completamente a característica do polímero resultante. Vale ressaltar que mesmo os monômeros que constituem os polímeros artificiais são encontrados naturalmente na natureza, mas visando a produção em larga escala quase sempre estes são produzidos de maneira artificial. Um exemplo é o etileno que pode ser gerado por plantas, encontra por meio do refino do petróleo sua produção em massa. Devido à grande variedade desse tipo de molécula, cada área de estudo envolvendo polímeros possui um grupo menor de monômeros que são utilizados naquela aplicação. Levando em consideração que os MIPs são uma subclasse de polímeros, o número de monômeros utilizados para essa aplicação pode ser reduzido e os mais empregados estão apresentados na **Figura 5**.

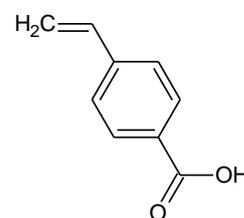
**Figura 5** - Principais monômeros utilizados para síntese de MIP



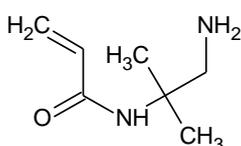
Ácido prop-2-enoico  
(Ácido acrílico)



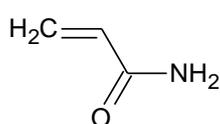
Ácido 2-metilprop-2-enoico  
(Ácido metacrílico)



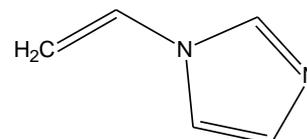
Ácido 4-etenilbenzoico  
(Ácido *p*-vinilbenzóico)



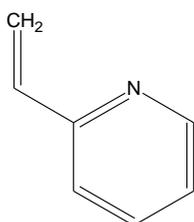
*N*-(1-amino-2-metilpropan-2-il)prop-2-enamida  
(Amino metacrilamida)



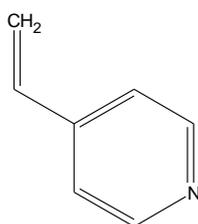
prop-2-enamida  
(Acrilamida)



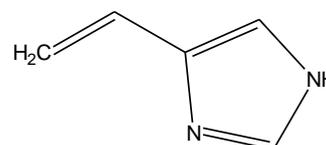
1-etenil-1*H*-imidazol  
(1-vinilimidazol)



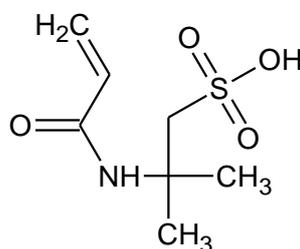
2-etenilpiridina  
(2-vinilpiridina)



4-etenilpiridina  
(4-vinilpiridina)



4-etenil-1*H*-imidazol  
(4-vinilimidazol)

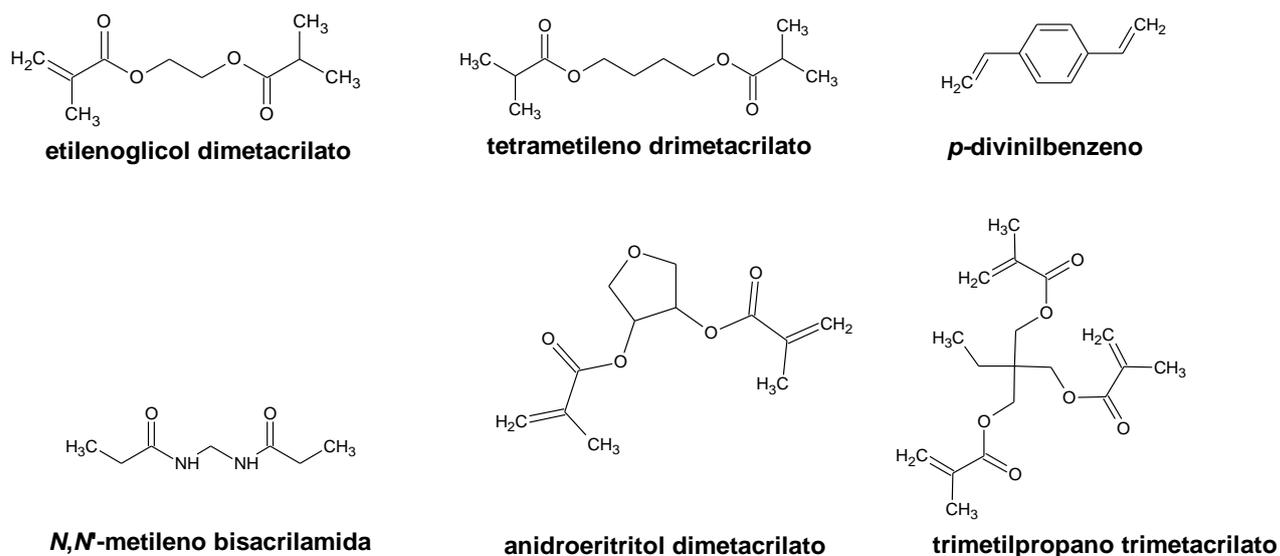


Ácido 2-(acriloilamino)-2-metilpropano-1-sulfônico  
(Ácido acrilamidossulfônico)

## 2.5.2 Agente de ligação cruzada (ALC)

O processo de reticulação polimérica ocorre quando as cadeias poliméricas (lineares ou ramificadas) são interligadas por ligações covalentes. Esse processo é conhecido como *crosslinking* ou *ligação cruzada*, e pode ser provocado pela adição de agentes reticulantes. Nesse quesito os agentes geralmente suprem três principais funções: controlar a morfologia da matriz polimérica, estabilizar o sítio de ligações do polímero e promover a estabilidade mecânica da matriz polimérica (CORMACK; ELORZA, 2004). Vale ressaltar que é muito comum a utilização desse ALC em excesso de 80% em relação ao monômero funcional (CORMACK; ELORZA, 2004). Diversos ALC's são utilizados especificamente para o processo de síntese de polímeros impressos molecularmente, mas vale ressaltar o etilenoglicol dimetacrilato devido à sua capacidade de formar polímeros térmica e mecanicamente estáveis e possibilitar uma rápida transferência de massa durante a síntese (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Na **Figura 6** estão expostos os principais agentes de reticulação utilizados no preparo de MIP.

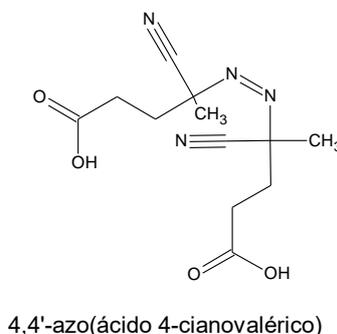
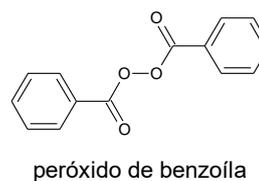
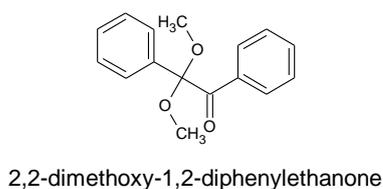
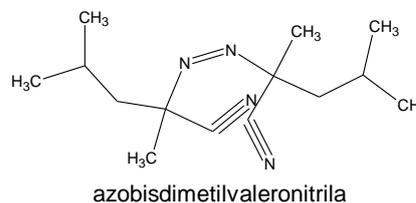
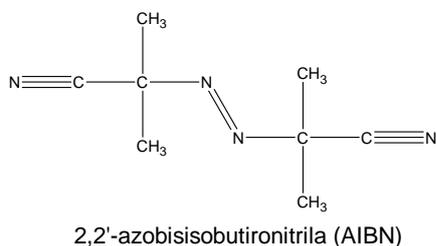
**Figura 6** - Agentes de ligação cruzada comumente utilizados na síntese de polímeros impressos molecularmente



Fonte: Adaptado de FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA (2008, p. 6).

### 2.5.3 Iniciador radicalar (IR)

A principal função do iniciador radicalar é criar radicais livres para possibilitar o início e a manutenção da reação de polimerização (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Porém esse IR deve ser escolhido de acordo com o sistema que será utilizado na síntese do polímero. Para iniciar o processo reacional é necessário um estímulo físico, como o aumento da temperatura ou a incidência de radiação UV (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Por exemplo, se a molécula modelo (*template*) utilizada for termicamente ou fotoquimicamente instável a adição de um iniciador radicalar que é ativado fotoquimicamente ou termicamente se torna inviável (CORMACK; ELORZA, 2004). Também é necessário salientar a necessidade da retirada do oxigênio do meio reacional, por meio da purga com nitrogênio ou outro gás inerte ou por meio da ação da energia ultrassônica. Pois a reação em um meio rico em oxigênio pode levar à produção de um excesso de radicais que podem prejudicar o processo de polimerização (TEIXEIRA TARLEY; TABOADA SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005). Na **Figura 7** estão listados os principais iniciadores radicalar utilizados na síntese de MIP, com um destaque para a 2,2'-azobis(isobutironitrila) que é muito utilizada para a síntese desses materiais.

**Figura 7 - Principais iniciadores radicalar para MIP**

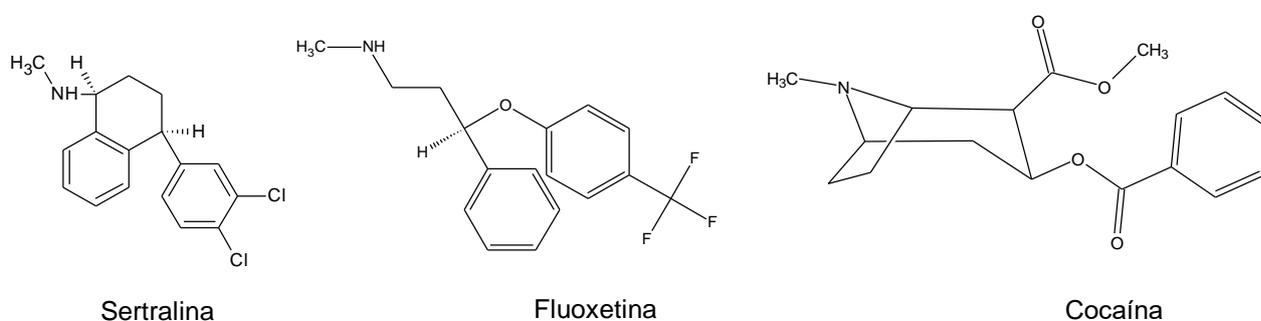
Fonte: Adaptado de FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA (2008, p. 7).

#### 2.5.4 Molécula modelo (*template*)

Para a tecnologia de impressão molecular a molécula modelo (MM) é uma das partes centrais juntamente com o monômero (ARABKHANI; POURMOSLEMI; HARCHEGANI, 2022). Nesse processo a MM coordena a organização dos grupos funcionais pendentos aos monômeros funcionais (CORMACK; ELORZA, 2004). Porém a escolha dessa molécula deve ser feita após um intensivo estudo, pois a mesma deve permanecer inerte a toda à reação de polimerização. A necessidade dessa inércia se deve ao fato de que essa molécula modelo não poder ser polimerizável, visto que a mesma será retirada da estrutura do polímero após o processo de síntese. Mesmo grupos funcionais

que não são polimerizáveis podem promover comportamentos adversos, por exemplo o grupo *tiol*, pois pode modificar a velocidade da reação de polimerização (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Outra questão de suma importância a escolher essa molécula modelo é saber se a mesma é estável à temperatura do iniciador, por exemplo o AIBN que é utilizado como iniciador químico à temperatura de 60°C. A outra indagação refere-se à estabilidade da molécula modelo à exposição à radiação ultravioleta (CORMACK; ELORZA, 2004). A **Figura 8** expõe algumas substâncias já utilizadas para a síntese de MIP.

**Figura 8** - Moléculas molde utilizadas em polimerização



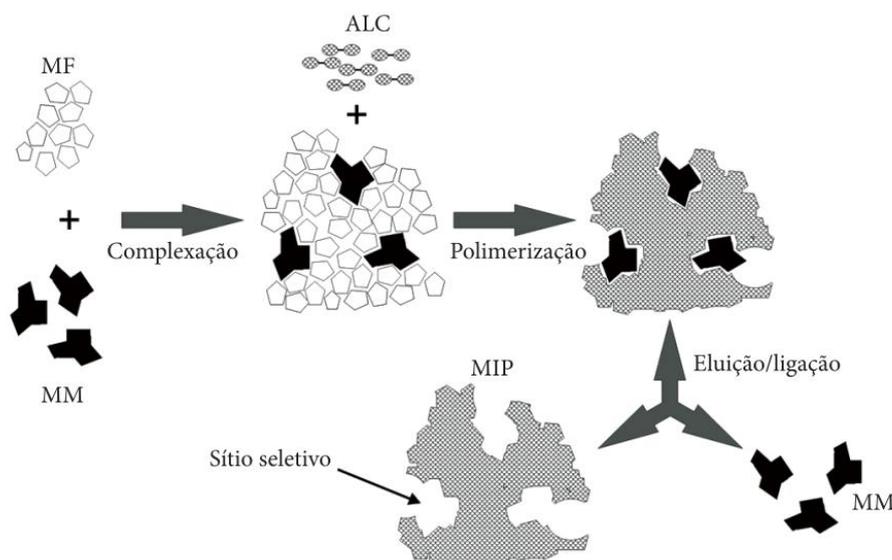
Fonte: do autor.

## 2.6 Síntese dos MIPs

A produção de polímeros com impressão molecular (MIPs) é realizada por meio de uma reação composta por uma molécula modelo (MM), um ou dois monômeros funcionais (MF), um ou dois monômeros de reticulação, e uma polimerização iniciada em um solvente. Durante essa polimerização, há a formação de um complexo entre a molécula modelo e o monômero funcional, cercado pelo excedente monômero de reticulação, produzindo um polímero tridimensional onde as moléculas modelos são presas após a conclusão da polimerização (**Figura 9**) (ZAREI; ZAFARGHANDI, 2015). Para a retirada das moléculas modelo há a necessidade da lavagem desse polímero, deixando o polímero com vários sítios vazios, como o formato e tamanho exato para as

interações moleculares. Esse procedimento é realizado com o auxílio de um solvente, em muitos casos podendo ser a própria água.

**Figura 9** - Esquema genérico da síntese de MIP: MF: monômero funcional; MM: molécula modelo; e ALC: agente de ligação cruzada



Fonte: SANTOS et al. (2012, p. 3).

As principais vantagens da síntese de polímero por meio de uma molécula modelo, são sua alta afinidade e seletividade para a molécula alvo, baixo custo de produção, elevada vida útil, grande robustez, resistência a elevadas pressões e temperaturas e são inertes a vários produtos químicos como solventes orgânicos, ácidos, bases e íons metálicos (CHEONG; YANG; ALI, 2013). O tamanho de partículas pode variar de nano à micro, e podem possuir formato esférico ou não esférico. O mecanismo de reconhecimento pode ocorrer por diferentes interações, como ligações de hidrogênio, interações dipolares ou emparelhamento de íons.

É conhecido que para a síntese de polímeros de impressão molecular, as proporções entre os reagentes afetam diretamente as qualidades do material. Visando a formação do maior número possível de sítios específicos é recomendado que o monômero funcional esteja em quantidades superiores à molécula modelo (fração molar) (ANDERSSON; SELLERGREN; MOSBACH, 1984). Também é de conhecimento que

o agente de ligação cruzada deve estar em proporções superiores em relação à molécula modelo para garantir a porosidade do polímero. Uma relação inicialmente recomendada de forma geral é 1:4:20 de molécula molde: monômero: agente de ligação cruzada (CORMACK; ELORZA, 2004; FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008) .

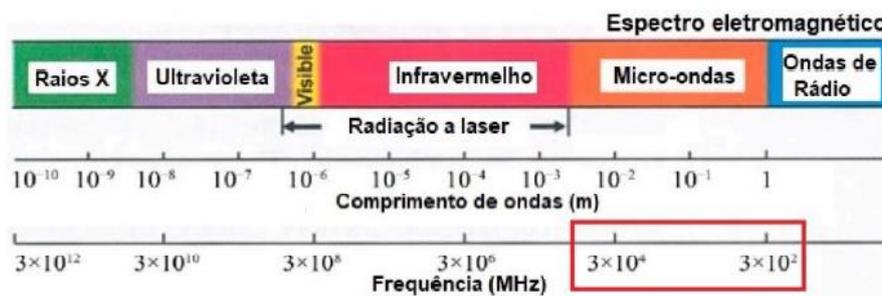
Com o aumento na demanda de tecnologias mais ambientalmente amigáveis, múltiplos estudos envolvendo a síntese verde dessas moléculas vêm ganhando força. O desenvolvimento de tecnologias para atender esse tipo de demanda pode ser denominado Química Verde e foi categorizado por Esteban e Green (MARTÍN-ESTEBAN, ANTONIO, 2021) em três principais pilares divididos pelo sistema de cores RGB, em que vermelho é referente a eficiência analítica, verde a segurança e o quão ambientalmente amigável o processo é, e azul os aspectos práticos e econômicos envolvidos no processo. O benefício da síntese verde foi exemplificado por Martin et al. (2017) que usou a avaliação do ciclo de vida (LCA) para revelar uma redução de 50% do impacto ambiental gerado por um sintetizado “verde” em escala nanométrica de ferro zero (nZVI) em comparação com um produto convencional. Nesse ensaio foi feita a comparação entre várias partículas utilizadas para remediação ambiental (solo e água), onde todas apresentaram boas taxas de recuperação do ambiente tratado, apresentando várias partículas “verdes”, e processos com menor consumo de energia visando evitar impactos secundários no meio ambiente (WANG, Y. *et al.*, 2019). A síntese dos MIPs é um processo muita das vezes com um alto gasto energético, com a reação de polimerização ocorrendo geralmente em temperaturas acima de 60 °C, e com tempo de síntese comumente se aproximando do período de 24 h. Além do gasto energético, manter um controle rigoroso de temperatura em um longo período de tempo assim pode ser um desafio. Por isso a utilização de tecnologias mais eficientes e com uma menor demanda de tempo, como por exemplo, o aquecimento por energia micro-ondas vem sendo utilizadas para a produção de materiais adsorventes.

## **2.7 Energias Alternativas: Micro-ondas (MW)**

A energia micro-ondas pode ser definida como uma irradiação eletromagnética no intervalo de 0,3 a 300 GHz. A maioria dos equipamentos de micro-ondas domésticos e

industriais operam na frequência de 2,45 GHz. A energia do fóton de micro-ondas é de 0,0016 eV nessa frequência, sendo muito baixa e incapaz de quebrar ligações químicas (KAPPE, 2004). Na **Figura 10** está representado o espectro eletromagnético, juntamente com os comprimentos de onda e frequência.

**Figura 10** - Espectro eletromagnético



Fonte: SHINMA (2021, p. 31).

A geração de energia micro-ondas funciona pela alimentação do *magnetron* por meio de uma corrente elétrica, gerando uma nuvem de elétrons no dispositivo. Essa movimentação de elétrons induz uma carga positiva, gerando uma corrente elétrica alternada. A alternância se repete no número de vezes da frequência, ou seja, 2.450.000.000 vezes por segundo gerando campos magnéticos e elétricos que emitem micro-ondas. Essas micro-ondas são enviadas ao interior do aparelho por meio de uma antena e tubo de metal, transferindo essa movimentação para as moléculas do produto a ser aquecido. Sabe-se que a movimentação de moléculas resulta em calor, logo a substância alvo será aquecida.

No meio reacional os solventes são aquecidos dependendo de suas características e interação com a energia micro-ondas (MW) que são dependentes das suas propriedades dielétricas (REIS; RODRIGUES; NETO, 2018). O Fator de perda ou dissipação (**Tan  $\delta$** ) de cada reagente/solvente pode ser correlacionado à capacidade de aquecimento do meio pela ação da energia MW para diversos compostos. Os solventes podem ser classificados de acordo com sua absorção de energia micro-ondas como: alta (Tan  $\delta > 0,5$ ), média (Tan  $\delta$  0,1 a 0,5) e baixa (Tan  $\delta < 0,1$ ). (KAPPE, 2004) Estão disponíveis na **Tabela 1** o fator de perda ou dissipação para alguns solventes.

**Tabela 1** - Fator de perda para diferentes solventes

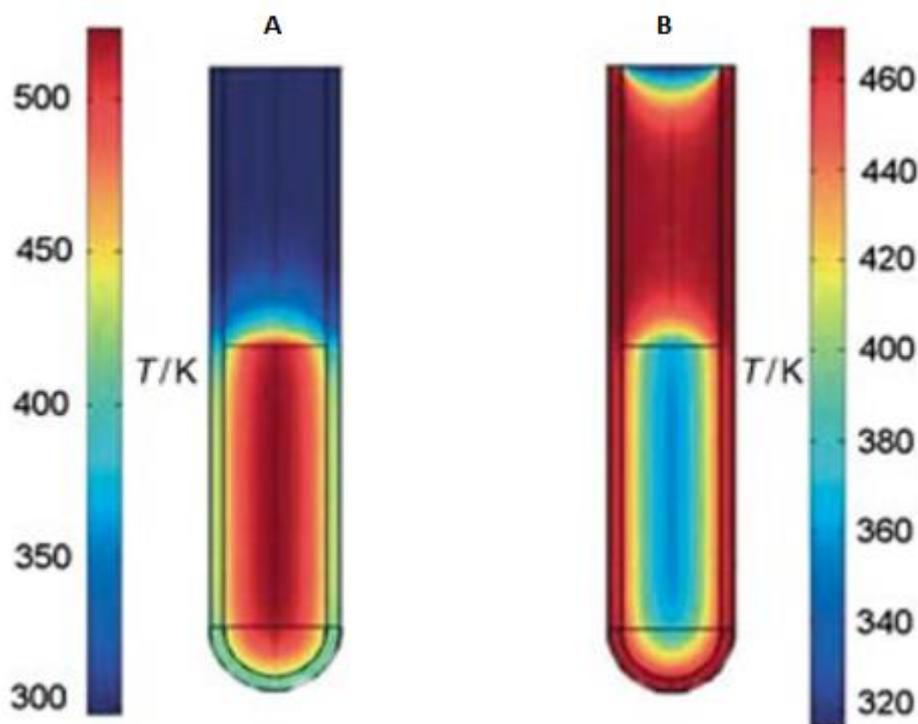
Solvente	Tan $\delta$
Acetonitrila	0,062
Acetona	0,054
Ácido fórmico	0,722
Água	0,123
Etanol	0,941
Etileno glicol	1,350
Hexano	0,020

Fonte: adaptada KAPPE (2004, p. 3).

A utilização de sistemas com energia micro-ondas vem sendo estudado como alternativa para métodos de aquecimento convencionais, os quais vem sendo desenvolvidos e empregados não somente em pesquisas, mas também em aplicações industriais (KAMARUDIN *et al.*, 2022; SUKIDPANEENID *et al.*, 2023). A sua principal vantagem é um aquecimento mais uniforme do meio reacional em comparação com outros sistemas de aquecimento. Geralmente esse efeito é melhorado com a utilização de sistemas fechado com materiais inertes à energia micro-ondas como: teflon, quartzo vidro de borossilicato (KAPPE, 2004). Na **Figura 11** está representado um comparativo entre o aquecimento por banho de óleo e radiação micro-ondas.

Na **Figura 11 – A** o sistema é aquecido por micro-ondas, apenas a amostras é aquecida e o centro da amostra possui uma maior temperatura. Nesse sistema todo o meio reacional encontra-se a uma mesma temperatura e superior a temperatura do frasco. Essa transferência de calor acontece do meio reacional e flui para as paredes do frasco, gerando um sistema homogêneo de temperatura. Já na **Figura 11-B** o sistema é aquecido convencionalmente e é possível observar que o frasco está em uma temperatura muito superiores ao meio reacional. Essa diferença gera um gradiente de temperatura no sistema reacional, pois a parcela das amostras mais ao centro está em menor temperatura que as em contato com a aborda do reator. Isso se dá pelo aquecimento radial que é proposto em sistemas convencionais, onde esse fluxo de calor é transferido das paredes do tubo para o meio.

**Figura 11** - Gradiente de temperaturas entre aquecimento assistido por micro-ondas e banho de óleo



Fonte: Adaptado de KAPPE (2004, p.3).

Legenda: a) aquecimento assistido por micro-ondas.

b) aquecimento em banho de óleo.

Traçando um comparativo entre ambos é possível observar uma menor eficiência da transferência de energia para o meio reacional em sistemas com aquecimentos convencionais, o que pode resultar em diferentes morfologias e características do produto. Especificamente para a síntese de MIP, a aplicação da energia micro-ondas limita a ocorrência de reações paralelas, devido a essa estabilidade na temperatura (KAPPE, 2004; SOSNIK; GOTELLI; ABRAHAM, 2011).

A busca por uma maior eficiência energética é alvo de estudos em diversos campos, principalmente em tempos onde discussões sobre sustentabilidade e preservação ambiental são pautas recorrentes. Levando em consideração essa grande demanda, trabalhos anteriores conseguiram com sucesso implementar a utilização de energias mais limpas na síntese de materiais utilizados na química analítica (AZEVEDO DA SILVA *et*

*al.*, 2016). Um estudo conduzido por Poole em 2003 com objetivo de remover metais em água, utilizou na produção de adsorventes energias limpas, em específico a energia micro-ondas e ultrassom, e obtiveram resultados muito satisfatórios, como por exemplo uma redução drástica no tempo de agitação com a utilização de ultrassom, de 1 dia de agitação mecânica para 70 min em agitação ultrassônica. Nesse mesmo estudo observou-se que a utilização de ambas as energias resultou em um material com melhores propriedades de adsorção, pois devido a influência dessas tecnologias o material formado apresentou uma estrutura molecular mais eficiente, em comparação ao sintetizado aplicando sistemas tradicionais (POOLE, 2003).

Essas mesmas vantagens podem ser observadas na produção de MIP, pois a utilização de energias micro-ondas e ultrassom podem diminuir, significativamente, os custos, tempo e eficácia do processo de síntese. Além disso, a aplicação das mesmas pode proporcionar um crescimento mais homogêneo da cadeia polimérica, melhores rendimentos, melhores condições de síntese e uma melhoria na distribuição da morfologia do polímero, além de um possível aumento da área superficial e diminuição do tamanho de partícula (SHINMA, 2021).

A aplicação de energia MW se torna muito atrativa tendo em vista o aumento da eficiência do processo, além da vantagem da redução no tempo necessário para a polimerização do material, menos de 10% do tempo necessário com o aquecimento convencional. Essa redução de tempo se deve a maior eficiência da transferência de energia no sistema o que proporciona um aquecimento de maneira homogênea do meio reacional, o que não é possível com sistemas tradicionais, pois há a formação de um gradiente de temperatura. Outras vantagens podem ser relacionadas a aplicação da energia MW no processo de síntese de polímeros como a influência positiva na cinética da reação, na seletividade e no rendimento. Levando-se em consideração todos os pontos citados acerca da preparação de MIP assistida por energia MW, é possível afirmar que esse sistema tem potencial para diminuir, consideravelmente, o tempo do processo, gerando métodos mais simples e mais eficientes para a obtenção de polímeros de impressão molecular com excelentes propriedades de reconhecimento e morfologia controlada (MINGZHENG *et al.*, 2012).

## 2.8 Aplicações dos MIPs como adsorventes

O termo contaminante emergente ou contaminante de preocupação emergente é utilizado para definir substâncias químicas ou de outra natureza que não possuem regulação ambiental específica, porém com os avanços tecnológicos da química analítica foram “descobertas” em corpos de água e possuem um potencial risco para o meio ambiente e para a saúde humana. Os compostos mais comumente associados a esse termo são pesticidas, cosméticos e fármacos (GRAVILESCU *et al.*, 2014).

Devido a habilidade de reconhecer e se ligar a uma molécula alvo, os MIPs são muito utilizados na área da determinação, como sensores químicos e separação/extração, como a extração em fase sólida (SPE) (CELIZ; AGA; COLÓN, 2009). Levando em consideração os aspectos abordados acerca de MIPs e de fármacos (contaminantes emergentes) a **Tabela 2** evidencia um apanhado na literatura acerca desse assunto.

**Tabela 2** - Revisão da literatura sobre a aplicação de MIPs como adsorventes para fármacos

(continua)

<b>Referência</b>	<b>Método de aquecimento / Tempo de aquecimento</b>	<b>Molécula Modelo</b>	<b>Monômero Funcional</b>	<b>Solvente Porogênico</b>	<b>Agente de ligação Cruzada</b>	<b>Iniciador Radicalar</b>	<b>Aplicação</b>
(LIU, Y. <i>et al.</i> , 2022)	Convencional / 24 h	Diclofenaco Sódico	Tetrafluoroborato de 1-alil-3-vinilimidazólio	Água	MBAA (N, N'-metilenobisacrilamida)	AIBN	SPE
(MELÉNDEZ-MARMOLEJO <i>et al.</i> , 2022)	Convencional / 24 h	Diclofenaco Sódico ou Naproxeno ou Ibuprofeno	MAA	Tolueno	EGDMA	AIBN	SPE / Pré-concentração em amostras reais
(VAHIDIFAR <i>et al.</i> , 2022)	Convencional / 24 h	Naproxeno, Metocarbamol e Omeprazol	MAA	Acetonitrila	EGDMA	AIBN	Sensor
(ABDOUSS <i>et al.</i> , 2011)	Convencional / 22 h	Citalopram	MAA	Clorofórmio	EGDMA	AIBN	SPE

**Tabela 2** - Revisão da literatura sobre a aplicação de MIPs como adsorventes para fármacos

(continuação)

<b>Referência</b>	<b>Método de aquecimento / Tempo de aquecimento</b>	<b>Molécula modelo</b>	<b>Monômero Funcional</b>	<b>Solvente Porogênico</b>	<b>Agente de ligação Cruzada</b>	<b>Iniciador Radicalar</b>	<b>Aplicação</b>
(GORNIK e t al., 2021)	Convencional / 24 h	Sertralina	MAA	Clorofórmio ou Metanol ou Acetonitrila ou Tolueno	EGDMA	V-65 [2,2'-azobis (2,4-dimetil valeronitrila)]	SPE
(CELIZ; AGA; COLÓN, 2009)	Convencional / 24 h	17- $\beta$ -estradiol	MAA	Acetonitrila ou Tolueno:Acetonitria (1:3)	DVB ou TRIM (divinilbenzeno/ trimetilolpropano trimecrlato)	AIBN	SPE

**Tabela 2** - Revisão da literatura sobre a aplicação de MIPs como adsorventes para fármacos

(conclusão)

<b>Referência</b>	<b>Método de aquecimento / Tempo de aquecimento</b>	<b>Molécula modelo</b>	<b>Monômero Funcional</b>	<b>Solvente Porogênico</b>	<b>Agente de ligação Cruzada</b>	<b>Iniciador Radicalar</b>	<b>Aplicação</b>
(BARATI <i>et al.</i> , 2017)	Convencional / 24 h	Fluoxetina	MAA	Acetonitrila	EGDMA	AIBN	SPE/ Pré-concentração em amostras reais
(CHEN, H. <i>et al.</i> , 2015)	Micro-ondas / 1 h	Florfenicol	AM (Acrilamida)	DMSO (dimetilsulfóxido)	EGDMA	AIBN	SPE
(LAMAOU; PALACIOS-SANTANDER; <i>et al.</i> , 2021)	Micro-ondas / 23 min	Sulfametazol	AM ou MAA	DMSO	EGDMA	APS (Persulfato de amônio)	SPE

Fonte: do autor.

## 2.9 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que pode ocorrer tanto em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas. Esse fenômeno ocorre quando as partículas líquidas ou gasosas ficam retidas na superfície de sólidos. Adsorvato é a substância que fica retida no processo de adsorção, e adsorvente é o material sólido que promove a retenção de outras substâncias (RUTHVEN, 1985).

O processo de adsorção é usualmente dividido entre adsorção física e química. A adsorção física, ou fisisorção é geralmente regida por interações fracas como a força de Van der Waals e sua energia de adsorção geralmente não é superior a  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . As moléculas fisicamente adsorvidas geralmente se distribuem sob toda a superfície do adsorvente e não se ligam a lugares específicos. Por haver apenas uma ligação fraca entre o adsorvato e o adsorvente, a adsorção física é facilmente reversível (dessorção) (WEBB, 2003). Já a adsorção química, ou quimissorção são interações semelhantes às reações químicas, pois as moléculas do adsorvato se mantêm juntas na superfície gerando uma ligação química forte, graças à interação dos elétrons do adsorvato com o adsorvente (MARTÍNEZ SAADREVA, 2017). Além do maior calor envolvido no processo de quimissorção, a dessorção neste caso é mais difícil que a fisisorção, devido a força da ligação química gerada entre o adsorvente e o adsorvato (RUTHVEN, 1985; WEBB, 2003). Devido à facilidade de reversibilidade a fisisorção é preferível à quimissorção e a principal maneira de diferenciação entre ambas é a energia liberada no processo, sendo o calor envolvido na fisisorção na ordem de 2,1 a  $20,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , enquanto na quimissorção é de 80 a  $120 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (OLIVEIRA, 2022).

