



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – *Campus I***  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

**JÉSSICA DE VASCONCELOS CARDOSO BARROS**

**ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS  
DE IMPRESSÃO IÔNICA MULTIFUNCIONAIS PARA REMOÇÃO  
SELETIVA DE METAIS TÓXICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA –  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

**Orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens**

**SALVADOR – BA**

**2022**

**JÉSSICA DE VASCONCELOS CARDOSO BARROS**

**ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS  
DE IMPRESSÃO IÔNICA MULTIFUNCIONAIS PARA REMOÇÃO  
SELETIVA DE METAIS TÓXICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA –  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, da Universidade do Estado da Bahia, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Área de concentração: Química do Estado Sólido.

Orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens

Bolsa concedida: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB)

**SALVADOR – BA  
2022**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Biblioteca Professor **Edivaldo Machado Boaventura** - UNEB – Campus I

B277e

Barros, Jessica de Vasconcelos Cardoso

Estudo científico de decomposição térmica de polímeros de impressão iônica multifuncionais para remoção seletiva de metais tóxicos em solução aquosa / Jessica de Vasconcelos Cardoso Barros. – Salvador, 2022.

71f. : il.

Orientador: Cesário Francisco das virgens.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – PGQA. Campus I. 2022.

1. Polímeros com ions impressos. 2. Meio ambiente. 3. Química inorgânica. 4. Físico-Química. 5. Solução (Química) – Análise. I. Virgens, Cesário Francisco das. II. Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Campus I. III. Título.

CDD: 546

**JÉSSICA DE VASCONCELOS CARDOSO BARROS**

**ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS  
DE IMPRESSÃO IÔNICA MULTIFUNCIONAIS PARA REMOÇÃO  
SELETIVA DE METAIS TÓXICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA –  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, da Universidade do Estado da Bahia, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Área de concentração: Química do Estado Sólido.

Salvador, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens - Orientador  
Universidade do Estado da Bahia - UNEB

---

Prof. Dr. Michel Ricardo de Barros Chaves  
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

---

Prof. Dr. Arnaud Victor dos Santos  
Universidade do Estado da Bahia - UNEB

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por sempre me abençoar e proteger.

Aos meus pais, Milton e Denise, que, juntamente com minhas irmãs, Daíla e Cibele, meu irmão Mateus e meu sobrinho Victor, são a razão da minha vida. Os amores mais sinceros e intensos que eu sinto desde sempre e que estão ao meu lado, independentemente de qualquer erro meu, eles me acolhem.

Sou muito grata a todo apoio e amor da minha avó Magnólia, que nunca mediu esforços para incentivar meus estudos. Agradeço, também ao meu cunhado Eugênio, aos meus tios e tias maternos e paternos, bem como a minha família.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens, pela orientação e cuidado todo esse tempo.

À família Santana que me acolheu em Salvador, Nilson e Ivone, todo meu amor e gratidão.

À mestre Suelen Lins, que foi minha co-orientadora durante minha iniciação científica, pela amizade e orientação, sempre gentil e paciente, muito obrigada.

A todos que fazem e fizeram parte do grupo de pesquisa, pois a vivência no laboratório não teria sido a mesma sem vocês: Laiana, Fabiana, João Daniel, Carine e, em especial, Jéssica Ramos, uma grande amiga e que está presente desde o início dessa jornada acadêmica e nunca me deixou desistir, foi meu porto seguro em todos os momentos difíceis que passei durante a graduação e o mestrado.

A Alan Ícaro (Universidade Federal do Piauí) e Thayllan Teixeira Bezerra (Universidade Federal do Ceará) pela amizade de longos anos e análises realizadas.

Aos membros da Comissão de Biossegurança do PGQA/UNEB, a qual fiz parte, em especial ao Prof. Dr. Madson Godoi e Prof. Dr. Natan Pereira, pela parceria e empenho nas atividades desenvolvidas, que possibilitaram o retorno das atividades presenciais ainda em 2020.

Ao Laboratório de Catálise e Materiais - LABCAT da Universidade Federal da Bahia pelas análises realizadas.

A todas minhas amigas e amigos que sempre me apoiaram, tiveram paciência, amor e compreensão em todas as alegrias e dificuldades aos longos dos anos.

À FAPESB pela bolsa concedida.

## RESUMO

O descarte inadequado de efluentes contaminados por metais tóxicos causam a deterioração da qualidade nas águas superficiais e associado a este fenômeno o consequente impacto em ecossistemas aquáticos e na saúde humana. Dentre estes metais destacamos o níquel e mercúrio. Na busca por materiais na remediação de áreas impactadas por tais contaminantes, os polímeros impressos ionicamente (IIPs, do inglês *ionic imprinted polymers*) recebem destaque devido ao seu elevado grau de pureza, seletividade e altas taxas de remoção. Nesse contexto, a fim de obter um material com o devido grau de pureza e fácil regeneração, para remoção de Ni(II) e Hg(II) de efluentes, realizou-se a síntese de IIP multifuncional tendo como íons moldes Ni<sup>2+</sup> e Hg<sup>2+</sup>, utilizando ditizona como complexante, ácido metacrílico e dimetacrilato de etilenoglicol como monômero e agente de ligação cruzada, respectivamente. Seguindo uma rota já desenvolvida no grupo de pesquisa – com abordagem de aprisionamento e metodologia de polimerização radicalar usando o método de Bulk, resultando em uma matriz polimérica porosa com cavidades incorporadas – efetuou-se um planejamento, diminuindo o tempo de polimerização e de consumo de reagentes. Para avaliar a estabilidade termocinética do material, fez-se análise termogravimétrica (TG/DTG) e estudo cinético empregando os métodos não-isotérmicos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Modelo da energia ativada distribuída (DAEM, do inglês *Distributed activated energy model*). Foram também avaliados os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared*) e Difractometria de Raios X. A análise dos parâmetros cinéticos evidencia que as amostras apresentam estabilidade térmica, variando pouco os seus valores da energia de ativação e ambos os métodos apresentaram um R<sup>2</sup> acima de 0,9 em uma ampla faixa de taxa de conversão. A amostra IIP-Ni<sup>2+</sup> apresentou um evento de perda de massa, assim como a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, com menor diferença de temperatura, o que indica que é a amostra que apresenta maior estabilidade térmica.

Palavras-chave: polímeros impressos com íons; metais tóxicos; termogravimetria; estudo cinético; ácido metacrílico; DAEM

## ABSTRACT

The inadequate disposal of effluents contaminated by toxic metals causes deterioration of the quality of surface waters and associated with this phenomenon the consequent impact on aquatic ecosystems and human health. Among these metals, nickel and mercury can be highlighted. In the search for materials in the remediation of areas impacted by such contaminants, ionically imprinted polymers (IIPs) are highlighted due to their high degree of purity, selectivity and high removal rates. In this context, in order to obtain a material with the proper degree of purity and easy regeneration, for the removal of Ni(II) and Hg(II) from effluents, the synthesis of multifunctional IIP was carried out with Ni<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> as template ions, using dithizone as complexing agent, methacrylic acid and ethylene glycol dimethacrylate as monomer and cross-linking agent, respectively. Following a route already developed in the research group – with an entrapment approach and radical polymerization methodology using the Bulk method, resulting in a porous polymer matrix with cavities incorporated – a planning was carried out, reducing the polymerization time and consumption of reagents. To evaluate the thermokinetic stability of the material, thermogravimetric analysis (TG/DTG) was performed and a kinetic study using the non-isothermal methods of Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Distributed Activated Energy Model. (DAEM). The results of the analysis of scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray diffraction were also evaluated. The analysis of the kinetic parameters shows that the samples present thermal stability, with little variation in their activation energy values, both methods presented an R<sup>2</sup> above 0.9 in a wide range of conversion rate. The IIP-Ni<sup>2+</sup> sample presented a mass loss event, as well as the IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> sample, with the smallest temperature difference, which indicates that it is the sample that presents greater thermal stability.

Keywords: ion imprinted polymers; toxic metals; thermogravimetry; kinetic study; methacrylic acid; DAEM

## LISTA DE ABREVIACOES

ACN	Acetonitrila
DAEM	Modelo da energia de ativação distribuıda
DMSO	Dimetilsulfoxido
DRX	Difratometria de Raios X
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
EGDMA	Dimetacrilato de etilenoglicol
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
IIP	Polímero impresso com íon
MAA	cido metacrílico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP	Polímero de impressão molecular
MIT	Tecnologia de impressão molecular
NIP	Polímero não-impresso
PCZ	Ponto de carga zero
TG	Análise termogravimétrica

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas da síntese de polímeros impressos com íons .....	19
Figura 2. Esquema de preparo do IIP e estrutura teórica esperada proposta por Lins et al (2019). .....	21
Figura 3. Imagem do sistema durante o processo de síntese .....	33
Figura 4. Influência da concentração de HCl para remoção do íon molde da cavidade seletiva .....	40
Figura 5. Espectro de Infravermelho por Reflexão total atenuada (FTIR-ATR) das amostras NIP, IIP-Ni <sup>2+</sup> e IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> de (a) 4000 a 500 cm <sup>-1</sup> e de (b) 2500 a 500 cm <sup>-1</sup> .....	41
Figura 6. Espectro de Infravermelho do ácido metacrílico .....	42
Figura 7. Imagens de MEV das amostras (a) IIP-Ni <sup>2+</sup> e (b) IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> ampliadas 103x e da amostra (c) NIP ampliada 1000x .....	44
Figura 8. Imagens de MEV da amostra IIP-Ni <sup>2+</sup> nas ampliações: (a) 883x, (b) 5000x e (c) 10000x. ....	44
Figura 9. Imagens de MEV da amostra IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> nas ampliações: (a) 1000x, (b) 5000x e (c) 10000x.....	45
Figura 10. Imagens de MEV da amostra NIP nas ampliações: (a) 1000x, (b) 5000x e (c) 10000x .....	45
Figura 11. Imagens de MEV na ampliação 10000x das amostras: (a) IIP-Ni <sup>2+</sup> e (b) IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> . ....	46
Figura 12. Difrátogramas de raios X do IIP-Ni <sup>2+</sup> e IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> .....	47
Figura 13. Gráfico da diferença de potencial pelo pH inicial das amostras NIP, IIP-Ni <sup>2+</sup> e IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> .....	48
Figura 14. Curvas termogravimétricas nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min <sup>-1</sup> do (a) NIP; (b) IIP-Ni <sup>2+</sup> e (c) IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> .....	49

Figura 15. Curvas termogravimétricas TG e suas derivadas na taxa de aquecimento de  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  do (a) NIP; (b) IIP-Ni<sup>2+</sup> e (c) IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> .....50

Figura 16. Gráfico da Ea (obtida pelos métodos de FWO e DAEM) em função do aumento da temperatura das amostras: (a) NIP; (b) IIP-Ni<sup>2+</sup> e (c) IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> .....54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados e informações sobre grau de pureza e fabricante. ...31	31
Tabela 2. Principais bandas e absorções observadas nos espectros de FTIR das amostras NIP, IIP-Ni <sup>2+</sup> e IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> .....43	43
Tabela 3. Valores do ponto de carga zero .....48	48
Tabela 4. Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de FWO e DAEM, nas diferentes faixas de conversão, para as amostras NIP; IIP-Ni <sup>2+</sup> e IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> .....52	52

