

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS ESPECÍFICOS PARA A ADSORÇÃO SELETIVA DO CORANTE DIRECT YELLOW 50

Júlia P. L. Araújo¹, Alessandra R. Dantas¹, Claelson O. Mancio Filho¹, Francisco W. M. Silva³, Maria D. P. T. Sotomayor⁴, Sabir Khan^{1,2}.

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), Ilhéus, 45662-900, BA, Brasil;

³Departamento de Engenharia Química, Centro de Engenharias, Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Mossoró, 59625-900, RN, Brasil;

⁴Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, SP, Brasil.

Palavras-Chave: seletividade, tratamento de águas, indústria têxtil.

Introdução

A poluição dos recursos hídricos é uma preocupação global crescente devido aos impactos ambientais adversos que afetam ecossistemas aquáticos e a saúde humana (BERNAL et al., 2017). Os corantes industriais, como o Direct Yellow 50, são uma fonte significativa de contaminação em corpos d'água, especialmente em regiões com indústrias têxteis predominantes. Esse corante é amplamente utilizado na indústria por sua intensa coloração amarela e contribui negativamente para a qualidade da água (WAWRZKIEWICZ; POLSKA-ADACH, 2021). É usado principalmente para tingimento e impressão de algodão, viscose e seda. Além disso, reações eletroquímicas possibilitam seu uso em materiais como náilon, couro, papel e alumínio (ALABBAD, 2021; WAWRZKIEWICZ; POLSKA-ADACH; HUBICKI, 2020).

A síntese de polímeros molecularmente impressos (MIPs) representa um método promissor para a remoção de contaminantes específicos, como corantes industriais de efluentes aquosos. Isso ocorre porque esses materiais são orgânicos e possuem a capacidade de adsorver seletivamente moléculas-alvo, por causa do seu reconhecimento específico e da interação com os monômeros funcionais que apresentam sítios de ligação formado por cavidades, que são extremamente seletivos e específicos para as moléculas alvo (CORREIA et al., 2023; NGUYEN et al., 2024). Por outro lado, os polímeros não impressos (NIPs) são usados como materiais de controle porque não possuem os sítios de ligação com essas cavidades específicas encontradas nos MIPs, permitindo comparações diretas da eficiência de adsorção ((BEZERRA et al., 2022; MURRAY; ÖRMECI, 2018).

A produção de Polímeros molecularmente impressos (MIPs) pode contribuir significativamente para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e ambientalmente sustentáveis, visando o tratamento de águas contaminadas por corantes, colaborando para a preservação dos ecossistemas aquáticos e para a saúde pública. Nesse sentido, a presente pesquisa tem a finalidade de explorar a síntese do MIP e NIP para a adsorção seletiva do corante Direct Yellow 50 e também caracterizar esses materiais avaliando em termos de sua eficiência.

Material e Métodos

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Processos Biotecnológicos – CE, e no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas – CPVSA, ambos localizados na UFERSA – Campus central Mossoró/RN.

Síntese e caracterização do MIP e NIP

Para a produção do polímero impresso MIP, foi adicionado 0,02 mmol do analito DY 50 em uma proveta de vidro contendo 50 mL de água, para depois serem colocados em um agitador magnético NOISA. Foram acrescentados 1,4 mmol do monômero funcional acrilamida e a reação foi deixada ocorrendo por 3 horas. Após esse período, esperou-se até que a temperatura atingisse 80°C para adicionar 4 mmol do Cross-linker Etilenoglicol Dimetacrilato (EDGMA).

A solução foi purgada com gás nitrogênio para remover o oxigênio e, logo após, foram adicionados 0,050 mmol de Peroxidissulfato de Potássio (KPS), que atuou como indicador radicalar. Após esse procedimento, a solução permaneceu em síntese em banho-maria por 3 horas sob agitação e temperatura de 80°C. Em seguida, o MIP foi levado para secagem em uma estufa por 12 horas a 60°C.

Após a síntese e secagem, utilizou-se um almofariz com pilão para macerar o polímero, e foi passado na peneira para deixá-lo em pó. Logo, foi feita a lavagem dos polímeros: primeiramente, lavou-se com uma solução de 30% de ácido acético e 70% de metanol, depois com etanol e, por último, com água destilada, verificando se todo o analito foi extraído passando no UV-Vis. Para a síntese do NIP, foi repetido o mesmo processo, sem a adição do analito Direct Yellow 50.