Para a escolha de um bom adsorvente diversos fatores devem ser considerados, sendo eles as características do adsorvente (grupos funcionais presentes na superfície, porosidade, tamanho de partículas, volume específico de poros, área superficial, densidade e hidrofobicidade do material), do adsorvato (estrutura química, solubilidade, tamanho da molécula, carga iônica, pKa e polaridade) e as condições do meio (temperatura, pH, natureza do solvente, concentração do adsorvato e competição do adsorvato e outras moléculas no meio) (OLIVEIRA, 2022). Dentre as características do adsorvente, duas propriedades se destacam: a natureza química da superfície e a

distribuição dos tamanhos de poros (do inglês *poro size distribution* PSD). Esses fatores ditam principalmente a seletividade adsorptiva do meio, pois o PSD determina a fração da estrutura do adsorvente que uma determinada molécula de determinado tamanho e formato consegue acessar (PELEKANI; SNOEYINK, 2000).

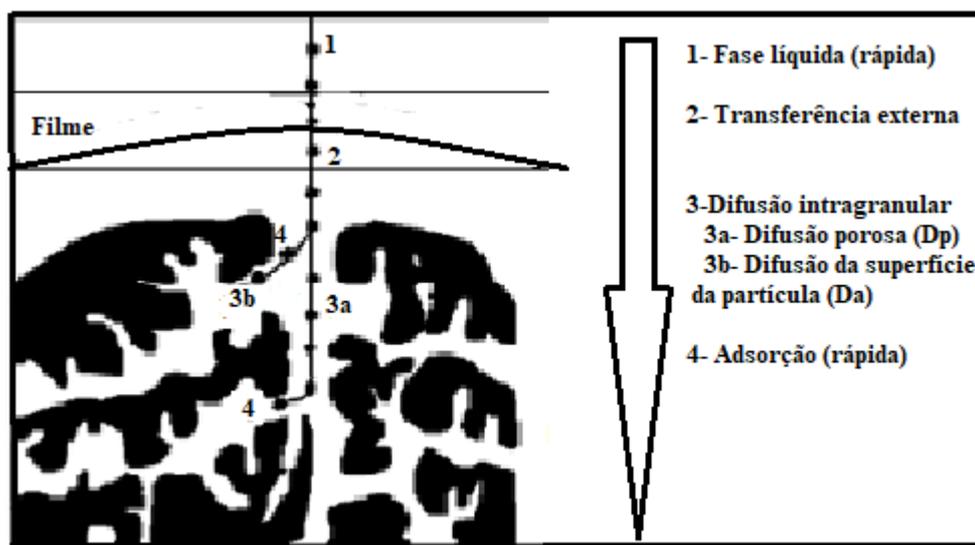
A classificação dos poros de materiais adsorventes é feita quanto a dimensão e podem ser caracterizados como microporosos (poros com diâmetro inferior a 2 nm/ 20 Å), mesoporosos (poros com diâmetro entre 2 e 50 nm/ 20 a 500 Å) e macroporosos (poros com diâmetro superior a 50 nm/ 500 Å), segundo a IUPAC (1982).

### 2.9.1 Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O estudo da cinética fornece informações sobre as possíveis reações e mecanismos que ocorrem no processo de adsorção (MARTÍNEZ SAADREVA, 2017).

A transferência de um composto do fase líquida até o sítio de adsorção se dá em quatro etapas: I) transferência do adsorvato da fase líquida para a camada limite do adsorvente, denominada etapa rápida; II) a transferência do composto através da camada limite da fase líquida perto da superfície externa do adsorvente (transferência de massa externa); III) difusão do composto para o interior da partícula do adsorvente (difusão intrapartícula) e a adsorção propriamente dita, que é uma etapa rápida (DUDAMEL D; WOLBERT, 2010). Os mecanismos descritos estão representados na **Figura 12**. Entre os modelos cinéticos mais estudados, destacam-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

**Figura 12** - Mecanismos de adsorção propostos por Weber e Smith (1987)



Fonte: Adaptado de WEBER; SMITH (1987, p. 3).

### 2.9.1.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO)

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são muito utilizados, pois são capazes de descrever bem sistemas contendo diferentes tipos de solutos (íons metálicos, compostos orgânicos) e sorventes (carvão ativado, minerais inorgânicos, biossorventes) (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). O fenômeno de adsorção pode ser representado da seguinte forma:



Em que **A** é o adsorvato, **S** o sítio ativo do adsorvente e **AS** o adsorvato adsorvido na superfície do adsorvente,  **$K_a$**  e  **$K_d$**  as constantes de velocidade de adsorção e dessorção, respectivamente.

O modelo cinético de pseudo primeira ordem assume que a adsorção ocorre como uma consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução (OLIVEIRA, 2022). Para esse modelo é considerado que adsorção ocorre em

sítios específicos e homogêneos dentro do adsorvente (WANG, L. *et al.*, 2010). Também é fundamentado na suposição que para cada molécula do adsorvato é atribuído um sítio de adsorção do adsorvente e regida por uma reação superficial (MARTÍNEZ SAADREVA, 2017). A expressão matemática correspondente a cinética de primeira ordem reversível baseia-se nas afirmativas anteriores e pode ser expressa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  respectivamente e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante da velocidade de adsorção. Integrando e aplicando as condições de contorno  $t_0=0$  a  $t_t=t$ , e  $q_{t0}=0$  a  $q_{tt}=q_t$ , a forma integrada da **Equação 2** gera a equação não linear (LUCIA PINZÓN-BEDOYA; ESTELLA; VILLAMIZAR, 2009):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKay em 1999 e propõe que a adsorção se dá em dois sítios do adsorvente por molécula de adsorvato (HO, Y. S.; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Integrando a equação para as mesmas condições de contorno descritas anteriormente, tem-se:

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

Podendo finalmente rearranjar a **Equação 5** para a **Equação 6**:

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

Em que  $k_2$  é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) e  $h = k_2 \cdot q_e^2$  sendo  $h$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a velocidade inicial de adsorção. Através do gráfico  $t/q_t$  versus  $t$ , os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser encontrados através do coeficiente linear, que equivale  $1/k_2$  e do coeficiente angular que equivale a  $1/q_e$  (HO, Y. S.; MCKAY, 1999; OLIVEIRA, 2022).

### 2.9.2 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é um parâmetro essencial para a obtenção de informações relevantes acerca do projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um certo volume contendo um adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Ou seja, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração do soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante, esse estágio é denominado equilíbrio, e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $Q_e$ ) é determinada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

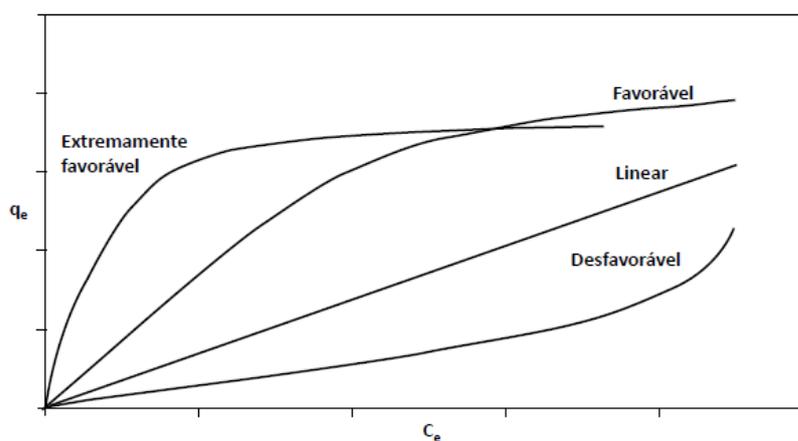
O estudo da condição de equilíbrio é feito por meio de isotermas de adsorção, nas quais obtêm-se relações entre a quantidade de uma espécie adsorvida e a quantidade restante dessa espécie quando o equilíbrio é alcançado, através da isoterma também é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (RUTHVEN, 1985).

As isotermas são obtidas sob a mesma temperatura, ou seja, os ensaios devem ser realizados sob temperatura constante, porém é comum a repetição dos experimentos em

batelada para diferentes temperaturas para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção (OLIVEIRA, 2022).

Os gráficos obtidos podem apresentar-se de diferentes formas, sendo exemplificado na **Figura 13**.

**Figura 13** - Possíveis comportamentos de isotermas de adsorção

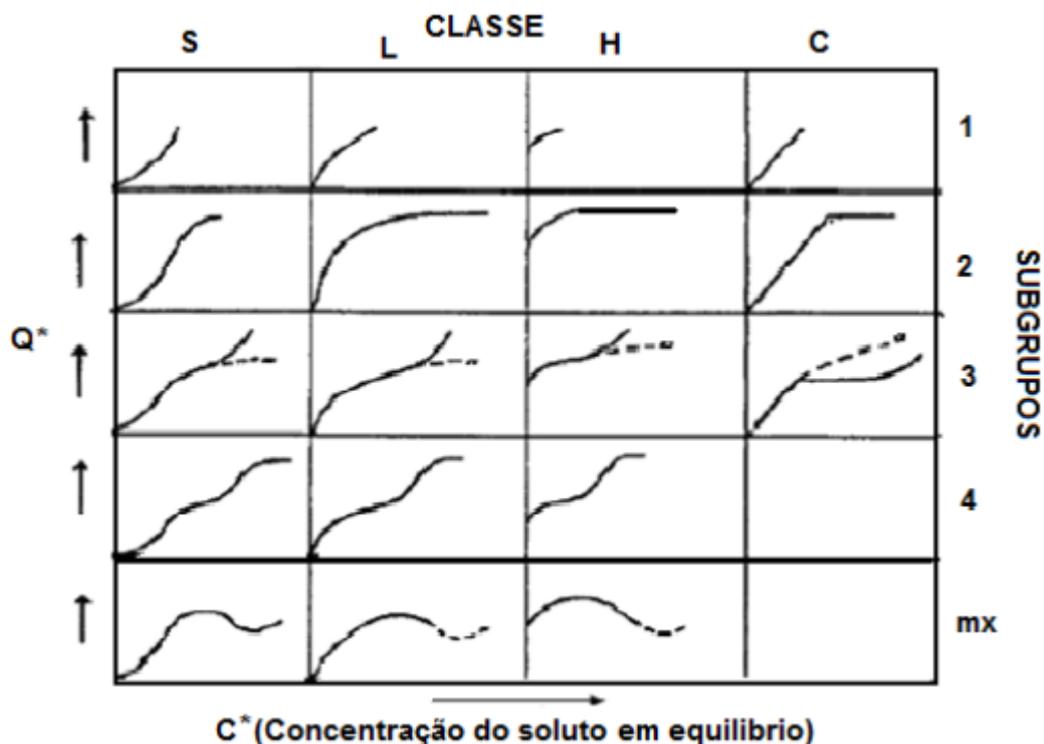


Fonte: Nascimento (2014, p.26).

A isoterma desfavorável indica que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de adsorvato na fase líquida. Na isoterma linear é possível perceber que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. E a isoterma favorável demonstra que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Análise similar pode ser feita à curva de extremamente favorável, onde temos uma alta retenção de massa do adsorvato por massa de adsorvente na condição de equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No trabalho publicado por Oscik (1982) é possível visualizar um conjunto de isotermas de alguns solutos orgânicos, divididas em quatro grupos principais e quatro subgrupos, representadas na **Figura 14**.

**Figura 14** - Gráficos de isotermas de adsorção propostos por Oscik



Fonte: OSCIK (1982, p. 32).

As isotermas estão divididas em quatro categorias principais em relação à sua natureza: S e L - referem-se a Isotermas do tipo Langmuir; H – alta afinidade e C – constante de partição. Há a classificação como favorável para algumas isotermas com perfil descendente, assim como desfavorável para algumas isotermas com perfil ascendente. Esses termos implicam que a adsorção frequentemente será utilizada para capturar pequenas quantidades de soluto em soluções diluídas. Sendo assim, isotermas favoráveis serão efetivas nesses sistemas, enquanto os que adsorventes que apresentam isotermas desfavoráveis serão inefetivos sob as mesmas condições (MONTALVO ANDIA, 2009; OSCIK, 1983).

Sobre as isotermas do tipo S, as mesmas aparecem quando três condições são satisfeitas: -a molécula do soluto é mono funcional, -existe uma moderada interação causando um empacotamento vertical das moléculas na superfície do adsorvente, -há competição das moléculas do solvente ou de outras moléculas adsorvidas pelos sítios dos adsorventes. Nas isotermas de tipo L quanto maior a quantidade de sítios preenchidos, maior a dificuldade de preencher novos sítios pela molécula de adsorvato. Ou seja, esse

tipo de isoterma ocorre quando: -as moléculas são adsorvidas em camadas (a adsorção ocorre horizontalmente), -há uma pequena competição da superfície pelo solvente. Isotermas do tipo H representam um caso especial do tipo L, onde o soluto apresenta alta afinidade e é totalmente adsorvido pelo sólido. Finalmente as isotermas do tipo C caracterizam uma partição entre um soluto em dois solventes imiscíveis. As condições que favorecem o aparecimento desse tipo de curva são: -os poros do adsorvente apresentam diferentes graus de cristalinidade, -o soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente, -ocorre uma penetração mais assídua no adsorvente devido a sua alta afinidade pelo soluto (MONTALVO ANDIA, 2009; OSCIK, 1983).

Como abordado, as isotermas podem conter diferentes informações sobre o solvente, soluto e adsorvente e as relações de equilíbrio entre os mesmos. Existem diversos modelos equacionais de isotermas com dois ou mais parâmetros para ajustar dados experimentais de  $q$  versus  $C_e$ , sendo as mais conhecidas: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich (NASCIMENTO *et al.*, 2014). As mais utilizadas são as equações de Langmuir e Freundlich devido ao fato de se prever a capacidade máxima do material e capacidade de descrever o comportamento de dados experimentais, além de utilizarem-se de apenas dois parâmetros o que simplifica a sua utilização sob os outros modelos citados que apresentam três parâmetros (OLIVEIRA, 2022).

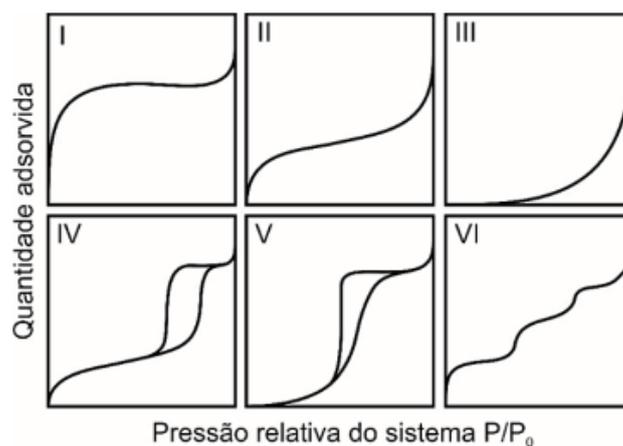
### 2.9.3 Isotermas de adsorção em fase gasosa

Assim como as isotermas para fase líquida, as isotermas em fase gasosa podem apresentar diferentes formas dependendo da natureza do adsorvente. Essas isotermas são obtidas medindo-se a quantidade de gás adsorvido à temperatura constante em diferentes pressões relativas (LEOFANTI *et al.*, 1998). De acordo com a IUPAC esses comportamentos podem ser divididos em 6 tipos de curvas e estão dispostos na **Figura 15**.

A isoterma do Tipo I é dada por sólidos microporosos com a adsorção ocorrendo a baixas pressões relativas ( $<0,3$ ), uma vez que os microporos são cheios com o soluto a

adsorção ocorre sobre a superfície externa (LEOFANTI *et al.*, 1998). A isoterma do Tipo II são características de adsorventes não porosos ou macroporosos e a adsorção ocorre em monocamada para baixas pressões relativas e multicamadas para pressões relativas mais altas (LEOFANTI *et al.*, 1998). Isotermas do Tipo III são incomuns e indicam uma interação fraca entre adsorvato e adsorvente em comparação com as interações adsorvato-adsorvato (OLIVEIRA, 2022). Isotermas do Tipo IV são referentes a sólidos mesoporosos em que nas regiões de baixas pressões relativas o processo é semelhante ao que acontece com sólidos macroporosos e em pressões relativas mais altas a adsorção ocorre nos mesoporos e por um processo multicamadas (LEOFANTI *et al.*, 1998). As isotermas do Tipo V são incomuns e indicam uma interação adsorvente-adsorvato fraca e podem ser obtidas por alguns adsorventes porosos (OLIVEIRA, 2022). Finalmente as isotermas do Tipo VI são obtidas para materiais sólidos uniformes ultramicroporosos, em que a ocorrência da adsorção depende das interações superfície-adsorvato. Ou seja, se o sólido for energeticamente uniforme o processo ocorre inteiramente a uma pressão bem definida, caso contrário uma isoterma com degraus será o resultado, onde cada degrau corresponde a adsorção ocorrida em um determinado grupo de sítios (LEOFANTI *et al.*, 1998).

**Figura 15** - Classificação das isotermas de adsorção gasosa de acordo com a IUPAC

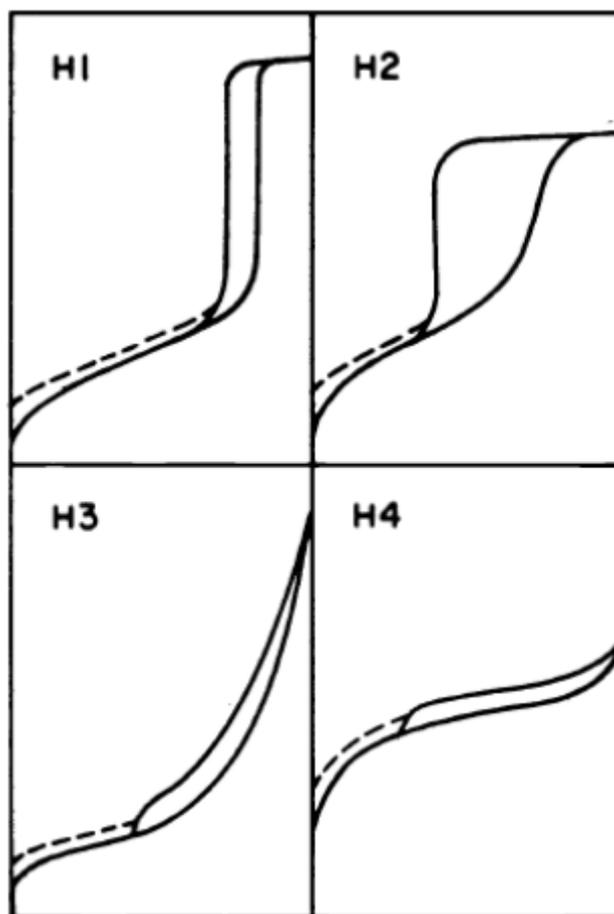


Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al.* (2018, p.7).

A histerese é um fenômeno que indica a dificuldade de dessorver as moléculas do gás que se encontram condensadas nos poros menores, logo a isoterma de dessorção não

percorre o mesmo caminho que a isoterma de adsorção (FRANTZ, 2015). O processo de dessorção consiste na saída das moléculas de adsorvato dos poros do adsorvente. De acordo com a IUPAC as isotermas de histerese podem apresentar quatro diferentes comportamentos: H1, H2, H3 e H4 exibidos na **Figura 16**.

**Figura 16** - Perfis da histerese segundo a IUPAC



Fonte: SING et al. (1985, p. 612).

As histereses do Tipo H1 e H2 são características de sólidos constituídos por partículas com poros quase cilíndricos, compostas por um agregado ou aglomerado de partículas esferoidais. A histerese do Tipo H1 caracteriza adsorventes com mesoporos de tamanho e distribuição uniformes e a do Tipo H2 está associada à uma estrutura mais complexa, na qual não há uma definição do tamanho dos poros ou forma (LEOFANTI *et al.*, 1998; OLIVEIRA, 2022; SING, K.S.W. *et al.*, 1985). As histereses do Tipo H3 e H4 são usualmente obtidas em sólidos que consistem de agregados ou aglomerados de

partículas formando poros em formato de fenda, com tamanhos de partícula e formatos uniformes (H4) ou não uniformes (H3) (LEOFANTI *et al.*, 1998).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo do trabalho é a síntese de um polímero de impressão molecular (MIP) com o emprego da energia micro-ondas (MW) para a extração/pré-concentração de Sertralina em amostras ambientais (água e esgoto).

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Avaliar a ação da energia micro-ondas (MW) em sistema fechado na síntese de Polímeros de Impressão Molecular (MIPs);
- b) Obter um método de síntese eficiente para a produção de um MIP seletivo à sertralina;
- c) Estudar a aplicação de MIPs nos processos de extração em fase sólida – SPE e pré-concentração;
- d) Avaliar a seletividade dos MIPs para sertralina, utilizando-se de fármacos comumente utilizados;
- e) Investigar a influência do método de síntese e o impacto em suas características físico-químicas;
- f) Aplicação do MIP em amostras ambientais para a adsorção/pré-concentração de sertralina.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são descritos os materiais, reagentes e equipamentos, bem como a metodologia empregada.

### 4.1 Reagentes, padrões e solventes

- Etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) 98%, 1,051 g.mL<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado como ligante cruzado;
- 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN) 97%, (Matrix Scientific®, Columbia, SC, EUA) utilizado como iniciador radicalar;
- Ácido Metacrílico (MAA) 99%, 0,94 g.L<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado como monômero funcional;
- Acetonitrila (ACN) grau HPLC pureza 99,9% (Merck Co. Darmstadt, Alemanha) utilizado como solvente porogênico;
- Ácido acético (HAC) grau de pureza 99,9% (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado em estudos de adsorção e dessorção;
- Padrão de Sertralina (C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N) manipulado em farmácia local utilizado como molécula molde e para estudos de adsorção e dessorção;
- 17 $\alpha$ -etinil estradiol 99,9% (Sigma Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) utilizado para ensaios de adsorção;
- Diclofenaco sódico (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) manipulado em farmácia local utilizado em ensaios de adsorção;
- Todas as vezes que se fez necessário o uso de água, tanto para o preparo de soluções, quanto para lavagem, a água utilizada foi a ultrapura do tipo I Mili-Q Plus® (Milipore, Bedford, MA, EUA) (exceto para ensaios com amostras ambientais complexas);

## 4.2 Preparo das Soluções

As soluções estoque de sertralina, diclofenaco sódico e 17 $\alpha$ -etinil estradiol foram preparadas na concentração de 1000 mg.L<sup>-1</sup> utilizando água e metanol como solvente; acondicionadas em frasco âmbar, revestido com papel alumínio e armazenadas à temperatura de 2 °C por um período máximo de um ano.

Soluções intermediárias de sertralina, diclofenaco sódico e 17 $\alpha$ -etinil estradiol foram preparadas a partir da solução estoque, com a utilização de água ultrapura como solvente. Para os estudos visando simular amostras reais complexas as soluções intermediárias foram preparadas a partir da solução estoque utilizando como solvente diferentes amostras de água como amostras de fontanários e esgoto, de acordo com o estudo a ser realizado.

## 4.3 Equipamentos

Para a síntese dos MIPs os seguintes equipamentos foram utilizados: banho ultrassônico, Ultraclear 1400A com aquecimento (UNIQUE, Indaiatuba, São Paulo); Micro-ondas (MW), modelo MARS6, 220 V, 60 Hz (CEM®, Matthews. EUA) com uma frequência de micro-ondas de 2450 MHz e potência ajustável de 10 a 1800 W; tubos fechados de PFA de 75 mL (modelo MAR SXpress);

A pesagem foi realizada por meio de uma balança analítica modelo AY220 (Shimadzu Co., Quioto, Japão) com capacidade de leitura de 0,1 mg a 220 g. Para secagem foi utilizada estufa de secagem e esterilização SL 100 (Solab®, Piracicaba, SP, BR).

Nos processos de limpeza foram utilizados: agitador magnético, Modelo 114 com aquecimento (Ethik Technology, Vargem Grande, São Paulo) e banho ultrassônico Ultraclear 1400A com aquecimento (UNIQUE, Indaiatuba, São Paulo).

As caracterizações dos materiais foram realizadas por meio dos equipamentos:

- Análise por espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por meio do espectrômetro Cary 630 (Agilent®, Santa Clara, CA, EUA) acoplado ao sistema ZnSe ATR com faixa de leitura de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram caracterizadas após a secagem em estufa 80 °C e a quantidade de material utilizado foi o necessário para o recobrimento do sensor ótico;
- As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetrias exploratórias diferenciais (DSC) foram conduzidas simultaneamente pela utilização do equipamento STA 449 F3 Jupiter (Netzsch®, Selb, Alemanha) com a utilização de aproximadamente 12 mg do material seco em estufa a temperatura de 80 °C;
- Análise de diâmetro de poros e área superficial (BET) com auxílio do analisador de área superficial Gemini VII 2390 (Micrometics Instruments Co., Norcross, GA, EUA), utilizando-se de Nitrogênio como gás adsortivo. As amostras foram secas previamente em estufa na temperatura de 80 °C para a retirada de qualquer umidade residual. A massa utilizada para as caracterizações foi de aproximadamente 285 mg para os polímeros. Os valores de área BET foram obtidos através de dez diferentes pontos obtidos até a pressão relativa de 0,30. O tempo de análise variou entre 1 hora e 1 hora e 40 min por amostra para a obtenção de dados como área BET, volume de poro de adsorção e tamanho de poro de adsorção. Já as análises referentes a histerese foram realizadas em aproximadamente 5 horas por amostra.

As análises cromatográficas foram realizadas no equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) Agilent 1220 Infinity LC (Agilent®, Santa Clara, CA, EUA) equipado com amostrador automático, controle de temperatura do forno, sistema detector UV-VIS (205 nm) e coluna cromatográfica Zorbax Eclipse Plus C18 (Santa Clara, EUA), 4,6 x 150 mm, 5 $\mu\text{m}$ . O software utilizado para o processamento dos dados cromatográficos foi o Sistema de Dados de Cromatografia Openlab da Agilent (CDS) EZChrom (Santa Clara, EUA). Para a elaboração da curva de calibração no HPLC foi utilizado o espectrômetro Cary 60 (Agilent, Santa Clara, CA, EUA) com faixa de trabalho de 190-1100 nm equipado com lâmpada de Xenom (80 Hz), com cubeta de Quartzo com faixa espectral de 200-2500 nm e volume de 3,5 mL para a determinação do melhor comprimento de onda para a determinação da sertralina.

## 4.4 Metodologia

Nessa seção serão abordados todos os métodos utilizados no projeto.

### 4.4.1 Testes prévios realizados no micro-ondas

Previamente ao processo de síntese dos MIPs foram realizados testes de potência no equipamento, para a determinação de uma faixa de trabalho.

Visando obter uma faixa de trabalho na qual não houvesse o desligamento do *magnetron* e a temperatura se mantivesse superior a 60 °C e inferior a 82 °C, foram realizados experimentos utilizando acetonitrila (ACN) como solvente (meio reacional), contidos em diferentes frascos de PFA, uma vez que a ACN será utilizada como agente porogênico no processo de síntese dos MIPs. O volume de ACN utilizado foi de 6 mL para todos os testes de potência realizados, esse volume foi definido de acordo com a quantidade mínima de fluido a qual pode ser utilizada no tubo para processos de síntese.

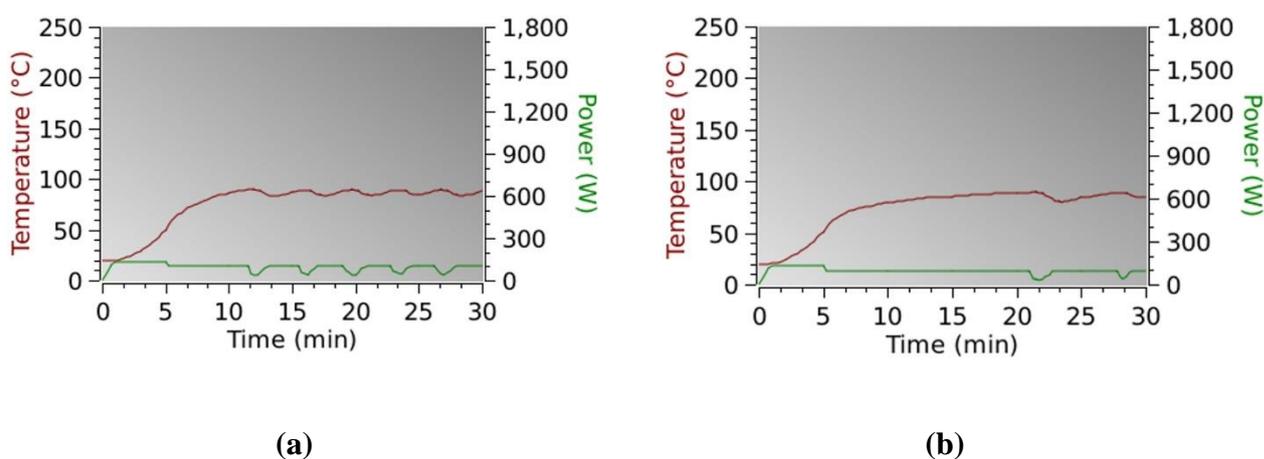
As condições utilizadas nesses estudos foram: tempo de rampa (2,5 min ou 5 min), tempo de permanência constante de 25 min e a potência aplicada durante o tempo de rampa (100 a 430 W) e permanência (80 a 130 W). O estudo trabalhou com uma temperatura de guarda de 90 °C baseado na temperatura de ebulição da acetonitrila.

Primeiramente foram conduzidos os experimentos em que o tempo de rampa de aquecimento utilizado foi de 5 min. O primeiro ensaio foi realizado com a potência de rampa de 130 W e permanência em 100 W, e pode ser observado o gráfico obtido na **Figura 17 (a)**. É possível visualizar na **Figura 17 (a e b)** que o *magnetron* desliga diversas vezes durante o período de 30 minutos, principalmente com maior potência de permanência aplicada. Esse fenômeno pode ser observado ao analisar a curva em verde que mostra a variação da potência durante o processo. Os valores de temperatura são calculados a partir de uma média das temperaturas dos diferentes frascos, e utilizada para a elaboração do gráfico de temperatura por tempo disposto (curva vermelha).

Afim de corrigir os fenômenos de instabilidade na potência, esse valor foi alterado para 80 W na etapa de permanência e outros estudos foram realizados utilizando das mesmas condições de solvente e mantendo a potência de permanência constante, variando apenas a potência na rampa de aquecimento (100 – 430 W), visando atingir a temperatura de processo mais rapidamente e diminuindo assim as possíveis variações de temperatura durante o período de síntese. A condição ideal encontrada para essas configurações de rampa está disposta na **Figura 18**.

Outro parâmetro avaliado no presente trabalho foi o tempo de rampa, com o objetivo de avaliar a velocidade do processo e a interferência do processo de síntese, experimentos alterando o tempo de rampa de aquecimento para 2,5 min foram realizados. Utilizando-se das mesmas premissas para o estudo com a rampa de 5 min, a condição ideal alcançada para a rampa de 2,5 min está representada na **Figura 19**.

**Figura 17** - Controle de temperatura e potência em função do tempo para os testes de potência no equipamento MW para a acetonitrila (6mL) em 30 min, com 5 min de rampa e 25 min de permanência.

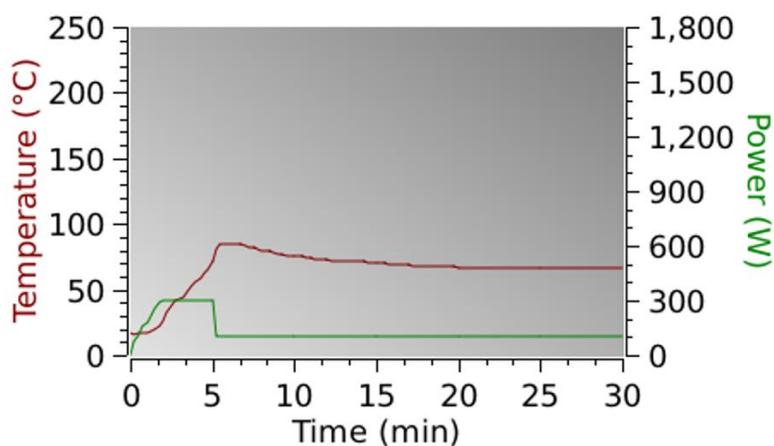


Fonte: do autor.