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
3.1	A TECNOLOGIA DOS POLÍMEROS IMPRESSOS – UMA REVISÃO .....	17
3.1.1	Componentes da síntese de IIP .....	21
3.1.2	Aplicações recentes dos polímeros de impressão iônica .....	25
3.2	ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA .....	26
3.2.1	Método isoconversional.....	27
3.2.1.1	Método integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	28
3.2.2	Métodos de ajuste de modelos.....	29
3.2.2.1	Modelo da Energia de Ativação Distribuída (DAEM).....	29
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>31</b>
4.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	31
4.2	SÍNTESE DOS POLÍMEROS .....	32
	Modificações propostas na rota de síntese .....	32
	Síntese do polímero de impressão iônica multifuncional – IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> .....	32
	Síntese dos polímeros NIP e IIP-Ni <sup>2+</sup> .....	34
	Lixiviação do íon molde.....	34
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EMPREGADAS.....	34
4.3.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).34	
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	35
4.3.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	36
4.3.4	Ponto de carga zero (PCZ).....	36

4.3.5	Termogravimetria (TG)	37
4.4	ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	38
4.4.1	Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	38
4.4.2	Método da Energia de Ativação Distribuída (DAEM)	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>40</b>
5.1	MODIFICAÇÕES NA SÍNTESE	40
5.2	LIXIVIAÇÃO DO ÍON MOLDE	40
5.3	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)	41
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	43
5.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	47
5.6	POTENCIAL ISOELETRÔNICO OU POTENCIAL DE CARGA ZERO (PCZ)	47
5.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA / DERIVADA TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)	48
5.8	ESTUDO CINÉTICO	51
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>57</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental, no que diz respeito à água, aumenta com o avanço do crescimento global e pela aceleração desordenada na industrialização devido a ampliação da produção de alimentos e itens necessários no abastecimento diário da população, gerando dificuldades relacionadas ao fornecimento de água potável ou à reciclagem de águas residuais, resultando em uma deterioração da qualidade nas águas superficiais (YUSOF; MEHAMOD; SUAHI, 2019), apesar das intensas medidas que buscam regularizar a liberação de efluentes industriais que são ricas fontes de contaminantes (LEKGOBA; NTULI; FALAYI, 2020). Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), os metais tóxicos, como níquel, chumbo, mercúrio e cádmio, são bioacumulativos e estão listados como contaminantes de prioridade máxima, pois apresentam toxicidade elevada mesmo em baixas concentrações, causando diversos danos aos seres vivos (WHO, 2008).

O níquel ( $Ni^{2+}$ ) presente na água deve-se a lixiviação de rochas e sedimentos, bem como através do descarte de efluentes de indústrias de baterias e galvanoplastia (MEOUCHE et al., 2017; MOERSIDIK et al., 2020). Em elevadas concentrações causa graves problemas como dermatites, danos renais e pulmonares, favorecendo também a produção de células cancerígenas (ELSAYED; ALATAWI; MONIER, 2020; WANG, C. et al., 2021).

Por sua vez, o mercúrio ( $Hg^{2+}$ ) é empregado na fabricação de produtos como lâmpadas, baterias e obturações dentárias e pode ser liberado para o meio ambiente devido a ocorrências naturais como erupções vulcânicas e degradação de minerais, causando poluição da água, solo e ar. As fontes antrópicas de liberação de mercúrio têm como fonte principal os resíduos de usinas termoelétricas, fábricas de cloro e álcalis, devido a incineração de amalgamas dentárias, resíduos médicos, e lixo comum. (SAMAD et al., 2019; WHO, 2008).

Neste contexto, várias pesquisas nos últimos anos tem sido alvo de investigação na busca de uma rota viável para remoção desses contaminantes presentes nos efluentes, dentre eles destacam-se as técnicas de: extração líquido-líquido, adsorção, precipitação química, coagulação, troca iônica e osmose reversa. Contudo essas técnicas resultam em geração de resíduos secundários tornando-as

não tão eficientes (DENG et al., 2010; GEORGIEVA et al., 2012; RUEDA-MARQUEZ et al., 2020; SALEH, 2020). Nesta perspectiva, os polímeros de impressão iônica (IIP - do inglês, *Ion Imprinted Polymers*), tem recebido uma maior atenção por ser uma rota de síntese promissora, devido a geração de materiais com alta seletividade, baixo custo e facilidade de preparação (ZHANG et al., 2019). Estes materiais são sintetizados com intuito da promoção da seletividade e o reconhecimento iônico, apresentando uma grande vantagem em relação às análises realizadas em concentrações baixas e de níveis ultratraços (CHEN; XU; LI, 2011; JAGIRANI et al., 2020; SHAKERIAN et al., 2016).

A síntese de IIP, através do método de Bulk, se dá por meio da reação de um monômero funcional, um agente reticulante, um iniciador radicalar e um íon molde e este processo ocorre em três etapas: (i) - formação de um complexo entre o íon metálico de interesse (íon molde) e o monômero; (ii) - polimerização, para incorporar o íon metálico de interesse na rede polimérica ou no polímero linear; e por fim ocorre (iii) - a remoção do íon molde para gerar a cavidade seletiva no polímero (FATTAHI et al., 2021; MISHRA; TRIPATHI, 2020).

Desta forma, o presente trabalho objetiva sintetizar e caracterizar polímeros impressos com íons, para remoção seletiva simultânea de contaminantes do tipo Ni(II) e Hg(II) de efluentes aquosos, através do método de Bulk, e investigar a influência da quantidade de monômero e a concentração do ácido clorídrico para remoção do íon molde com o objetivo de diminuir o tempo de síntese e gasto de reagentes.

Empregando a técnica de termogravimetria (TG/DTG) foi acompanhada a decomposição dos polímeros e avaliação dos parâmetros cinéticos, como energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius empregando os métodos não-isotérmicos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Modelo da energia ativada distribuída (DAEM) visando uma melhor compreensão do processo de decomposição. (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ et al., 2010; SBIRRAZZUOLI, 2020)

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Gerar polímeros de impressão iônica multifuncionais com metais do tipo Ni(II) e Hg(II) investigando a decomposição e sua estabilidade térmica a partir da obtenção dos parâmetros cinéticos usando os métodos não-isotérmicos.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar polímeros impressos bifuncionais (contendo Ni(II) e Hg(II)) para remoção simultânea de dois metais;
- ✓ Planejar a redução do uso de reagentes tóxicos visando diminuir a quantidade de monômero utilizado na síntese;
- ✓ Reduzir o tempo de síntese para aumentar a frequência analítica da síntese do material;
- ✓ Avaliar a influência da concentração do ácido clorídrico (HCl) para lixiviação do íon molde;
- ✓ Caracterizar todos os sólidos gerados por técnicas como: Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Termogravimetria (TG); Difratoimetria de Raios X (DRX); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Ponto de carga zero (PCZ)
- ✓ Realizar estudo cinético de decomposição térmica empregando métodos não-isotérmicos para indicar qual dos polímeros sintetizados possui maior estabilidade térmica;
- ✓ Comparar os polímeros sintetizados com o polímero sintetizado por Lins et al (2019), visto que ambos seguem a mesma rota de síntese, analisando através das técnicas de caracterização.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 A tecnologia dos Polímeros impressos – Uma revisão

A tecnologia de impressão molecular (MIT) é uma abordagem sintética para geração de polímeros de impressão molecular (MIPs), que visam imitar o reconhecimento molecular natural com alta seletividade (BRANGER; MEOUCHE; MARGAILLAN, 2013; CHEN et al., 2016). A MIT busca a formação de sítios de reconhecimento específicos (com propriedades de ligação e/ou catalíticas) em um material por meio da interação com um molde, com base no tamanho, forma e grupos funcionais, permitindo assim sintetizar os compostos com alta especificidade e seletividade em sítios receptores para a molécula alvo (CHEN et al., 2016; KEÇILI et al., 2020).

Em 1972, Wulff e Sarhan publicaram o conceito para toda a comunidade científica através da investigação de um novo método que consiste em introduzir grupos funcionais com propriedades estereoquímicas específicas, moléculas moldes, durante o processo de polimerização, levando ao que eles então chamaram de “host–guest polymerization” (polimerização hospedeiro-convidado), ocasionando a técnica de impressão que deu origem aos polímeros de impressão molecular (MIP) e polímeros de impressão iônica (IIP). (EL OUARDI et al., 2021)

Desde então, impressão molecular tornou-se um método bem conhecido e está sendo usada em uma ampla gama de aplicações, como extração em fase sólida, sensores, catálise e diagnósticos *in vitro*. Os polímeros impressos emergem como uma linha chave de pesquisa interdisciplinar, sendo aplicada em vários campos de pesquisa farmacêutica, biotecnológica, bioquímica, química e muitos mais, geralmente os MIPs são simples de sintetizar e reduzem significativamente os custos quando comparados com moléculas de reconhecimento seletivo naturais (anticorpos). Eles são altamente estáveis e revelam propriedades mecânicas notáveis (CHEN et al., 2016; TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005)

Uma das principais aplicações dos MIPs está na utilização em sensores eletroquímicos para determinação de moléculas. Recentemente, Ayankojo (2022) e coautores publicaram um artigo indicando a fabricação de um sensor eletroquímico

baseado em um receptor sintético de MIP para a detecção quantitativa da subunidade de proteína spike S1 (ncovS1) do SARS-CoV-2, e o sensor apresentou um desempenho satisfatório, com um tempo de reação de 15 minutos para a identificação do ncovS1 em amostras reais (AYANKOJO et al., 2022).

Outro estudo relevante, para auxiliar no controle da pandemia do novo coronavírus, foi publicado por Tabrizi (2022) e sua equipe, com intuito de realizar a detecção de biomarcadores relacionados ao Covid-19, desenvolveram um dispositivo de sensoriamento avançado baseado em MIP. Eles usaram amostras de saliva humana e concluíram que o material sintetizado tem alta sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade e tempo de resposta rápido, pois apresentou uma boa resposta ao domínio de ligação ao receptor do SARS-CoV-2 presente na saliva, na faixa de concentração entre 2,0 e 40,0 pg mL<sup>-1</sup> com um limite de detecção de 0,7 pg mL<sup>-1</sup>. Ambos os estudos evidenciaram a relevância da técnica de impressão que resulta em polímeros altamente seletivos (TABRIZI et al., 2022).

De maneira semelhante aos MIPs, os polímeros impressos com íons (IIPs) são preparados pelas mesmas técnicas e são desenvolvidos para a separação, pré-concentração ou determinação, tendo como molde um íon metálico, ao invés de uma molécula. IIPs podem ser definidos como “um grupo de materiais altamente seletivos que reconhecem íons específicos na presença de íons concorrentes da mesma matriz” (KEÇILI et al., 2020).

As estratégias de polimerização mais utilizadas na síntese de polímeros impressos são: **método de Bulk (ou polimerização em massa)** – utiliza reagentes em excesso, dissolvidos em um solvente apropriado e os monômeros funcionais participam diretamente do processo de polimerização, além de ser considerada uma técnica de baixo custo e rápida; **polimerização em suspensão** – existem duas fases nesta técnica, uma referente ao solvente, que contem água, chamada de meio dispersante e a outra é a fase orgânica, na qual estão presentes o monômero funcional, reticulante, molde e iniciador radicalar, onde cada gota de monômero converte-se lentamente em partículas sólidas de polímero esférico; e **polimerização por precipitação** – que, assim como o método de Bulk, utiliza reagentes em excesso, em meio altamente diluído, usando cerca de cinco vezes mais solvente, o que pode acarretar em uma fraca interação entre monômero e molde. A

polimerização por suspensão e por precipitação resultam em uma grande produção do resíduo líquido. Portanto, a técnica de polimerização em massa é relativamente mais verde, quando comparada com as técnicas citadas (KEÇILI et al., 2020; MADIKIZELA; NCUBE; CHIMUKA, 2019; MARTÍN-ESTEBAN, 2022).

