



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO PARA ADSORÇÃO SELETIVA DO CORANTE RODAMINA B

Alessandra R. Dantas¹; Sabir Khan^{1,2}; Júlia P. L. Araújo¹; Levi D. Bessa¹; Claelson O. Mancio Filho¹

¹Departamento de Ciências Naturais, Matemática e Estatística, Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Mossoró 59625-900, RN, Brasil;

²Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), Jorge Amado Highway, Km 16, Ilhéus 45662-900, Bahia, Brasil.

Palavras-Chave: MIP, Infravermelho, efluentes industriais.

Introdução

Corantes têm sido usados pela humanidade desde muitos séculos. Milhares de compostos foram produzidos e novas pesquisas têm sido realizadas para obtenção de corantes naturais ou sintéticos. Assim, surgiram problemas ambientais relacionados com os resíduos despejados, demandando pesquisas direcionadas à detecção desses poluentes (SANTOS et al., 2019).

A Rodamina B (RhB), é um poluente, usado largamente para fins de tingimento. Faz parte do grupo de corantes de xanteno fluorescente solúvel em água, sendo usado para tingir várias substâncias. Pesquisas publicadas destacam as propriedades cancerígenas dessa molécula, além poder ocasionar irritação e várias outras doenças. Esses impactos nocivos da rodamina B fornecem estímulo para os cientistas pensarem em sua redução nos sistemas aquosos (SAAD, 2021).

Nos últimos anos, tem sido proposta uma metodologia promissora e mais simples para extração, pré-concentração e posterior detecção de analitos. O conceito de polímeros molecularmente impressos é baseado na teoria de Pauling para a formação de anticorpos. Diante disso, o antígeno é a molécula molde ao redor da qual os anticorpos são modelados. O analito pode ser considerado como “o antígeno” e o MIP como o “anticorpo” (MORTARI, 2019).

Os MIP's são considerados como anticorpos plásticos ou polímeros biomiméticos, os quais graças à formação de cavidades seletivas à forma e o tamanho de um analito específico atuam semelhantes a sensores. Os MIP's possuem pontos relevantes e potencialmente positivos em relação a seletividade; rapidez e facilidade na síntese; resistência a ambientes ácidos ou alcalinos, alta pressão e temperatura; durabilidade e baixo custo. Nesse sentido, a exploração do potencial de aplicação de um polímero molecularmente impresso específico para a remoção de contaminantes é uma linha inteligente a ser avaliada (MORTARI, 2019).

Na síntese e polimerização dos MIPs uma cavidade polimérica é formada em volta do analito, que atua como molécula molde. Após a polimerização o material é lavado para a remoção do analito remanescente e obtenção da cavidade seletiva do MIP. Após esse processo, o polímero terá cavidades manométricas e uniformes capazes de captar seletivamente a molécula utilizada como molde, ou seja, o analito (HE et al., 2006).

A síntese do MIP é baseada na interação do analito com o monômero funcional, tendo um solvente como meio de desenvolvimento, adicionando o monômero estrutural e o iniciador radicalar, com ou sem borbulhamento de N₂, o qual é utilizado quando há oxigênio dissolvido no meio (MOHAJERI et al, 2011).

Em toda síntese de MIP deve-se também ser sintetizado os Polímeros Não Impressos – NIP's, os mesmos são sintetizados utilizando todos os componentes da síntese de MIP, mas com a diferença da ausência da molécula molde para ser impressa, ou seja, esse polímero não

terá cavidades definidas. A principal função desse material é a de ser o controle para estudos de comparação (CARO et al., 2006).

Diante do exposto, ao terminar o processo de polimerização, a lavagem do material molecularmente impresso expõe os sítios de ligação ou as cavidades poliméricas seletivas ao analito em forma, orientação e tamanho, o que favorece a seletividade do material sintetizado.

Nessa perspectiva, o objetivo desse trabalho é explorar, com testes em laboratório, o potencial de aplicação de um polímero molecularmente impresso específico com a finalidade de remoção do corante Rodamina B em efluentes industriais e água de rio, partindo de sua síntese e caracterização à realização de testes de adsorção.

Material e Métodos

A pesquisa foi realizada no laboratório de síntese localizado no Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semiárido – UFERSA.