Legenda: a) Condições (130 W na rampa de aquecimento-100 W etapa de permanência)

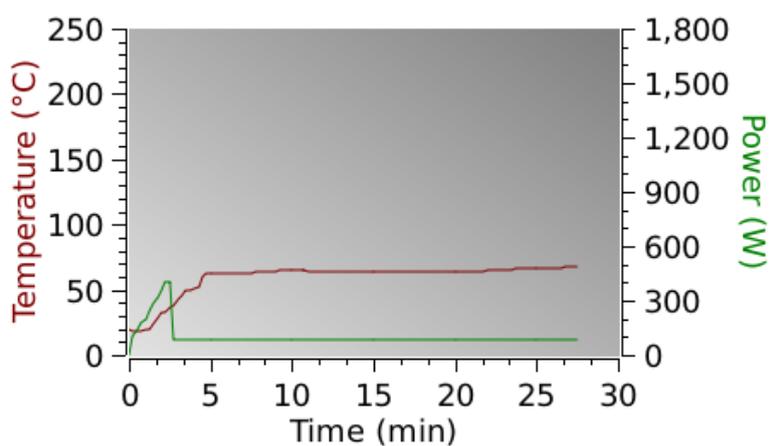
b) Condições (130 W na rampa de aquecimento – 90 W etapa de permanência).

**Figura 18** - Controle de temperatura e potência em função do tempo para os testes de potência no equipamento MW para a acetonitrila (6 mL) em 30 min, com 5 min de rampa (150 W) e 25 min de permanência (80 W)



Fonte: do autor.

**Figura 19** - Controle de temperatura e potência em função do tempo para os testes de potência no equipamento MW para a acetonitrila (6 mL) em 27,5 min, com 2,5 min de rampa (400 W) e 25 min de permanência (80 W)



Fonte: do autor.

#### 4.4.2 Síntese dos MIPs

Os polímeros sintetizados podem ser divididos em quatro diferentes processos nos quais há variação do tempo, potência na etapa de rampa e diferentes quantidades de solvente (agente porogênico). A seguir será abordado o procedimento para a síntese dos polímeros e serão explicadas as diferenciações entre eles. Todos os materiais sintetizados obedeceram às proporções de reagentes citados previamente e essas frações molares estão descritas na **Tabela 3**.

**Tabela 3** - Proporções de reagentes MIP

	<b>SER</b>	<b>MAA</b>	<b>EGDMA</b>
<b>Fração molar</b>	0,5 mmols	2 mmols	10 mmols
<b>Volume/massa</b>	153 mg	183 $\mu$ L	1,88 mL

Fonte: do autor.

#### 4.4.2.1 Procedimento comum e nomenclatura

Em todos os processos o mesmo conjunto de tubos de PFA, com volume máximo de 75 ml, foi utilizado. No processo de síntese do denominado MIP I, um volume de 6 mL do solvente porogênico (Acetonitrila) e 153 mg da molécula modelo (Sertralina) foram adicionados ao tubo. Para a síntese do NIP (polímero de impressão sem a molécula modelo) foi utilizado um tubo similar ao do MIP contendo o mesmo volume de solvente e água ultrapura no mesmo valor de massa que a sertralina, ou seja, 153 mg para o NIP I. A adição de água na mesma quantidade que a Sertralina foi feita para que todos os frascos possuíssem massas similares. Ambos os tubos foram submetidos à sonificação em banho ultrassom por um período de 20 min. Após a agitação foi adicionado 50 mg de AIBN (iniciador radicalar), 183  $\mu$ L de ácido metacrílico (monômero funcional) e 1,88 mL de etilenoglicol dimetacrilato (ligante cruzado) em ambos os tubos (MIPs e NIPs) e as soluções foram levadas para o processo de purga, visando a retirada do gás oxigênio para evitar reações paralelas. O procedimento de purga foi efetuado por aeração com argônio pelo período de 15 min. Por fim, os tubos foram selados e levados ao aparelho de micro-ondas, onde foram utilizadas as condições de síntese propostas nos ensaios de potência já descritos.

Os estudos visaram avaliar dois parâmetros primários no processo de síntese: o volume de agente porogênico e o programa de aquecimento e aplicação da energia micro-ondas. Essas condições estão expostas na **Tabela 4**, assim como a nomenclatura adotada para cada um dos polímeros. Estão expressas, na **Tabela 5**, as quantidades utilizadas de reagentes para cada um dos polímeros produzidos respeitando as proporções entre os reagentes já abordadas no presente texto. Após o procedimento de síntese os frascos foram abertos na capela e o material foi coletado e transferido para um vidro relógio. Vale ressaltar que em todas as configurações de síntese não houve a presença de sobrenadante, ou seja, o produto não apresentou parcela líquida significativa, exceto por uma umidade aparente. Os polímeros foram levados à estufa em temperatura de 60 °C por um período entre 3 e 4 dias. Durante esse intervalo o material foi pesado regularmente e quando se obteve duas pesagens com o mesmo valor, o material foi retirado da estufa e armazenado em tubos de ensaio Falcon à temperatura ambiente. A nomenclatura de todos os polímeros sintetizados está disponibilizada na **Tabela 6**.

**Tabela 4** - Características dos processos de síntese dos polímeros estudadas; temperatura de guarda: 90 °C; tempo de permanência: 25 min; potência de permanência: 80W

PARÂMETROS	MIP I	MIP II	MIP III	MIP IV
<b>Volume Solvente (mL)</b>	6	6	10	10
<b>Tempo de Rampa (min)</b>	5	2,5	5	2,5
<b>Tempo de Síntese (min)</b>	30	27,5	30	27,5
<b>Potência de Rampa (W)</b>	150	400	150	400

Fonte: do autor.

**Tabela 5** - Quantidade de reagentes utilizadas na síntese dos polímeros

REAGENTES	MIP I	NIP I	MIP II	NIP II	MIP III	NIP III	MIP IV	NIP IV
<i>ACN (mL)</i>	6	6	6	6	10	10	10	10
<i>MM (mg)</i>	154	-	153,9	-	153	-	153,9	-
<i>MAA (μL)</i>	183	183	183	183	183	183	183	183
<i>EGDMA (mL)</i>	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
<i>AIBN (mg)</i>	52,4	51,8	50,9	49,3	50	52,7	55	50
<i>H<sub>2</sub>O (μL)</i>	-	154	-	153,9	-	153	-	153,9

Fonte: do autor.

**Tabela 6** - Nomenclatura adotada para os materiais produzidos

Nomenclatura adotada	Molécula molde (MM)	Volume ACN (mL)	Tempo de Rampa (min)	Potência de Rampa (W)
<b>MIP I</b>	<i>Sertralina</i>	6	5	150
<b>MIP II</b>	<i>Sertralina</i>	6	2,5	400
<b>MIP III</b>	<i>Sertralina</i>	10	5	150
<b>MIP IV</b>	<i>Sertralina</i>	10	2,5	400
<b>NIP I</b>	-	6	5	150
<b>NIP II</b>	-	6	2,5	400
<b>NIP III</b>	-	10	5	150
<b>NIP IV</b>	-	10	2,5	400

\*Todos os polímeros foram sintetizados sob tempo de permanência de 25 min e potência de 80 W.

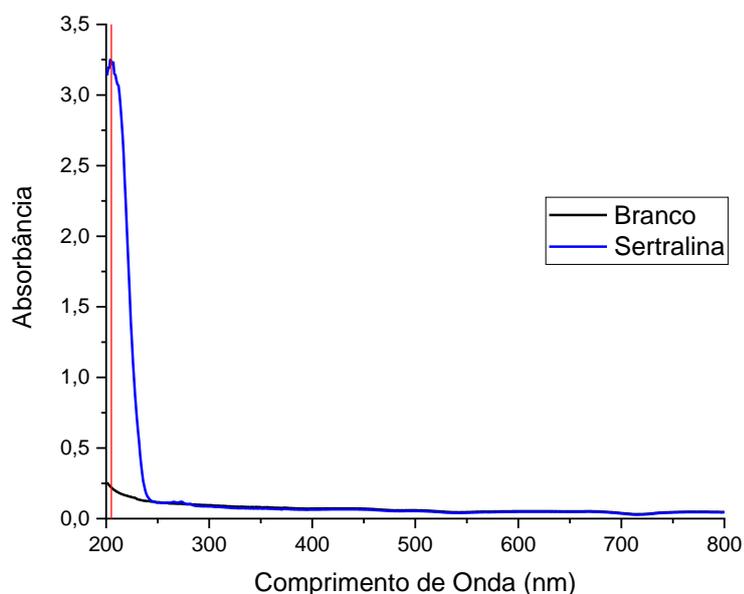
Fonte: do autor.

#### 4.4.3 Limpeza do MIP/retirada da molécula molde

A solução extratora utilizada para a limpeza dos polímeros foi Ácido Acético e Metanol em uma proporção de 1:9. Essa solução foi preparada em um balão volumétrico de 50 mL e transferida para um béquer de 100 mL. Esse processo é denominado limpeza pois nele busca-se tanto a retirada da sertralina do MIP, quanto a retirada de reagentes não convertidos no processo de polimerização.

Uma solução de sertralina com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  foi preparada e analisada no espectrofotômetro UV-VIS para a determinação do comprimento de onda que seria utilizado nas análises cromatográficas, e esse espectro está representado na **Figura 20**. O comprimento de onda escolhido foi de 205 nm e está destacado pela linha vermelha. Esse ponto foi escolhido por apresentar os maiores valores de absorbância e estar o mais distante possível da região de 200 nm, pois nesse comprimento de ondas os valores de absorbância do oxigênio podem interferir no espectro obtido.

**Figura 20** - Espectro de solução de sertralina com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  obtido em espectrofotômetro UV-VIS Cary 60



Fonte: do autor.

Foram realizadas tentativas de monitorar a retirada da molécula modelo da matriz polimérica por meio do espectrofotômetro UV-VIS, porém mesmo utilizando de filtração em filtros hidrofóbicos de PTFE com granulometria de  $20 \mu\text{m}$ , restaram na solução partículas invisíveis ao olho nu que provocaram o espalhamento de luz no equipamento, isso somado a presença de possíveis reagentes não convertidos que possam apresentar absorbância no mesmo comprimento de onda que a sertralina impossibilitou a utilização desse equipamento para esse fim. Sendo assim, a técnica escolhida para monitoramento

da sertralina foi a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Previamente à realização dos experimentos descritos abaixo, fez-se necessária a construção de uma curva de calibração no HPLC para a sertralina. O método desenvolvido está descrito na **Tabela 7**.

**Tabela 7** - Método gradiente para análise de Sertralina no HPLC

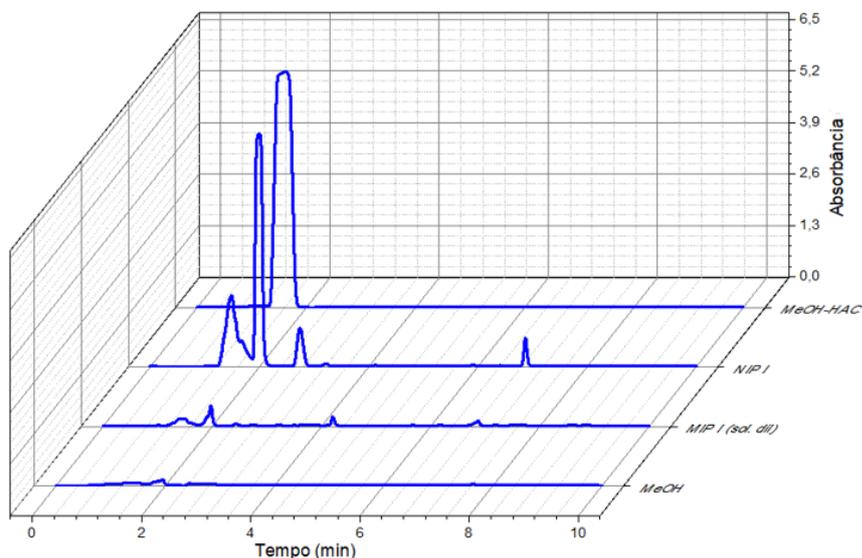
<b>Tempo (min)</b>	<b>Ácido fórmico 0,001% v/v (%)</b>	<b>Acetonitrila (%)</b>	<b>Fluxo (mL.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Limite de pressão (Bar)</b>
0	80	20	1,00	300
2	60	40	1,00	300
3	50	50	1,00	300
4	30	70	1,00	300
6	20	80	1,00	300
9	30	70	1,00	300
10	90	10	1,00	300

Fonte: do autor.

A análise foi realizada no comprimento de onda de 205 nm, sem a utilização de aquecimento da coluna. O tempo necessária para cada análise foi de 10 min, com o sinal de sertralina observado em um tempo de retenção de aproximadamente 4,107 min

O procedimento utilizado para a limpeza dos MIPs e NIPs foi o mesmo, diferenciando-se apenas na quantidade de repetições do mesmo. Todo o material foi disposto em um béquer de 100 mL contendo 50 mL da solução extratora e levado para sonificação. Após 1 h foi retirada uma alíquota para análise no HPLC, a solução extratora foi descartada, a amostra lavada e levada para secagem na estufa. O processo foi repetido até que o sinal de sertralina e dos outros reagentes fosse desprezível ou inexistente, os principais compostos monitorados tiveram seus tempos de retenção em aproximadamente 4 e 7 min. O número de limpezas foi de 11 vezes para todos os MIPs e 6 para os NIPs. A solução extratora foi analisada previamente para confirmar que a mesma não possuía nenhuma substância com tempos de retenção iguais as das substâncias alvo, a **Figura 21** mostra o cromatograma obtido.

**Figura 21** - Cromatogramas obtidos para: solução extratora MeOH/Ácido acético (9:1), MeOH puro, solução MIP I primeira limpeza (diluído 161x) e solução NIP I primeira limpeza



Fonte: do autor.

#### 4.4.4 Parâmetro utilizados para avaliação dos materiais

Os rendimentos totais de ligação dos MIPs e NIPs foram calculados utilizando as **Equações (7), (8) e (9)**. Esses parâmetros avaliam a afinidade apresentada pelos MIPs e NIP à sertralina. O fator de impressão expressa a eficiência na criação de sítios seletivos à molécula alvo nos MIPs (MARTÍNEZ SAADREVA, 2017).

$$\text{Capacidade adsortiva} = Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (7)$$

$$B = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \quad (8)$$

$$IF = \frac{Q_{mip}}{Q_{nip}} \quad (9)$$

Em que  $Q_e$  ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) é a capacidade adsortiva,  $C_0$  ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) a concentração inicial de sertralina no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) a concentração de sertralina na solução no equilíbrio,  $V$  (L) o volume da solução,  $m$  (g) a massa de adsorvente utilizada,  $B$  a porcentagem de ligação e  $IF$  o fator de impressão.

#### **4.4.5 Estudos adsortivos e dessortivos realizados**

##### **4.4.5.1 Adsorção e dessorção de sertralina**

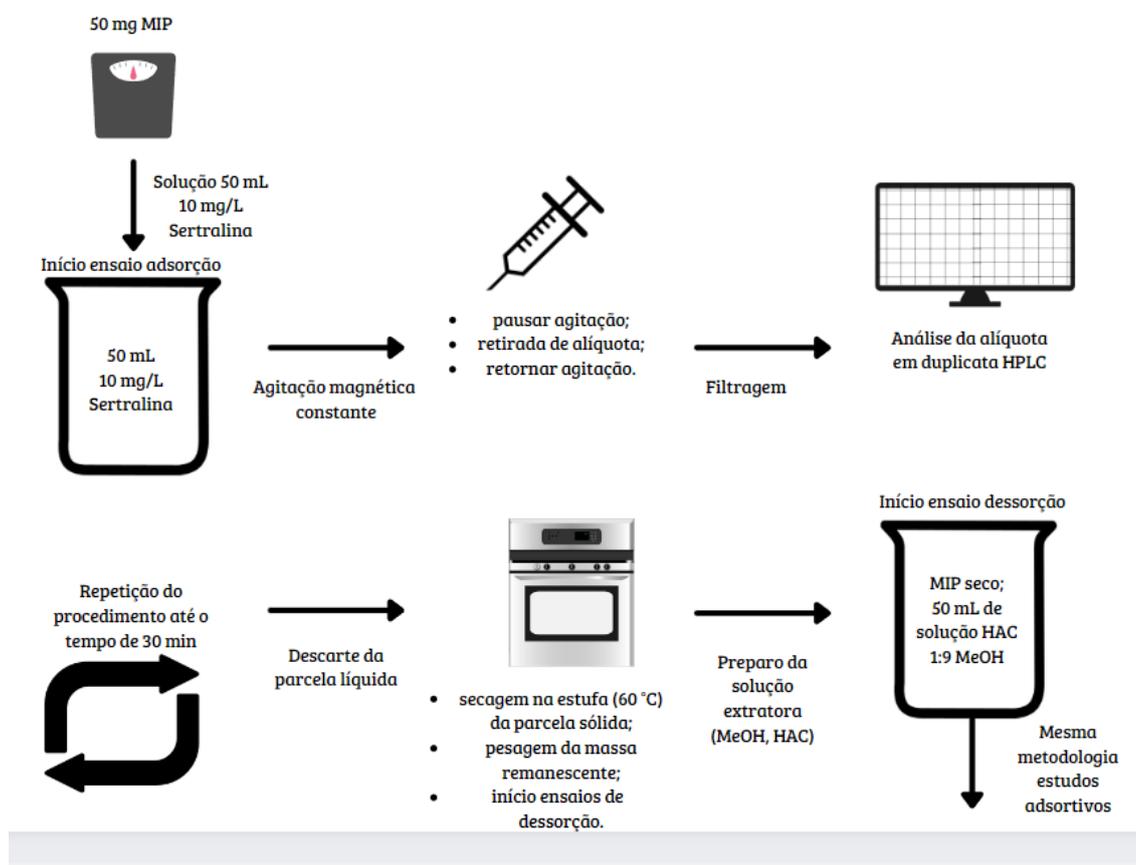
Os experimentos foram conduzidos com o preparo inicial de uma solução de 50 mL em água ultrapura com concentração de 10  $\text{mg. L}^{-1}$  de sertralina. Essa solução foi analisada no cromatógrafo e em seguida foi adicionado 50 mg do MIP limpo a mesma. O estudo foi conduzido por 30 min, valor definido arbitrariamente para os primeiros estudos. Durante esse período, alíquotas foram coletadas nos tempos: 5; 10; 15; 20; 25 e 30 min e analisadas em duplicata no HPLC. Os estudos de adsorção/dessorção foram realizados sob agitação por meio de um agitador magnético com velocidade de agitação constante. Para a retirada da alíquota a agitação foi pausada e antes da amostra ser analisada por HPLC a mesma foi filtrada com o auxílio de um filtro hidrofóbico de PTFE com 0,20  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro para evitar a passagem de material, o que pode danificar o equipamento e/ou acarretar possíveis erros na leitura.

Após a realização dos estudos de adsorção as amostras foram levadas à estufa, submetidas a uma etapa de secagem à temperatura constante de 60 °C de maneira a retirar toda a umidade contida nas amostras. Utilizou-se da técnica da massa constante para a secagem em todas as vezes que se foi necessário em qualquer procedimento descrito no presente trabalho.

O processo adotado para a dessorção da sertralina presente nos MIPs foi realizado de maneira semelhante ao processo de adsorção. Manteve-se o mesmo tempo de procedimento e as alíquotas foram coletadas nos mesmos tempos. A principal e única diferenciação foi a utilização de uma solução extratora (a mesma utilizada nos estudos de

limpeza), para a remoção da sertralina do polímero. Um fluxograma do processo pode ser observado na **Figura 22**.

**Figura 22** - Fluxograma dos estudos de adsorção e dessorção



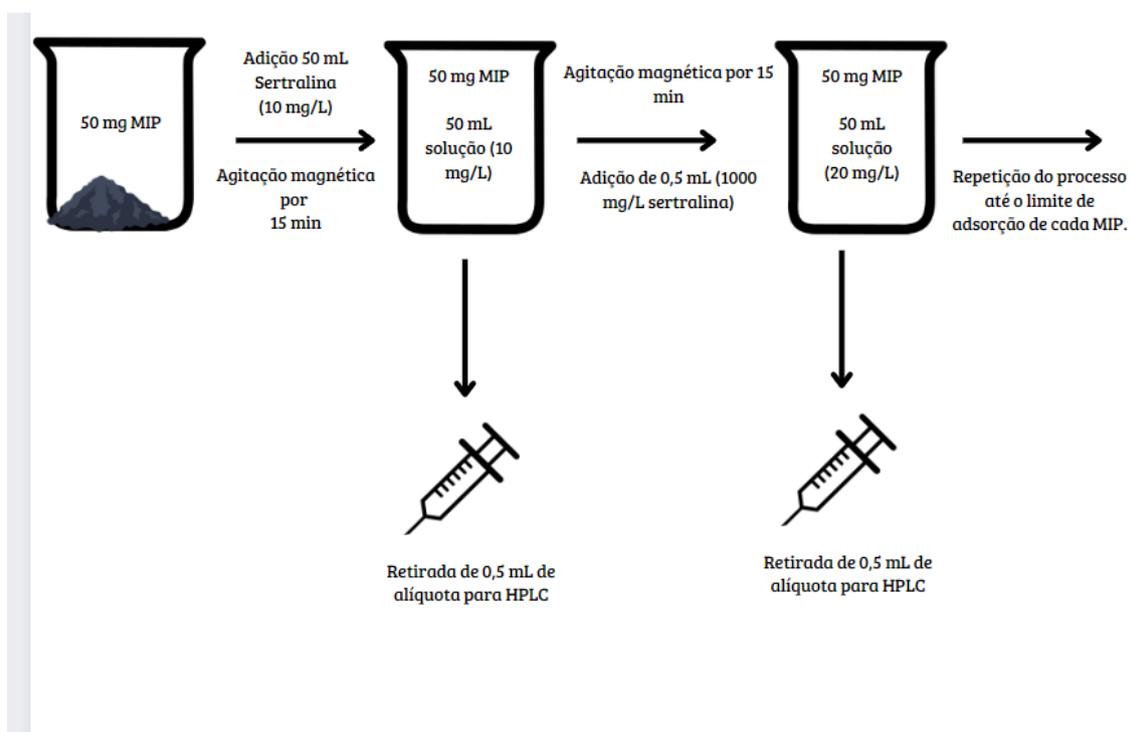
Fonte: do autor.

#### 4.4.5.2 Adsorção máxima de sertralina

Buscando determinar a quantidade máxima de sertralina que cada um dos MIPs seria capaz de adsorver foram realizados novos ensaios de adsorção. Nesse estudo foi utilizado 50 mg do MIP e uma solução inicial de sertralina na concentração de 10 mg. L<sup>-1</sup> e volume 50 mL em um béquer de 100 mL. Após 15 min de agitação, retirou-se uma alíquota de 0,5 mL para análise cromatográfica com a agitação pausada e adicionou-se 0,5 mL de uma solução de sertralina com concentração de 1000 mg. L<sup>-1</sup> (valor esse calculado para que a concentração da nova solução obtivesse concentração 10 mg. L<sup>-1</sup>

superior à anterior). Esse procedimento foi repetido até que não houvesse mais adsorção da sertralina pelo MIP. Todas as leituras no HPLC foram feitas em duplicata. O procedimento está exibido de maneira mais detalhada no fluxograma da **Figura 23**.

**Figura 23** - Fluxograma do estudo de adsorção máxima



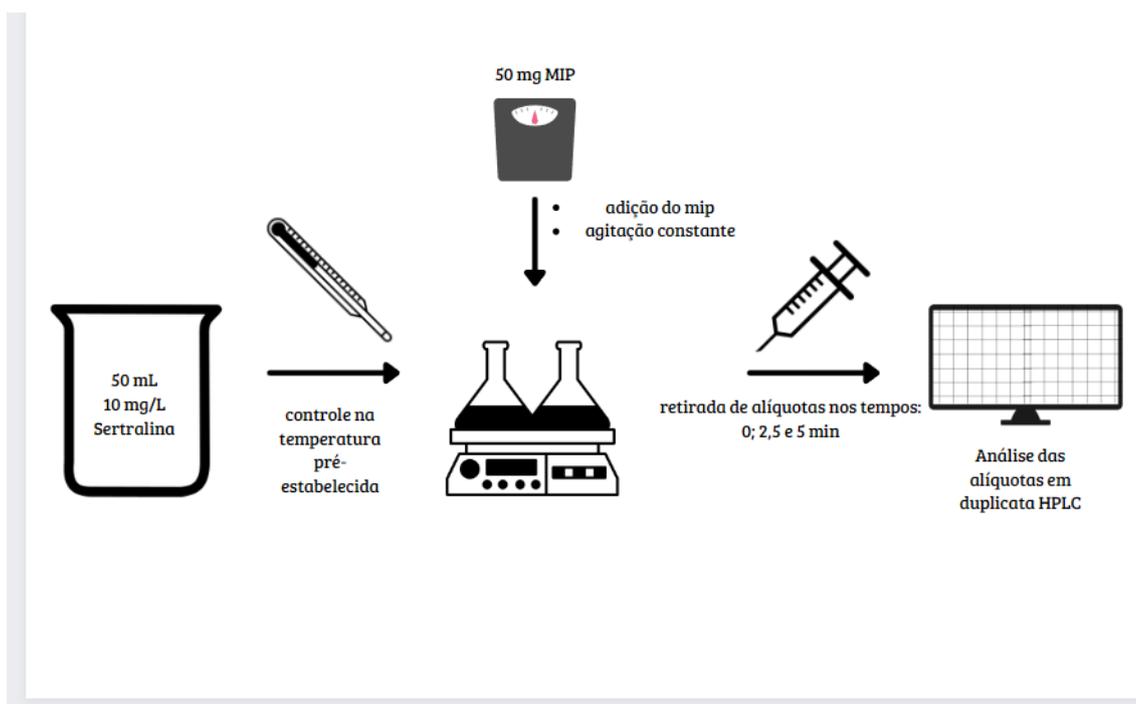
Fonte: do autor.

#### 4.4.5.3 Temperatura

Visando determinar a influência da temperatura no processo de adsorção de cada um dos MIPs foram realizados ensaios nas temperaturas de 20 °C (293K), 30 °C (303 K) e 40 °C (313 K). Para a realização desses estudos foram preparadas soluções de sertralina na concentração de 10 mg. L<sup>-1</sup> e volume de 50 mL dispostas em béqueres de 100 mL. O controle de temperatura foi feito ou por meio do aquecedor disponibilizado pelo agitador magnético (para aquecimento), ou por um sistema com reator de madeira de dimensões internas de 45 cm (comprimento) x 20 cm (largura) x 28 cm (altura) com um sistema de serpentina de cobre acoplados a um banho termostático SL 152/18, SOLAB 2000 W/220 V (Piracicaba, Brasil) com bomba d'água (para resfriamento). A utilização de dois diferentes equipamentos para controle de temperatura deu-se pela ausência de um sistema

de resfriamento no agitador magnético, visto que a temperatura ambiente era maior que a temperatura de 20 °C. Para a medição da temperatura foi utilizado um termômetro submerso na solução. Assim que a solução atingiu a temperatura desejada foi acrescentado 50 mg do MIP à mesma e iniciado o estudo de adsorção. As alíquotas foram retiradas nos tempos de 0; 2,5 e 5 min e levadas ao HPLC para a medição da concentração de sertralina restante na mesma. O tempo de ensaio foi definido em 5 min e com alíquotas retiradas em tempos inferiores visando a obtenção de pontos em que houvesse uma menor adsorção para melhor entendimento do processo, visto que em 5 min os valores de sertralina adsorvida se aproximam da adsorção máxima obtidas em estudos prévios. O fluxograma na **Figura 24** exemplifica de maneira gráfica o estudo realizado.

**Figura 24** - Fluxograma do estudo de temperatura na adsorção



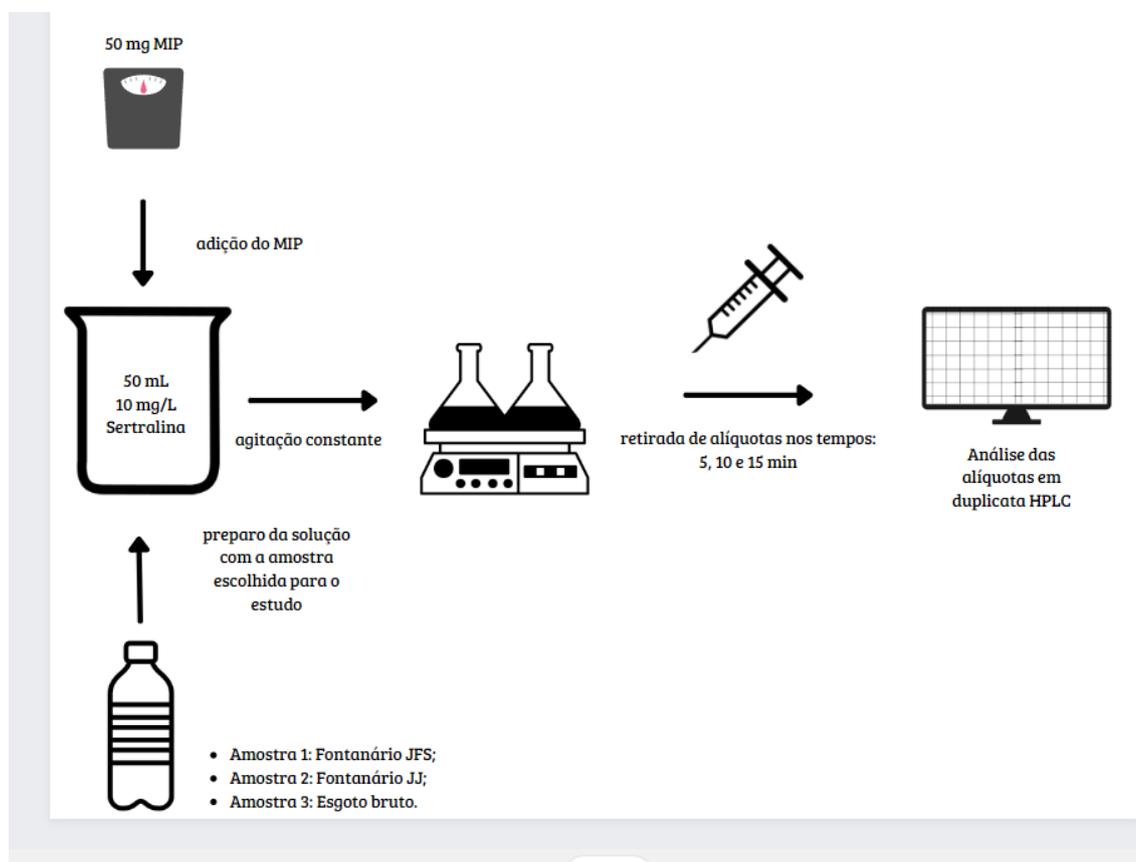
Fonte: do autor.

#### 4.4.5.4 Adsorção em amostras reais

Com o intuito de determinar a capacidade adsortiva em soluções preparadas em amostras ambientais, foram coletadas amostras de água de três diferentes fontes. **Água 1:**

Fontanário José Francisco Silva, localizado em Poços de Caldas-MG, **Água 2**: Fontanário José de Jaco, localizado em Poços de Caldas-MG e **Água 3**: esgoto bruto coletado em uma estação de tratamento de água no Bairro Bortolã em Poços de Caldas-MG. Previamente todas as amostras de água foram filtradas em filtro de 0,45 µm e foram medidas as concentrações de sertralina nessas amostras por meio do HPLC. Como não foram encontrados valores significativos do analito nessas amostras de água, foram preparadas soluções na concentração de 10 mg. L<sup>-1</sup> de sertralina utilizando-se dessas amostras de água como solvente. Os ensaios adsorptivos foram efetuados com 50 mg do MIP e 50 mL da solução de sertralina, o tempo de ensaio foi de 15 min com alíquotas nos tempos de 5, 10 e 15 min. Essa metodologia foi assim definida para obter um comparativo com os ensaios em água ultrapura, porém levando em consideração que o tempo de equilíbrio obtido pelos MIPs foi de aproximadamente 15 min. Os ensaios foram realizados para todos os MIPs e todas as três diferentes soluções de sertralina. Toda a quantificação da sertralina nas amostras foi feita por meio do HPLC. O fluxograma na **Figura 25** exemplifica graficamente esse estudo.