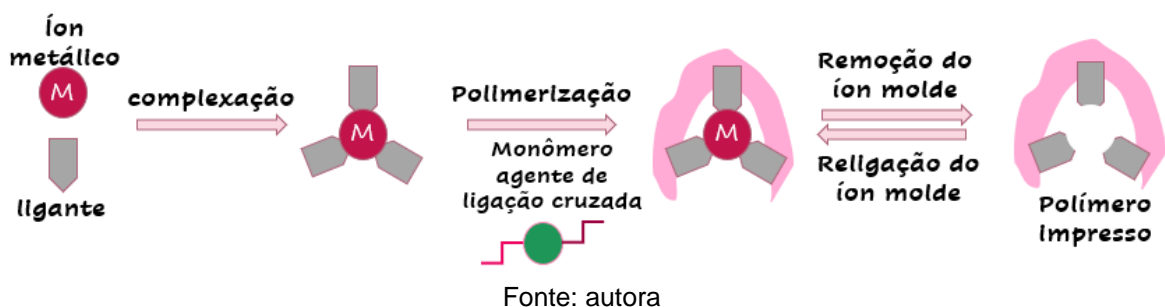
### *Polímeros de impressão iônica*

Polímeros impressos com íons, IIPs, apresentam uma estrutura rígida tridimensional (um polímero) ao redor de um íon molde, com intuito de ocorrer seletivamente o reconhecimento iônico. O primeiro trabalho com polímero impresso com íons foi publicado em 1976 por Nishide, Deguchi e Tsuchida, que desenvolveram três diferentes rotas de sínteses de IIPs para gerar resinas poliméricas seletivas a íons metálicos, usando como íons molde Cu (II), Fe (II), Co (II), Zn (II) e Hg (II), reticulados com poli(4-vinilpiridina) e 1,4 dibromobutano (NISHIDE; DEGUCHI; TSUCHIDA, 1976).

O processo de impressão aplicado à síntese de matrizes poliméricas normalmente se baseia em uma mistura de pré-polimerização contendo pelo menos o íon molde e um complexo ligante, um monômero funcional, um agente de reticulação e um solvente. O íon metálico e o complexo ligante podem facilmente pré-polimerizar com monômeros funcionais. O monômero funcional deve apresentar grupos que interagem de forma estável ao complexo durante o processo de polimerização (FAYAZI et al., 2016; FU et al., 2015).

A reação pode ser resumida conforme a Figura 1 abaixo:

Figura 1. Etapas da síntese de polímeros impressos com íons



Após a polimerização, ocorre a lavagem extensiva do sólido gerado, onde o analito (molde) é extraído do polímero, deixando, em princípio, sítios de reconhecimento específicos para o íon metálico, com cavidades, tamanho e forma definidos, o que contribui para a alta eficiência de adsorção e seletividade para íons metálicos em soluções aquosas (FU et al., 2015; MARESTONI et al., 2013).

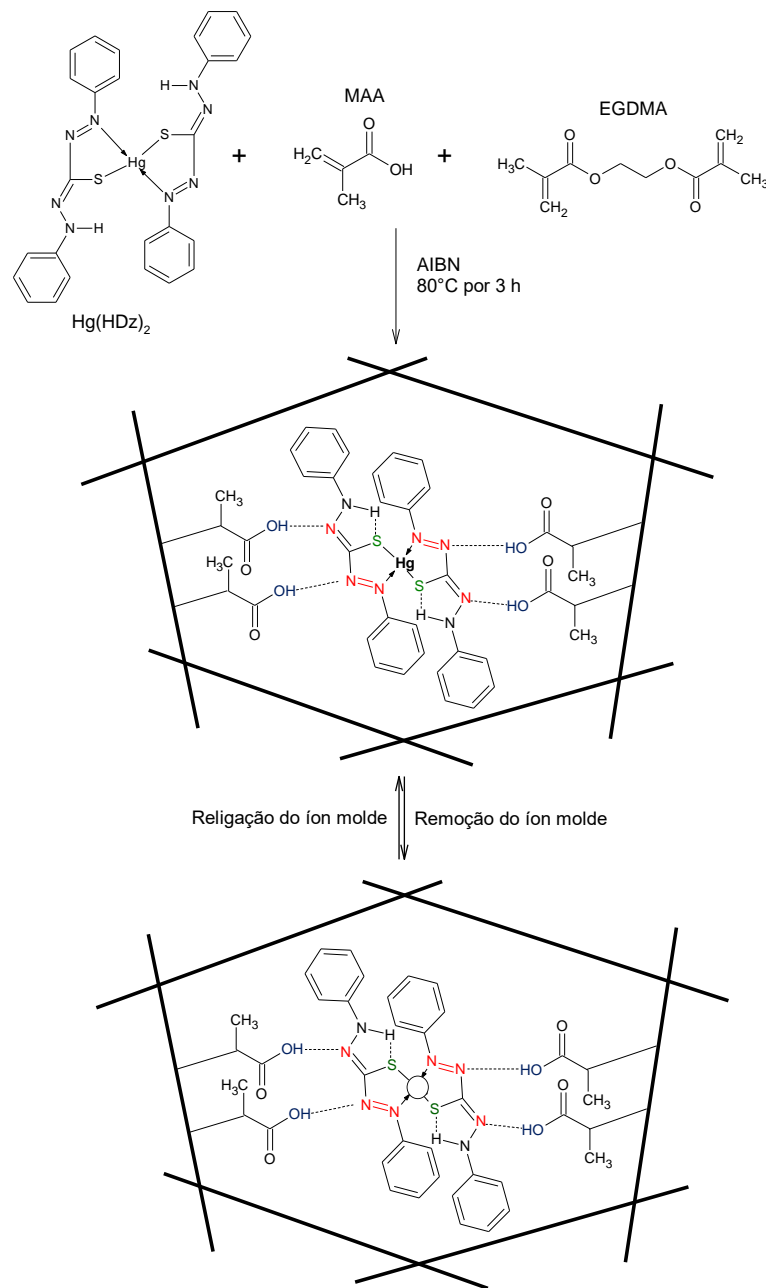
Um polímero de referência, chamado polímero não impresso (NIP), é sintetizado nas mesmas condições que o IIP, mas sem a presença do íon molde, para que seja avaliado em paralelo, a fim de demonstrar a existência dos sítios impressos no IIP (MARTÍN-ESTEBAN, 2022).

Shi et al relataram que a capacidade de adsorção de material de polímero impresso com íons de lantânio é de 110,98 mg/g para íons lantânio e tendo bom coeficiente de solubilidade para íons lantânio da mistura de íons contendo Ce, Gd, Fe e Al (SHI et al., 2022). Já Gatabi e coautores (2020), relatam sobre um novo polímero impresso à base de quitosana para a eliminação de Pb(II) de soluções aquosas, tendo capacidade de adsorção adequada. Ainda, o Pb(II)-IIP demonstrou uma capacidade de adsorção de chumbo muito maior do que o polímero não impresso (NIP) com a mesma composição química, além de uma excelente seletividade para o íon alvo (GATABI et al., 2020).

Em outro trabalho, Yuan et al. (2018) introduziu um novo IIP para a extração seletiva de Co(II) de soluções aquosas. Para avaliar o efeito da impressão, eles compararam as maiores capacidades de adsorção do IIP com a do polímero não impresso (NIP), obtendo os valores de 175 mg/g e 125 mg/g, respectivamente, ambos em um pH ótimo de 8,4 (YUAN et al., 2018).

Lins et al. (2019), no nosso grupo de pesquisa, sintetizou um polímero para remoção de mercúrio(II), IIP-Hg(HDz)<sub>2</sub>, em que a polimerização, pelo método de Bulk, ocorreu 3 h após adicionar monômero, reticulador e iniciador radicalar. Os ensaios adsorptivos foram feitos em amostras reais, em que obteve 90 a 105% de recuperação do analito e apresentou bons resultados de seletividade. Lins propôs uma organização estrutural para a matriz polimérica, a fim de elucidar como os componentes da síntese estão ligados após a polimerização, conforme a Figura 2 abaixo.

Figura 2. Esquema de preparo do IIP e estrutura teórica esperada proposta por Lins et al (2019).



Fonte: Lins et al, 2019.

### 3.1.1 Componentes da síntese de IIP

Os componentes de cada síntese dependem do tipo de abordagens usadas para reticulação de complexos metal-ligante e são quatro métodos comumente reconhecidos: reticulação de polímeros de cadeia linear – a reticulação do íon molde ocorre com um polímero de cadeia linear; imobilização química – envolve o uso de

ligantes quelantes com grupos vinil para que possam ser polimerizados com monômeros e permanecerem fixados na matriz polimérica; impressão superficial – conduzida em interface aquosa-orgânica; e aprisionamento – agentes quelantes não vinilados são usados em adição aos monômeros grupos vinila (RAO; KALA; DANIEL, 2006).

Cada componente desempenha um papel primordial na síntese e irá influenciar diretamente na capacidade adsortiva, na seletividade e na porosidade do IIP gerado.

#### *Solvente porogênico*

A síntese pelo método de Bulk ocorre na presença de solventes porogênicos, que irão atuar como meios de dispersão e agentes formadores de poros no processo de polimerização. O solvente deve ser capaz de interpenetrar facilmente as cadeias em crescimento, causando um aumento no número de poros, diminuindo a possibilidade das cadeias em se agregar (FERREIRA et al., 2018). Esta interação pode alterar também as propriedades de adsorção dos polímeros impressos, pois os solventes interagem levemente com o complexo formado pelo par ligante-molde. Os solventes apróticos e de baixa polaridade favorecem a estabilização do complexo na cadeia polimérica durante a polimerização (CHEN et al., 2016; EL OUARDI et al., 2021).

A combinação de dois solventes, um não polar e solventes orgânicos mais polares é frequentemente usada para obter boa eficiência de impressão (KEÇILI et al., 2020).

#### *Ligante*

O ligante desempenha um papel fundamental na interação entre o polímero e o íon alvo, ocorrendo principalmente pela quelação de íons devido à doação de um ou mais pares de elétrons livres pelo ligante. Sendo assim, as moléculas mais adequadas para esta função devem apresentar múltiplos grupos quelantes com heteroátomos doadores de elétrons como oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, por exemplo. O uso de ligantes quelantes não vinilados resulta em uma maior

seletividade do IIP em comparação a ligantes que apresentam grupos vinílicos (CHEN; XU; LI, 2011; EL OUARDI et al., 2021; SHAKERIAN et al., 2016).

### *Monômero*

Um monômero funcional é composto por um sítio de reconhecimento (presença de hidroxilas/carbonilas) e sítio polimerizável, como uma ligação dupla de vinil. O ácido metacrílico (MAA, do inglês *methacrylic acid*) contém ligações duplas carbono-carbono e grupos carbonila, que são fáceis de combinar com íons metálicos. Portanto, ele é o monômero funcional mais comumente usado para materiais de impressão e é considerado como um monômero funcional “universal” devido à sua versatilidade para impressão polimérica por estas características de doador e receptor de elétrons (CHEN et al., 2016; CHEN; XU; LI, 2011; EL OUARDI et al., 2021).

Zhang et al. (2019) e Chen et al. (2016) discutiram que a dimerização do MAA aumentou modestamente o efeito de impressão, além disso, eles citam que altas frações molares de MAA resultam em um grande tamanho dos poros dos IIPs e aumentariam ainda mais a capacidade de ligação dos polímeros.

### *Reticulador (ou agente de ligação cruzada)*

Um reticulador ou agente de ligação cruzada tem como função fixar monômeros funcionais ao redor das moléculas molde, gerando uma rede tridimensional altamente rígida e reticulada, bem como estabilizar as cavidades de ligação para que não sejam alteradas mesmo após a remoção dos moldes. O reticulante mais utilizado é o dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA, do inglês *ethylene glycol dimethacrylate*) (CHEN et al., 2016; OUARDI, EL et al., 2021).

A quantidade e o tipo do reticulante tem bastante influência na seletividade e capacidade de ligação polímeros, pois uma quantidade muito baixa pode resultar em propriedades mecânicas instáveis devido ao baixo grau de reticulação e, em contrapartida, uma alta quantidade possivelmente irá reduzir o número de sítios de reconhecimento por unidade de massa (GATABI et al., 2020; KEÇILI et al., 2020).

