

Caracterização e Estudo Cinético de um MIP Híbrido Mediado por Íons para Extração de Imazetapir em Meio Aquoso

Juliana Casarin¹(PG), Affonso Celso Gonçalves Junior²(PQ), César Ricardo Teixeira Tarley^{1,3*}(PQ)

¹Universidade Estadual de Londrina (UEL), Departamento de Química. Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445 Km 380, CEP 86050-482, Londrina – PR. * ctarleyquim@yahoo.com.br ³Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Centro de Ciências Agrárias. Rua Pernambuco, 1777, CEP 85960-000, Marechal Cândido Rondon – PR. ²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Bioanalítica, Departamento de Química Analítica - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Cidade Universitária Zeferino Vaz s/n, CEP 13083-970, Campinas-SP.

Palavras Chave: impressão molecular, HPLC, poluentes emergentes.

Introdução

Por oferecerem risco potencial a saúde ambiental e humana atenção especial têm sido dada a poluentes emergentes nos últimos anos. A determinação analítica destes necessita, usualmente, de uma etapa de pré-concentração/extração. Neste enfoque, os polímeros molecularmente impressos (MIP) podem ser utilizados por apresentarem sítios de interação seletiva com o analito de interesse.¹ Usualmente, os MIP são sintetizados na presença de uma molécula molde, a qual interage com os monômeros funcionais orgânicos. Recentes resultados têm reportado o emprego de MIP híbrido para extração de compostos com resultados adsorptivos superiores aos MIP orgânicos.² Neste sentido, no presente trabalho é apresentado um MIP híbrido, contendo além do monômero funcional orgânico, um ácido de Lewis (alumínio) como sítio de interação com o analito de interesse (imazetapir). O material foi caracterizado por FT-IR, TGA e BET e avaliado quando a adsorção de imazetapir em meio aquoso.

Resultados e Discussão

Os polímeros híbridos foram sintetizados pela combinação do processo sol-gel e reação radicalar, no qual a polimerização da fração orgânica e inorgânica foi realizada simultaneamente. A síntese do MIP-AI consistiu na utilização do monômero ácido metacrílico, o agente de acoplamento 3-(trimetoxisil)propil metacrilato, o iniciador radicalar 2,2'- azoiso-butironitrila, o precursor inorgânico tetraetoxisilano, a molécula molde (MM) Imazetapir (IM), o íon Al^{3+} (solução de cloreto de alumínio) e o ácido clorídrico como catalizador da síntese. O polímero híbrido não impresso (NIP-AI) foi sintetizado da mesma maneira exceto pela presença da MM. Através dos espectros de FT-IR verificou-se para ambos os polímeros a polimerização tanto da fração orgânica, devido à presença de grupos vinílicos e da fração inorgânica, devido à presença de bandas de Si-O-Si e Si-OH. As análises TG para os polímeros apresentaram eventos de decomposição semelhantes, obtendo uma perda de massa de até 65% aos 550°C. Após essa temperatura não ocorreram perdas sugerindo a transformação dos polímeros em Alumina amorfa. Por meio da análise de BET constatou-se a

presença de mesoporos de diâmetro médio de 3,094 e 3,284 nm, para o MIP-AI e NIP-AI respectivamente.³ O melhor pH de sorção de IM nos materiais foi de 2,0. O tempo necessário para que o IM estabelecesse o equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida foi de 50 e 90 minutos, respectivamente, para o MIP-AI e NIP-AI. Os dados de cinética de adsorção foram descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem para ambos os polímeros, o que indica que existem diferentes sítios com energias na superfície dos materiais.² Ainda, o modelo cinético de difusão intrapartícula também apresentou bom ajuste aos dados cinéticos para o MIP-AI e NIP-AI, porém, para o material impresso o valor de C (constante relacionada a espessura da camada limite em $mg\ g^{-1}$) foi próximo de zero, indicando que a etapa limitante do processo de sorção de IM no MIP-AI ocorre por meio de difusão intrapartícula. Para o NIP-AI, o modelo de difusão apresentou segmentos multi-lineares com valor de C superiores, sugerindo que a sorção de IM neste material ocorre pela difusão externa limitada pela camada limite na superfície do material bem como pela difusão intrapartícula dentro dos poros. Estes mecanismos envolvidos na sorção de IM no NIP-AI pode explicar o maior tempo de equilíbrio necessário em comparação com o MIP-AI.

Conclusões

Por meio dos resultados obtidos verificou-se que não existem diferenças significativas na composição e estrutura dos polímeros sintetizados, porém o MIP-AI atinge o equilíbrio em menor tempo quando comparado ao material não impresso, possivelmente por apresentar dois mecanismos envolvidos na sorção de IM. Estudos concernentes à seletividade e capacidade adsorptiva dos materiais estão em andamento.

Agradecimentos

UEL, CNPq, CAPES, Fundação Araucária e INCT-BIO.

¹ Tarley C.R.T., Sotomayor M.D.P.T., Kubota L.T., *Quim. Nova* **2005**, 28, 1076.

² Nobile, D.C., Pires, I.M.R., Tarley, C.R.T. *Mat. Sci. Eng C* **2014**, 44, 99.

³ Corma, A., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.