**Figura 25** - Fluxograma do estudo de adsorção em amostras reais



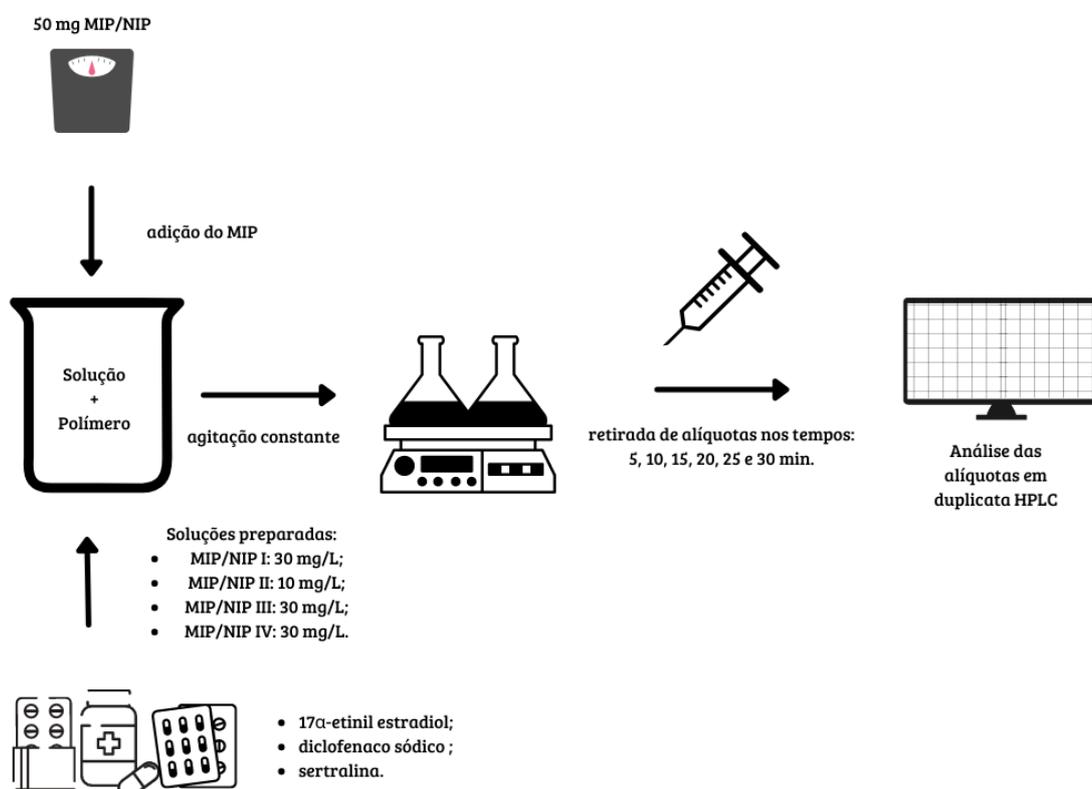
Fonte: do autor.

#### 4.4.5.5 Seletividade

Os estudos de seletividade foram conduzidos utilizando três distintos fármacos: sertralina, diclofenaco sódico e  $17\alpha$ -etinil estradiol. Foram escolhidas três classes diferentes de fármacos, porém que esses representantes fossem comumente e amplamente utilizados no dia a dia. Todas as soluções foram preparadas dissolvendo primeiramente o fármaco em metanol e completando o balão volumétrico com água ultrapura. As soluções foram preparadas em diferentes concentrações para diferentes MIP, pois levou-se em consideração a capacidade máxima adsorptiva de cada um dos polímeros, sendo: 30, 10, 30 e 30 mg. L<sup>-1</sup> para MIP I/NIP I, MIP II/NIP II, MIP III/NIP III e MIP IV/NIP IV, respectivamente. Foram utilizados 50 mL da solução contendo os três fármacos e 50 mg de MIP para cada ensaio. Os experimentos foram realizados em béqueres de 100 mL, com

utilização de agitador magnético na mesma velocidade de agitação para todas as repetições. Alíquotas foram retiradas de 5 em 5 min com a agitação desligada para evitar a perda de polímero durante a retirada de alíquota e foram analisadas em duplicata no HPLC, esse procedimento foi repetido até o tempo de 30 min para todos os MIPs e NIPs. O fluxograma na **Figura 26** exemplifica graficamente esse estudo

**Figura 26** - Fluxograma do estudo de seletividade dos MIPs



Fonte: do autor.

Os parâmetros utilizados para determinar a seletividade dos materiais impressos estão expostos nas **Equações (10), (11) e (12)**.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

$$k = \frac{K_d(\text{Sertralina})}{K_d(X)} \quad (11)$$

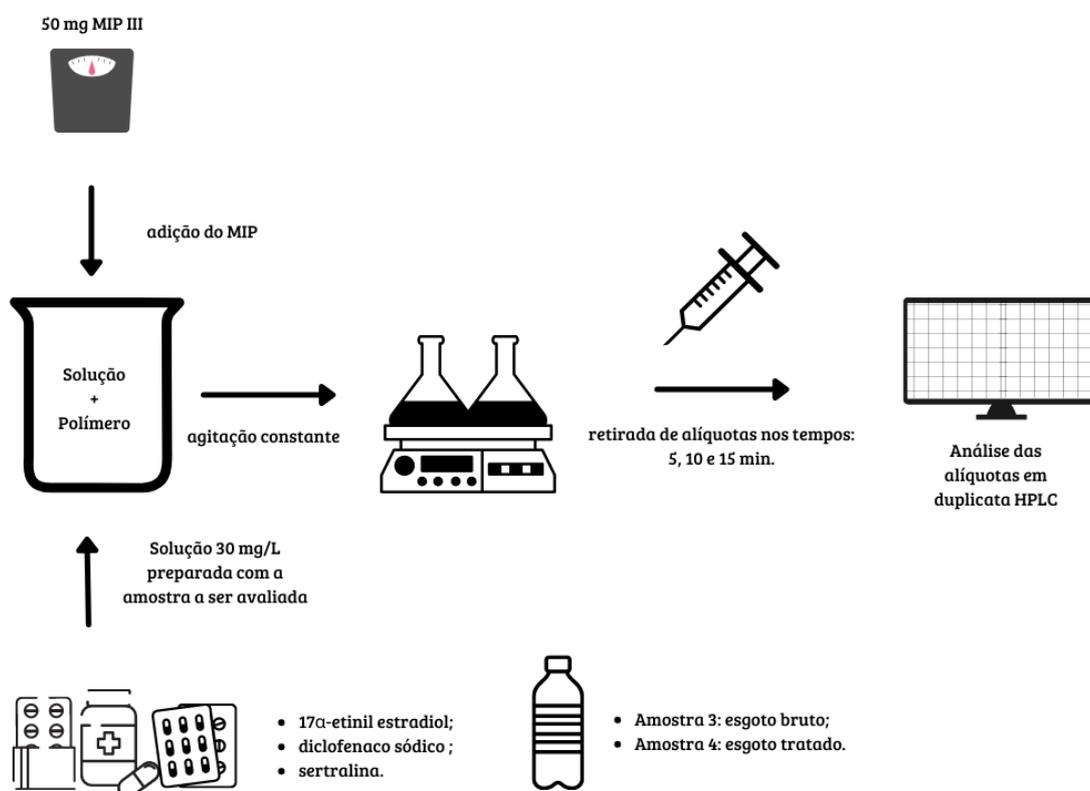
$$k' = \frac{k_{MIP}}{k_{NIP}} \quad (12)$$

Em que  $K_d$  ( $L.g^{-1}$ ) é o coeficiente de distribuição,  $k$  é o coeficiente de seletividade da sertralina em relação à molécula análoga ( $X$ ) e  $k'$  é o coeficiente relativo de seletividade com respeito ao MIP e NIP.

#### 4.4.5.6 Seletividade em amostras reais

A realização desse estudo também foi feita para o comparativo da influência dos parâmetros físico-químicos de amostras reais de água no processo adsorptivo dos MIPs. Para esse efeito comparativo foram utilizadas as amostras: **Água 3**: esgoto bruto em Poços de Caldas-MG e **Água 4**: esgoto tratado com a utilização de um reator de leito estruturado em projeto gerido pelo Prof. Dr. Rafael Brito de Moura em Poços de Caldas-MG. As amostras de água foram filtradas com filtro de  $0,45 \mu m$  e após a determinação de ausência de sertralina nas mesmas, foram preparadas soluções na concentração de  $30 mg. L^{-1}$  de sertralina. Devido ao baixo volume disponível dessas amostras de esgoto bruto e tratado, os ensaios adsorptivos foram realizados somente para o MIP III, material esse que foi selecionado por apresentar bons valores de rendimento juntamente com melhores valores área superficial e do parâmetro IF em relação aos outros MIPs. O tempo de ensaio foi de 15 min, com alíquotas nos tempos: 5, 10 e 15 min. Os resultados foram associados com os obtidos em água ultrapura e toda a quantificação da sertralina nas amostras foi feita por meio do HPLC. O fluxograma na **Figura 27** exemplifica graficamente esse estudo.

**Figura 27** - Fluxograma do estudo de seletividade do MIP III em amostras reais complexas



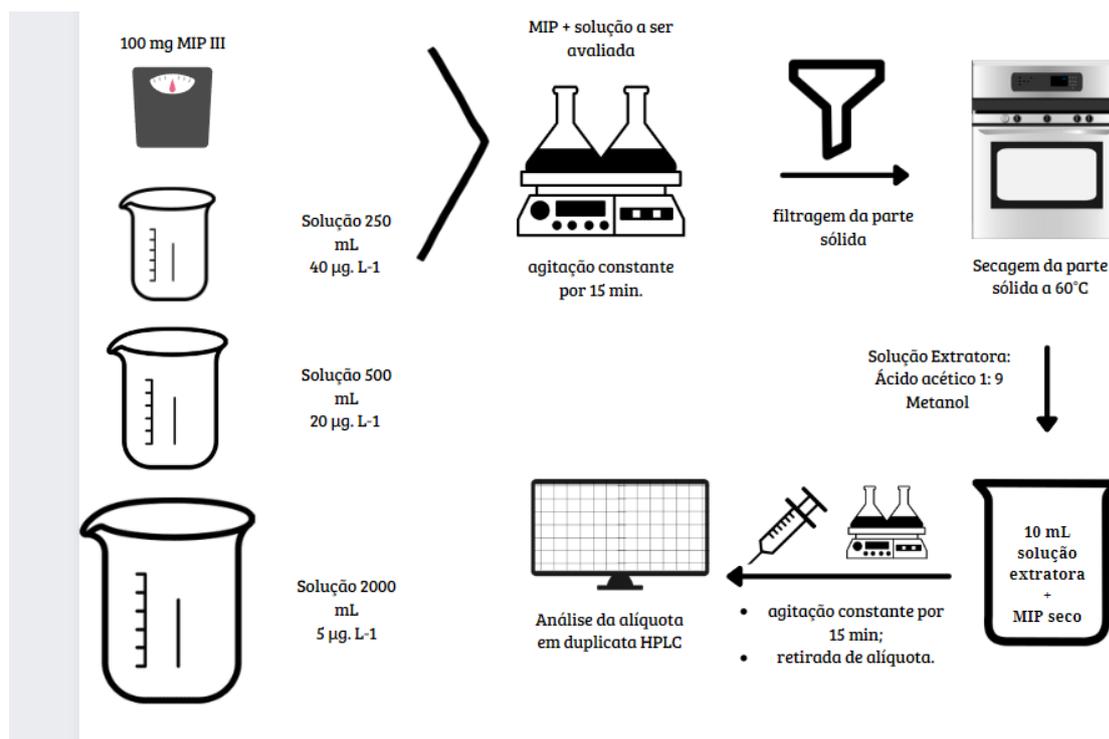
Fonte: do autor.

#### 4.4.5.7 Pré-concentração

Nesse estudo foi medida a capacidade do MIP em pré-concentrar a sertralina presente em uma solução de água. A importância desse tipo de característica é a possibilidade de se medir concentrações muito baixas de sertralina em corpos de água, e com a pré-concentração a possibilidade de quantificar as mesmas no HPLC. A realização desse estudo foi feita primariamente utilizando soluções de sertralina em água ultrapura nas concentrações de 5, 20 e 40  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  e utilizando o MIP III como adsorvente. O volume inicial da solução contendo 5  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  foi de 2000 mL, adicionou-se 100 mg do polímero a esse béquer e após 15 min de adsorção fez-se a separação da parte sólida utilizando-se de papel filtro quantitativo C42 de gramatura 85 g e 12,5 cm de diâmetro. Esse material foi levado para secagem na estufa e após seco foi feito a dessorção da sertralina em 10

mL de solução extratora e a quantificação da sertralina foi feita pelo HPLC. Os volumes de solução inicial foram de 500 e 250 mL para as soluções de 20 e 40  $\mu\text{g. L}^{-1}$ , respectivamente. O volume utilizado de desorção foi o mesmo em todo o estudo. Esse estudo está representado por meio de um fluxograma na **Figura 28**.

**Figura 28** - Fluxograma do estudo de pré-concentração do MIP III



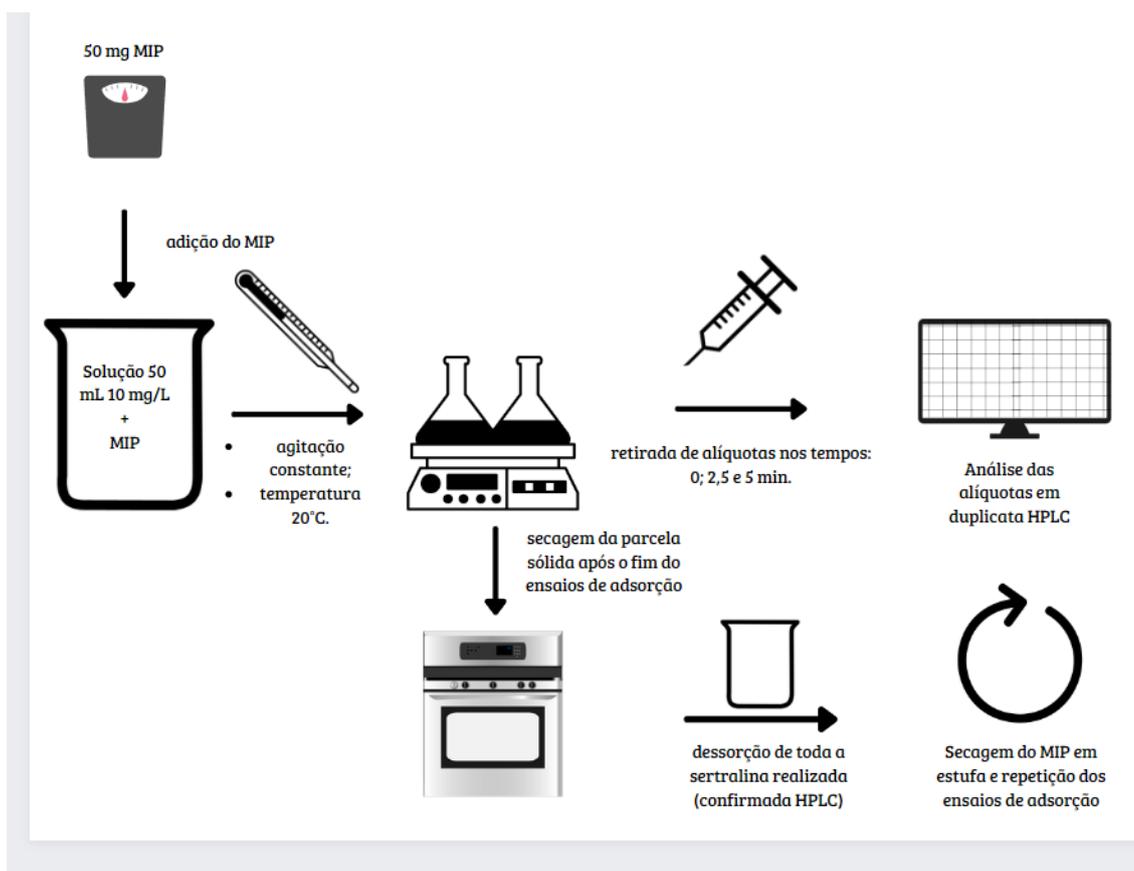
Fonte: do autor.

#### 4.4.5.8 Reutilização dos MIPs

Esse ensaio foi realizado com o intuito de determinar se o MIP havia capacidade de ser reutilizado para a adsorção de sertralina. A temperatura do estudo foi controlada em 20 °C (293 K) para que não houvesse possível influência da temperatura nos rendimentos de adsorção. Para a realização do estudo foi conduzida primariamente uma adsorção com os parâmetros: solução 50 mL dopada com 10  $\text{mg. L}^{-1}$  de Sertralina, 50 mg MIP e tempo de adsorção 5 min com alíquotas retiradas nos tempos de 0; 2,5 e 5 min. Após o processo de adsorção o MIP foi seco na estufa e a retirada da sertralina deu-se com a solução extratora de ácido acético e metanol na proporção 1:9. Após a confirmação

da retirada de toda a sertralina da matriz polimérica, pesou-se a massa restante do MIP seco foram realizados novos ensaios de adsorção de metodologia idêntica às primeiras adsorções já citadas. Somente uma reutilização foi medida devido a perda de material durante a realização de todos os procedimentos abordados. Esse estudo está representado por meio de um fluxograma na **Figura 29**.

**Figura 29** - Fluxograma do estudo de reutilização dos MIPs



Fonte: do autor.

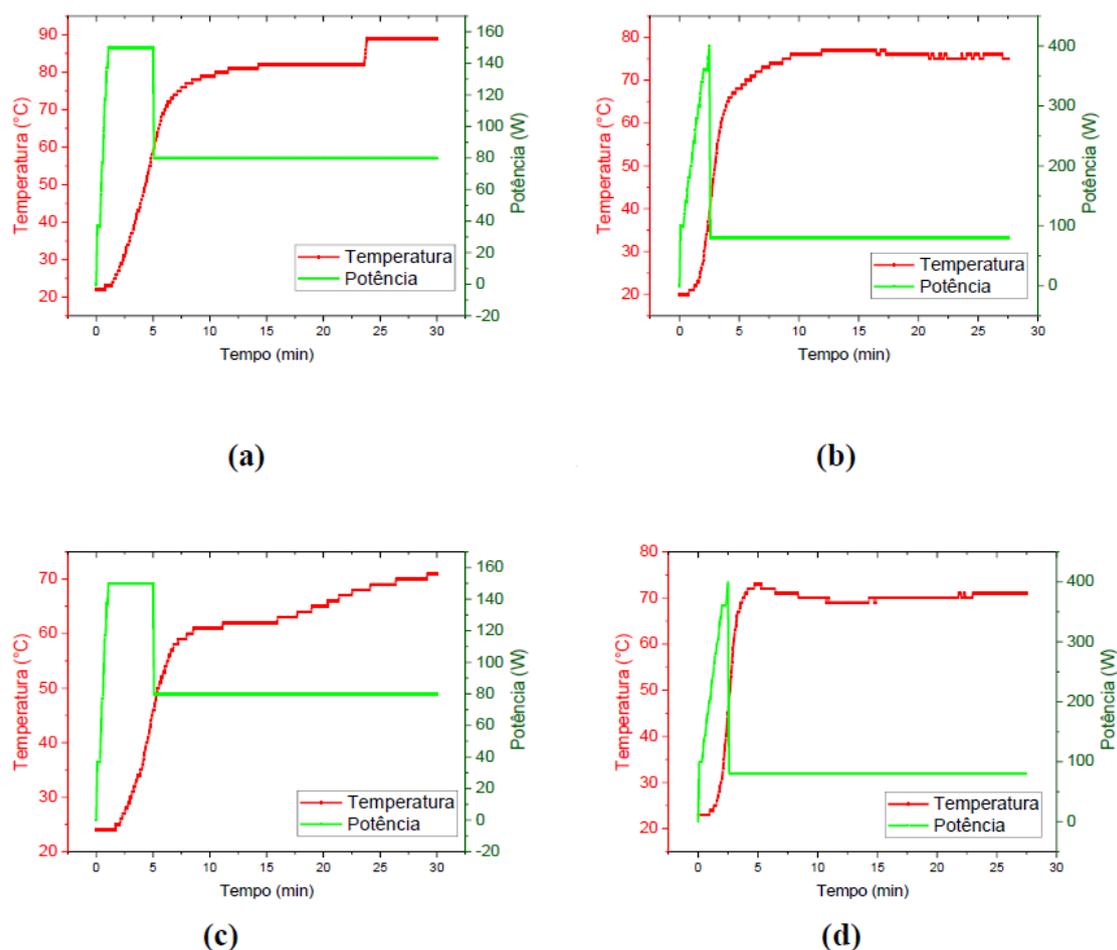
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Emprego de energia micro-ondas para a síntese dos MIPs

Os programas de aquecimento, após os testes de potência e temperatura para o solvente porogênico, foram utilizados para a síntese dos quatro diferentes MIPs e NIPs produzidos. Em todas as quatro condições de síntese propostas foram formados o material polimérico e as condições de potência de micro-ondas aplicada e temperatura estão representadas na **Figura 30**.

Na síntese o volume de reagentes utilizados é maior e comparado as condições teste realizadas somente com o solvente, sendo 2 mL superior para os MIP I e III (volume total de 8 mL) e de 6 mL para os MIPs II e IV (volume total de 12 mL) - onde houve variação no volume de solvente utilizado. O solvente tem como principais funções a criação de poros na estrutura polimérica e a diluição dos reagentes da síntese, porém o seu volume está diretamente associado à quantidade dos poros do MIP e a sua estabilidade mecânica (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Os testes iniciais de potência de micro-ondas aplicada foram importantes para movimentação dos íons de forma homogênea e constante, uma vez que o desligamento do *magnetron* pode afetar a nucleação das partículas poliméricas favorecendo o processo de crescimento nessa etapa. O controle da potência aplicada é realizado por meio da temperatura reacional controlada em tempo real em cada frasco e dessa forma encontrar a condição compromisso entre a potência de energia micro-ondas aplicada e a temperatura é importante para a distribuição homogênea da energia e temperatura no meio reacional.

**Figura 30** - Controle de temperatura e potência em função do tempo para as sínteses assistido em micro-ondas para os MIPs I, II, III e IV com tempo e potência de permanência constantes em 25 min e 80 W



Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP I (5 min 150 W – 25 min 80 W; 6 mL ACN).

b) MIP II (2,5 min 400 W – 25 min 80 W; 6mL ACN).

c) MIP III (5 min 150 W – 25 min 80 W; 10 mL ACN).

d) MIP IV (2,5 min 400 W – 25 min 80 W; 10 mL ACN).

A energia micro-ondas promove a movimentação de íons e moléculas com momento dipolar, possivelmente, favorecendo o processo de nucleação durante a etapa de polimerização e o seu desligamento pode ocasionar um crescimento irregular da cadeia polimérica (WIESBROCK; HOOGENBOOM; SCHUBERT, 2004). Acerca da

temperatura, o fator que rege a conversão da energia micro-ondas em energia térmica é o fator de dissipação do meio reacional, sendo esse uma razão entre o fator de perda dielétrica e a constante dielétrica (FLORES, 2014). Levando em consideração o baixo volume utilizado dos outros reagentes para a síntese do polímero, é possível associar a acetonitrila (6 ou 10 mL) e o etileno glicol (1,88 mL) como os principais influentes na temperatura do sistema. É conhecido que os fatores de dissipação do etileno glicol e da acetonitrila são: 1,350 e 0,062 (adimensionais), respectivamente, e que quanto mais alto esse valor, maior é a conversão da energia micro-ondas em energia térmica (KAPPE, 2004). Logo, é possível associar essa pequena variação de temperatura entre os testes de potência e a síntese dos polímeros, ao carácter da reação (endotérmica), ao baixo valor do fator de dissipação da acetonitrila e ao pequeno volume de etileno glicol utilizado (1,88 mL).

A fim de complementar as informações disponibilizadas nos gráficos foram feitas as médias das temperaturas de rampa e de permanência, assim como os valores de máxima obtidos e dispostos na **Tabela 8**.

O primeiro ponto a ser destacado é a maior temperatura média de aquecimento e temperatura final apresentada na rampa pelo MIP I (**Figura 30 a**) em relação aos outros MIPs. Se correlacionarmos esses dados com o MIP III (**Figura 30 c**), fica evidente que o aumento do volume da acetonitrila de 6 para 10 mL dificultou, consideravelmente, o aquecimento do sistema, principalmente nos estudos com o tempo de rampa de 5 min e potência aplicada de 150 W. Já ao comparar os MIP II e IV (**Figura 30 c e d**), é possível observar que essa diferença de volume não é tão significativa para a temperatura do meio reacional, provavelmente, pela maior potência (400 W) aplicada em um menor tempo de rampa (2,5 min).

O MIP I apresentou uma temperatura máxima bastante superior aos outros MIP, sendo que a temperatura apresentada após o tempo de 23,67 min foi superior a temperatura de ebulição da acetonitrila (82°C). Esse fenômeno pode ser correlacionado a uma possível incorporação de todo o solvente porogênico à estrutura do polímero precocemente ao tempo máximo de síntese, visto que o baixo fator de dissipação do solvente impedia um aumento substancial na temperatura do sistema. Essa teoria pode ser também reforçada pela estabilidade da temperatura observada na etapa de permanência no processo de síntese, principalmente para os MIPs II e IV (**Figuras 30 b e d**). No

programa de aquecimento aplicado para a síntese do MIP I, uma relativa estabilidade na temperatura foi observada na etapa de permanência, com aumento da temperatura na fase final do processo de síntese, possivelmente, devido ao menor volume de solvente porogênico (6 mL) e um maior tempo total de aquecimento (30 min.). Ao final da síntese não houve sobra substancial de solvente porogênico uma vez que nenhuma parcela líquida restante foi observada nos tubos (em alguns casos somente a produção de MIP como uma umidade aparente).

**Tabela 8** - Análises estatísticas das temperaturas durante o processo de síntese dos polímeros por energia micro-ondas

<b>Parâmetros de temperatura</b>	<b>MIP I</b>	<b>MIP II</b>	<b>MIP III</b>	<b>MIP IV</b>
Temperatura inicial do frasco (°C)	22,00	20,00	24,00	23,00
Média de temperatura na rampa de aquecimento (°C)	34,36	24,32	29,82	27,48
Temperatura final da rampa de aquecimento (°C)	59,00	39,00	46,00	45,00
Média de temperatura na etapa de permanência (°C)	81,84	73,74	63,92	69,87
Temperatura máxima durante a síntese (°C)	89,00	77,00	71,00	73,00
Desvio padrão da temperatura na etapa de permanência	5,71	5,92	4,92	2,94

Fonte: do autor.

Em relação à temperatura média na fase de permanência os valores apresentados se mantiveram na mesma faixa de temperatura (60-80 °C) utilizada em trabalhos similares como os publicados por BARATI et al., 2017; CELIZ; AGA; COLÓN, 2009; GORNIK

et al., 2021, porém com a vantagem de um tempo de aquecimento muito inferior às 24 h utilizadas nos trabalhos citados (aquecimento convencional). Além da redução do tempo, a movimentação e ordenação seletiva dos reagentes, intermediários e produtos, pela energia micro-ondas, tem potencial para minimizar reações paralelas no processo de síntese (WIESBROCK; HOOGENBOOM; SCHUBERT, 2004).

## 5.2 Massa produzida de polímero

Os valores em massa dos polímeros sintetizados estão dispostos na **Tabela 9**.

**Tabela 9** - Massa obtida dos polímeros após secagem

	MIP I	MIP II	MIP III	MIP IV	NIP I	NIP II	NIP III	NIP IV
Massa (g)	2,04	2,03	1,98	2,23	1,89	3,19	0,67	0,78

Fonte: do autor.

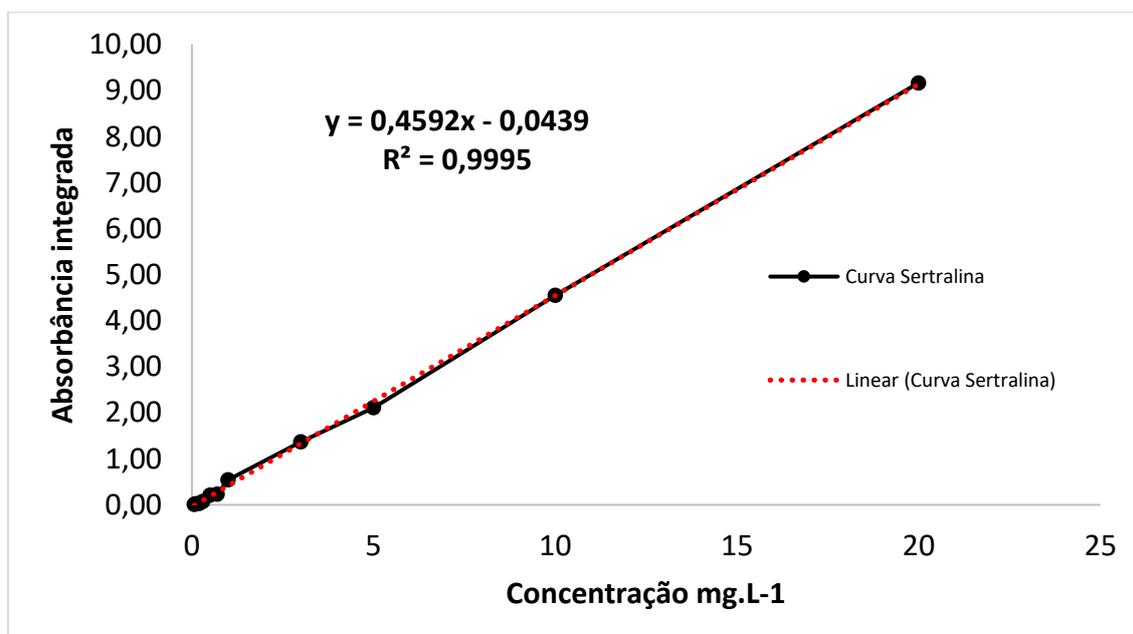
Observando os valores de massa para os NIPs é possível observar que esses valores variam bastante de um material para outro. As condições de síntese com menores volume de solvente porogênico produziram maiores quantidades de polímeros em massa. Em relação aos MIPs a variação das massas obtidas foi pequena, e podem estar associadas a possíveis imprecisões experimentais, o que indica que o aumento ou diminuição do volume de solvente, para os casos estudados, não influencia significativamente na quantidade produzida de MIP, assim como as condições experimentais aplicadas no sistema por micro-ondas também não interferem nesse parâmetro. As sínteses dos MIPs (I, II, III e IV) foram realizadas em duplicatas e as massas obtidas variaram de no máximo 10% entre uma síntese e outra, com exceção do MIP II que apresentou variações mais altas (27,5%).

### 5.3 Limpeza dos MIPs (extração da molécula molde)

O processo de limpeza tem como objetivo a eliminação de possíveis reagentes não convertidos e principalmente a retirada da molécula molde (*template*) da matriz polimérica. Entre uma etapa de limpeza e outra uma alíquota do solvente extrator foi coletada e analisada por cromatografia líquida (HPLC) empregando o método desenvolvido (seção 4.4.3).

Para a quantificação de sertralina foi construída a curva de calibração e foram calculados os limites de detecção e de quantificação do método (0,02 e 0,07 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente). Para determinar o limite de quantificação e detecção foram realizadas 12 (doze) medidas em água ultrapura utilizando o método desenvolvido. A curva de calibração para a sertralina foi construída utilizando as concentrações de: 0,07; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5; 10 e 20 mg. L<sup>-1</sup> e está representada na **Figura 31**.

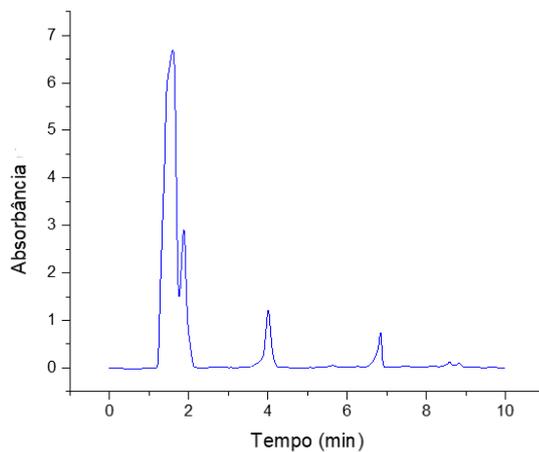
**Figura 31** - Curva de calibração para sertralina nas concentrações de 0,07; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5; 10 e 20 mg. L<sup>-1</sup>, em coluna C18 (15 cm) com solventes (a) ácido fórmico 0,001% (b) acetonitrila, tempo de corrida 10 min



Fonte: do autor.