### *Iniciador radicalar*

O iniciador radicalar gera radicais livres para iniciar a polimerização. Os compostos azo são amplamente utilizados como iniciadores, dentre eles, o 2,2-azoisobutironitrila (AIBN) que é mais convenientemente usado na síntese de IIPs e MIPs. Para garantir que ocorra a reação de polimerização, é necessária a remoção do oxigênio dissolvido das soluções de polimerização, utilizando um gás inerte (nitrogênio ou argônio) (CHEN et al., 2016; EL OUARDI et al., 2021).

### *Íons molde – Ni(II) e Hg(II)*

O reconhecimento entre molde e IIPs pode ser aprimorado por interações multiponto através da adição de múltiplos monômeros funcionais complementares entre si ou adição simultânea de dois íons molde (CAI et al., 2014; KENAWY et al., 2018; WANG, L. et al., 2019). Hoai et al. (HOAI; YOO; KIM, 2010) e Cai et al. (CAI et al., 2014) prepararam IIPs usando monômeros funcionais duplos por polimerização em suspensão.

Prasad et al. (BALI PRASAD; JAUHARI; VERMA, 2014) sintetizaram um IIP para remoção simultânea de cádmio e cobre. Desta forma, testamos a síntese inserindo dois íons molde simultaneamente e com apenas um íon molde. Os íons mais utilizados nas sínteses de IIPS são Cd, Co, Cu, Hg, Ni e Pb, enquanto este trabalho utilizou níquel(II) e mercúrio(II) de forma simultânea e Ni(II) de forma isolada, visto que Lins (2019) sintetizou o IIP apenas com Hg(II).

### *Eluente para lixiviação do íon molde*

O último reagente a ser empregado é o lixiviador de molde, que deve ser uma substância capaz de remover íons metálicos da rede polimérica rompendo as interações entre o íon alvo e o ligante e, assim, liberando os sítios de ligação. Geralmente, são ácidos como HCl e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), cuja concentração pode acarretar a lixiviação do ligante também e, por consequência, na diminuição da seletividade do polímero. (CHEN et al., 2016; TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

### 3.1.2 Aplicações recentes dos polímeros de impressão iônica

Alshuiael e Al-Ghouti (2022) prepararam um polímero impresso com íons para recuperação de  $\text{Li}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$ . Utilizando como amostra real a salmoura concentrada, oriunda de processos de osmose reversa, os resultados da remoção de  $\text{Li}^+$  mostraram que 94,03% – 94,71% dos íons foram recuperados e a eficiência do IIP para adsorver  $\text{Li}^+$  da salmoura foi de 84,68%, e 10% para  $\text{Sr}^{2+}$ , evidenciando a seletividade do IIP formado (ALSHUIAEL; AL-GHOUTI, 2022)

Darroudi (2022) combinou a utilização de um IIP para remoção de tálio(I) e o método de microextração líquido-líquido, assistido por vórtice. O método apresentou boa faixa linear (0,015–0,8  $\text{ng mL}^{-1}$ ), baixo limite de detecção (2,1  $\text{pg mL}^{-1}$ ), e determinação do nível de ultratraços de íons de tálio(I). O IIP obteve bom rendimento para remoção do metal em águas residuais industriais, água de poço e amostras de esgoto urbano com uma recuperação satisfatória na faixa de 90 a 98% (DARROUDI, 2022).

Polímeros com impressão iônica à base de quitosana para alta seletividade de  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Ce(III)}$  e  $\text{Sm(III)}$  foram sintetizados por Ali et al (2022). Neste estudo, verificou-se que vários IIPs têm capacidades de adsorção de 39,34, 38,24 e 40,51  $\text{mg/g}$  para  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Ce(III)}$  e  $\text{Sm(III)}$ , respectivamente. Os autores realizaram testes de seletividade com diversos íons e os polímeros apresentaram excelentes resultados, assim como nos testes de regeneração e reutilização, em que não houve diminuição significativa na eficiência de adsorção após cinco ciclos (ALI et al., 2022).

Li e coautores sintetizaram um IIP com ácido acrílico (monômero) para remoção seletiva de traços de  $\text{Al}^{3+}$  de soluções de terras raras. A capacidade de adsorção de  $\text{Al(III)}$ -IIP foi de até 106  $\text{mg g}^{-1}$ , e bons resultados no teste de seletividade frente a  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , o que mostra excelente capacidade de adsorção para íons de alumínio (LI et al., 2022).

Materiais poliméricos de quitosana/argila de caulim (ICK) impressos com íons foram sintetizados com sucesso e aplicadas adsorção seletiva de  $\text{U(VI)}$  a partir de solução aquosa. Ao compararmos o adsorvente não impresso (NICK-2) e o adsorvente impresso por íons (ICK-2) este último apresenta maior sorção e melhor seletividade, pois pode reconhecer os íons alvo de forma inteligente. A capacidade

máxima adsortiva do ICK-2 foi avaliada como 286,85 mg/g para U(VI) a 298 K e pH 5,0 (YU et al., 2022).

Tais trabalhos evidenciam a relevância e destaque dos IIPs para remoção seletiva de metais.

### 3.2 Estudo cinético de decomposição térmica

A termogravimetria (TG) é uma das técnicas mais utilizadas para se acompanhar o mecanismo de decomposição térmica dos constituintes presentes em um material, auxiliando na determinação dos parâmetros cinéticos de processos termoquímicos. Usando os dados das curvas TG, é possível realizar tratamentos matemáticos, empregando métodos não-isotérmicos, para determinar os valores de energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial de Arrhenius e constante de velocidade, entre outros dados, a fim de avaliar a estabilidade térmica do material e a cinética de decomposição. A partir da obtenção desses parâmetros, em diversos trabalhos, observou-se que em matrizes poliméricas complexas há variações nos valores de  $E_a$ , uma vez que essas amostras não apresentam um mecanismo de decomposição bem definido (EL-SAYED, 2022; PALMAY et al., 2021), evidenciando a relevância do estudo cinético.

A cinética das reações de decomposição no estado sólido geralmente é descrita pela Equação 01:

$$\frac{dm}{dt} = k f(w) \quad \text{Equação 01}$$

onde  $m$  é a massa total de voláteis liberados no tempo ' $t$ ',  $k$  é a constante de velocidade cinética. O efeito da temperatura na constante de velocidade é assumido para seguir a lei de Arrhenius:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equação 02}$$

Definindo a taxa de conversão ( $\alpha$ ) da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Equação 03}$$

$$m = m_0 - m_t \quad \text{Equação 04}$$

onde  $m_0$  é a massa inicial de uma amostra,  $m_t$  é a massa real da amostra no tempo  $t$  e  $m_f$  é a massa final da amostra após a reação. Substituindo a Equação 02 e a Equação 04 na Equação (01), temos:

$$\frac{dm / (m_0 - m_t)}{dt} = A e^{\frac{-Ea}{RT}} f\left(\frac{m}{m_0 - m_f}\right) \quad \text{Equação 05}$$

Onde  $m_0 - m_f$  é a massa total de voláteis originalmente disponíveis para a reação, substituindo  $\alpha$  na Equação 05:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-Ea}{RT}} f(\alpha) \quad \text{Equação 06}$$

Como as análises termogravimétricas foram conduzidas de forma não-isotérmica, em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) e essas são em função do tempo ( $t$ ), tal que de  $\beta = (dT/dt)$  (K/min), faz-se necessário rearranjar a Equação 06, colocando-a em função da temperatura,  $dT$ , obtendo a equação abaixo: (MORTEZAEIKIA; TAVAKOLI; KHODAPARASTI, 2021; WANJUN; CUNXIN; DONGHUA, 2005):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Ae^{\frac{-Ea}{RT}}}{\beta} dT \quad \text{Equação 07}$$

### 3.2.1 Método isoconversional

Conforme sugerido pela ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), os métodos isoconversionais são livres de modelo de reação e consideram que os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial de Arrhenius e constante de velocidade) sejam determinados para cada

ponto de conversão, em várias curvas de TG, em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) mas no mesmo valor de conversão ( $\alpha$ ). O princípio dos métodos de isoconversão é que a taxa de reação de conversão ( $\alpha$ ) é apenas uma função da temperatura (T). Embora para aplicar os métodos não seja necessário identificar o modelo de reação, eles assumem a dependência da taxa de conversão a algum modelo –  $f(\alpha)$  (BREMS et al., 2011; MORTEZAEIKIA; TAVAKOLI; KHODAPARASTI, 2021).

Dentre os métodos empregados para a obtenção dos parâmetros cinéticos tem-se: métodos diferenciais e integrais. Os métodos isoconversionais diferenciais não fazem uso de nenhuma aproximação, então teoricamente, eles são potencialmente mais precisos do que os métodos integrais. Contudo, as imprecisões deste método surgem quando o calor da reação mostra uma dependência notável da taxa de aquecimento. Como os dados de TG são integrais, a utilização de métodos diferenciais irá introduzir ruído nos dados obtidos, desta maneira faz com que tais métodos não devam ser considerados mais precisos do que os métodos integrais (MORTEZAEIKIA; TAVAKOLI; KHODAPARASTI, 2021; YOUSEF et al., 2022a).

### 3.2.1.1 Método integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Considera que o processo de degradação e a temperatura (T) são os principais fatores que determinam a velocidade da reação em qualquer grau de conversão. Uma das vantagens deste método é não ser necessário conhecer a ordem da reação avaliada.

Considerando a taxa de aquecimento constante e integrando a Equação 07:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) dT \quad \text{Equação 08}$$

A Equação 08 não apresenta uma solução analítica, desta forma existem vários métodos de isoconversão integral que irão diferir das aproximações do termo da integral de temperatura, logo pode haver pequenas diferenças nos valores de energia de ativação ( $E_a$ ) e no fator pré-exponencial (A) quando utiliza e se compara dois métodos isoconversionais integrais para obtenção dos parâmetros cinéticos (BHAVANAM; SASTRY, 2015; MORTEZAEIKIA; TAVAKOLI; KHODAPARASTI, 2021).

O método FWO é derivado da aproximação de Doyle, para as equações mostradas anteriormente (DOYLE, 1962):

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A E_a}{g(\alpha) R}\right) - 2,315 - \left(0,4567 \cdot \frac{E_a}{R T}\right) \quad \text{Equação 09}$$

Onde

$\beta$  – taxa de aquecimento (em K min<sup>-1</sup>);

A – fator pré-exponencial de Arrhenius;

R – constante universal dos gases;

E<sub>a</sub> – energia de ativação (em kJ mol<sup>-1</sup>);

T – temperatura em K

### 3.2.2 Métodos de ajuste de modelos

O ajuste do modelo é a derivação dos parâmetros cinéticos associados a um modelo de reação particular, o qual propõe representar a dependência do avanço da reação à taxa de conversão ( $\alpha$ ). Esses métodos visam minimizar a diferença entre os valores teóricos calculados sobre as taxas de conversão da reação e os dados obtidos experimentalmente. Quando utilizados para analisar dados obtidos em diferentes taxas de aquecimento, pode ser útil para a determinação de mecanismos mais complexos (FELIX et al., 2022).