Foi possível realizar duas caracterizações, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conduzida no Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semi-Árido – CPVSA, no Laboratório de Microscopia Eletrônica, utilizando o equipamento Tescan modelo Veja3, com o intuito de analisar a morfologia dos polímeros. Além disso, foi realizada a Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FT-IR), pelo Grupo de Pesquisa Tecnologia de Materiais para Remediação Ambiental (TecMARA), na Universidade Nacional de Engenharia do Lima, Peru, utilizando o equipamento espectrômetro bruker alpha II.

Comprimento de onda e curva de calibração

Para determinar experimentalmente o comprimento de onda de máxima absorvância do analito Direct Yellow 50, realizou-se uma varredura no espectrofotômetro UV-VIS na faixa de 300 nm a 800nm, em uma concentração do corante de 4×10^{-5} mol L⁻¹.

Com o intuito de analisar a concentração do corante em solução sintética nos testes de degradação, foi necessário a construção de uma curva de calibração. Inicialmente, uma solução mãe de 4×10^{-5} mol L⁻¹ foi preparada e a partir dela foram feitas diluições para as concentrações de $3,5 \times 10^{-5}$, 3×10^{-5} , $2,5 \times 10^{-5}$, 2×10^{-5} , $1,5 \times 10^{-5}$, 1×10^{-5} , 9×10^{-6} , 8×10^{-6} , 6×10^{-6} e 4×10^{-6} mol L⁻¹, após isso foi possível estimar o limite de quantificação e detecção.

Teste da influência da massa de adsorvente

Nesta pesquisa, foram utilizados erlenmeyers de 50 mL onde as massas do MIP e NIP foram inicialmente pesadas, resultando em 8 e 10 mg. Adicionou-se 20 mL do adsorvato e colocou-se na Incubadora Shaker por 120 minutos, à agitação de 120 rpm e temperatura de 25 °C, sendo que estes testes foram feitos em triplicatas. Por fim, as amostras foram retiradas e colocadas na centrífuga por 5 minutos a 2000 rpm. Após isso, foram coletadas com auxílio de uma seringa e filtro de abertura 0,45 µm, e passadas a tubos falcon de 50 mL para serem lidas no UV-VIS.

Resultados e Discussão

Caracterização do MIP e NIP

Em relação à estrutura visual observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o MIP revelou partículas com superfície rugosa e formato esférico, indicativo das cavidades formadas pela presença da molécula molde. Em contraste, o NIP mostrou uma morfologia mais desordenada nas partículas, típica de polímeros que não possuem a molécula molde durante a impressão. Esse resultado é conforme esperado e está de acordo com estudos anteriores (MORTARI et al., 2023).

Na espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR), os espectros do MIP e do NIP exibem comportamentos semelhantes devido à sua composição química idêntica, com a única diferença do analito presente no MIP, permitindo a formação de cavidades seletivas. Essa semelhança permite identificar três bandas principais no espectro. A primeira, situada entre 1700 e 1750 cm⁻¹, corresponde ao grupo carbonila (C=O), apresentando características típicas de estiramentos de ésteres, evidenciadas pela forma e intensidade do pico. As outras duas bandas, localizadas na faixa de 1000 a 1300 cm⁻¹, são atribuídas ao estiramento da ligação C-O, também associado aos ésteres (PAVIA et al., 2010).

Análise do comprimento de onda e curva de calibração

Durante a análise no espectrofotômetro UV-Vis, foi identificado um comprimento de onda de 400 nm para o máximo de absorção. A partir dessa informação, foi construída a curva de calibração, cuja equação obtida foi $y = 26235x + 0,0105$, com um coeficiente de determinação (R²) de 0,9998. Esse valor indica uma relação linear extremamente significativa entre a concentração do analito e a absorbância medida. O limite de detecção foi determinado como $3,27 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, representa a menor concentração do analito que pode ser detectada com segurança. Já o limite de quantificação foi encontrado em $9,91 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, que corresponde à menor concentração que pode ser quantificada com precisão.