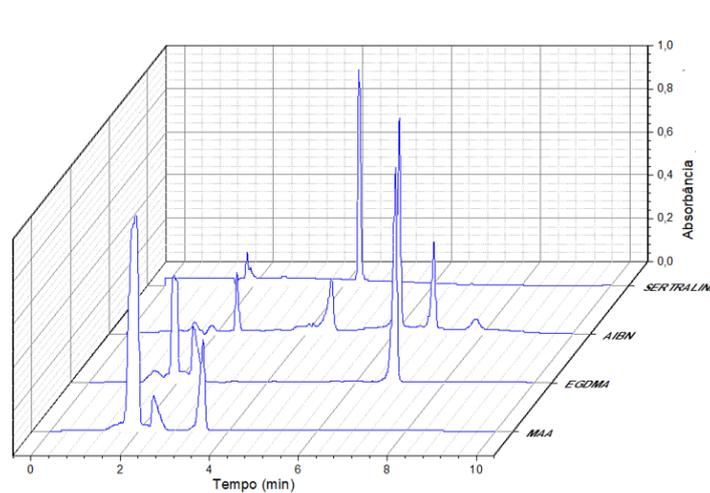
Um exemplo de cromatograma obtido no processo de limpeza dos polímeros está representado na **Figura 32**. Neste cromatograma pode ser observado três sinais relevantes: o sinal em aproximadamente 2 min, o sinal em aproximadamente 4 min e o sinal próximo aos 7 min. Para a identificação de quais substâncias seriam referentes a cada um desses sinais foi feita a injeção e identificação dos tempos de retenção de todos os reagentes utilizados na síntese dos MIPs e esses cromatogramas estão representados na **Figura 33**. Comparando as **Figuras 21, 32 e 33** é possível identificar os reagentes correspondentes a cada sinal dos cromatogramas de limpezas dos polímeros. O primeiro sinal é referente principalmente a solução de limpeza (**Figura 21 na seção de metodologia**) e também é possível perceber que o reagente ácido metacrílico possui um pico nesse tempo de retenção; o sinal por volta de 4 min pode ser associado principalmente à sertralina, porém é possível perceber que o AIBN também possui um pico nesse mesmo tempo de retenção e finalmente o sinal por volta de 7 min pode ser associado ao AIBN e ao etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA). Esse tipo de análise é importante para responder dúvidas como o porquê de o sinal por volta de 4 min também aparecer para os NIPs, visto que inicialmente esse sinal foi identificado como o tempo de retenção da sertralina. Também reforça a necessidade do procedimento de limpeza não somente para a retirada da molécula molde, mas também da quantidade de reagentes não convertidos aos MIPs/NIPs. Levando em consideração os tópicos abordados, foram realizadas a etapa de limpeza em todos os polímeros, monitorada por cromatografia visando a ausência de sinal nos tempos de retenção identificados. Na **Figura 34** estão representados os cromatogramas obtidos após a última limpeza dos MIPs e na **Figura 35** estão apresentados os resultados para os diferentes MIPs em uma escala reduzida (escala de absorvância de 0 a 0,2) na região de interesse, onde é possível observar a eficiência do processo de limpeza de todos os polímeros.

**Figura 32** - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o MIP I durante a terceira limpeza no tempo de 120 min



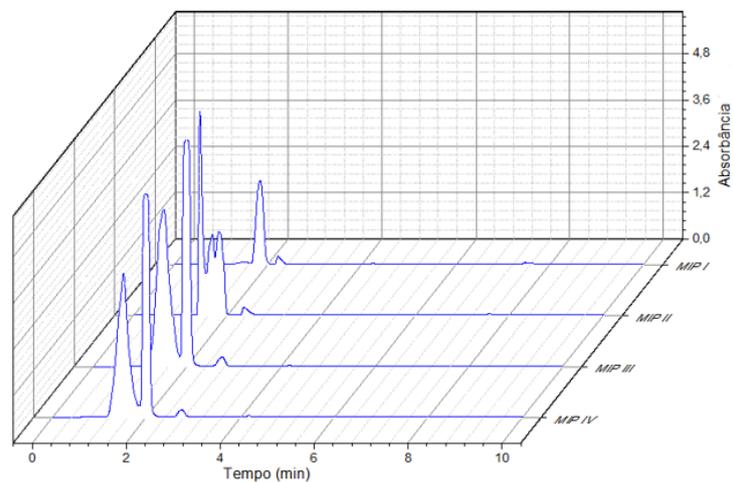
Fonte: do autor.

**Figura 33** - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para os reagentes da reação de polimerização de MIP e NIP



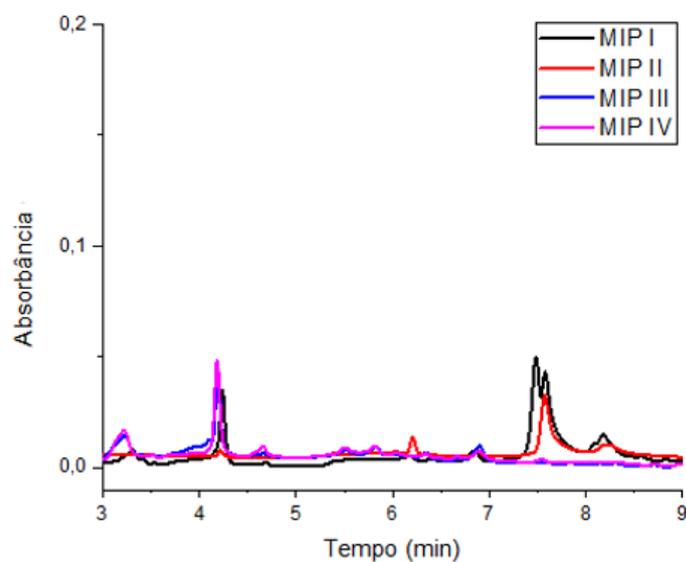
Fonte: do autor.

**Figura 34** - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para todos os MIP após a última limpeza realizada para os mesmos



Fonte: do autor.

**Figura 35** - Cromatograma após a limpeza dos MIPs em uma escala de absorbância reduzida



Fonte: do autor.

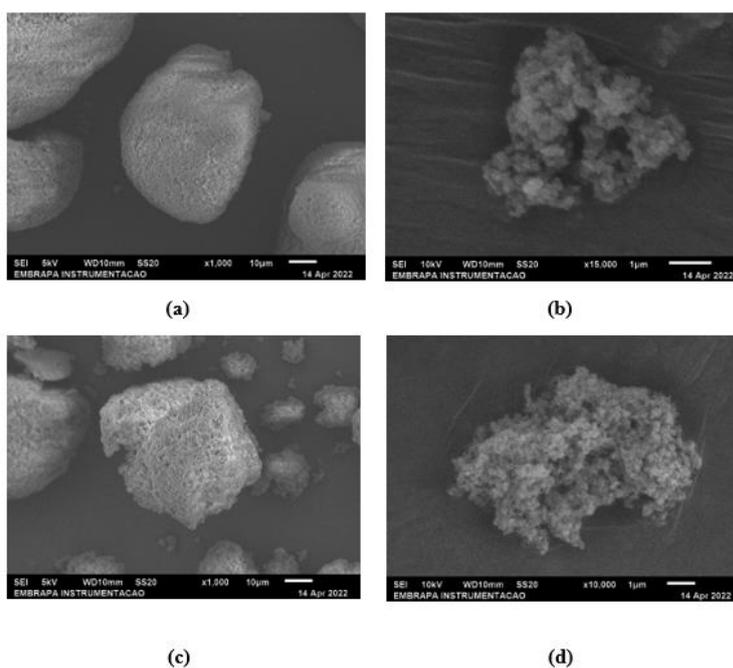
#### 5.4 Caracterização dos MIP

Visando a melhor compreensão das características dos materiais sintetizados, estudos de caracterização foram feitos aos quatro MIPs sintetizados e seus resultados estão dispostos abaixo.

#### 5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização morfológica dos polímeros são utilizadas convencionalmente duas técnicas, a de adsorção e dessorção de nitrogênio de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ZHANG, S.; BYRNE, 2021). Primariamente foram obtidas imagens da estrutura polimérica dos MIP III e IV por meio do MEV, representadas na **Figura 36**.

**Figura 36** - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os polímeros.



Fonte: Laboratórios da EMBRAPA (São Carlos-SP, 2022).

Legenda: a) MIP III com aproximação de 1.000 vezes.

b) MIP III com aproximação de 15.000 vezes.

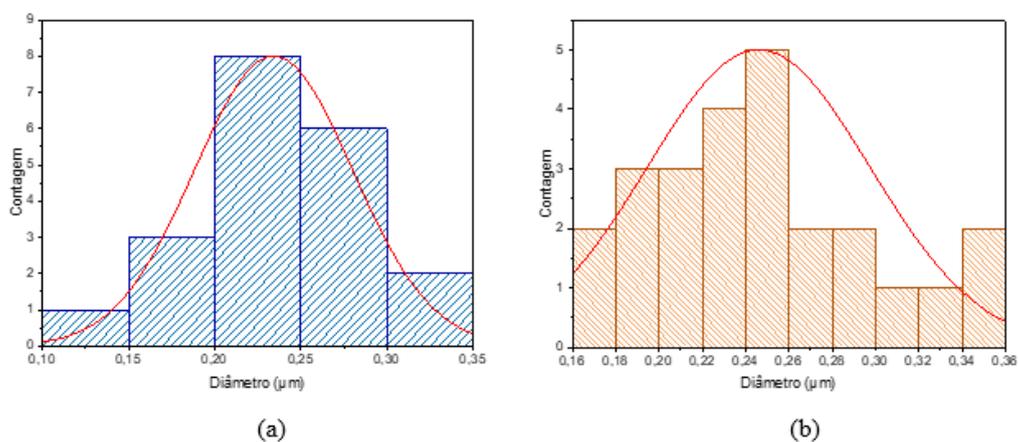
c) MIP IV com aproximação de 1.000 vezes.

d) MIP IV com aproximação de 10.000 vezes.

Os MIP selecionados para análise foram os III e IV por terem sido sintetizados em diferentes condições no micro-ondas e terem apresentados resultados promissores nos testes de adsorção e caracterizações anteriores. Para complementar as imagens obtidas por MEV, foram realizadas contagens dos tamanhos médios das partículas dos MIP III e IV e esses resultados estão demonstrados em formato de histograma na **Figura 37**. Vale ressaltar que as imagens mais aproximadas não apresentaram uma boa definição, dificultando assim a contagem e limitando a mesma a um número menor de pontos, o que também diminui a precisão dos valores obtidos.

Ao analisar as **Figuras 36a** e **36c** observa-se que ambos os MIPs apresentam estruturas porosas, característica essa que é favorável ao processo de adsorção química (SILVA, C. F. *et al.*, 2021). O MIP IV apresenta maior porosidade que o MIP III. Já em relação às **Figuras 36b** e **36d** é possível observar que os polímeros apresentam aglomerados esféricos de tamanhos irregulares e com superfícies heterogêneas (SANTOS, A. C. F. *et al.*, 2021; SILVA, C. F. *et al.*, 2021).

**Figura 37** - Histograma para determinação de área média. Em que: a) MIP III e b) MIP IV



Fonte: do autor.

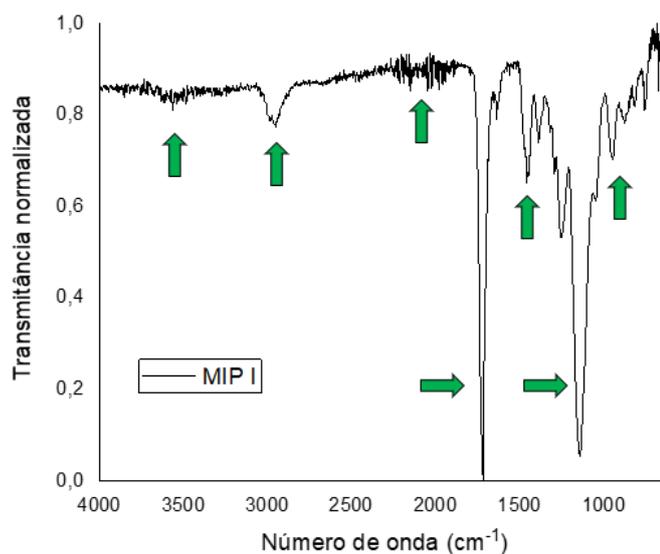
Em relação aos histogramas é possível observar um tamanho médio de partículas de aproximadamente 0,25 µm para os MIP III e IV. A dispersão de pontos para o MIP III apresenta um maior intervalo, mas devido a pior qualidade da imagem apresentada, essa medida pode conter maior erro. Esses valores foram encontrados com a análise de 20 pontos para o MIP III e 25 pontos para o MIP IV.

#### 5.4.2 Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A formação dos polímeros foi avaliada por meio das análises por espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em todos os reagentes e polímeros sintetizados. Os espectros obtidos estão ilustrados nas **Figuras 38 e 39**.

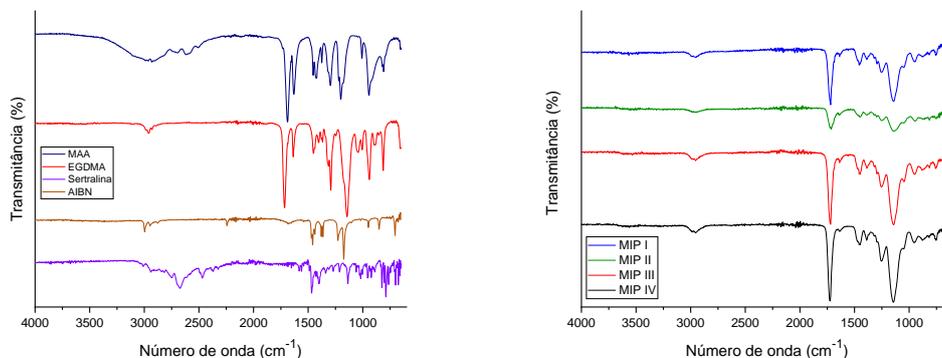
As análises foram realizadas antes e após o processo de limpeza dos polímeros, e como os resultados não mostraram nenhuma variação significativa, portanto foram utilizados os espectros obtidos após a limpeza dos polímeros. Analisando as **Figuras 39a, b, c** é possível afirmar que todos os materiais produzidos apresentam as mesmas bandas, o que sugere similaridade entre os materiais. A possível diferença entre os MIPs é em relação à intensidade dessas bandas que varia de material para material. Porém não é possível fazer uma relação direta entre a intensidade de sinal e a adição ou não da molécula molde a esse processo de síntese. Na **Figura 39a** estão dispostos os espectros dos reagentes utilizados para a síntese dos MIPs.

**Figura 38** - Espectro de absorção do MIP I obtido por espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR) com sistema acoplado ZnSe ATR e faixa de leitura de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$



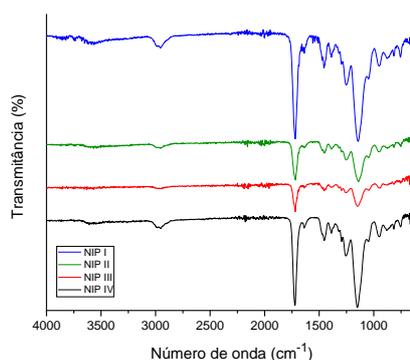
Fonte: do autor.

**Figura 39** - Espectros de absorção obtidos por espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR) com sistema acoplado ZnSe ATR e faixa de leitura de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



a)

b)



c)

Fonte: do autor.

Legenda: a) reagentes.

b) MIPs sintetizados.

c) NIPs sintetizados.

A incorporação dos reagentes pode ser observada na **Figura 38**, onde estão detalhados os tipos de vibrações que resultaram nos sinais no FTIR para o MIP I. É possível observar uma banda na região de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  para o MIP I (preto), que pode ser associado a ligação O-H proveniente do reagente MAA (ácido carboxílico), por volta de  $1730 \text{ cm}^{-1}$  também se observa outra banda importante associada ao estiramento C=O associado aos reagentes MAA e EGDMA. Outras bandas provenientes dos outros reagentes também podem ser observadas em:  $1450 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a deformação assimétrica C-H; em  $1151 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a deformação axial do C-O-C oriundas do

EGDMA e na região de  $946\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-C (SILVA, C. F. *et al.*, 2021). Para alguns MIPs e NIPs dispostos nas **Figuras 39b, c** o possível aparecimento de bandas fracas na região  $2250\text{ cm}^{-1}$  oriundas do estiramento de ligações  $\text{C}\equiv\text{N}$  e associadas principalmente ao iniciador radicalar (SHINMA, 2021) pode ser observado, porém há a possibilidade desses sinais serem apenas ruídos.

As análises por FTIR sugerem a formação dos polímeros e incorporação dos reagentes (molécula molde, monômero e ligante cruzado) à estrutura polimérica dos materiais. Não é possível observar a incorporação e retirada da sertralina (roxo) do polímero, pois a mesma possui bandas que são sobrepostas por outros reagentes.

#### 5.4.3 Análise de área superficial (BET)

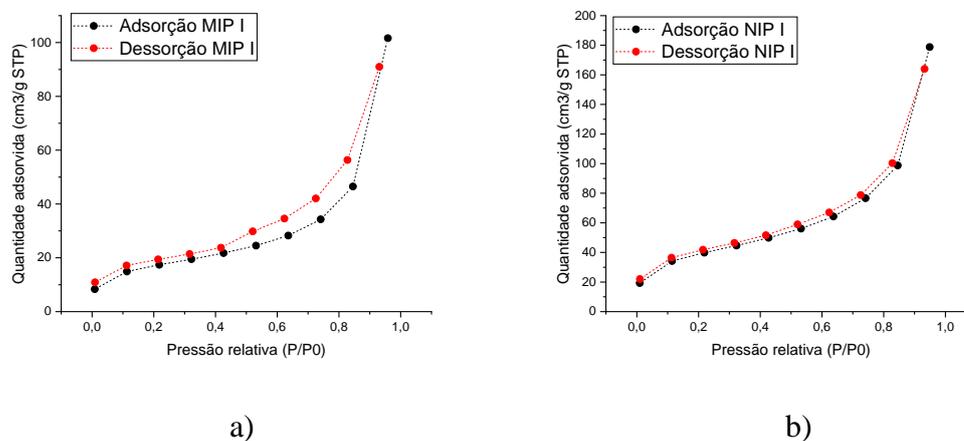
A área superficial e o tamanho de poros são características muito importantes para os materiais utilizados nos processos de adsorção. Visando conhecê-las foram realizadas caracterizações por BET para todos os produtos formados, os resultados estão disponibilizados na **Tabela 10** e **Figuras 40 a 43**.

**Tabela 10** - Resultados para análises de área superficial e tamanho de poros por BET

Polímeros sintetizados	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume de poro de Adsorção ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamanho de poro de Adsorção (Å) (4 V/A por BET)
MIP I	67,59	0,013678	8,09
NIP I	145,80	0,030206	8,28
MIP II	0,68	0,000100	5,87
NIP II	141,44	0,028879	8,17
MIP III	195,50	0,042921	8,78
NIP III	40,83	0,007560	7,41
MIP IV	164,30	0,033407	8,13
NIP IV	78,26	0,015064	7,70

Fonte: do autor.

**Figura 40** - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N<sub>2</sub> como gás adsorativo

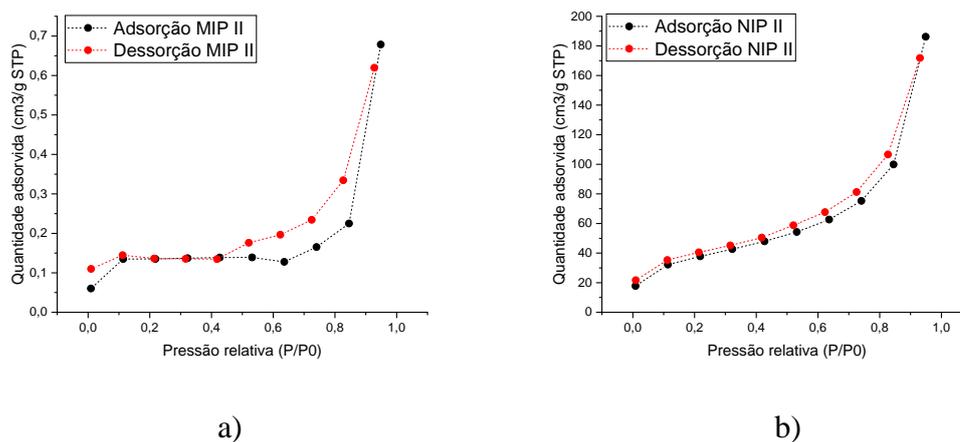


Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP I.

b) NIP I.

**Figura 41** - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N<sub>2</sub> como gás adsorativo.

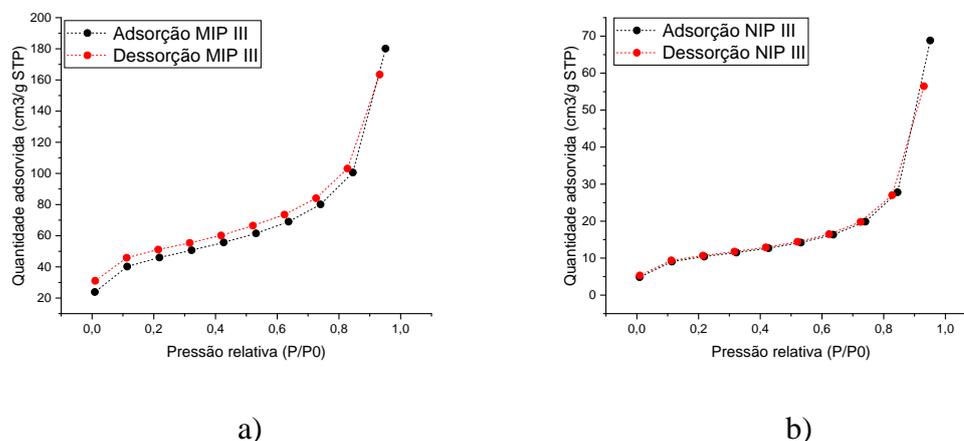


Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP II.

b) NIP II.

**Figura 42** - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N<sub>2</sub> como gás adsorativo



Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP III.

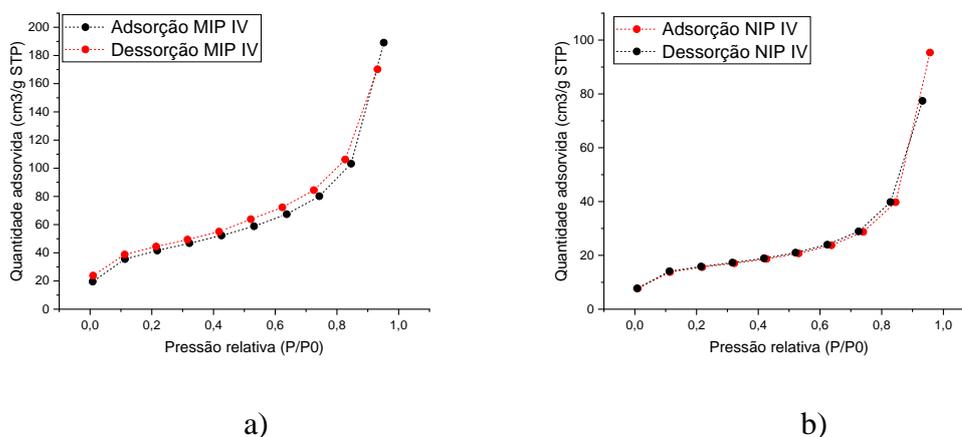
b) NIP III

O tamanho de poro pode ser exemplificado como a largura do mesmo, e pode ser definida como a distância entre duas paredes opostas (ALOTHMAN, 2012). Esses valores foram categorizados pela IUPAC a fim de classificar os tipos de materiais porosos. O tamanho de poros não deve exceder o valor de 20 Å para materiais microporosos, 500 Å para mesoporosos e acima desse limite são denominados materiais macroporosos (SING, KENNETH S.W., 1991). De acordo com os resultados obtidos por BET, todos os polímeros sintetizados se encaixam na categoria de microporosos e com tamanho de poros muito similares (aproximadamente 8 Å), exceto pelo MIP II. Esses valores podem indicar uma possível falha na retirada da molécula molde da estrutura do MIP II, ou mesmo condições de sínteses desfavoráveis para o mesmo.

Outro parâmetro importante que pode ser observado na **Tabela 10** é a área superficial determinada pelo método BET. Esses valores são determinados por meio de uma isoterma utilizando o N<sub>2</sub> como gás adsorativo, no intervalo de pressão relativa de 0 a 0,3. Os resultados evidenciam novamente que as condições de formação do MIP II não foram ideais e um aumento substancial da área superficial com o aumento de agente porogênico de 6 para 10 mL. Outro fator que é possível observar é como a utilização da

molécula molde na síntese dos MIPs também foi positiva em relação a essa área para os MIP III e IV, em relação aos seus respectivos NIPs. Ressaltando que maiores valores de área superficial são benéficos ao processo de adsorção, por apresentarem uma maior área de contato com o adsorvato.

**Figura 43** - Isotermas de adsorção e dessorção em fase gasosa obtidas com N<sub>2</sub> como gás adsorvativo



Fonte: do autor.

Legendas: a) MIP IV.

b) NIP IV.

As isotermas obtidas se encaixam na classificação Tipo II proposta pela IUPAC. De acordo com essa classificação, esses materiais apresentam uma adsorção monocamada a baixas pressões e uma adsorção multicamadas quando realizadas em pressões mais altas (LEOFANTI *et al.*, 1998). Outra classificação que pode ser sugerida utilizando as **Figuras 40 a 43** é a relação entre os gráficos de histerese e o formato dos poros. De acordo com as classificações propostas pela IUPAC, os materiais se encaixam na histerese do tipo H3, indicando que, esses polímeros possuem poros em formatos de fendas de tamanho e/ou formato não uniforme (LEOFANTI *et al.*, 1998). Esse padrão não demonstra um limitante de adsorção em altas relações de  $P/P_0$ , o que é observado em agregados não rígidos de partículas. A curva de dessorção contém uma inclinação associada a uma força no laço de histerese, denominada efeito de resistência a tração (ALOTHMAN, 2012).

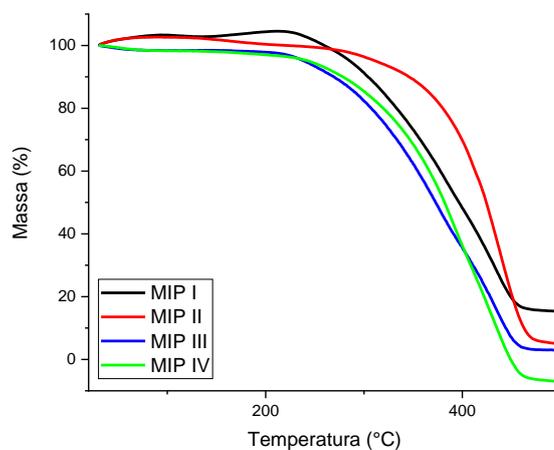
Por fim, considera-se que os materiais produzidos são microporosos com poros no formato de fendas e com tamanho e/ou formato não uniforme. As condições de síntese no micro-ondas não afetaram as características de tamanho e formato de poros, porém o aumento no volume de solvente afetou positivamente a área superficial dos polímeros produzidos. A adição da molécula molde afetou positivamente os valores de tamanho de poros e principalmente a área superficial para os MIP III e IV, o que pode indicar que os MIPs sintetizados com um menor volume de solvente não obtiveram as interações necessárias com a molécula molde para geração de materiais com maiores valores de área superficial, vide que os NIPs I e II apresentam maiores valores que seus respectivos MIPs.

#### 5.4.4 Análises Termogravimétricas (TGA) e Calorimetrias Exploratórias

##### Diferenciais (DSC)

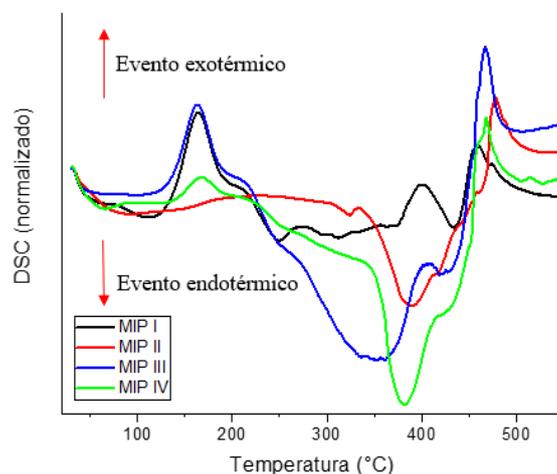
Estudos de estabilidade térmica e eventos foram realizados para a avaliação dos MIPs e os resultados estão demonstrados nas **Figuras 44 e 45**.

**Figura 44** - Comparativo de Análises Termogravimétricas (TGA) para os MIPs I, II, III e IV, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, nitrogênio como gás de purga a um fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup> em cadinho de prata



Fonte: do autor.

**Figura 45** - Comparativo em análises de Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC) para os MIPs I, II, III e IV, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , nitrogênio como gás de purga a um fluxo de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  em cadinho de prata



Fonte: do autor.

As análises termogravimétricas (TG) medem a variação da massa em função da temperatura e sua curva fornece informações relativas à estabilidade térmica do composto sintetizado (MARTÍNEZ SAADREVA, 2017). Uma pequena variação inicial na porcentagem de massa pode ser atribuída a uma possível presença de umidade nas amostras, e/ou impurezas. A **Figura 44** apresenta resultados dessa análise para os MIPs obtidos. Primeiramente é possível observar uma ligeira perda de massa até a temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  referente, possivelmente, a evaporação de acetonitrila residual no material, resultando em uma perda de massa de: 2% para os MIPs III e IV. Para os MIPs I e II houve algum tipo de interferência no sensor do equipamento possivelmente relacionado à baixa massa de material utilizado na realização desta caracterização, resultando em valores de massa inicial superior a 100%. As temperaturas de ebulição dos reagentes são:  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$  (MAA),  $236,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (AIBN) e  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  (EGDMA) e quaisquer perdas de massa nesse intervalo de temperatura podem ser associadas à evaporação de reagentes não consumidos presentes nos materiais.

Considerando o intervalo de temperatura entre  $150$  e  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ , essa perda de massa pode ser quantificada em aproximadamente: 4% para o MIP I, 3% para o MIP II, 8% para o MIP III e 7% para o MIP IV. Levando em consideração que os MIP III e IV foram

sintetizados com volume de solvente porogênico de 10 mL, essa condição produziu matérias termicamente menos estáveis em relação às sínteses com menor volume de solvente. Já a degradação da matriz polimérica pode ser associada a temperaturas superiores à 260 °C até o limiar de aproximadamente 460 °C, onde grande parte da massa do composto é degradada e/ou evaporada (SILVA, C. F. *et al.*, 2021). Observando a curva obtida para os MIPs é possível associar sua estabilidade térmica em relação ao volume de solvente utilizado na síntese, pois os MIPs I e II apresentam similaridades nessa curva assim como os MIPs III e IV. Todos os MIPs se apresentaram termicamente estáveis na temperatura ambiente para a realização de ensaios de adsorção e dessorção em bancada.

A técnica de Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC) é uma metodologia que mede as temperaturas e o fluxo de calor associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. É um dos principais estudos para caracterização e identificação de polímeros. Os resultados obtidos de DSC para os polímeros produzidos estão ilustrados na **Figura 45**. Esses eventos podem ser de natureza exotérmica caracterizados como valores positivos na curva de DSC, ou endotérmicos caracterizados com valores negativos. A aplicação desta técnica para polímeros seguindo a recomendação de Wendlandt deu-se para a observação de fenômenos físico-químicos. É possível observar um fenômeno endotérmico ocorrendo na seção inicial (próximo a 40 °C) do gráfico para todos os MIPs, caracterizado principalmente por uma mudança na linha base. Esse fenômeno pode ser associado a uma transição vítrea (*glass transition*), que é caracterizada por uma transição de um estado vítreo (menor mobilidade) para borrachoso (maior mobilidade) na fase amorfa dos polímeros. Outro importante fenômeno pode ser observado por volta de 260, 370, 320 e 340 °C para os MIPs I, II, III e IV respectivamente. Esse fenômeno endotérmico indica uma transição sólido-líquido e determina a temperatura de fusão (*melting*) dos materiais. Por fim, um fenômeno exotérmico pode ser observado próximo a temperatura de 470 °C e pode indicar a transição cristalina (*crystallization*) ou possível decomposição dos MIPs.

Correlacionando esses dados com as análises termogravimétricas (TGA) é possível reforçar a indicação da maior estabilidade dos MIPs I e II, pois os dados obtidos nas análises de Calorimetrias Exploratórias Diferenciais (DSC) demonstram que esses polímeros liberam menos energia se comparados aos MIPs III e IV. Relacionando os

resultados obtidos e o processo de síntese, os MIPs I e II foram sintetizados sob diferentes condições de rampa de aquecimento, porém com a mesma quantidade de agente porogênico (6 mL). Esse resultado indica que o volume de solvente empregado em excesso provavelmente atribui essa maior instabilidade observada nos MIPs III e IV (10 mL).