#### 3.2.2.1 Modelo da Energia de Ativação Distribuída (DAEM)

O método DAEM considera reações paralelas, irreversíveis e de primeira ordem, cada uma com seu próprio fator de frequência (ou fator pré-exponencial, A) e energia de ativação (E<sub>a</sub>). Este modelo requer, pelo menos, três conjuntos de dados experimentais que podem ser obtidos em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) nas análises termogravimétricas (BREMS et al., 2011; MORTEZAEIKIA; TAVAKOLI; KHODAPARASTI, 2021). De acordo com o modelo desenvolvido por Miura & Maki, todos os fatores de frequência (A) diferem apenas na energia de ativação e afirma também que o número de reações independentes é grande o suficiente para permitir uma distribuição gaussiana contínua da energia de ativação. Desta forma um modelo Double-Gaussiano foi desenvolvido, como descrito na equação a seguir: (MIURA; MAKI, 1998; QIAO et al., 2022; WANJUN; CUNXIN; DONGHUA, 2005)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left(\frac{A R}{E_a}\right) + 0,6075 \quad \text{Equação 10}$$

Onde

$\beta$  – taxa de aquecimento (em K min<sup>-1</sup>);

A – fator pré-exponencial de Arrhenius;

R – constante universal dos gases;

$E_a$  – energia de ativação (em kJ mol<sup>-1</sup>);

T – temperatura em K

Plota-se um gráfico de  $\ln\beta/T^2$  vs.  $1/T$  para obtenção dos parâmetros cinéticos.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais e reagentes

Os reagentes usados na síntese do IIP constam abaixo, na Tabela 1

Tabela 1. Reagentes utilizados e informações sobre grau de pureza e fabricante.

Nome	Grau de pureza (%)	Fabricante
ácido metacrílico (MAA)	99,5	Sigma-Aldrich
2,2'-azo-isobutironitrila (AIBN)	98	Sigma-Aldrich
dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA)	99,5	Sigma-Aldrich
cloreto de mercúrio (II)	99,5	Vetec
cloreto de níquel(II)	99	Vetec
dimetilsulfóxido (DMSO)	99,5	Vetec
Etanol PA	99,5	Vetec
1,5-difeniltiocarbazona (DITIZONA)	98	Fluka
acetonitrila (ACN)	HPLC, ≥99,9	Merck
ácido clorídrico 37 – 38% (HCl)	99	Merck

A água ultrapura foi obtida de um sistema de purificação de água modelo OS10LX (Gehaka®, São Paulo, SP, Brasil). As soluções de ácido clorídrico foram preparadas diluindo o ácido com água ultrapura.

Vidrarias e utensílios:

- Balão de fundo redondo 125 mL;
- Pipetas graduadas de 5, 10 e 20 mL;
- Seringa de 1 mL;
- Grau e pistilo;
- Garra;
- Termômetro;

As vidrarias utilizadas foram lavadas com etanol comercial (92,8%), posteriormente com água ultrapura e colocadas em solução de  $\text{HNO}_3$  a 10% (v/v) para descontaminação, por 24 horas. Posteriormente, a vidraria foi lavada com água deionizada e seca à temperatura ambiente.

## 4.2 Síntese dos polímeros

A metodologia seguida está de acordo com o proposto por Lins (LINS et al., 2019) com algumas alterações que estão relacionadas aos componentes da síntese e condições (monômero, íons moldes, eluente de remoção dos íons e temperatura). Este trabalho utilizou como solventes dimetilsulfóxido (DMSO) e acetonitrila (ACN), a ditizona (DTZ) como ligante, ácido metacrílico (MAA) e dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) como monômero e agente de ligação cruzada, respectivamente e como íons molde níquel(II) e mercúrio(II). O ácido clorídrico foi utilizado como eluente para remoção dos íons molde (LINS et al., 2019).

### Modificações propostas na rota de síntese

Na maioria dos casos, a temperatura de síntese no método de Bulk é de 60 °C, mas neste trabalho ela foi alterada para 100 °C a fim de acelerar a velocidade da reação.

Como o monômero é utilizado em excesso, a sua quantidade foi reduzida buscando minimizar o impacto ambiental, uma vez que se trata de um reagente tóxico. Nesse trabalho, reduziu-se pela metade a quantidade de monômero.

O ácido utilizado como eluente para remoção dos íons molde não foi o  $\text{HNO}_3$ , e sim o HCl, pois ele é amplamente utilizado nas sínteses de polímeros.

### Síntese do polímero de impressão iônica multifuncional – IIP- $\text{Ni}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$

Em um balão de vidro de fundo redondo (Figura 3) de 100 mL foi dissolvida, com agitação rápida, 0,2 mmol de ditizona em uma mistura de solventes (1:1) ACN/DMSO por 10 minutos para que houvesse a solubilização total da ditizona. Em seguida, foi adicionada à mistura 0,05 mmol de cloreto de mercúrio (II) e 0,05 mmol de cloreto de níquel (II), agitado por mais 30 minutos para formar os complexos

ditizonato de mercúrio(II) ( $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ ) e ditizonato de níquel(II) ( $\text{Ni}(\text{HDz})_2$ ). Posteriormente, mantendo a agitação, foram adicionados 16 mmol de MAA, 64 mmol de EGDMA e 0,08 mmol de AIBN, nesta ordem. Imediatamente, foi purgado gás nitrogênio dentro do balão de vidro e, após isso, o balão foi lacrado e colocado em banho de óleo a 100 °C. Na Figura 3, podemos observar o sistema contendo o balão de fundo redondo, devidamente fechado com uma rolha de borracha, imerso em banho de óleo aquecido a 100 °C.

Figura 3. Imagem do sistema durante o processo de síntese



Fonte: autora

A polimerização do IIP ocorreu em 17 minutos, obtendo-se um sólido vinho/marrom nominado de IIP- $\text{Ni}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ . O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C por 2 horas, macerado e tamisado a 80 mesh. Posteriormente, para retirar o excesso de reagentes, o IIP foi lavado sucessivas vezes com etanol PA e depois com água ultrapura para remoção de resíduo de etanol. Em seguida, o IIP foi colocado para secar na estufa, a 100 °C por 1 hora.

## **Síntese dos polímeros NIP e IIP-Ni<sup>2+</sup>**

O mesmo procedimento foi realizado usando apenas cloreto de níquel(II), gerando assim o sólido denominado IIP-Ni<sup>2+</sup>. A síntese do NIP teve o mesmo procedimento, porém não houve a adição do íon molde e a secagem após a síntese foi feita em um rotaevaporador, com rotação de 40 rpm, à 60 °C.

## **Lixiviação do íon molde**

Considerando os custos financeiros e a sustentabilidade, o desempenho da reutilização é um dos indicadores econômicos importantes para avaliar a aplicação dos IIPs, que são principalmente regenerados por lixiviação. Após vários ciclos de adsorção/dessorção, a taxa de recuperação está acima de 80% para a maioria dos IIPs, o que indica que estes materiais apresentam excelente estabilidade e desempenho de regeneração (SHI et al., 2022). A análise da remoção do íon molde presente no polímero IIP-Ni<sup>2+</sup> foi realizada adicionando-se, em erlenmeyers de 250 mL, 20 mL de HCl para cada 10 mg de amostra. Em seguida, a mistura foi agitada em mesa agitadora por 45 minutos. Após isso, a mistura foi filtrada e a leitura da solução contendo o íon molde foi realizada utilizando Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama, modelo: SensAA Dual, (GBC Scientific).

O procedimento foi repetido até que a leitura da solução fosse igual a leitura do branco (água ultrapura).

## **4.3 Técnicas de Caracterização empregadas**

### **4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Em um espectrômetro FTIR, uma parte da radiação infravermelha é absorvida pela amostra e parte dela é transmitida. O espectro gerado é a resposta de absorção e transmissão molecular resultante, a qual pode ser usada para identificação de grupos funcionais no material a ser analisado e sua concentração. O FTIR pode ser usado para caracterizar vários tipos de amostras (sólidos, líquidos, gases, polímeros, orgânicos etc.) que absorvem no infravermelho médio (aproximadamente 400–4000 cm<sup>-1</sup>) (FAHELELBOM et al., 2022).

Algumas frequências específicas (determinados comprimentos de onda) serão absorvidas se corresponderem à transição dos níveis vibracionais da molécula. A absorção de energia leva a estados de excitação molecular vibracionais e rotacionais e, como consequência, o espectro resultante é único e altamente característico, desta maneira, o FTIR pode ser usado para análises qualitativas e quantitativas. (FAHELELBOM et al., 2022; GIECHASKIEL; CLAIROTTTE, 2021)

Neste trabalho, foram obtidos espectros de Reflexão total atenuada (ATR), das três amostras, na região do infravermelho de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  com 16 varreduras por amostra, espectrômetro modelo FTIR Spectrum 100 (Perkim Elmer).

#### **4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura**

Entre as técnicas de microscopia eletrônica, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a opção mais viável para imagem e estudo da estrutura tridimensional (3D) de objetos. As imagens obtidas fornecem informações tamanho da partícula, forma, textura da superfície, química de massa e até mesmo estrutura cristalina (NOHL et al., 2022).

A técnica é baseada no uso de um feixe de elétrons acelerado, com comprimento de onda 100.000 vezes menor que o dos fótons de luz, o que possibilita aumentar o poder de ampliação das microscopias de luz (200 nm) para 1000 vezes (0,2 nm). O feixe de elétrons de alta energia se estende a superfície de uma amostra condutora, induzindo assim a emissão de outros elétrons (secundários), os quais são coletados, processados e convertidos em imagens 2D (PARISI et al., 2022).

As imagens de MEV dos IIPs (IIP- $\text{Ni}^{2+}$  e IIP- $\text{Ni}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ ) e do NIP foram obtidas através do Equipamento MEV Vega 3 LMU (TESCAN, República Tcheca), sendo que as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro de 10 - 25 nm no metalizador Q159R (Quorum Technologies, Inglaterra) antes de serem analisadas no equipamento MEV.

### 4.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica de DRX é bastante comum, não destrutiva e pode fornecer parâmetros de cristalitos e caracterizações estruturais de matéria orgânica amorfa através da intensidade e posição dos picos obtidos no difratograma e, devido a isso, é uma ferramenta útil para a determinação de estruturas dos materiais. Também pode-se avaliar os parâmetros de empilhamento de moléculas e cristalitos por meio das curvas quantitativas. Um dos benefícios da DRX é ser possível determinar o tamanho das partículas (BERGSLIEN, 2022).

A técnica consiste na emissão de um feixe de raios X incidentes e polarizados, que ao atingir uma estrutura cristalina, são espalhados. A maioria dos raios X espalhados interferirá destrutivamente, essencialmente cancelando uns aos outros. Entretanto, os raios X podem entrar em fase e formar uma nova onda, a depender da direção determinada pelo padrão repetitivo dos átomos que compõem a rede cristalina. Tal processo de interferência construtiva é conhecido como difração e dependerá das distâncias interatômicas, comprimento de onda dos raios X incidentes e seu ângulo de incidência ( $\theta$ ), conforme expresso pela Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ).

Assim, a difração é reflexo da estrutura cristalina ou amorfa da amostra e como cada amostra é composta por um conjunto específico de átomos arranjados de maneira particular, os ângulos de interferência construtiva formarão padrões únicos (BERGSLIEN, 2022; SADEGHTABAGHI; RABBANI; HEMMATI-SARAPARDEH, 2021).

Foi empregado o método do pó nas amostras dos IIP (IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>) em um Difractômetro de Raios X, XRD-7000 (Shimadzu, Japão) na escala de varredura de 10 à 80°, com velocidade de varredura de 2°/min na radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056$ ), a 40 kV de tensão e corrente de 30 mA com filtro de níquel.

### 4.3.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero é o valor de pH em que a amostra apresenta carga eletricamente neutra em sua superfície, pois o número de cargas positivas é igual ao de cargas negativas. Quando o pH da solução estiver abaixo deste determinado

ponto, ocorre o favorecimento da adsorção de ânions, pois a superfície do adsorvente está carregada positivamente e acima deste ponto, a superfície estará carregada negativamente e irá favorecer a adsorção de cátions (HAO et al., 2004; JIAO; REGALBUTO, 2008).