Na etapa de síntese foi utilizado o corante Rodamina B como molécula molde (template); ácido metacrílico como monômero funcional; etileno-glicol-dimetacrilato (EGDMA) como monômero estrutural; peroxidissulfato de potássio (KPS) como iniciador radicalar. O álcool etílico hidratado 70° INPM foi utilizado como solvente porogênico, assim como solvente de lavagem junto com o ácido acético.

Portanto, calculou-se a massa do analito/template (Rodamina B) numa concentração de 0,02 mmol/L e volume do monômero funcional (Ácido metacrílico) numa concentração de 0,08 mmol/L necessários para polimerização. Para o cálculo da quantidade de KPS (iniciador radicalar) foi considerado 0,05 mmol/L e 1 mmol/L EGDMA (crosslinking com função ativadora).

A primeira etapa deste ensaio de polimerização consiste em adicionar o analito a 60 mL de álcool 70° INPM, solvente porogênico, contido em um Becker com peixinho. Em seguida adiciona-se o monômero e aguarda essa reação. Após essa etapa as quantidades estequiométricas de EGDMA e KPS são adicionados a mistura, mantendo a temperatura em 70° C. Após formação completa do material, ele é filtrado e seco em estufa para que posteriormente seja realizado a lavagem para remoção do analito das cavidades do polímero. Na formação do NIP todas essas etapas foram seguidas, com a diferença de que não se utiliza molécula molde, assim a etapa na qual o analito reage com o monômero não acontece.

O etanol (álcool etílico 70° INPM) foi utilizado junto com o ácido acético nas proporções 3:7, respectivamente, para lavagem do MIP e NIP.

Para obtenção da curva analítica oito amostras foram analisadas no espectro do UV-Visível. Para chegar-se a uma curva com absorbâncias abaixo de 1 e com bom ajuste, variou-se as concentrações de 0,5 a 4 ppm com 8 pontos.

Na análise de adsorção foram preparadas amostras em triplicatas com diferentes massas de MIP: 8, 10, 12, 16, 20 e 30 mg, em contato com soluções de Rodamina B (adsorvato) na concentração de 2,5 ppm. Essa mistura passou pelo agitador tipo Wagner por 4h, centrifugada após interação e analisada no espectrofotômetro do UV-Visível.

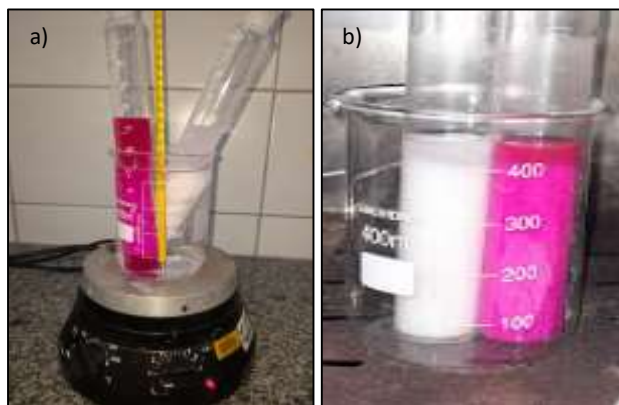
A caracterização dos polímeros aconteceu através do Grupo de Pesquisa Tecnologia de Materiais para Remediação Ambiental (TecMARA), Faculdade de Ciências, Universidade Nacional de Engenharia do Lima/Peru, sendo realizada a espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier por um espectrômetro bruker alpha II. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi executada no Laboratório de Microscopia Eletrônica, situado no prédio do Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semi-Árido–CPVSA/UFERSA, visando verificar a morfologia do MIP e NIP com o equipamento tescan modelo vega3.

Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra a síntese realizada e obtenção do polímero molecularmente impresso (MIP-rosa) e não molecularmente impresso (NIP-branco), obtidos pelo método de

polimerização por precipitação, escolhido devido à simplicidade de preparo, altos rendimentos e obtenção de partículas mais uniformes.