Influência da massa de adsorvente

Foram realizados testes de massa utilizando Polímero Molecularmente Impresso (MIP) e Polímero Não Impresso (NIP), com quantidades de 8 e 10 mg. Verificou-se que o MIP adsorveu 21% do corante DY 50 com 8 mg, enquanto o NIP alcançou apenas 6% de remoção.

Com 10 mg, o MIP melhorou sua eficiência para 35% de remoção do adsorbato, comparado a apenas 9% para o NIP. Aumentar a massa para 10 mg resultou em um desempenho significativamente superior, destacando a eficácia superior do MIP com o aumento da quantidade utilizada.

Conclusões

Nesse contexto, o Polímero Molecularmente Impresso (MIP) demonstrou ser eficaz na remoção do corante Direct Yellow 50 em comparação com o Polímero Não Impresso (NIP). A análise estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou que o MIP possui uma morfologia mais organizada, com cavidades específicas que favorecem a adsorção seletiva do analito, enquanto o NIP apresentou uma estrutura menos ordenada. Essa diferença estrutural influenciou diretamente no desempenho dos polímeros durante os testes de adsorção, onde o MIP alcançou até 35% de remoção do corante com 10 mg de massa, em comparação aos 9% do NIP na mesma condição.

Além disso, a construção da curva de calibração no espectrofotômetro UV-Vis evidenciou a sensibilidade e precisão do método de detecção utilizado. Portanto, os resultados destacam a viabilidade e a eficácia do Polímero Molecularmente Impresso como adsorvente seletivo, com potencial aplicação em tecnologias de remoção de contaminantes em águas residuais e outras aplicações ambientais e industriais.

Agradecimentos

À UFERSA, ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM. À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro. A UESC - (Universidade Estadual de Santa Cruz) e a UNESP - Araraquara.

Referências

- ALABBAD, E. A. Efficacy assessment of natural zeolite containing wastewater on the adsorption behaviour of Direct Yellow 50 from; equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103041, abr. 2021.
- BERNAL V, ERTO A, GIRALDO L, MORENO-PIRAJÁN JC. **Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons molecules**. *Molecules*. v. 22, n. 7, p. 1032, 2017.
- BEZERRA, L. C. R. et al. POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS: UM REFERENCIAL TEÓRICO. In: **Educação e Pesquisa em Química**. [s.l.] Editora Científica Digital, 2022. p. 157–176.
- CORREIA, B. et al. A cork based substrate coupled with artificial antibodies for point-of-care detection of pro-inflammatory cytokine biomarkers. **Sensors & Diagnostics**, v. 2, n. 4, p. 956–963, 2023.
- MORTARI, B. et al. Molecularly Imprinted Polymer-Coated CdTe Quantum Dots for Fluorometric Detection of Sulfonamide Antibiotics in Food Samples. **Biosensors**, v. 13, n. 9, p. 877, 8 set. 2023.
- MURRAY, A.; ÖRMECI, B. Competitive effects of humic acid and wastewater on adsorption of Methylene Blue dye by activated carbon and non-imprinted polymers. **Journal of Environmental Sciences**, v. 66, p. 310–317, abr. 2018.
- NGUYEN, V.-T. et al. Synthesis and Characteristics of Polymer-Mediated Curcumin Molecular Imprinting for Quantitative Determination of Curcumin in Food Samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1713, p. 464567, jan. 2024.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Espectroscopia no Infravermelho. Introdução



à Espectroscopia. 4. ed. Washington: Cengage Learning, 2010. Cap 2, p. 15-98.

WAWRZKIEWICZ, M.; POLSKA-ADACH, E. Physicochemical Interactions in Systems C.I. Direct Yellow 50—Weakly Basic Resins: Kinetic, Equilibrium, and Auxiliaries Addition Aspects. **Water**, v. 13, n. 3, p. 385, 2 fev. 2021.

WAWRZKIEWICZ, M.; POLSKA-ADACH, E.; HUBICKI, Z. Polacrylic and polystyrene functionalized resins for direct dye removal from textile effluents. **Separation Science and Technology**, v. 55, n. 12, p. 2122–2136, 12 ago. 2020.