Foi utilizando o método do “experimento dos 11 pontos” (HAO et al., 2004), em que se usou uma solução de NaCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o pH foi ajustado em 11 pontos, na faixa de 2-12 usando HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e/ou NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), a cada erlenmeyer contendo 20 mg de amostra. Para isso, adicionou-se 50 mL da solução com pH ajustado e, em seguida, foram agitados por 24 h em temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em mesa agitadora a 120 rpm. As soluções foram filtradas e o pH final foi medido para traçar a curva de  $\Delta\text{pH}$  versus pH inicial. O ponto em que a curva toca no eixo X foi determinado como PCZ, pois tal valor está coerente com o valor obtido pela média dos pontos em que há estabilidade no pH final (JIAO; REGALBUTO, 2008).

#### 4.3.5 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TG) é definida como o “estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura” (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). A TG é muito utilizada para determinar a estabilidade térmica dos materiais, bem como avaliar o perfil de degradação de substâncias até amostras de matriz polimérica complexa. Pode-se fazer a 1ª derivada da Termogravimetria (DTG), para obter dados de temperatura inicial, final e a temperatura do pico onde a velocidade de perda de massa é máxima em cada decomposição. A análise consiste em adicionar uma massa da amostra em um cadinho sobre uma microbalança dentro de um forno (com atmosfera e temperatura controladas) que possui termopares que captam a mudança de temperatura e enviam a informação a um receptor (AHMAD et al., 2018; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

As análises foram realizadas usando um analisador termogravimétrico modelo TG-60 (Shimadzu), massa de  $8 \text{ mg} \pm 0,01 \text{ mg}$ , razão de aquecimento de 5, 10, 15 e  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio com vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , em um cadinho de platina.

#### 4.4 Estudo cinético de decomposição térmica

Faz-se necessário entender a cinética da reação da degradação térmica das amostras para determinar os principais parâmetros cinéticos que governam a reação e assim prever a estabilidade térmica dos polímeros impressos.

##### 4.4.1 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método FWO é derivado da aproximação de Doyle para a equação de Arrhenius (DOYLE, 1962). Neste trabalho, os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica foram empregados para obter os parâmetros cinéticos da decomposição térmica dos polímeros impressos e do polímero não-impresso. A equação que representa esse método pode ser escrita em sua forma logarítmica da seguinte forma (WANJUN; CUNXIN; DONGHUA, 2005):

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A E a}{g(\infty) R}\right) - 2,315 - \left(0,4567 \cdot \frac{E a}{R T}\right) \quad \text{Equação 09}$$

Onde

$\beta$  – taxa de aquecimento (em K min<sup>-1</sup>);  
 A – fator pré-exponencial;  
 R – constante universal dos gases;  
 Ea – energia de ativação (em kJ mol<sup>-1</sup>);  
 T – temperatura em K

Os parâmetros da equação de Arrhenius podem ser determinados por método gráfico, com energia de ativação e o fator pré-exponencial relacionado à inclinação da reta encontrada e ao coeficiente linear, respectivamente, quando se plota um gráfico de  $\ln\beta$  vs.  $1/T$ .

##### 4.4.2 Método da Energia de Ativação Distribuída (DAEM)

O método DAEM determina os parâmetros cinéticos assumindo que, simultaneamente, ocorrem um número infinito de reações paralelas de primeira ordem e a energia de ativação dessas reações é coordenada por uma função gaussiana (CAI; WU; LIU, 2014). Este método é descrito por Miura-Maki (MIURA; MAKI, 1998) através da equação abaixo (WANJUN; CUNXIN; DONGHUA, 2005):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E a}{R T} + \ln\left(\frac{A R}{E a}\right) + 0,6075 \quad \text{Equação 10}$$

Se plota um gráfico de  $\ln\beta/T^2$  vs.  $1/T$  para obtenção dos parâmetros cinéticos.

O estudo cinético foi realizado com o NIP, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, empregando os métodos isoconversionais FWO e DAEM.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

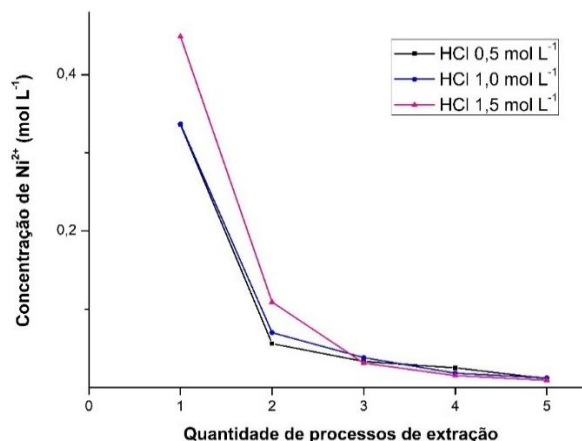
### 5.1 Modificações na síntese

As modificações propostas na síntese (variação e acréscimo de íon molde, redução de 50% de monômero, aumento da temperatura de 80 para 100 °C e troca do eluente de lixiviação) não alteraram a estrutura polimérica dos IIPs, quando comparados com os sólidos gerados por Lins et al (2019). Além disso, tais modificações reduziram consideravelmente o tempo de polimerização, antes de 3 horas e 40 minutos para, apenas, 17 minutos. A redução do tempo resulta em uma maior frequência analítica, tornando o processo mais vantajoso. Dentre as vantagens, tem-se também a redução de reagentes tóxicos, minimizando o impacto ambiental.

### 5.2 Lixiviação do íon molde

A lixiviação com ácido ocorre para remover o íon molde e gerar a cavidade seletiva nos polímeros, podendo ocorrer ainda a remoção de excesso de reagentes utilizados na síntese (ZHOU; WANG; WANG, 2022). Neste trabalho, utilizou-se HCl para a lixiviação, diferente do que foi proposto por Lins (2019). Após a terceira lavagem, pode-se observar, através da Figura 4, que a porcentagem de remoção do íon molde da cavidade seletiva é próxima para todas as concentrações de HCl. Com isso, a concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi a mais indicada, visando minimizar o uso de reagentes.

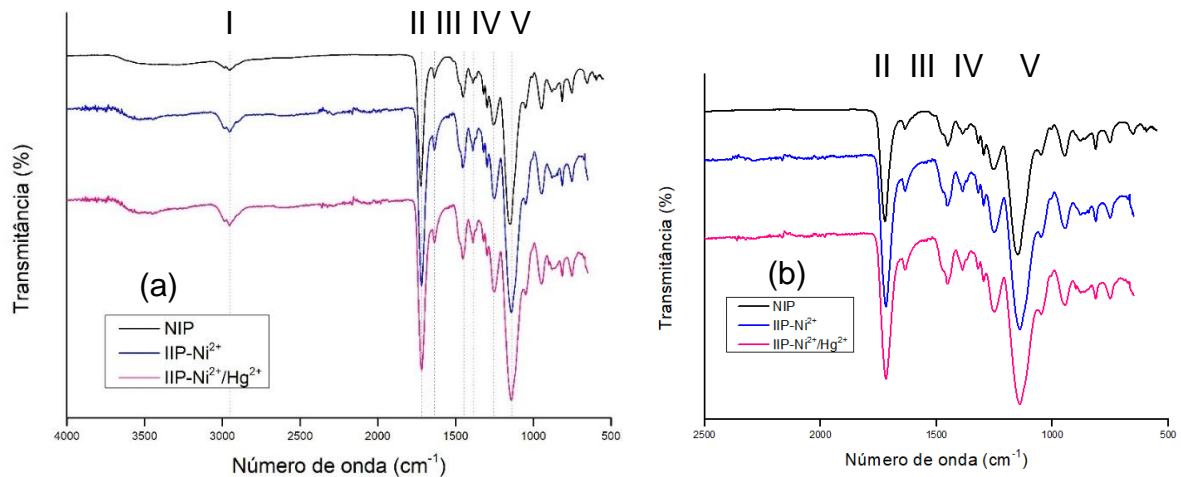
Figura 4. Influência da concentração de HCl para remoção do íon molde da cavidade seletiva



### 5.3 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros obtidos (Figura 5) das amostras NIP, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> apresentam grandes semelhanças, diferindo apenas na intensidade das absorções, deslocamentos de algumas bandas entre os polímeros impressos e o polímero não impresso. Além disso, podemos observar na Figura 5 que há pouca interferência no espectro da amostra NIP, em comparação as amostras IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, as quais apresentam uma linha de base com uma interferência significativa. Isso pode ter ocorrido pois as amostras foram caracterizadas em duas instituições parceiras e, apesar dos equipamentos serem do mesmo modelo e terem usado as mesmas condições, o analista do laboratório 2, ao notar a interferência na leitura, nos informou que macerou mais a amostra. Dessa forma, quanto maior a relação entre área superficial e volume de amostra, melhor clareza no espectro. Tais resultados estão coerentes com os resultados obtidos por Lins (LINS et al., 2019), indicando que a estrutura polimérica se manteve semelhante.

Figura 5. Espectro de Infravermelho por Reflexão total atenuada (FTIR-ATR) das amostras NIP, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> de **(a)** 4000 a 500 cm<sup>-1</sup> e de **(b)** 2500 a 500 cm<sup>-1</sup>



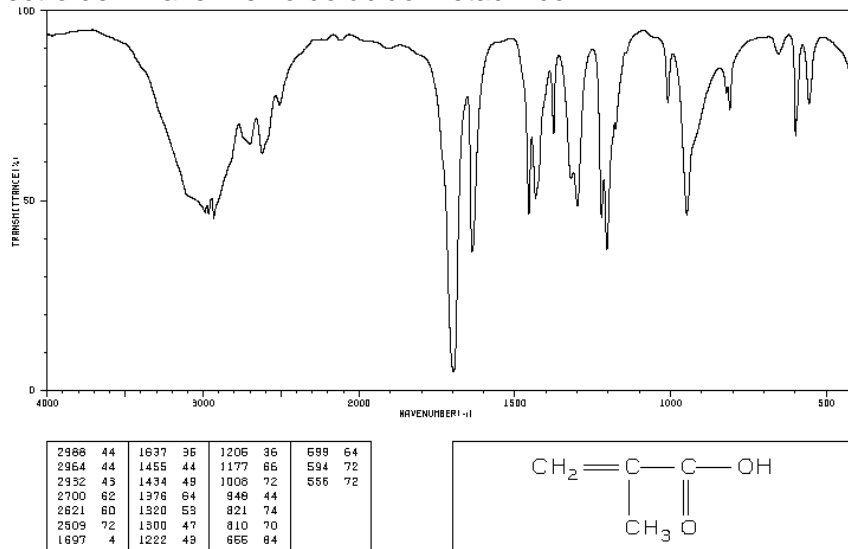
Na amostra NIP, observamos uma banda bastante discreta de hidroxila referente ao monômero MAA, como podemos observar na Figura 6. Isso possivelmente ocorre como consequência de ligações de hidrogênio (inter)intramolecular na cadeia polimérica, porém observa-se uma banda larga e

pouco intensa entre 3600 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , nas amostras IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, que pode estar relacionada também a presença de hidroxila (-OH) decorrente da absorção de umidade, devido ao tempo que as amostras levaram para serem analisadas.

Na região I da Figura 5, faixa de 3060-2830  $\text{cm}^{-1}$ , notamos a presença de absorções de fraca intensidade que são atribuídas a estiramentos de ligações C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H e C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H. A amostra NIP apresenta menor intensidade que as demais amostras para essa região e isso está relacionado a razão da área superficial específica, uma vez que segundo Planinšek (PLANINŠEK et al., 2006), o tamanho das partículas e a área superficial específica influenciam diretamente na absorção e reflectância.