Os resultados de caracterização dos materiais demonstram a significativa influência do tempo e da quantidade de solvente porogênico no processo de síntese e nas propriedades dos MIPs. Polímeros sintetizados com maior volume de solvente porogênico e maior tempo de rampa apresentaram melhores valores em relação a área superficial e tamanho de poros. Esses parâmetros de síntese não demonstraram interferência significativa sob a quantidade em massa de materiais produzidos. O aumento no volume de solvente utilizado na síntese também afeta negativamente a estabilidade térmica do polímero. Porém, todos os materiais apresentaram estabilidade térmica até a temperatura de 260 °C, ou seja, essa ligeira diminuição de estabilidade não apresenta ameaças aos processos adsorptivos. O tempo de rampa não apresentou influência significativa sob o tamanho médio das partículas dos adsorventes. Levando em consideração os tópicos abordados, os materiais que apresentaram características mais interessantes visando a adsorção de sertralina foram os MIPs III e IV.

## **5.5 Estudos de Adsorção/Dessorção**

Os estudos de adsorção e dessorção foram realizados para todos os MIPs em diferentes condições, e com base nos melhores resultados obtidos na caracterização, o MIP III foi selecionado para a aplicação em amostras ambientais.

### **5.5.1 Estudos de Adsorção/Dessorção para Sertralina em função do tempo**

Na **Tabela 11** estão dispostas as massas utilizadas para os estudos de adsorção, assim como as perdas do material adsorvente entre os estudos de adsorção e dessorção. Esses valores de perda de massa afetam diretamente no rendimento do estudo de

dessorção, pois a perda de material entre etapas acarreta em menor quantidade de sertralina disponível no sistema, podendo diminuir significativamente os valores de rendimento obtidos nos estudos de dessorção.

**Tabela 11** - Massa de polímero utilizadas estudos de adsorção e dessorção.

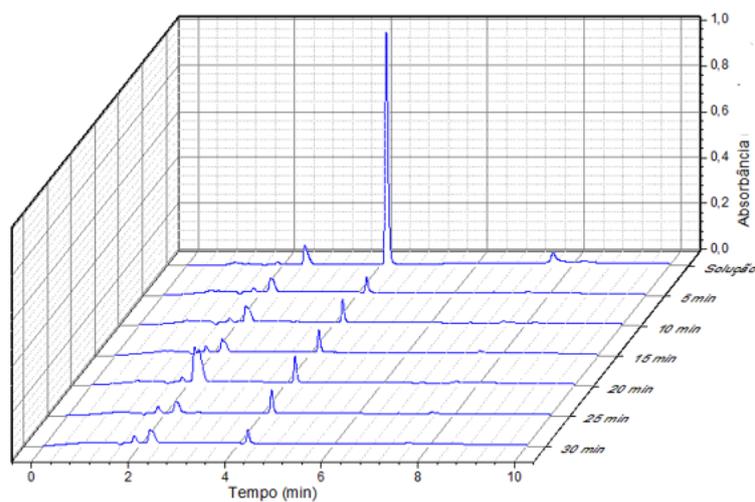
	MIP I	MIP II	MIP III	MIP IV	NIP I	NIP II	NIP III	NIP IV
Adsorção (mg)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Dessorção (mg)	39,2	45,8	41,2	38,4	37,0	40,9	37,7	39,1
Perda de massa (%)	21,6	8,4	17,6	23,2	26,0	18,2	24,6	21,8

Fonte: do autor.

As quantificações de sertralina adsorvida e dessorvida estão expressas na forma de cromatogramas para os estudos referentes aos MIP e NIP III, nas **Figuras 46 a 49**. Os resultados gerais de rendimento nos estudos adsorptivos e dessorptivos estão apresentados nas **Figuras 50 e 51**.

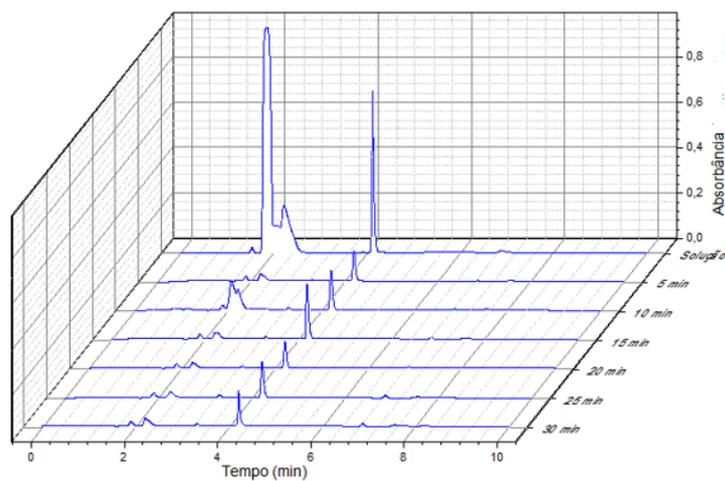
Observando as **Figuras 46 a 49** é possível observar que há uma linha base bastante estável no cromatograma. Outro fenômeno que pode ser observado é um sinal residual apresentado nas **Figuras 46 e 47**, no tempo de aproximadamente de 2 min, que pode ser associado a uma pequena contaminação no sistema ou nos frascos utilizados nos estudos, porém a mesma não interfere na leitura dos dados, visto que o tempo de retenção da sertralina é de aproximadamente 4,1 min. Em relação aos cromatogramas referentes aos estudos de dessorção (**Figuras 48 e 49**) é possível observar um sinal significativo próximo ao tempo de 2 min, esse pico é referente a solução extratora utilizada (Metanol/Ácido acético), contudo não interfere na quantificação de sertralina. Os sinais obtidos em todos os cromatogramas (**Figuras 46 a 49**) também demonstram que tanto os MIPs quanto os NIPs foram eficientemente limpos antes da realização dos estudos de adsorção e dessorção.

**Figura 46** - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o MIP III no estudo de adsorção



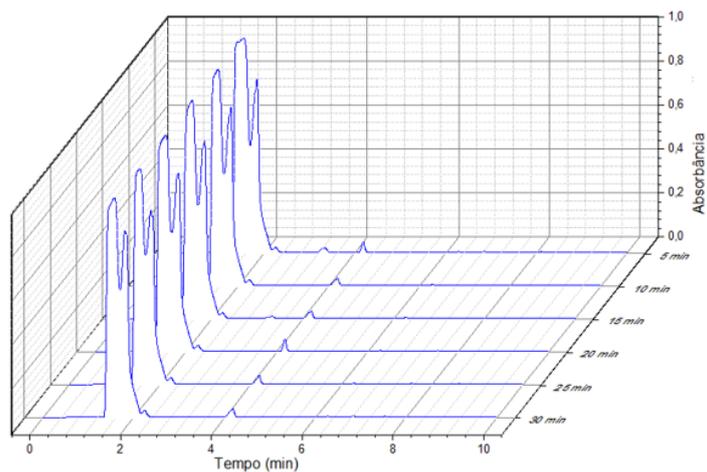
Fonte: do autor.

**Figura 47** – Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o NIP III no estudo de adsorção



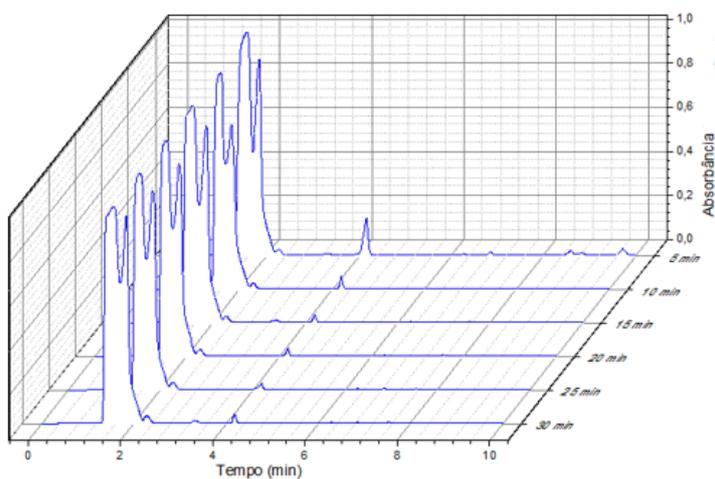
Fonte: do autor.

**Figura 48** - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o MIP III no estudo de dessorção



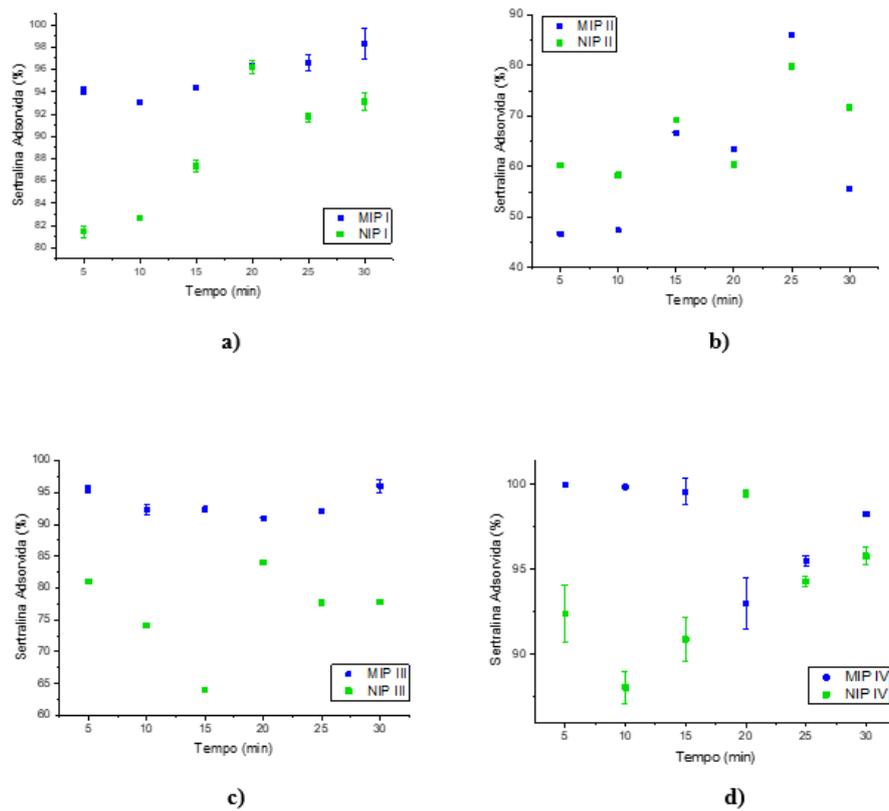
Fonte: do autor.

**Figura 49** - Cromatograma obtido com os solventes: (a) ácido fórmico 0,001% V (b) acetonitrila em coluna C18 de 15 cm de comprimento para o NIP III no estudo de dessorção



Fonte: do autor.

**Figura 50** - Quantidade percentual de sertralina adsorvida em função do tempo. Em que:



Fonte: do autor.

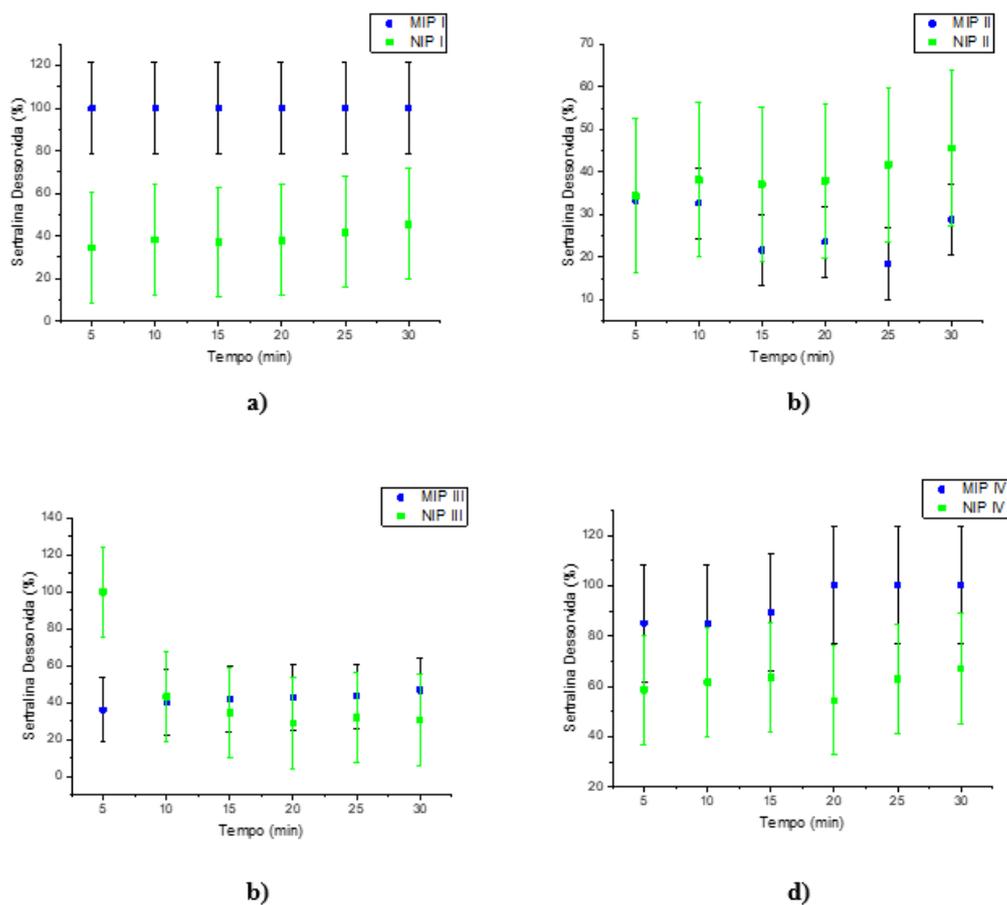
Legenda: a) MIP/ NIP I.

b) MIP/NIP II.

c) MIP/NIP III.

d) MIP/NIP IV.

**Figura 51** - Quantidade percentual de sertralina desorvida em função do tempo.



Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP/ NIP I.

b) MIP/NIP II.

c) MIP/NIP III.

d) MIP/NIP IV.

As **Figuras 50 e 51** apresentam as quantidades de sertralina adsorvida e desorvida por todos os materiais sintetizados. É possível observar que para os estudos de adsorção os MIPs representados em azul, apresentam uma performance superior em basicamente todo o tempo do processo de adsorção para a molécula alvo, com exceção do MIP II. Esses valores podem indicar que houve um reconhecimento para a molécula

alvo provocado pela utilização da molécula molde na síntese do material. As barras de erro apresentadas na **Figura 51** são decorrentes da massa perdida do material adsorvente entre um estudo e outro e quantificadas na **Tabela 11**. É possível observar o mesmo fenômeno apresentado nos estudos de adsorção, onde temos uma superioridade na remoção percentual da sertralina da estrutura dos MIPs em relação aos NIPs, com exceção novamente do MIP II. Essa variação pode estar relacionada aos mais diferentes fatores, podendo estar relacionada a uma possível ineficiência na formação de sítios seletivos para esse polímero (MIP II). Outra hipótese é que as condições de síntese (menor tempo de rampa e volume de solvente) inviabilizaram a posterior retirada de toda a molécula molde dessa estrutura polimérica, acarretando assim em um menor número de sítios livres para os processos de adsorção e dessorção, aproximando assim os valores entre o MIP e NIP (II).

Estão dispostos, na **Tabela 12**, os valores de capacidade adsorptiva (Q), porcentagem de ligação (B) e o fator de impressão (IF) dos polímeros estudados. A determinação desses parâmetros foi feita por meio das **Equações (7), (8) e (9)** apresentadas na **Seção 4.4.4**.

Os polímeros sintetizados com a utilização da Sertralina, como molécula molde, obtiveram maiores capacidades adsorptivas, com exceção do MIP II. A porcentagem de ligação entre a adsorvato e o adsorvente também seguiram esse mesmo padrão. Em relação ao fator de impressão, esse parâmetro avalia a eficiência da impressão da molécula alvo na estrutura polimérica e os valores mais altos, obtidos para os MIPs IV e III, principalmente, indicam uma maior seletividade dos MIPs para a molécula alvo.

Assim, é possível sugerir, a partir desses fatores (levando em consideração principalmente o IF), que o MIP III apresenta os melhores parâmetros, seguidos pelos MIP IV e I. O MIP II não apresentou valores satisfatórios, o que novamente aponta para uma ineficiência na síntese do mesmo.

**Tabela 12** - Valores obtidos através dos estudos de adsorção por tempo para os polímeros

<b>Polímero</b>	<b>Q (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>B (%)</b>	<b>IF</b>
MIP I	9,03	94,40	1,013
NIP I	8,91	93,10	
MIP II	6,52	66,70	0,9702
NIP II	6,72	69,19	
MIP III	8,84	92,41	1,1882
NIP III	7,44	77,76	
MIP IV	9,22	99,50	1,0418
NIP IV	8,85	95,58	

Fonte: do autor.

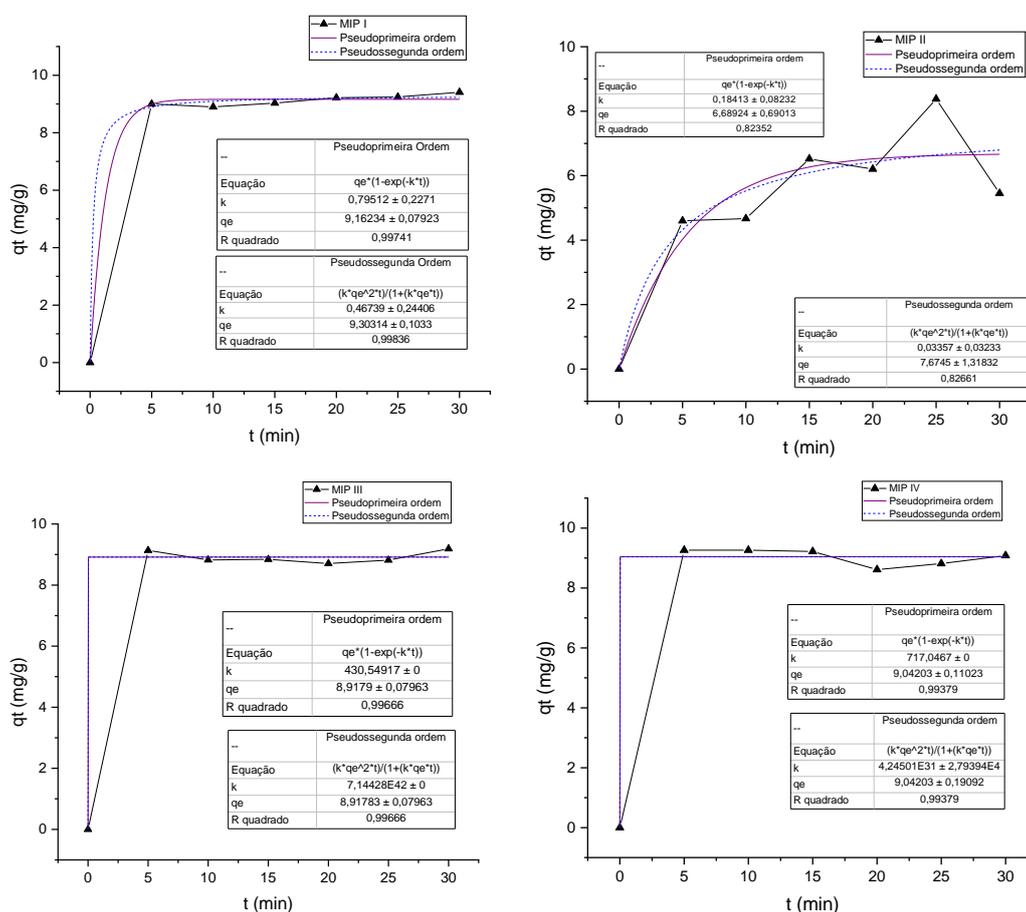
### 5.5.2 Estudo cinético

Os ensaios foram realizados para todos os polímeros produzidos (MIP e NIP) em um tempo de estudo de 30 min. Nas **Figuras 52 e 53** estão dispostos os gráficos correspondentes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os polímeros.

A associação de qual modelo cinético melhor descreve o comportamento apresentado no processo de adsorção de cada polímero é feita por meio do  $R^2$ , uma vez que quanto mais esse valor se aproximar de 1, melhor esse processo pode ser associado a uma cinética de adsorção. Para a maioria dos MIPs e NIPs (exceto MIP III, IV e NIP III) a cinética de pseudo-segunda ordem descreveu melhor os processos adsorptivos. Esse modelo sugere que o processo de adsorção ocorreu por ambos mecanismos de transferência de massa, externo e interno e que o número de sítios ativos na superfície do adsorvente é proporcional à taxa de adsorção (HO, Y. S.; MCKAY, 1999). Já em relação aos MIP III e IV e ao NIP III os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentam o mesmo valor de  $R^2$ , em alguns casos ao empregar esses modelos o mecanismo de adsorção definitivo pode não ser obtido e, portanto, recomenda-se a aplicação de modelos de difusão intrapartícula, tais como o modelo de difusão

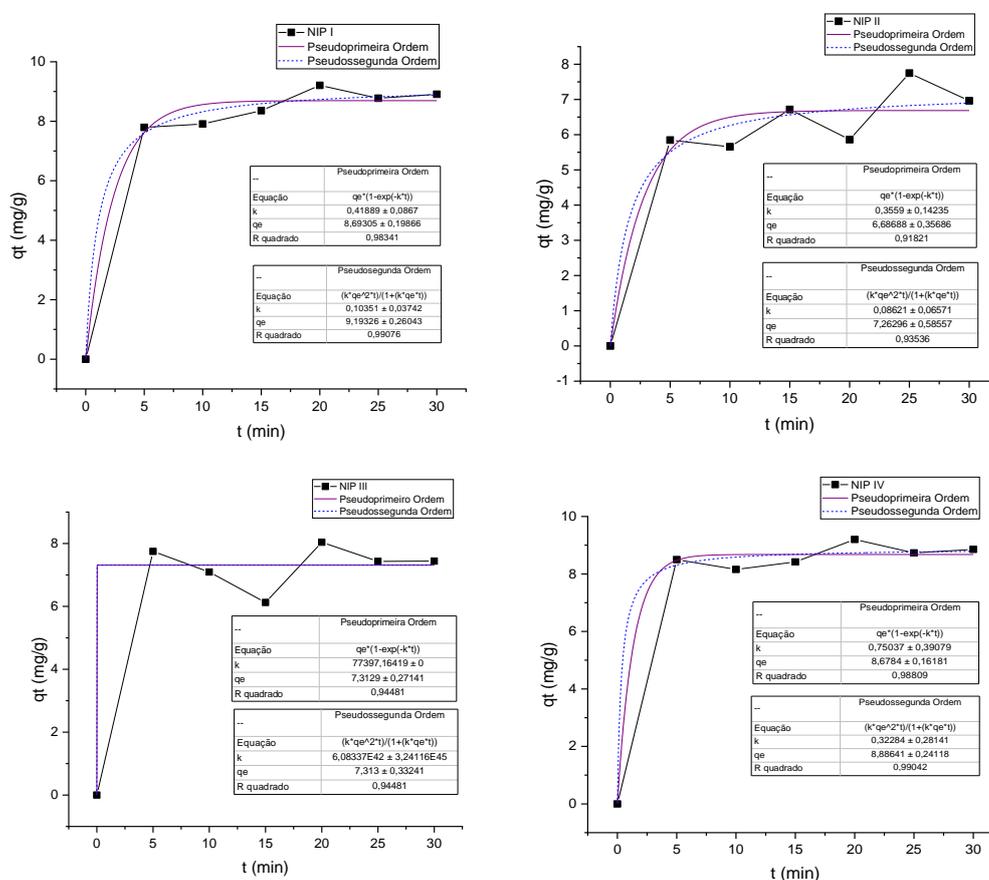
intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Um outro parâmetro importante que pode ser obtido graficamente é o tempo de equilíbrio. Esse valor é obtido individualmente para cada um dos gráficos apresentados, nas figuras, e pode ser definido como o tempo onde há uma estabilização no processo de adsorção, ou seja, o equilíbrio é atingido. Com base nas **Figuras 52 e 53** é possível definir um tempo de equilíbrio próximo ao tempo de 15 min para os MIPs e de 30 min para os NIPs. Esses valores são importantes para a realização de estudos futuros.

**Figura 52** - Gráficos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os MIPs



Fonte: do autor.

**Figura 53** - Gráficos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os NIPs

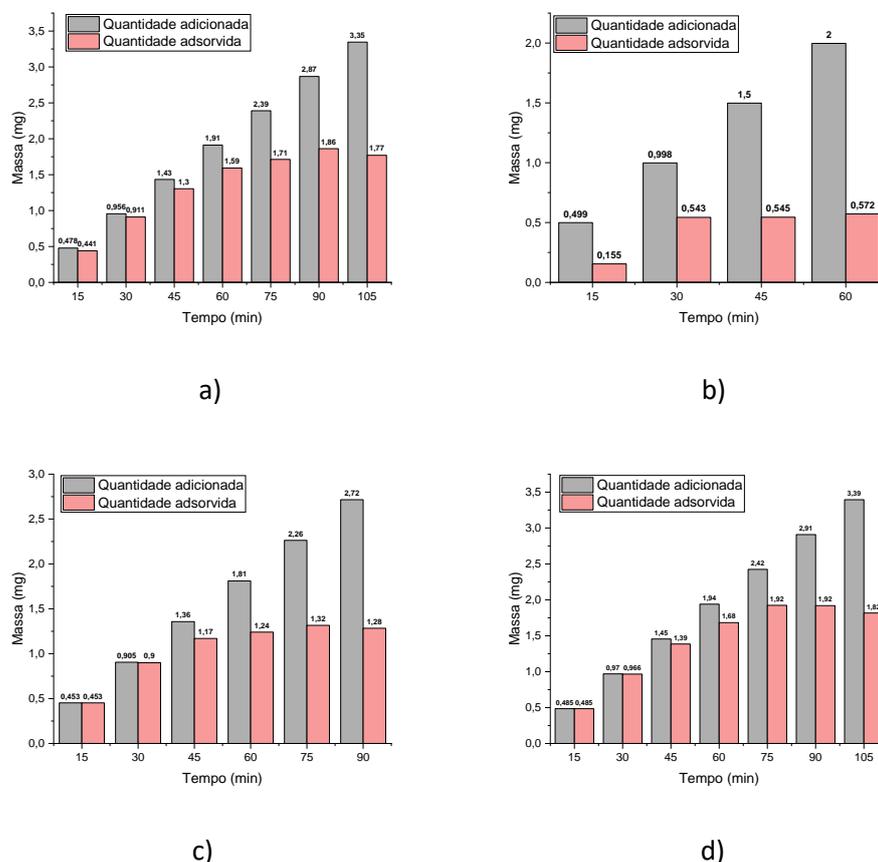


Fonte: do autor.

### 5.5.3 Estudos de adsorção máxima de sertralina

Os estudos de capacidade de adsorção foram realizados como descrito na **seção 4.4.5.2** com o objetivo de medir a capacidade máxima de sertralina que cada MIP seria capaz de adsorver. Os resultados estão expressos na **Figura 54**.

**Figura 54** - Capacidades máximas adsorptivas dos MIPs utilizando a sertralina como adsorvente



Fonte: do autor.

Os valores máximos de Sertralina (mg) adsorvidos em 50 mg de MIP foram de: 1,86 (MIP I), 0,572 (MIP II), 1,32 (MIP III) e 1,92 (MIP IV). O tempo de estudo em minutos foi de: 105 (MIP I), 60 (MIP II), 90 (MIP III) e 105 (MIP IV) para se atingir a absorção máxima no processo. Os valores de adsorção máxima encontrados para os MIPs I, III e IV podem ser associados aos valores de área superficial obtidos nas caracterizações por BET. Maiores valores de área superficial (67,59, 195,51 e 164,30 m<sup>2</sup>/g para os MIPs I, III e IV, respectivamente) forneceram, possivelmente, um maior número de sítios de ligação para a molécula alvo (*templates*) (SUN *et al.*, 2018).

De acordo com o estudo também é possível relacionar a baixa capacidade adsorptiva apresentada pelo MIP II a essas características, reforçado pela significativa diferença de valores na área superficial (0,6808 m<sup>2</sup>/g) apresentada pelo polímero MIP II em relação aos outros MIPs, o que pode indicar a presença de um número bem pequeno de sítios livres. Os valores similares de sertralina adsorvida após o tempo de 30 min

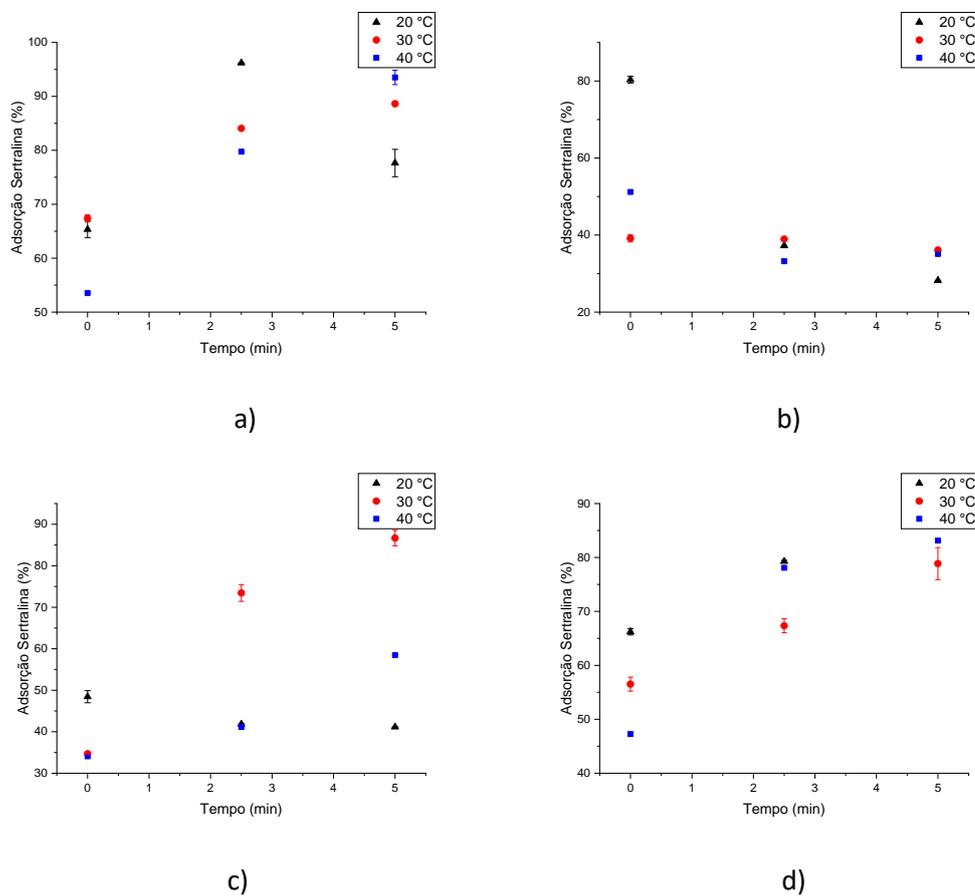
corroboram com a afirmativa, sendo um possível indicativo de um rápido preenchimento do pequeno número de sítios livres pela sertralina.

#### **5.5.4 Influência da temperatura no processo de adsorção/dessorção**

Os estudos de adsorção em função da temperatura foram realizados visando entender como esse parâmetro afeta o processo adsorptivo. Foram realizados ensaios nas temperaturas de 20 (293 K), 30 (303 K) e 40 °C (313 K), com alíquotas coletadas nos tempos 0; 2,5 e 5 min e os resultados estão apresentados na **Figura 55**.

É possível avaliar o comportamento dos MIPs em função da temperatura. Com o aumento da temperatura o processo de adsorção se mostrou ligeiramente favorável para sertralina, exceto para o MIP II. Porém esses valores foram próximos e muito semelhantes. em especial para as temperaturas de 30 e 40 °C, o que indica menor influência do aquecimento, no intervalo estudado, no processo de adsorção seletiva de sertralina. Esse resultado indica uma maior praticidade na utilização do material devido a seu alto rendimento em temperaturas ambientes ou muito próximas a mesma. Esse fator é muito importante principalmente para aplicações em análises de campo e viabiliza análises sem a necessidade de gasto energético para aquecimento da solução na maioria dos casos.

**Figura 55** - Estudos de adsorção em função do tempo para diferentes temperaturas, com 50 mg dos MIPs e 10 mg.L<sup>-1</sup> de sertralina.



Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP I.

b) MIP II.

c) MIP III.

d) MIP IV.