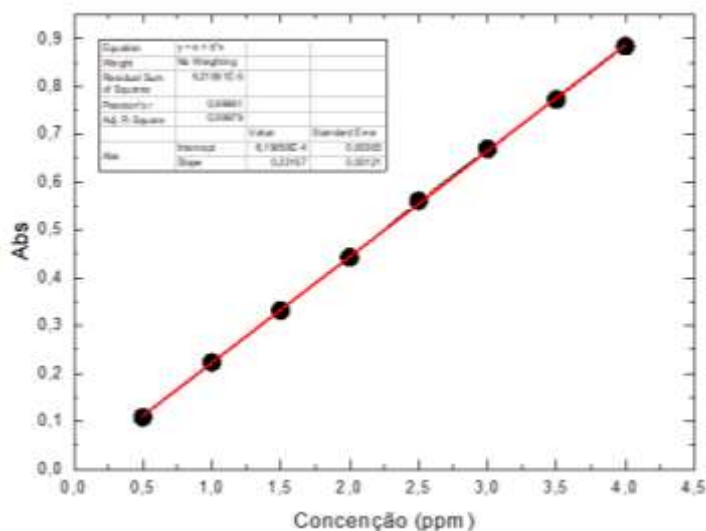
Figura 1: Síntese dos polímeros: a) Durante a síntese; b) Polímeros formados.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Durante a análise no espectrofotômetro UV-Vis, foi identificado um comprimento de onda de 554 nm para o pico de absorvância. A curva analítica obtida para o corante Rodamina B apresentou ótima linearidade, com regressão $R^2 = 0,99979$. A partir dessa curva o valor de 2,5 ppm foi escolhida para realização do teste de adsorção, pois é o valor intermediário na curva, possibilitando obter absorvâncias entre 0 e 1, dificilmente tendendo a esses limites. A curva está exposta na Figura 2.

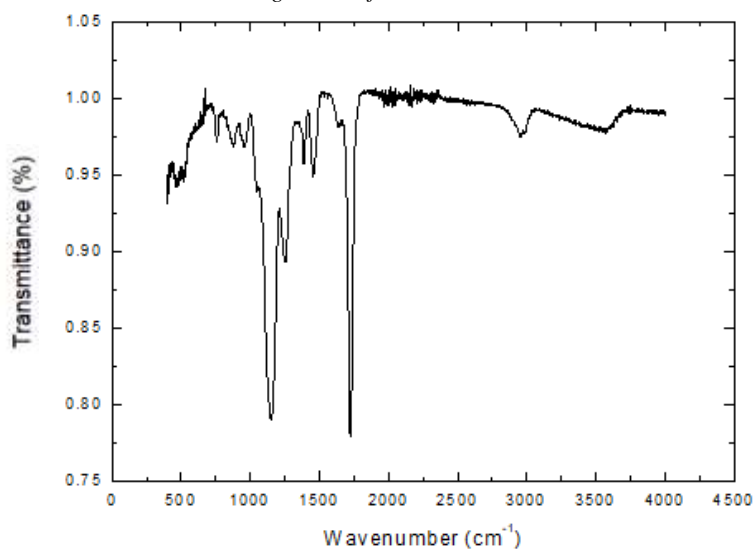
Figura 2: Curva analítica.



Fonte: Autoria própria, 2024.

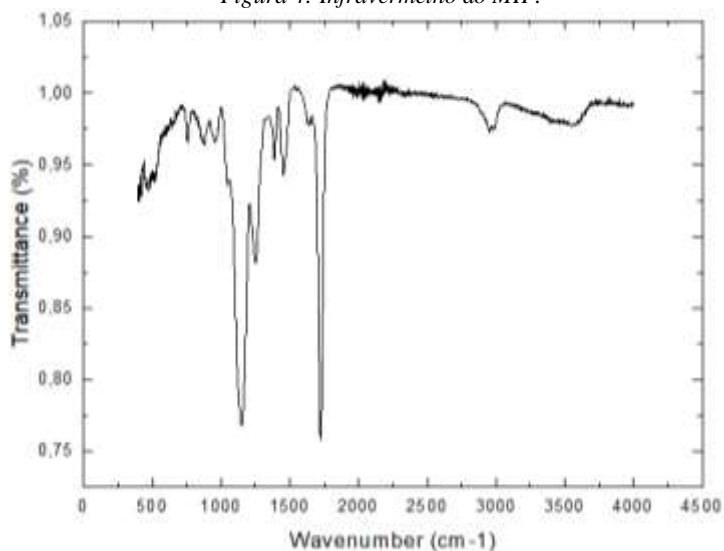
Os resultados da análise por infravermelho mostraram que para ambos os polímeros existe a banda em destaque 1722 cm^{-1} , que é referente ao grupo éster, estiramento $\text{C}=\text{O}$. Há ainda a banda 1143 cm^{-1} que corresponde ao estiramento $\text{C}-\text{O}$, também do grupo éster. Essas bandas advêm do EGDMA, havendo pequenas bandas no espectro do MIP e NIP, que por sua vez evidenciam a polimerização.