A região II que corresponde à absorção na faixa de 1720  $\text{cm}^{-1}$ , está associada ao estiramento C=O, que neste caso refere-se a carbonila presente no monômero, o ácido metacrílico, como observado em polímeros sintetizados utilizando o mesmo monômero, agente de ligação cruzada e iniciador radicalar. Na Figura 6, essa banda da carbonila está em 1697  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que, após a polimerização, a banda foi deslocada, sendo mais uma evidência de que houve o consumo do MAA (LANGEROODI et al., 2022; MIRANDA; DOMINGUES; QUEIROZ, 2016). Próximo a essa banda, na região III da Figura 5, tem-se uma banda fraca em 1636  $\text{cm}^{-1}$  (para as três amostras) de estiramento C=C, enquanto na Figura 6 a banda referente ao grupamento vinílico aparece intensa. As bandas na região de 3000 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ , que estão presentes no espectro do MAA (Figura 6) também não aparecem nos polímeros formados, confirmando que houve a polimerização completa da molécula de MAA para formação da cadeia polimérica (YUSOF; MEHAMOD; MOHD SUAHI, 2019).

As absorções na faixa de 1455 e 1388  $\text{cm}^{-1}$ , observadas na região (d) da Figura 5, são atribuídas a dobramentos de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, respectivamente. Na região (e), as bandas entre 1256 e 1142  $\text{cm}^{-1}$  são estiramentos de ligação C-O, característica de éster, referentes ao dimetacrilato de etilenoglicol (LINS *et al.*, 2019). Os espectros dos polímeros impressos, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, apresentam bandas iguais, com mesma intensidade, o que evidencia que a impressão simultânea não interfere na formação da cadeia polimérica, uma vez que o metal é incorporado ao ligante para formar um template antes de reagir com o monômero.

Figura 6. Espectro de Infravermelho do ácido metacrílico<sup>1</sup>

Fonte: SDBSWeb (2020)

Na Tabela 2 encontra-se resumido as bandas encontradas nos polímeros impressos conforme as regiões já citadas.

Tabela 2. Principais bandas e absorções observadas nos espectros de FTIR das amostras NIP, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>

Região	Bandas	Número de onda das absorções (cm <sup>-1</sup> )		
		NIP	IIP-Ni <sup>2+</sup>	IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup>
I	$\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ e $\text{C}_{\text{sp}^2\text{-H}}$	3045-2840	3060-2840	3060-2830
II	$\nu_{\text{C=O}}$	1722	1718	1717
III	$\nu_{\text{C=C}}$	1636	1636	1636
IV	Desdobramento de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	1452 e 1388	1455 e 1388	1455 e 1388
V	$\nu_{\text{C-O}}$	1256 e 1148	1250 e 1142	1250 e 1142

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

As partículas das amostras, como podemos observar na Figura 7, apresentam diferentes tamanhos e estruturas com superfície irregular e rugosa, o que era esperado, pois os sólidos sintetizados através do método de polimerização em Bulk

<sup>1</sup> SDBSWeb: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, acessado em: 21 de setembro de 2020)

apresentam tais características, como consequência da polimerização e maceração do sólido (KEÇILI et al, 2020).

Figura 7. Imagens de MEV das amostras (a) IIP-Ni<sup>2+</sup> e (b) IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> ampliadas 103x e da amostra (c) NIP ampliada 1000x

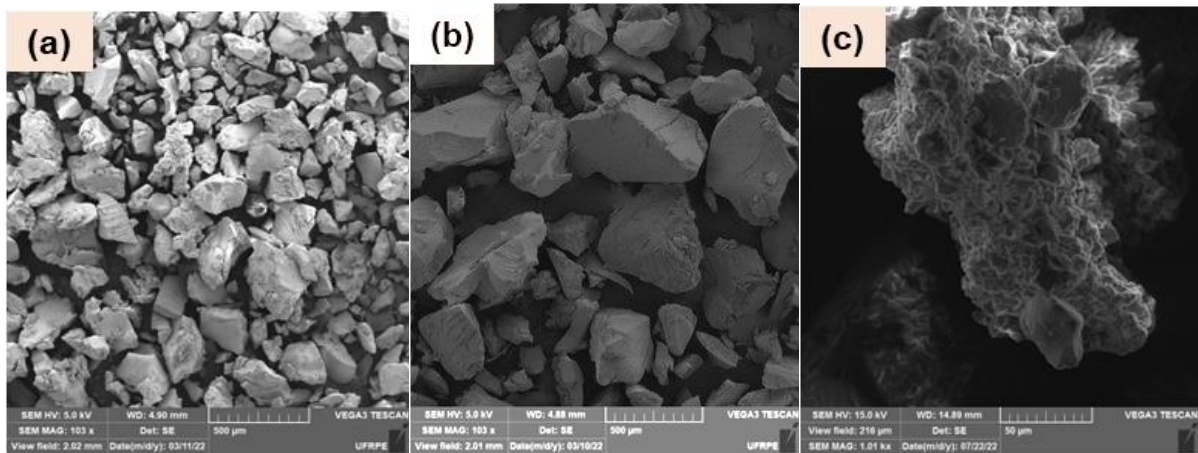
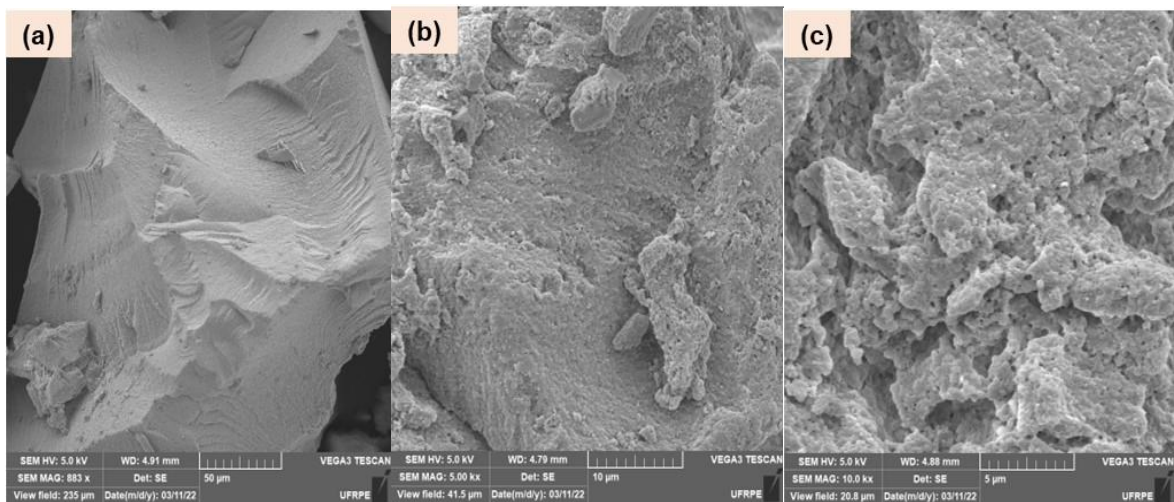


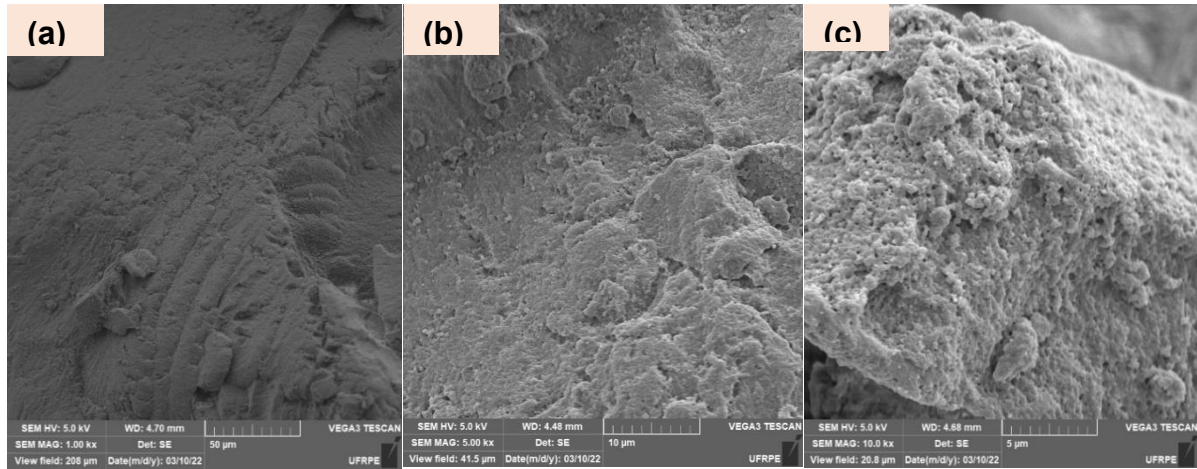
Figura 8. Imagens de MEV da amostra IIP-Ni<sup>2+</sup> nas ampliações: (a) 883x, (b) 5000x e (c) 10000x.



A Figura 8b, da amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>, em ampliação de 5000x, indica que a superfície se apresenta com aspecto de baixas cavidades, pequenos poros; percebe-se partículas agregadas a superfície formando novas camadas em toda a superfície rugosa. Na ampliação de 10000x (Figura 8c) observa-se que várias cavidades foram formadas, gerando poros largos.

As imagens da amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, Figura 9, apresentam grande similaridade com as imagens da Figura 8, como podemos observar a seguir.

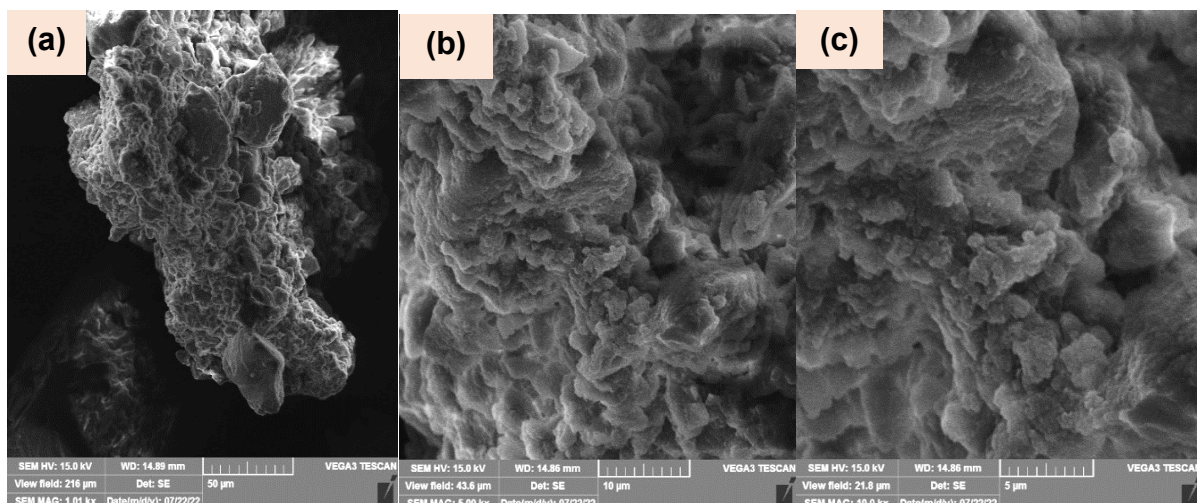
Figura 9. Imagens de MEV da amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> nas ampliações: (a) 1000x, (b) 5000x e (c) 10000x



Uma vez que a superfície dos polímeros impressos é irregular, porosa e áspera, aos compararmos com as partículas do polímero não-impresso (NIP), espera-se que a superfície dos NIPs seja mais regular, com menos poros e menos áspera.

A intensidade de irregularidades e poros nas superfícies de polímeros impressos está diretamente ligada à presença do íon molde na rede polimérica, o qual tem função de formar cavidades específicas no processo de polimerização. No NIP, como há a ausência do template do ligante (ditizona) e íon molde, não ocorre a formação de sítios específicos, ocasionando, portanto, uma superfície menos irregular de suas partículas, conforme vemos na Figura 10. (JAGIRANI et al., 2020; LI, Min et al., 2018; LINS et al., 2019).