### 5.5.5 Seletividade dos MIPs nos processos de adsorção e dessorção

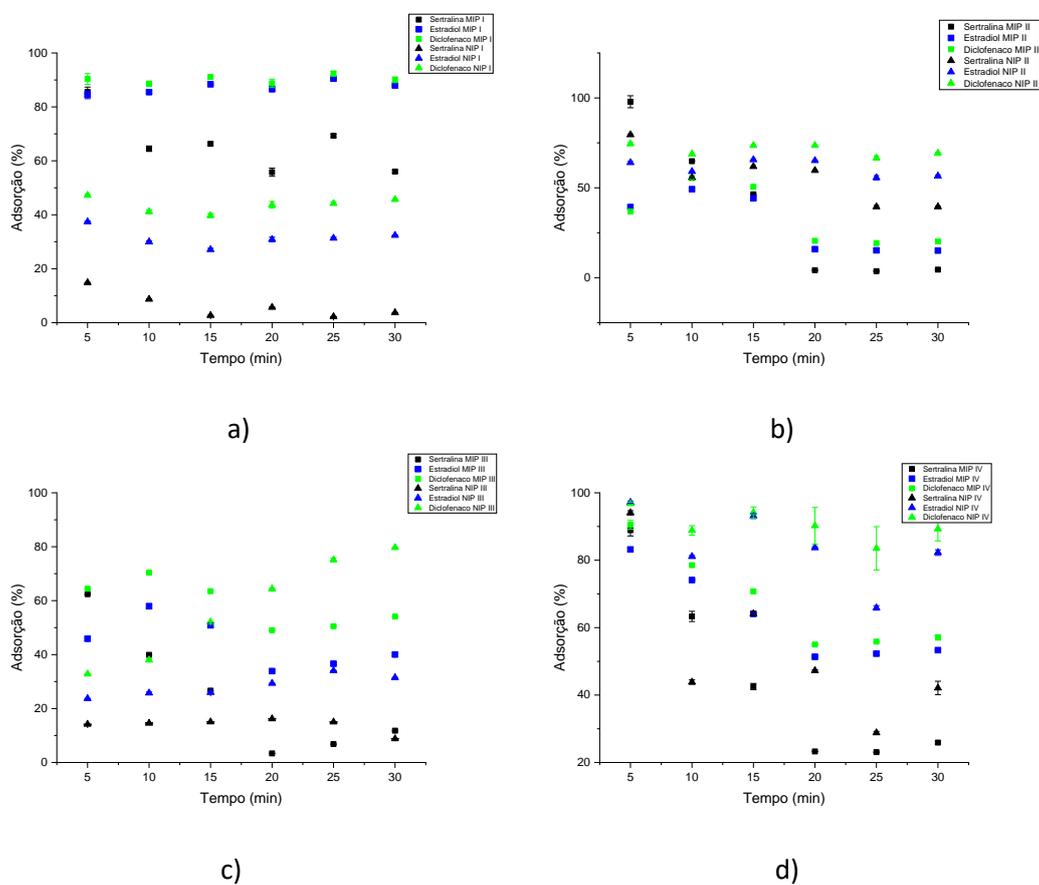
O estudo de seletividade foi realizado comparando a adsorção da sertralina com outros fármacos com estruturas similares e potencialmente relacionados com



comportamento muito similar ao NIP. Observando o comportamento gráfico inerente ao MIP III é possível observar uma competição no processo adsorptivo entre a sertralina e o diclofenaco. Isso pode ser explicado pela presença de certos grupos funcionais nas moléculas de sertralina e diclofenaco, como o NH e o Cl. É possível verificar também a adsorção muito superior apresentada pelo diclofenaco em relação a sertralina quando analisado o NIP III. Logo, a adição da molécula molde foi crucial para o aumento da adsorção de sertralina. Um panorama similar pôde ser observado para o MIP/NIP IV. Ambos os polímeros foram sintetizados na condição de 10 mL de solvente porogênico, o que pode indicar uma maior efetividade no processo de impressão molecular nessa condição.

Ao analisar o estudo de adsorção seletiva como um todo, alguns comportamentos são recorrentes. A maior eficiência na adsorção da sertralina nos primeiros 15 min de estudo (principalmente no tempo de 5 min), com uma queda substancial nos últimos 15 min para todos os MIPs com exceção ao MIP I. Valores menores, porém mais constantes na adsorção da sertralina durante todo o tempo de estudo para os NIPs. Esse fato pode ser associado à presença de grupos funcionais na estrutura polimérica dos MIPs seletivos à sertralina, porém como já abordado, a estrutura molecular similar do diclofenaco ocasionou em uma competitividade nesse sistema. A adsorção do fármaco  $17\alpha$ -etinil estradiol apresentou muitas variações entre todos os polímeros analisados, o que indica uma possível adsorção superficial. Outra observação é a baixa relevância do tamanho dos poros na seletividade dos compostos, visto que pelos fármacos possuem tamanho de molécula e massa molecular muito próximas.

**Figura 57** - Gráficos obtidos para os estudos adsorptivos de seletividade.



Fonte: do autor.

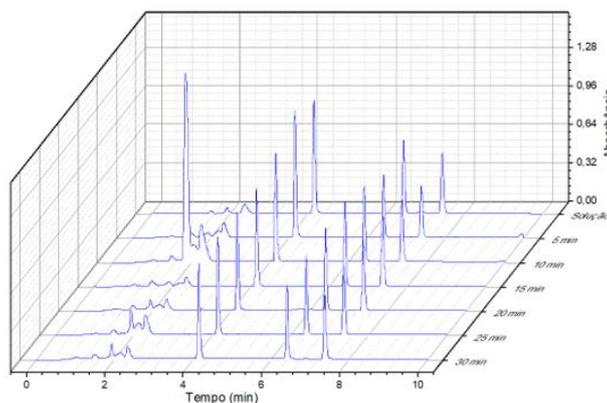
Legenda: a) MIP/NIP I.

b) MIP/NIP II.

c) MIP/NIP III.

d) MIP/NIP IV.

**Figura 58** - Cromatograma obtido no HPLC para os estudos de seletividade para o MIP III.



Fonte: do autor.

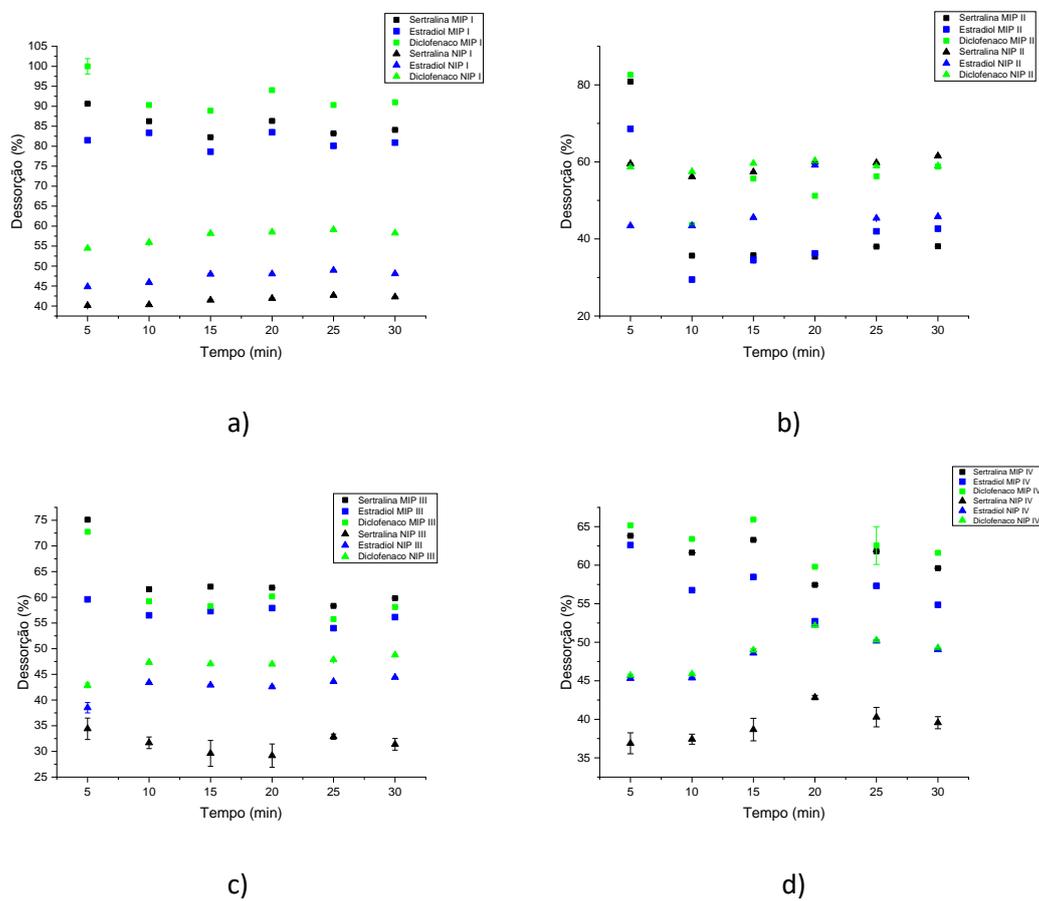
Legenda: a)  $t_r=4,2$  min sertralina.

b)  $t_r=6,4$  min estradiol.

c)  $t_r=7,3$  diclofenaco.

Os gráficos referentes aos estudos de dessorção podem ser observados na **Figura 59**. É possível observar que a eficiência na remoção dos fármacos do adsorvente é maior para os MIPs, com exceção ao MIP II. Maiores valores de recuperação da sertralina adsorvida foram observados para os MIPs, o que demonstra uma característica interessante do MIP, visto que um dos objetivos do proposto trabalho é a quantificação de sertralina em amostras ambientais, processo esse que necessita da etapa de dessorção para quantificação.

**Figura 59** - Gráficos obtidos para os estudos dessortivos de seletividade. Em que:



Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP/NIP I.

b) MIP/NIP II.

c) MIP/NIP III.

d) MIP/NIP IV

**Tabela 13** - Parâmetros adsorptivos dos polímeros obtidos nos estudos de seletividade

Polímero	Parâmetros seletividade	Moléculas alvo e análogas		
		Sertralina	17 $\alpha$ -etinil estradiol	Diclofenaco sódico
MIP I	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	19,2550	25,6505	25,3956
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	1,9679	7,5689	10,1966
	k	-	0,2600	0,1930
	k'	-	3,9318	4,6305
NIP I	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	0,7879	8,6486	11,9961
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	0,0275	0,4155	0,6592
	k	-	0,0661	0,0417
MIP II	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	4,5561	4,3807	5,1727
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	0,8646	0,7899	1,0204
	k	-	1,0946	0,8474
	k'	-	1,2916	1,4530
NIP II	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	5,7899	7,2364	7,3584
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	1,6187	1,9101	2,7756
	k	-	0,8474	0,5832
MIP III	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	8,1745	15,4416	19,9562
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	0,3628	1,0349	1,7391
	k	-	0,3506	0,2086
	k'	-	0,6934	1,2815
NIP III	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	4,6942	7,9211	16,1449
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	0,1773	0,3507	1,0890
	K	-	0,5056	0,1628
MIP IV	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	13,0630	19,6318	22,3194
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	0,7397	1,7832	2,4183
	k	-	0,4148	0,3059
	k'	-	3,1300	2,7614
NIP IV	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	19,7748	28,1551	29,2018
	kd (L.g <sup>-1</sup> )	1,7879	13,4904	16,1409
	k	-	0,1325	0,1108

Fonte: do autor.

Os parâmetros apresentados na **Tabela 13** foram obtidos por meio das **Equações (10) a (12)**, indicadas no **item 4.4.5.3**. Os parâmetros coeficiente de distribuição (**K<sub>a</sub>**) e coeficiente de seletividade (**k**) indicam a seletividade do polímero em relação à sertralina. Os valores encontrados de **k** foram inferiores a 1 para todos os polímeros analisados exceto o MIP II (em relação ao 17 $\alpha$ -etinil estradiol). Esses valores indicam que houve a adsorção preferencial das moléculas análogas a sertralina em relação à mesma para todos

os MIPs, com exceção ao MIP II ao se comparar a adsorção entre sertralina e 17 $\alpha$ -etnil estradiol, sugerindo baixa seletividade dos polímeros em relação à molécula alvo. Porém os valores de  $k'$  foram maiores que 1 para todos os MIPs, o que indica que a adição da molécula modelo no processo de síntese produziu polímeros (MIPs) mais seletivos à sertralina em relação aos seus NIPs. Esses valores sugerem a eficiência na produção de sítios seletivos, porém demonstram que o processo pode ser aprimorado para buscar maiores valores de  $k$ , visto a importância desse parâmetro.

### 5.5.6 Aplicação dos MIPs para extração de sertralina em amostras ambientais

Os MIPs foram avaliados empregando amostras reais complexas, visando avaliar a viabilidade dos materiais para a extração/remoção em amostras reais de água e esgoto. A utilização desse tipo de amostra é importante para avaliar a aplicabilidade dos MIPs na presença de concomitantes e potenciais interferentes no processo de adsorção seletiva. Essas amostras possuem diferentes substâncias e compostos químicos, os quais podem influenciar nos processos adsorptivos como por exemplo o pH, diferentes íons e moléculas, como Fe, Ca, ácido húmico, entre outros (AJALA *et al.*, 2022). A influência do pH, dá-se pela interação da carga da superfície do adsorvente e os íons de cargas opostas presentes na água (AL RASBI; DEVI; CHANDRASEKHAR, 2022; VIOTTI *et al.*, 2022). Outro parâmetro que tem influência similar sob o processo adsorptivo é a condutividade. Sua influência na adsorção é similar ao pH, pois os íons podem interagir com a carga superficial do adsorvente. Destaca-se também a turbidez, essa ocasionada por pequenas partículas presentes no corpo de água e que podem ser adsorvidas, criando assim uma competitividade com o adsorvato e diminuindo a eficiência do adsorvente (ATABAKI *et al.*, 2013).

Conforme descrito no **item 4.4.4.6** foram utilizadas duas diferentes amostras de água e uma de esgoto. Os parâmetros das amostras 1 e 2 estão expressos na **Tabela 14**.

**Tabela 14** - Parâmetros físico químicos das amostras de água coletadas em fontanários na cidade de Poços de Caldas-MG, utilizadas em estudos adsorptivos para sertralina

<b>Amostra</b>	<b>Cor (mg Pt/L)</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade (<math>\mu</math>S/cm)</b>	<b>Turbidez (UNT)</b>	<b>Cloro (mg/L)</b>
<b>Amostra 1 (água)</b>	0,20	5,99	5,60	0,16	1,25
<b>Amostra 2 (água)</b>	0,10	6,33	13,80	0,18	0,50

Fonte: Departamento municipal de água e esgoto de Poços de Caldas-MG (DMAE, 2022).

Os parâmetros da amostra 3 foram obtidos nos laboratórios da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL) e estão expressos abaixo.

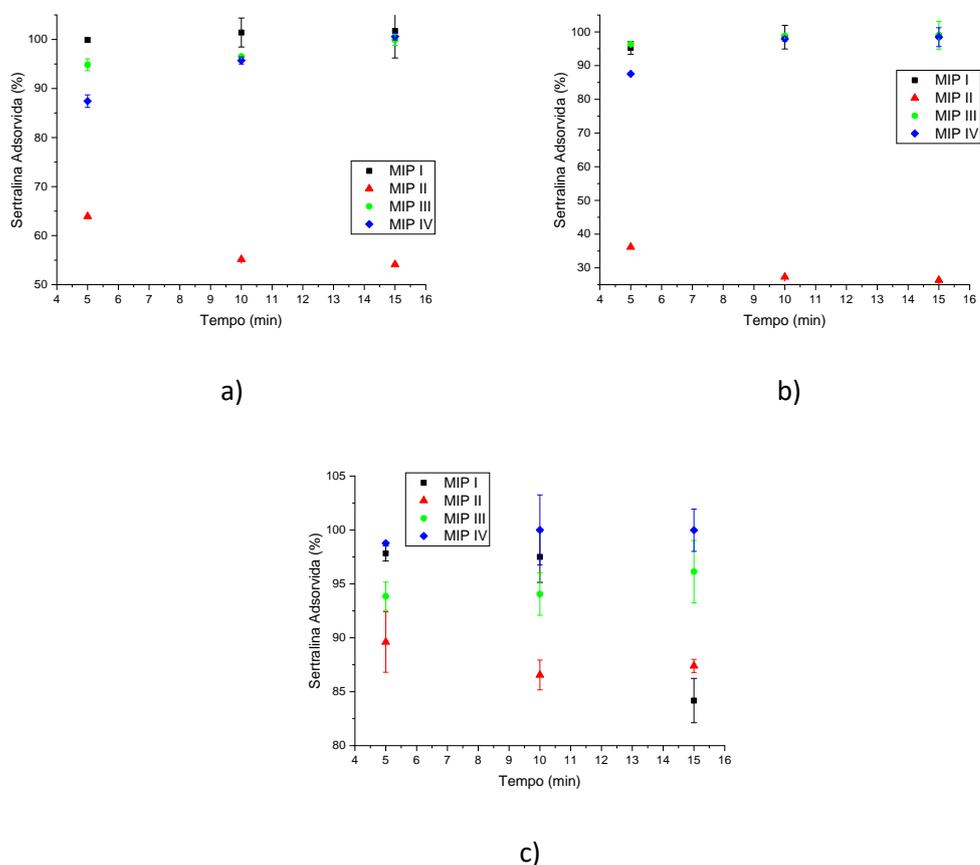
**Tabela 15** - Parâmetros físico químicos para amostra de esgoto sem tratamento coletado na ETE-Bortolã na cidade de Poços de Caldas-MG

<b>Amostra</b>	<b>DQO média (mg/L)</b>	<b>DBO média (mg/L)</b>	<b>pH</b>
<b>Amostra 3 (esgoto)</b>	731,8	653,04	7,67

Fonte: do autor.

Utilizando o estatuto das águas publicado na resolução 357 de 2005 (alterações propostas pelas resoluções 393/2007, 397/2008, 410/2009 e 430/2011) como referência é possível observar a alta carga de matéria orgânica disposta na amostra 3, visto que os valores de referência de DBO para água doce variam de 3 a 10 mg.L<sup>-1</sup> para as diversas classes de água citadas no estatuto. Portanto a aplicação desse tipo de amostra nos estudos de adsorção é extremamente importante, dados obtidos nessas condições podem qualificar a utilização do MIP em diversas situações utilizando amostras reais complexas.

**Figura 60** - Gráficos de adsorção de sertralina em amostras de águas reais.



Fonte: do autor.

Legenda: a) amostra 1.

b) amostra 2.

c) amostra 3.

De acordo com os resultados expressos na **Figura 60 (a e b)** para as amostras 1 e 2 é possível observar uma alta eficiência na adsorção da sertralina para os MIPs I, III e IV. Os rendimentos apresentados para essas amostras foram muito similares aos obtidos com água ultrapura. Isso sugere uma pequena interferência da amostra no processo de adsorção e que esses materiais são indicados para a extração do analito em amostras de água em condições normais de pH e baixa turbidez. Outro fato importante é a perda de rendimento apresentada pelo MIP II em relação aos estudos em água ultrapura. De acordo com as caracterizações realizadas e outros estudos de adsorção, esse material não foi sintetizado com êxito e não apresenta, aparentemente, as características esperadas. Essa

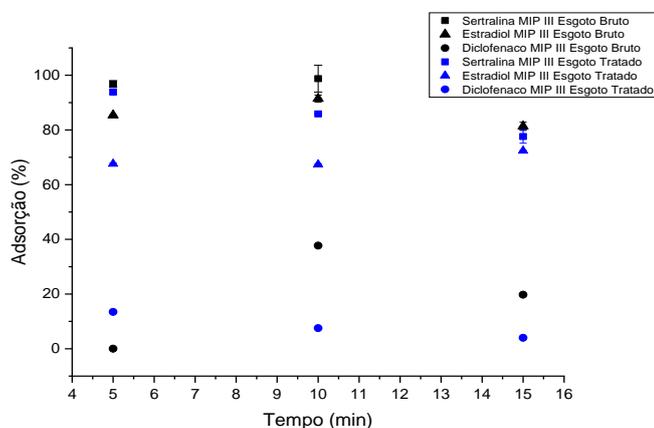
deficiência fica mais evidente nesse estudo, pois ao ser exposto a amostras reais o mesmo teve seu rendimento reduzido em cerca de 12% para a amostra 1 e 40 % para a amostra 2. Essa queda de rendimento pode ser explicada pelo baixo valor de área superficial comparado aos outros polímeros, isso associado a interação entre as cargas iônicas e a carga superficial do MIP II no meio reacional podem resultar em uma diminuição expressiva de rendimento do processo de adsorção da molécula alvo (analito). Um panorama diferente pode ser observado na **Figura 60 c** (esgoto), em que os MIPs I, III e IV continuam apresentando rendimentos similares aos outros estudos de adsorção, porém o MIP II também apresenta altos valores de adsorção da sertralina. Esse aumento na eficiência na adsorção da sertralina em aproximadamente 20%, pode ser associado à presença de um número mais expressivo de partículas na amostra, acarretando em possíveis maiores erros experimentais. Nesse caso é possível que tenha ocorrido a adsorção da sertralina por meio dessas partículas e a adsorção dessas partículas, contendo a sertralina, pelo MIP, associados a uma possível retenção parcial desse conglomerado na etapa de filtragem. Essas hipóteses ganham força ao analisar todos os outros estudos e caracterizações feitas para o MIP II.

Em resumo é possível sugerir que os MIPs I, III e IV podem ser utilizados nos mais diversos processos adsorptivos da sertralina para diferentes tipos de amostras ambientais, devido aos altos rendimentos na remoção (adsorção) de sertralina, baixo tempo necessário para o processo de adsorção e reprodutibilidade apresentados nas amostras ambientais.

### **5.5.7 Estudos de seletividade em amostras ambientais**

Visando simular uma aplicação real do MIP para quantificação de sertralina em um ambiente contaminado com outros fármacos, esse estudo foi realizado empregando o MIP III, o qual resultou em melhores resultados nos estudos anteriores. As amostras foram preparadas em soluções de esgoto bruto e tratado. Os resultados desse estudo estão expressos na **Figura 61**.

**Figura 61** - Gráfico obtido através de estudos de seletividade para amostras reais e complexas de água



Fonte: do autor.

É possível observar que para a sertralina não houve uma diferenciação significativa entre os valores de adsorção nas amostras estudadas. O mesmo não foi observado para os fármacos diclofenaco sódico e  $17\alpha$ -etinil estradiol. Essa diferença pode ser explicada pela presença de sítios seletivos à sertralina no MIP III, o que evita uma grande diferenciação de valores de eficiência adsorptiva com a utilização de amostras “limpas” (esgoto tratado) ou “suja” (esgoto bruto). A eficiência adsorptiva da sertralina também se mostra superior aos outros fármacos utilizados nesse sistema, o que indica, juntamente com outros fatores já discutidos, a boa eficiência desse polímero (MIP III) no processo de adsorção seletiva da molécula alvo, visando a remoção/extração de sertralina em amostras ambientais.

Os valores de eficiência no processo de adsorção do MIP III para sertralina utilizando amostra reais e complexas foram maiores do que os obtidos em água ultrapura. As propriedades físico-químicas que podem ter proporcionado essa melhora de rendimento foram abordadas no **item 5.5.6**, com destaque a uma possível influência do pH e condutividade com a carga da superfície do adsorvente. A fim de confirmar essa suposição, caracterizações para determinar a carga superficial dos solventes devem ser feitas em futuros trabalhos, além de estudos de influência do pH na adsorção de sertralina pelos MIPs. Situação similar foi reportada por Gornik e associados (2021) e esse aumento de rendimento na adsorção de sertralina em amostras ambientais complexas foi associada

principalmente à faixa de pH (8,2) e valores de DQO (379 mg.L<sup>-1</sup>), medidos nas amostras ambientais.

### 5.5.8 Avaliação da capacidade de pré-concentração

Com o objetivo de avaliar a capacidade de pré-concentração dos polímeros, foi selecionado o MIP III e realizado o presente estudo. Os resultados obtidos estão presentes na **Tabela 16**.

A investigação da presença e quantificação de antidepressivos em amostras ambientais é uma demanda mundial, porém muitas das vezes a quantidade desses analitos se encontram em concentrações muito baixas (µg.L<sup>-1</sup>), visto que esse é o cenário mais recorrente. Porém técnicas como a cromatográfica líquida de alta eficiência possuem limites de quantificações, muitas vezes, superiores aos comumente encontrados em amostras ambientais, no presente trabalho por exemplo o valor encontrado como limite de quantificação foi de 0,07 mg.L<sup>-1</sup> (70 µg.L<sup>-1</sup>). Assim, a pré-concentração é uma etapa importante, e muitas vezes necessária, para a determinação desses analitos, pois possibilita a utilização de técnicas menos sensíveis e eficientes para a quantificação de fármacos, como por exemplo técnicas cromatográficas, com detectores mais simples, e espectrométricas, substituindo técnicas muito mais sofisticadas e de alto custo (BAMDAD; HABIBI, 2022).

**Tabela 16** - Parâmetros utilizados e resultados obtidos nos estudos de pré-concentração

<b>MIP III</b>				
<b>Volume de solução (mL)</b>	<b>Concentração inicial de sertralina (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de sertralina obtida (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fator pré-concentração</b>	<b>Desvio padrão das medidas (%)</b>
2000	0,005	0,005	200	1,04
500	0,02	0,018	50	2,73
250	0,04	0,038	25	2,47

Fonte: do autor.

Os resultados apresentados na **Tabela 17** demonstram uma grande capacidade do MIP III em pré-concentrar soluções contendo sertralina. O fator máximo de pré-

concentração obtido com confiabilidade foi de 200 vezes, possibilitando a análise de amostras com concentrações de sertralina de  $5 \mu\text{g. L}^{-1}$ , ou seja, uma concentração 14 vezes inferior ao limite de detecção. Estudos com concentrações maiores, de 20 e  $40 \mu\text{g. L}^{-1}$  foram realizados e os valores encontrados de concentração, após a etapa de pré-concentração com o MIP III, estiveram dentro dos desvios padrão, indicando a eficiência do processo.

Em geral, os resultados obtidos são muito promissores pela alta capacidade de pré-concentrar o analito nas amostras em até 200 vezes, possibilitando assim a análise de amostras reais complexas contendo baixas concentrações da molécula alvo por diferentes técnicas menos sensíveis.

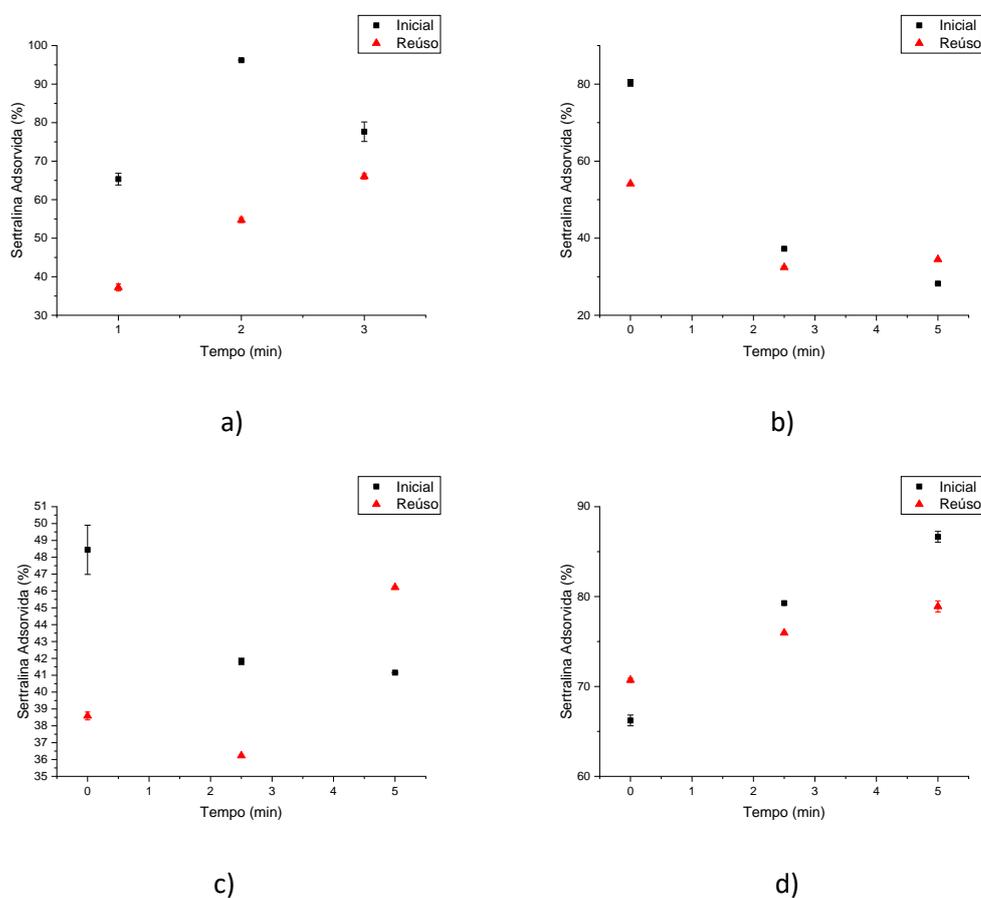
### 5.5.9 Avaliação da capacidade de reutilização dos MIPs

A procura pela diminuição na utilização de solventes tóxicos, gasto energético e produção de subprodutos nocivos a fauna e flora é um assunto cada vez mais recorrente nos campos de estudos, e uma das principais preocupações atualmente (BILAL *et al.*, 2022). Tendo esse ponto em vista a reutilização de adsorvente é uma característica chave da perspectiva de estabilidade, custo benefício e também proteção ambiental (BARATI *et al.*, 2017), assim foram realizados estudos para a regeneração/reutilização dos MIPs produzidos para adsorção de sertralina.

Os resultados expressos na **Figura 62** demonstram o comparativo para a primeira utilização dos polímeros na adsorção de sertralina e a eficiência dos MIPs no processo de remoção desse fármaco após um ciclo de adsorção e dessorção. Analisando essa eficiência, no tempo de 5 min é possível observar que houve um aumento desse valor em 6,28% para o MIP II, 5,06% para o MIP III, e queda em 11,6% para o MIP I, 7,73% para o MIP IV em relação à adsorção inicial. Como a variação foi muito baixa em todos os casos citados é possível associar a queda de rendimento a uma possível perda de massa de adsorvente decorrente dos processos manuseio nas etapas de adsorção, dessorção, filtração e secagem. Uma parte desse erro percentual também pode ser associada a possíveis erros experimentais. Logo, é possível afirmar que o material tem a capacidade de ser reutilizado, ao menos uma vez, sem perda significativa da eficiência na sua

capacidade adsorviva. Vale ressaltar que a principal preocupação na etapa de reutilização é a perda de massa de um ciclo adsorvivo para outro ocasionada, principalmente, pelas características físicas do material sintetizados, como tamanho de partícula e densidade. Logo, metodologias mais eficientes podem ser desenvolvidas afim de aprimorar esse processo de reutilização dos MIPs.

**Figura 62** - Gráficos obtidos nos estudos de reutilização dos materiais poliméricos.



Fonte: do autor.

Legenda: a) MIP I.

b) MIP II.

c) MIP III.

d) MIP IV.

## 5.6 Conclusão parcial

Os MIPs sintetizados por energia micro-ondas obtiveram distintas propriedades físicas e adsorptivas investigadas no presente trabalho. A fim de mensurar os benefícios obtidos por esse novo tipo de síntese, estão dispostos na **Tabela 17** todos os trabalhos encontrados na literatura com aplicação similar ao presente estudo. O polímero que será utilizado para efeito comparativo será o MIP III por ser o material que apresentou os melhores resultados gerais nos estudos realizados, assim como os MIPs citados de trabalhos similares possuem apenas as caracterizações do melhor material escolhido pelo autor.

O primeiro benefício que pode ser citado é o menor gasto energético para a produção dos materiais, visto que todos os trabalhos citados possuem um tempo de polimerização de 24 h, em contraste aos 30 min aplicados nesse estudo. Como já discutido e confirmado, materiais adsorventes com maiores valores de área superficial tendem a serem mais efetivos por possuírem uma maior área de contato para com o adsorvato. Obtendo um comparativo com os outros adsorventes exemplificados na tabela, não é possível atribuir um aumento desse parâmetro à síntese realizada com energia micro-ondas. Outra importante propriedade dos MIPs é o seu tamanho de partículas. Menores tamanho de partículas para adsorventes podem indicar materiais mais eficientes para o processo adsorptivo, visto que durante a etapa de polimerização a nucleação foi favorecida sob o crescimento da cadeia polimérica, produzindo materiais mais seletivos à molécula alvo (SILVA, L. M., 2018). Ao se fazer um comparativo entre essa propriedade não é possível associar somente à utilização da energia micro-ondas uma melhora ou piores valores. O tamanho médio de partícula do MIP III (250 nm) é inferior ao produzido por Koler e associados (2018) (500-2000 nm), porém superior ao sintetizado por Khalilian (2017) (24-54 nm).