Figura 3: Infravermelho do NIP.



Fonte: Autoria própria, 2024.

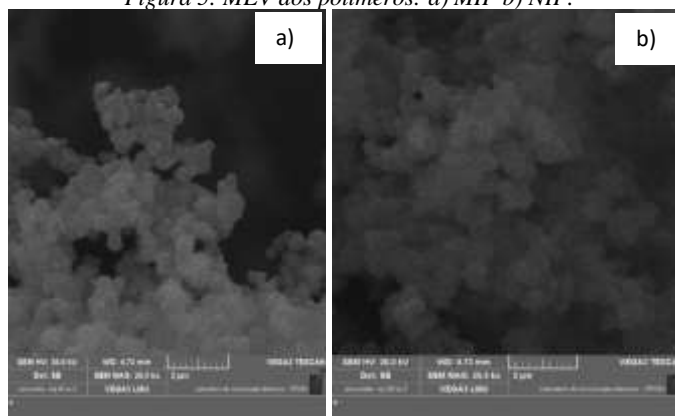
Figura 4: Infravermelho do MIP.



Fonte: Autoria própria, 2024.

As imagens mostradas a seguir apresentaram a morfologia do MIP e do NIP. Observou-se que o MIP é composto por partículas maiores e mais esféricas, enquanto o NIP possui partículas menores, mais aglomeradas e sem esfericidade definida.

Figura 5: MEV dos polímeros: a) MIP b) NIP.



Fonte: Autoria própria, 2024.



Verificou-se que o MIP adsorveu 20,47% do corante Rodamina B com 8 mg, 33,06% com 10 mg, 43,49% com 12 mg, 50,18% com 16 mg, 54,09% com 20 mg e 65,93% com 30 mg. Levando em consideração o maior percentual de absorção e a maior quantidade adsorvida de analito em miligramas por gramas de polímero, a massa de 12 mg foi a que obteve melhor performance com 0,91 mg/g, a partir dessa massa os resultados em miligramas adsorvida de analito por gramas de polímero foram decrescentes.

Conclusões

O Polímero Molecularmente Impresso (MIP) sintetizado demonstrou ser eficaz na remoção do corante Rodamina B, com 43,49% de adsorção para a massa de 12 mg que obteve a melhor performance, sem que tenha sido otimizadas as condições de pH, tempo de interação, concentração e temperatura. Trabalhos futuros podem ser realizados para testar a seletividade desse polímero ao corante Rodamina B, quando comparado a outros corantes. A caracterização foi útil para entender as diferenças entre os polímeros e conseguir prever e entender as diferenças em seus comportamentos perante os testes. Assim, os resultados destacam a viabilidade e a eficácia do Polímero Molecularmente Impresso como adsorvente seletivo, possuindo potencial de aplicação em amostras reais, seja industriais ou de rios.

Agradecimentos

A UFERSA ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPgCEM, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. A UESC-Santa Cruz e UNESP-Araraquara.

Referências

CARO, E.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; GORMACK, P. A. G.; SHERRINGTON, D. C. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 143-154. 2006.

HE, C.; LONG, Y.; PAN, J.; LI, K.; LIU, F. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, n. 2, p. 133–150, 3 Oct. 2006.

MOHAJERI, S. A.; KARIMI, G.; AGHAMOHAMMADIAN, J.; KHANSARI, M. R. Clozapine Recognition via Molecularly Imprinted Polymers; Bulk Polymerization versus Precipitation Method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 3, p. 3590-3595. 12 Apr. 2011.

MORTARI, Bianca. **Desenvolvimento, Otimização e Aplicação de Sensor Biomimético com Tradução Óptica Seletivo ao Corante Verde Ácido 16**. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Unesp, Araraquara.

SAAD, Hajira Tahir, **Muhammad**. **Photocatalysis: Fundamental Processes and Applications**. In Interface Science and Technology, 2021.

SANTOS, W. J. R.; LIMA, P. R.; TARLEY, C. R. T.; KUBOTA, L. T. **Synthesis, characterition and kinetics of catalytically active molecularly imprinted polymers for the selective recognition of 4-aminopheno**. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 20 (5), p. 820-825, 2019.