As principais vantagens obtidas pela síntese de polímeros com emprego da energia micro-ondas podem ser associadas primeiramente, a possibilidade de remoção de toda a molécula modelo por meio da limpeza. A principal dificuldade apresentada no trabalho publicado por Koler e associados (2018) foi em relação a esse vazamento de sertralina remanescente no polímero durante a tentativa de quantificação do analito em estudos

adsortivos. A segunda vantagem é em relação a possibilidade de reutilização do MIP, que também pode ser associada a primeira. A possibilidade de dessorção da sertralina de maneira mais eficiente da estrutura do MIP, possibilita que o material possa ser reutilizado com um gasto menor de solventes, sendo assim, um processo mais ambientalmente amigável. A outra vantagem que pôde ser observada é em relação a aplicação desses materiais em amostras ambientais complexas. Os valores de recuperação de sertralina nesse tipo de amostras foram superiores aos dados de estudos similares disponíveis, e na maioria dos dados encontrados, esse tipo de estudo foi sequer realizado. A capacidade de pré concentração do analito é outra característica muito promissora para esse tipo de polímero, principalmente associada a contaminantes emergentes, visando a quantificação do analito em subconcentrações em amostras ambientais. As características e resultados obtidos indicam que a utilização da energia micro-ondas para a síntese de MIPs para a adsorção de sertralina, produziu materiais com características adsortivas mais interessantes aos utilizando métodos de aquecimento convencional, nos casos abordados.

**Tabela 17** – Revisão da literatura para caracterizações e ensaios adsorptivos obtidas para MIPs sintetizados com sertralina como molécula molde

(continua)

Referência	Reagentes	Solvente	Método de aquecimento	Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tamanho de partícula (nm)	Reuso	Aplicação em amostras ambientais
Presente trabalho/ MIP III	MAA, EGDMA, AIBN	Acetonitrila	MW 30 min	195,51	250	Sim (1 vez)	Taxa de remoção média Amostra 1 - 97,10% Amostra 2 - 98,06% Amostra 3 - 94,36%
(KOLER <i>et al.</i> , 2018)	AA, DVB, AIBN	THF e água	Convencional 24 h	402,0	500 - 2000	Não relatado	<b>(Não)</b> Falha na retirada de toda a molécula molde no procedimento de limpeza

**Tabela 17** - Revisão da literatura para caracterizações e ensaios adsorptivos obtidas para MIPs sintetizados com sertralina como molécula molde

(conclusão)

<b>Referência</b>	<b>Reagentes</b>	<b>Solvente</b>	<b>Método de aquecimento</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamanho de partícula (nm)</b>	<b>Reuso</b>	<b>Aplicação em amostras ambientais</b>
(GORNIK <i>et al.</i> , 2021)	MAA, EGDMA, V-65	Clorofórmio	Convencional 24 h	193,8	Não relatado	Sim (4 vezes)	Taxa de remoção 93%
(KHALILIAN; KHAJOIE KERMANI, 2017)	MAA, EGDMA, AIBN	Etanol	Convencional 24 h	Não relatado	24-54	Não relatado	Taxa de remoção 92%

Fonte: do autor.

## 6 CONCLUSÃO

É possível concluir que houve a formação de polímeros molecularmente impressos (MIPs) em todas as condições de síntese testadas. Essa confirmação se dá principalmente pela presença das bandas características que indicam a incorporação do EGDMA e MAA a essa estrutura polimérica, obtidas pelo FTIR. A utilização da energia micro-ondas para a síntese dos materiais se mostrou muito positiva, tanto pelas propriedades dos materiais formados, quanto pelo baixo tempo de síntese quando comparado aos métodos convencionais de síntese.

Os materiais sintetizados apresentaram formato em aglomerados esféricos com superfícies heterogêneas e estruturas porosas com tamanho médio de partículas de 0,25  $\mu\text{m}$ . Todos os polímeros se encaixaram na categoria de materiais microporosos, com poros em formato de fendas e tendo seus processos adsortivos, de acordo com a IUPAC, em monocamada a baixas pressões e multicamadas em pressões mais elevadas. O aumento no volume de solvente porogênico produziu polímeros com maiores áreas superficiais, sendo o MIP III o melhor material nesses aspectos.

A cinética de adsorção que melhor descreve os processos é a de pseudo-segunda ordem, em que o número de sítios ativos é proporcional à taxa de remoção. O tempo de equilíbrio, no processo de adsorção, encontrado para os MIPs é de, aproximadamente, 15 min, tempo apropriado na remoção de contaminantes em matrizes reais (amostras ambientais), podendo classificar o processo como rápido e eficaz.

Os MIPs I, III e IV apresentam taxas de remoções e capacidades adsortivas similares entre si, porém o MIP III possui melhores valores em relação ao fator de impressão (IF). Nos estudos de pré-concentração realizados com o MIP III, esse material mostrou características com potencial inovador para a extração/remoção seletiva de sertralina. A possibilidade de pré-concentrar o analito (sertralina) em até 200 vezes e, assim, quantificar esse analito em concentrações de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  é um dos aspectos mais promissores desse material. A possibilidade de uma reutilização de todos os MIPs também foi confirmada, uma vez que foi observado diminuições de rendimentos menores que 10%. Entretanto, diversos fatores abordados indicam que esse erro é, proveniente,

resultado de problemas experimentais e não associado a diminuição da capacidade de adsorção dos MIPs após um ciclo adsorativo.

Em relação a seletividade dos MIPs em relação a sertralina, os resultados apontaram a existência de sítios seletivos formados através da impressão molecular da sertralina nesses materiais. A eficácia na utilização dos MIPs em amostras ambientais complexas foi confirmada com taxas de remoção de sertralina próximas a 98% para os MIPs I, III e IV nos estudos adsorativos em cinco distintas (água ultrapura, duas amostras provenientes de fontanários, esgoto bruto e esgoto tratado). De modo geral, os resultados obtidos no presente trabalho podem indicar um avanço no entendimento da aplicação de métodos mais efetivos energeticamente para a produção de materiais eficientes, visando a remediação ambiental para contaminantes emergentes.

## REFERÊNCIAS

- ABDOUSS, M. *et al.* Development and characterization of molecularly imprinted polymers for controlled release of citalopram. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 10, p. 2273–2281, out. 2011.
- AJALA, L. O. *et al.* Insights into purification of contaminated water with activated charcoal derived from hamburger seed coat. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 7, p. 6541–6554, 1 jul. 2022.
- AL RASBI, A. W. Y. A.; DEVI, M. G.; CHANDRASEKHAR, G. Synthesis and application of silica and calcium carbonate nanoparticles in the reduction of organics from refinery wastewater. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 7, 1 jul. 2022.
- ALEXANDER, Cameron *et al.* Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003. **Journal of molecular recognition**. JMR vol. 19,2 (2006): 106-80. doi:10.1002/jmr.760
- ALI, G. K.; OMER, K. M. Molecular imprinted polymer combined with aptamer (MIP-aptamer) as a hybrid dual recognition element for bio(chemical) sensing applications. Review. **Talanta**, v. 236: Elsevier B.V., 1 jan. 2022
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**. [s.l: s.n.], 2012
- ANDERSSON, L.; SELLERGREN, B.; MOSBACH, K. Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers. **Tetrahedron Letters**, v. 25, n. 45, p. 5211–5214, 1 jan. 1984. Acesso em: 2 jan. 2022.
- ANSELL, R. J.; KRIZ, D.; MOSBACH, K. Molecularly imprinted polymers for bioanalysis: chromatography, binding assays and biomimetic sensors. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 7, n. 1, p. 89–94, 1 fev. 1996. Acesso em: 9 fev. 2022.
- ARABKHANI, S.; POURMOSLEMI, S.; HARCHEGANI, A. L. Rapid determination of metanil yellow in turmeric using a molecularly imprinted polymer dispersive solid-phase extraction and visible light spectrophotometry. **Food Chemistry**, v. 380, jun. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132120>>. Acesso em: 9 fev. 2022.
- ATABAKI, M. M. *et al.* Performance of activated carbon in water filters. **Water Resources**, 2013. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/234060484>>.
- AZEVEDO DA SILVA, C. G. *et al.* CROMATOGRAFIA POR INTERAÇÕES HIDROFILICAS (HILIC): ESTADO DA ARTE E APLICAÇÕES. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 210–220, 2016. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/qn/a/3d3HgRDWBDKrm7fKzV3TTQG/?lang=pt>>. Acesso em: 26 dez. 2021.
- BAMDAD, F.; HABIBI, Z. Surface-Active Ionic Liquid-Assisted Cloud Point Extraction for Pre-Concentration and Determination of Cobalt Ions in Pharmaceutical Preparations. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, v. 21, n. 1, 17 maio 2022.

- BARATI, A. *et al.* Synthesis/characterization of molecular imprinted polymer based on magnetic chitosan/graphene oxide for selective separation/preconcentration of fluoxetine from environmental and biological samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 212–221, 25 fev. 2017.
- BHAT, G.; KANDAGOR, V. Synthetic polymer fibers and their processing requirements. **Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers**, p. 3–30, 2014. Acesso em: 9 fev. 2022.
- BILAL, M. *et al.* Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 32. Academic Press. 1 nov. 2022
- CELIZ, M. D.; AGA, D. S.; COLÓN, L. A. Evaluation of a molecularly imprinted polymer for the isolation/enrichment of  $\beta$ -estradiol. **Microchemical Journal**, v. 92, n. 2, p. 174–179, jul. 2009.
- CHEMVIEWWS. **100th Anniversary of the First PVC Patent**. Disponível em: <[https://www.chemistryviews.org/details/ezone/4899111/100th\\_Anniversary\\_of\\_the\\_First\\_PVC\\_Patent.html](https://www.chemistryviews.org/details/ezone/4899111/100th_Anniversary_of_the_First_PVC_Patent.html)>. Acesso em: 9 fev. 2022.
- CHEN, H. *et al.* Rapid preparation of molecularly imprinted polymers by microwave-assisted emulsion polymerization for the extraction of florfenicol in milk. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 983–984, p. 32–38, 1 mar. 2015.
- CHEN, L.; XU, S.; LI, J. Recent advances in molecular imprinting technology: Current status, challenges and highlighted applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2922–2942, 18 abr. 2011.
- CHEONG, W. J.; YANG, S. H.; ALI, F. Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews. **Journal of Separation Science**, v. 36, n. 3, p. 609–628, fev. 2013. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/234029303\\_Molecular\\_imprinted\\_polymers\\_for\\_separation\\_science\\_A\\_review\\_of\\_reviews](https://www.researchgate.net/publication/234029303_Molecular_imprinted_polymers_for_separation_science_A_review_of_reviews)>. Acesso em: 26 dez. 2021.
- CORMACK, P. A. G.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterisation. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 804, 5 maio 2004.
- CRESTANA, G. B.; SILVA, J. H. FÁRMACOS RESIDUAIS: PANORAMA DE UM CENÁRIO NEGLIGENCIADO. **Revista Internacional de Direito e Cidadania**, 2011. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/9376564-Farmacos-residuais-panorama-de-um-cenario-negligenciado.html>>. Acesso em: 26 dez. 2021.
- CUI, Y.; DING, L.; DING, J. Recent advances of magnetic molecularly imprinted materials: From materials design to complex sample pretreatment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 147, 1 fev. 2022.
- DABROWSKI, M. *et al.* Nanostructured molecularly imprinted polymers for protein chemosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 102, p. 17–26, 15 abr. 2018. Acesso em: 9 fev. 2022.
- DE ARAÚJO, P. C. C. *et al.* Uso de carvão ativado na remoção de CO<sub>2</sub>. **Scientia Plena**, v. 14, n. 5, 12 jun. 2018.

DISTLER, D.; NETO, W. S.; MACHADO, F. Emulsion Polymerization. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2017. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818037462>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTOS. **Análise dos Fontanários**.

Poços de Caldas, MG: DMAE, 2022. Disponível em: <http://dmaepc.mg.gov.br/analise-dos-fontanarios>. Acesso em 12 maio 2022.

DUDAMEL D, W. J.; WOLBERT, D. **Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas en fase acuosa sobre carbón activado considerando efectos de la temperatura**. . [S.l: s.n.], 2010.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, **Realização Caracterizações MEV**. Destinatário: Ailton José Moreira, São Carlos, 22 fev. 2022, 1 mensagem eletrônica.

FADILLAH, G.; SAPUTRA, O. A.; SALEH, T. A. Trends in polymers functionalized nanostructures for analysis of environmental pollutants. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 26, p. e00084, 1 jun. 2020. Acesso em: 9 fev. 2022.

FENG, H. *et al.* Upcycling of dynamic thiourea thermoset polymers by intrinsic chemical strengthening. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, 1 dez. 2022.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, C. *et al.* Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 811–816, 1 out. 2016. Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/306018082\\_Comparison\\_of\\_the\\_removal\\_efficiencies\\_of\\_selected\\_pharmaceuticals\\_in\\_wastewater\\_treatment\\_plants\\_in\\_the\\_region\\_of\\_Murcia\\_Spain](https://www.researchgate.net/publication/306018082_Comparison_of_the_removal_efficiencies_of_selected_pharmaceuticals_in_wastewater_treatment_plants_in_the_region_of_Murcia_Spain)>. Acesso em: 26 dez. 2021.

FERNANDO, P. U. Ashvin Iresh; GLASSCOTT, Matthew W.; POKRZYWINSKI, Kaytee; *et al.* Analytical Methods Incorporating Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) for the Quantification of Microcystins: A Mini-Review. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 52, n. 6, p. 1244–1258, 2022.

FIGUEIREDO, Eduardo Costa; DIAS, Ana Cristi Basile; ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, p. 361–375, 2008.

FLORES, É. M. DE M. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination. 1. ed. **Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria**, 2014.

Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/microwave-assisted-sample-preparation-for-trace-element-determination/9780444594204>>. Acesso em: 12 jul. 2022.

FRANTZ, T. S. **Síntese e caracterização de zeólitas do tipo zsm-5 para a adsorção de co2**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. Springer, 1995. 298 f.

GOHIL, J. M.; CHOUDHURY, R. R. Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification. **Nanoscale Materials in Water Purification**, p. 25–57, 19 nov. 2018. Acesso em: 9 fev. 2022.

GORNI, A. A. **A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo**. Disponível em: <[http://www.gorni.eng.br/hist\\_pol.html](http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html)>. Acesso em: 9 fev. 2022.

GORNIK, T. *et al.* Molecularly imprinted polymers for the removal of antidepressants from contaminated wastewater. **Polymers**, v. 13, n. 1, p. 1–20, 1 jan. 2021.

GRACIOLI, J. **Brasil vive surtos de depressão e ansiedade**. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/atualidades/brasil-vive-surto-de-depressao-e-ansiedade/#:~:text=Segundo%20a%20Organiza%C3%A7%C3%A3o%20Mundial%20da,4%25%20da%20popula%C3%A7%C3%A3o%20da%20Terra.>>. Acesso em: 26 dez. 2021.

GRAVILESCU, M. *et al.* Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, 2014.

GREIBROKK, T. Molecular Imprinting in Separation Science. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 5, p. 815–817, 1 mar. 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jssc.201670054>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

GUI, R. *et al.* Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 100, p. 56–70, 15 fev. 2018. Acesso em: 9 fev. 2022.

HADI, E. A.; AL-BAYATI, Y. K. Preparation and characterized study of new molecularly imprinted polymers for determination Cocaine by GC-Mass based on different functional monomers. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 107–116, 1 jan. 2022.

Hermann Staudinger Foundation of Polymer Science - Landmark – **Journal of the American Chemical Society**. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/staudingerpolymerscience.html>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

HO, B.-K.; CHIN, S.-F.; LIHAN, S. **Antibacterial Studies of Penicillin G Loaded Carboxylic Cellulose Acetate Nanoparticles**. 2021. Disponível em: <<https://biointerfaceresearch.com/>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, 1999.

JENKINS, A. D. *et al.* Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 2287–2311, 1 jan. 1996. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199668122287/html>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

JENSEN, A. T. *et al.* Synthesis of polymer/inorganic hybrids through heterophase polymerizations. **Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends: Preparation and Characterisation**, p. 207–235, 2017. Acesso em: 9 fev. 2022.

KAMARUDIN, N. S. *et al.* Biochar: A review of its history, characteristics, factors that influence its yield, methods of production, application in wastewater treatment and recent

development. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, AMG Transcend Association, 15 dez. 2022

KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 26 nov. 2004. Acesso em: 2 jan. 2022.

KEMPE, M.; MOSBACH, K. Direct resolution of naproxen on a non-covalently molecularly imprinted chiral stationary phase. **Journal of Chromatography A**, v. 664, n. 2, p. 276–279, 1 abr. 1994. Acesso em: 9 fev. 2022.

KHALILIAN, F.; KHAJOIE KERMANI, F. Selective Dispersive Solid Phase Extraction of Ser-traline Using Surface Molecularly Imprinted Polymer Grafted on SiO<sub>2</sub>/Graphene Oxide. **Journal of Chemical Health Risks**. [s.l.: s.n.], 2017.

KOLER, A. *et al.* Preparation of molecularly imprinted copoly (acrylic acid-divinylbenzene) for extraction of environmentally relevant sertraline residues. **Reactive and Functional Polymers**, v. 131, p. 378–383, 1 out. 2018.

KUPAI, J. *et al.* Long-term stability and reusability of molecularly imprinted polymers. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 666–673, 1 jan. 2017. Acesso em: 9 fev. 2022.

LAMAOU, A.; PALACIOS-SANTANDER, J. M.; *et al.* Fast microwave-assisted synthesis of magnetic molecularly imprinted polymer for sulfamethoxazole. **Talanta**, v. 232, 1 set. 2021.

LAMAOU, A.; GARCÍA-GUZMÁN, J. J.; *et al.* Synthesis techniques of molecularly imprinted polymer composites. **Molecularly Imprinted Polymer Composites**, p. 49–91, 2021. Acesso em: 9 fev. 2022.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**. V. 41, 1998.

LIAO, Y.-J. *et al.* Molecularly Imprinted Aptamers of Gold Nanoparticles for the Enzymatic Inhibition and Detection of Thrombin. **Journal of American Chemical Society**, v. 28, p. 8951, 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

LINDHOLM-LEHTO, P. C.; AHKOLA, H. S. J.; KNUUTINEN, J. S. Procedures of determining organic trace compounds in municipal sewage sludge—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 5, p. 4383–4412, 1 fev. 2017.

LIU, F. *et al.* A review: The effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification. RSC Advances. [s.l.]: **Royal Society of Chemistry**. 2019

LIU, Y. *et al.* Highly efficient and rapid removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from environmental samples based on an eco-friendly ZIF-67-molecularly imprinted composite. **Chemical Engineering Journal**, 2022.

LOVE, B. Polymeric Biomaterials. **Biomaterials**, p. 205–238, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128094785000092>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

LOVELL, P. A.; SCHORK, F. J. Fundamentals of Emulsion Polymerization. Biomacromolecules. **Journal of the American Chemical Society**. 9 nov. 2020

MARESTONI, Luiz Diego; SOTOMAYOR, Maria Del Pilar Taboada; SEGATELLI, Mariana Gava; *et al.* Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química analítica. **Química Nova**, v. 36, p. 1194–1207, 2013.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 1999.

MARĆ, M. *et al.* Computational modeling of molecularly imprinted polymers as a green approach to the development of novel analytical sorbents. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**. [S.l.]: Elsevier B.V., 1 jan. 2018

MARTÍN-ESTEBAN, A. Recent molecularly imprinted polymer-based sample preparation techniques in environmental analysis. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 9, p. 8–14, 1 jan. 2016. Acesso em: 9 fev. 2022.

MARTÍN-ESTEBAN, ANTONIO. Green molecularly imprinted polymers for sustainable sample preparation. **Journal of Separation Science**, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jssc.202100581>>. Acesso em: 26 dez. 2021.

MARTÍNEZ SAADREVA, L. N. **Sínteses de polímeros molecularmente impressos para adsorção seletiva de quinolina em matriz orgânica**. 2017. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017. Disponível em: <[www.sisbin.ufop.br](http://www.sisbin.ufop.br)>.

MATSUSHIMA, R.; EBATA, T.; INOKUCHI, Y. Formation of Semi-Covalent Bond in [(N 2 O) n H 2 O] + (n) 2-7) Cluster Ions Studied by IR Spectroscopy. **Phys Chem**, 2010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

MCCRUM, N. G.; BUCKLEY, C. P.; BUCKNALL, C. B. **Principles of polymer engineering**. 2ª ed. Oxford: Oxford University, 1996.

MCKEEN, L. W. Introduction to Plastics and Polymers. **Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers**, p. 45–64, 2016. Acesso em: 9 fev. 2022.

MELÉNDEZ-MARMOLEJO, J. *et al.* Design and application of molecularly imprinted polymers for adsorption and environmental assessment of anti-inflammatory drugs in wastewater samples. **Environmental Science and Pollution Research**, 2022.

METANOMSKI, W. V. Compendium of macromolecular nomenclature. **International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Macromolecular Nomenclature.**, p. 171, 1991. Acesso em: 9 fev. 2022.

METCALFE, C. D. *et al.* Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater, and downstream exposure in an urban watershed. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 29, n. 1, p. 79–89, 2010. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20821422/>>. Acesso em: 26 dez. 2021.

MINGUEZ, L. *et al.* Transgenerational effects of two antidepressants (sertraline and venlafaxine) on *Daphnia magna* life history traits. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 1148–1155, 20 jan. 2015.

MINGZHENG, G; CAO, Chunyan; HUANG, Jianying; *et al.* A review of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for environmental and energy applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, n. 18, p. 6772–6801, 2016.

MOLLER, K.; NILSSON, U.; CRESCENZI, C. Tech. Instrum. Anal. Chem. Tech. Instrum. Anal Chem. 23 (362). **Journal of Chromatography**, p. 171–176, 2001.

MONTALVO ANDIA, J. P. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontífice Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.

MORENO, R. A.; MORENO, D. H.; SOARES, M. B. DE M. Psicofarmacologia de antidepressivos. **Brazilian Journal of Psychiatry**, v. 21, n. SUPPL. 1, p. 24–40, 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/rbp/a/XxBdP5vFDFbwBGDxrYPLCgC/?lang=pt>>. Acesso em: 26 dez. 2021.

MOSTAFIZ, Bahar; BIGDELI, Sara Arjomand; BANAN, Kamran; *et al.* Molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode (MIP-CPE)-based sensors for the sensitive detection of organic and inorganic environmental pollutants: A review. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 32, p. e00144, 2021.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: UFC, 2014.

OLASUPO, Ayo; SUAHI, Faiz Bukhari Mohd. Trends in hollow fibre liquid phase microextraction for the preconcentration of pharmaceutically active compounds in aqueous solution: A case for polymer inclusion membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 431, p. 128573, 2022.

OLIVEIRA, C. DE. **Síntese e caracterização de carbono polimérico para remoção de atrazina por adsorção**. 2022. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2022.

OLUWALANA, A. E. *et al.* The screening of emerging micropollutants in wastewater in Sol Plaatje Municipality, Northern Cape, South Africa. **Environmental Pollution**, v. 314, p. 120275, dez. 2022.

O'MAHONY, J. *et al.* Anatomy of a successful imprint: Analysing the recognition mechanisms of a molecularly imprinted polymer for quercetin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 7, p. 1383–1392, 15 jan. 2006. Acesso em: 9 fev. 2022.

OŚCIK, Jarosław. **Adsorption**. E. Horwood, 1982. 206 p.

PALANI VELAYUDA SHANMUGASUNDRAM, Hari Prashanth; JAYAMANI, Elammaran; SOON, Kok Heng. A comprehensive review on dielectric composites: Classification of dielectric composites. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112075, 2022.

PAULING, L. A Theory of the Structure and Process of Formation of Antibodies\*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 10, p. 2643–2657, 1 out. 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01867a018>>. Acesso em: 8 fev. 2022.

PELEKANI, Costas; SNOEYINK, Vernon L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, n. 10, p. 1423–1436, 2000.

PERRIER, E.; HART, J. Smart Vectorization: Enzymatically Activated Encapsulation Technologies. **Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products: Technology, Applications and Formulations**, p. 797–816, 31 dez. 2005. Acesso em: 9 fev. 2022.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: The monomer systems. **European Journal of Oral Sciences**, v. 105, n. 2, p. 97–116, 1997. Acesso em: 9 fev. 2022.

PINTO, G. M. F. *et al.* Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219–224, 1 jul. 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/esa/a/5qp6ZpKMcywyMqkW8sGRx3w/?lang=pt>>. Acesso em: 26 dez. 2021.

PINZON-BEDOYA, MARTHA LUCIA; VERA VILLAMIZAR, LUZ ESTELLA. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de cr (iii) usando cáscara de naranja. **Dyna rev.fac.nac.minas**, Medellín, v. 76, n. 160, p. 95-106, Dec. 2009. Available from <[http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0012-73532009000400009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0012-73532009000400009&lng=en&nrm=iso)>. access on 03 Feb. 2023.

PLAZINSKI, Wojciech; RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKA, Anita. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1, p. 2–13, 2009.

PLIEGO, G. *et al.* Complete degradation of the persistent anti-depressant sertraline in aqueous solution by solar photo-Fenton oxidation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 6, p. 814–818, 1 jun. 2014. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jctb.4314>>. Acesso em: 26 dez. 2021.

POOLE, C. F. New trends in solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 362–373, 1 jun. 2003. Acesso em: 26 dez. 2021.

REIS, J. R. T.; RODRIGUES, A. G.; NETO, N. M. B. Medindo a constante dielétrica em líquidos: um estudo de caso para elaboração de uma proposta para formação de físicos experimentais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 1, p. 20180081, 30 jul. 2018. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/rbef/a/vjqymD8rrvYGvKXGCfx6tyD/?lang=pt>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

RUDIN, A.; CHOI, P. Polymer Reaction Engineering. **The Elements of Polymer Science & Engineering**, p. 495–520, 2013. Acesso em: 9 fev. 2022.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1. ed. [s.l.]: Wiley-Interscience, 1985. 464 f.

SALDÍVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. **Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing**. 1 Ed ed. Hoboken: John Wiley and sons, 2013.

- SANTOS, A. C. F. *et al.* Development of magnetic nanoparticles modified with new molecularly imprinted polymer (MIPs) for selective analysis of glutathione. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 344, 1 out. 2021.
- SANTOS, M. G. *et al.* Emprego de polímeros de impressão molecular em preparo de amostras para análise de compostos orgânicos: aplicações e tendências. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 3, p. 161–195, 2012.
- SHEN, M. *et al.* New insights into physicochemical properties of different particulate size-fractions and dissolved organic matter derived from biochars and their sorption capacity for phenanthrene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 434, 15 jul. 2022.
- SHEN, X.; XU, C.; YE, L. Molecularly Imprinted Polymers for Clean Water: Analysis and Purification. **Journal of the American Chemical Society**. 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 9 fev. 2022.
- SHINMA, R. A. **Polímero de impressão molecular sintetizado por micro-ondas para extração em fase sólida e quantificação de cocaína em amostras ambientais**. 2021. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2021.
- SILVA, C. F. *et al.* Molecularly Imprinted Polymer (MIP) for thiamethoxam: A theoretical and experimental study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1231, 5 maio 2021.
- SILVA, L. M. **Síntese e caracterização de MIP-magnético para desenvolvimento de sensor eletroquímico para determinação de ciprofloxacina em amostras complexas para aplicação biotecnológica**. 2018. UNESP, Araraquara, 2018.
- SING, KENNETH S.W. **Characterization of porous solids: an introductory survey**. 1991.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SOLE, R. DEL; LAZZOI, M. R.; VASAPOLLO, G. Synthesis of nicotinamide-based molecularly imprinted microspheres and in vitro controlled release studies. **Drug Delivery**, v. 17, n. 3, p. 130–137, abr. 2010.
- SOSNIK, Alejandro; GOTELLI, Gustavo; ABRAHAM, Gustavo A. Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. **Special Issue on Biomaterials**, v. 36, n. 8, p. 1050–1078, 2011.
- SUKIDPANEENID, S. *et al.* multi-function adsorbent-photocatalyst MXene-TiO<sub>2</sub> composites for removal of enrofloxacin antibiotic from water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 124, p. 414–428, fev. 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074221004162>>.
- SUN, X. Y. *et al.* Magnetic boronate modified molecularly imprinted polymers on magnetite microspheres modified with porous TiO<sub>2</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@pTiO<sub>2</sub>@MIP) with enhanced adsorption capacity for glycoproteins and with wide operational pH range. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 12, 1 dez. 2018.

- TEIXEIRA TARLEY, C. R.; TABOADA SOTOMAYOR, M. D. P.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1076–1086, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/qn/a/ZdqycMqxSQJkWCyxCJty66p/?lang=pt>>. Acesso em: 9 fev. 2022.
- VAHIDIFAR, M. *et al.* Multi-template molecularly imprinted polymer hybrid nanoparticles for selective analysis of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and analgesics in biological and pharmaceutical samples. **Environmental Science and Pollution Research**, 2022.
- VILOCA, M. G. *et al.* How Enzymes Work: Analysis by Modern Rate Theory and Computer Simulations. **Pubmed**, 2004.
- VIOTTI, P. V. *et al.* The ‘chimie douce’ process towards the modification of natural zeolites for removing drugs and pesticides from water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 97, n. 8, p. 2149–2162, 1 ago. 2022.
- WANG, L. *et al.* Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p. 5808–5814, ago. 2010.
- WANG, M.; GUO, L.; SUN, H. Manufacture of biomaterials. **Encyclopedia of Biomedical Engineering**, v. 1–3, p. 116–134, 1 jan. 2019. Acesso em: 9 fev. 2022.
- WANG, W.; NARAIN, R.; ZENG, H. Hydrogels. **Polymer Science and Nanotechnology**, p. 203–244, 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128168066000108>>. Acesso em: 9 fev. 2022.
- WANG, Y. *et al.* Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 540–549, 20 jul. 2019. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/332374546\\_Green\\_synthesis\\_of\\_nanoparticles\\_for\\_the\\_remediation\\_of\\_contaminated\\_waters\\_and\\_soils\\_Constituents\\_synthesizing\\_methods\\_and\\_influencing\\_factors](https://www.researchgate.net/publication/332374546_Green_synthesis_of_nanoparticles_for_the_remediation_of_contaminated_waters_and_soils_Constituents_synthesizing_methods_and_influencing_factors)>. Acesso em: 26 dez. 2021.
- WARSON, H. **Fundamentals of Polymer Chemistry**. [s.l: s.n.], 2001.
- WEBB, P. A. **Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis**. [s.l: s.n.], 2003.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. **Simulation and design models for adsorption processes**. **Environ. Sci. Technol.** [s.l: s.n.], 1987. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
- WIESBROCK, Frank; HOOGENBOOM, Richard; SCHUBERT, Ulrich S. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 20, p. 1739–1764, 2004.
- WU, X. *et al.* Priority screening of contaminant of emerging concern (CECs) in surface water from drinking water sources in the lower reaches of the Yangtze River based on exposure-activity ratios (EARs). **Science of The Total Environment**, p. 159016, jan. 2022.

- YANG, S. *et al.* Molecularly Imprinted Polymers for the Identification and Separation of Chiral Drugs and Biomolecules. **Polymers**. 2014. Disponível em: <[www.mdpi.com/journal/polymers](http://www.mdpi.com/journal/polymers)>.
- YOSHIKAWA, M.; THARPA, K.; TEFAN-OVIDIU DIMA, S. Molecularly Imprinted Membranes: Past, Present, and Future. **Journal of the American Chemical Society**. 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 9 fev. 2022.
- YOU, M. *et al.* A novel electrochemical biosensor with molecularly imprinted polymers and aptamer-based sandwich assay for determining amyloid- $\beta$  oligomer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 862, p. 114017, 1 abr. 2020. Acesso em: 9 fev. 2022.
- ZAIDI, S. A. Molecular imprinting: A useful approach for drug delivery. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 72–77, 1 jan. 2020. Acesso em: 9 fev. 2022.
- ZAREI, A. R.; ZAFARGHANDI, R. S. Selective Determination of 2,4,6-Trinitrotoluene in Water Samples Based on Magnetic Imprinted Nanoparticles via Grafting Polymerization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 4, p. 741–747, 1 abr. 2015. Disponível em: <<http://www.scielo.br/j/jbchs/a/XBZ6D553m8kRy8JVvLb6dht/?lang=en>>. Acesso em: 26 dez. 2021.
- ZHANG, R. *et al.* Precipitation Polymerization: A Powerful Tool for Preparation of Uniform Polymer Particles. **Polymers**. [S.l.]: MDPI. , 1 maio 2022
- ZHANG, S.; BYRNE, G. Characterization of transport mechanisms for controlled release polymer membranes using focused ion beam scanning electron microscopy image-based modelling. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 61, 1 fev. 2021.
- ZHU, S.; HAMIELEC, A. Polymerization Kinetic Modeling and Macromolecular Reaction Engineering. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**, 10 Volume Set, v. 4, p. 779–831, 2012. Acesso em: 9 fev. 2022.