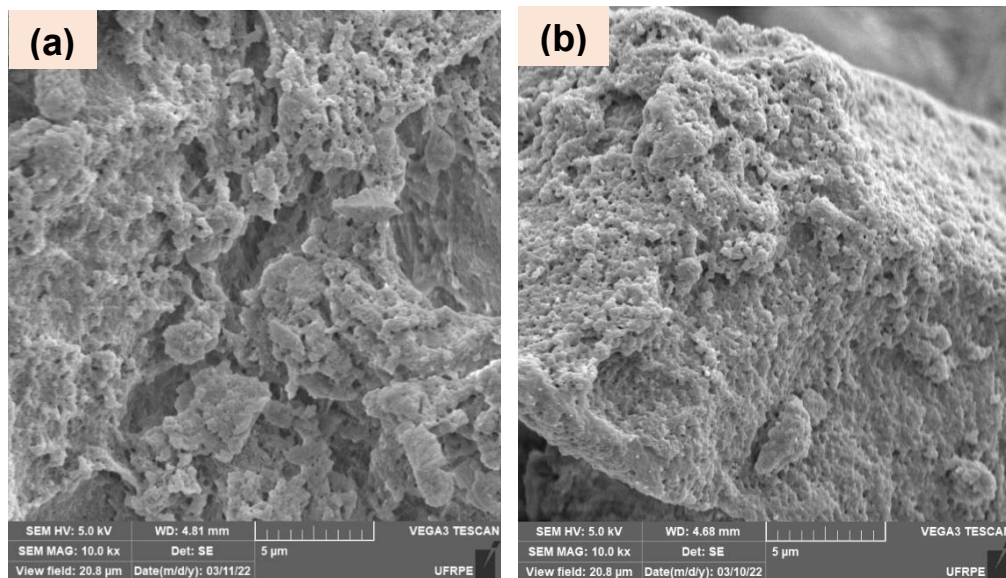
Figura 10. Imagens de MEV da amostra NIP nas ampliações: (a) 1000x, (b) 5000x e (c) 10000x



Aparentemente, há uma quantidade menor de partículas menores agregadas, conferindo uma superfície menos irregular à amostra NIP em comparação com os polímeros impressos.

Ao comparamos as imagens das amostras IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, na Figura 11, podemos inferir de que a amostra mono impressa apresenta mais poros e cavidades do que a amostra impressa com dois íons molde. Contudo, só poderíamos afirmar isso ao realizar análise de área superficial específica e porosidade.

Figura 11. Imagens de MEV na ampliação 10000x das amostras: (a) IIP-Ni<sup>2+</sup> e (b) IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>.

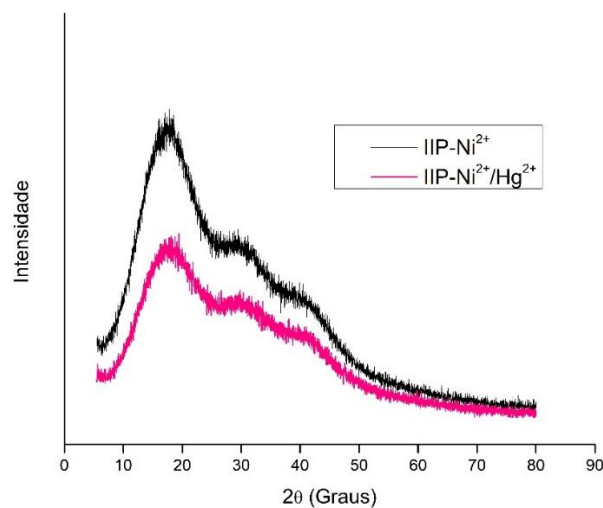


Caso isso seja confirmado, isto pode estar relacionado ao fato de que, ao realizar a impressão dupla, pode haver uma maior interação inter e intramolecular entre as moléculas dos polímeros, gerando uma leve compactação, uma vez que o tamanho do raio iônico do níquel é inferior ao raio iônico do mercúrio. Isso ocasionará em estruturas poliméricas de tamanhos diferentes, podendo haver uma interação mais efetiva das moléculas durante o processo de polimerização, pois no polímero mono impresso, as moléculas terão a mesma dimensão o que não resulta em diferentes sítios para interação.

## 5.5 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas apresentam picos largos, mostrando que os polímeros impressos são principalmente amorfos. Observa-se, na Figura 12, que as amostras de DRX apresentam padrões semelhantes, mas com intensidades diferentes. No IIP-Ni<sup>2+</sup> ocorrem valores 2θ de 17°, 29° e 41° com os dois últimos picos com maior intensidade comparado ao IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>. Este apresenta os valores de 17°, 30° e 41°, porém com os picos 30° e 41° mais largos e com menor intensidade (LINS et al., 2019).

Figura 12. Difratomogramas de raios X do IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>

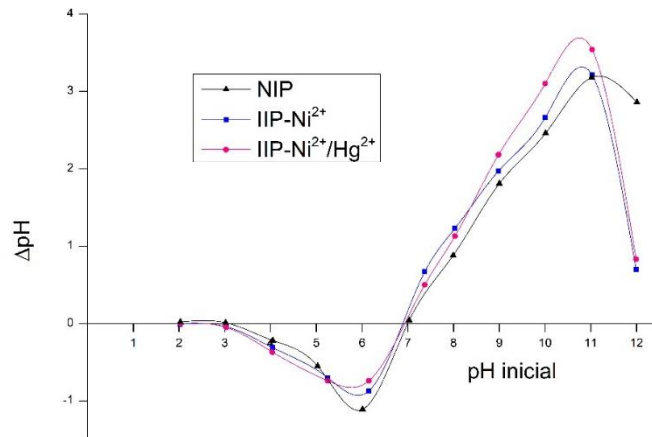


Os picos observados são semelhantes aos valores de 2θ de complexos de metais com ditizona. A menor intensidade apresentada no polímero de impressão dupla pode estar relacionada a estrutura mais compactada da amostra, conforme sinalizado anteriormente (HANNA; MEKEWI; EL-MOSALLAMY, 2003; LINS et al., 2019).

## 5.6 Potencial isoeletrônico ou potencial de carga zero (PCZ)

Esta análise foi realizada para auxiliar na determinação do pH ótimo para adsorção dos íons de interesse.

Figura 13. Gráfico da diferença de potencial pelo pH inicial das amostras NIP, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>



Conforme consta na Tabela 3 abaixo, e observando a Figura 13, os polímeros apresentam valores de PCZ bastante próximos. Tais valores indicam que para adsorção de superfície, os sólidos não apresentam favorecimento para adsorção de ânions e/ou cátions, o que não interfere na adsorção seletiva dos íons molde utilizados neste trabalho empregando o níquel(II) e mercúrio(II).

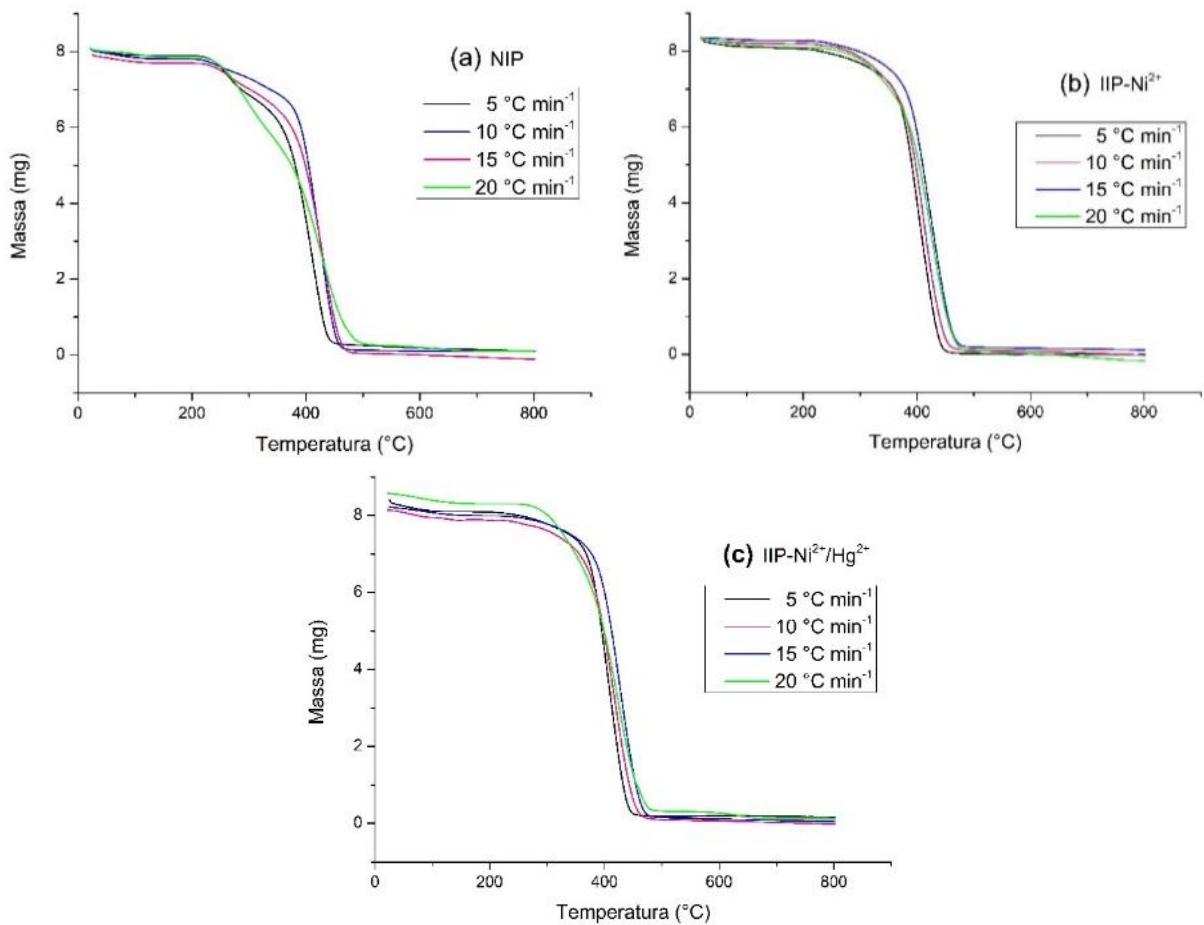
Tabela 3. Valores do ponto de carga zero

Amostras	pH <sub>Pcz</sub>
NIP	7,06
IIP-Ni <sup>2+</sup>	6,82
IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup>	6,89

### 5.7 Análise Termogravimétrica / Derivada termogravimétrica (TG/DTG)

Os perfis das curvas termogravimétricas dos polímeros impressos e não-impresso, expostos na Figura 14, apresentam-se semelhantes. Analisando as curvas TG e as curvas do DTG (Figura 15), percebe-se a existência de um evento principal de perda de massa, entre 201,5 – 498,6 °C para o NIP, 209 – 507 °C para o IIP-Ni<sup>2+</sup> e entre 215,2 – 514,7 °C para o IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, totalizando uma perda de massa de 96,29%, 96,94% e 96,35% respectivamente. A partir de 500 °C, observa-se que não há praticamente variação de massa, pois registra-se zero de massa.

Figura 14. Curvas termogravimétricas nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min<sup>-1</sup> do (a) NIP; (b) IIP-Ni<sup>2+</sup> e (c) IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>



A primeira perda de massa, a qual é baixa e quase imperceptível no gráfico na faixa de 50 a 150 °C, está associada à evaporação da água e demais solventes voláteis empregados na síntese. O fato de perda de massa ser bastante sutil indica que há pouco resíduo de solventes e água, pois os polímeros foram secos adequadamente, como evidenciado pelos resultados de FTIR (Figura 5); já o segundo evento tem maior perda de massa e está relacionado com a decomposição da cadeia polimérica, entre 200 – 514 °C, aproximadamente.

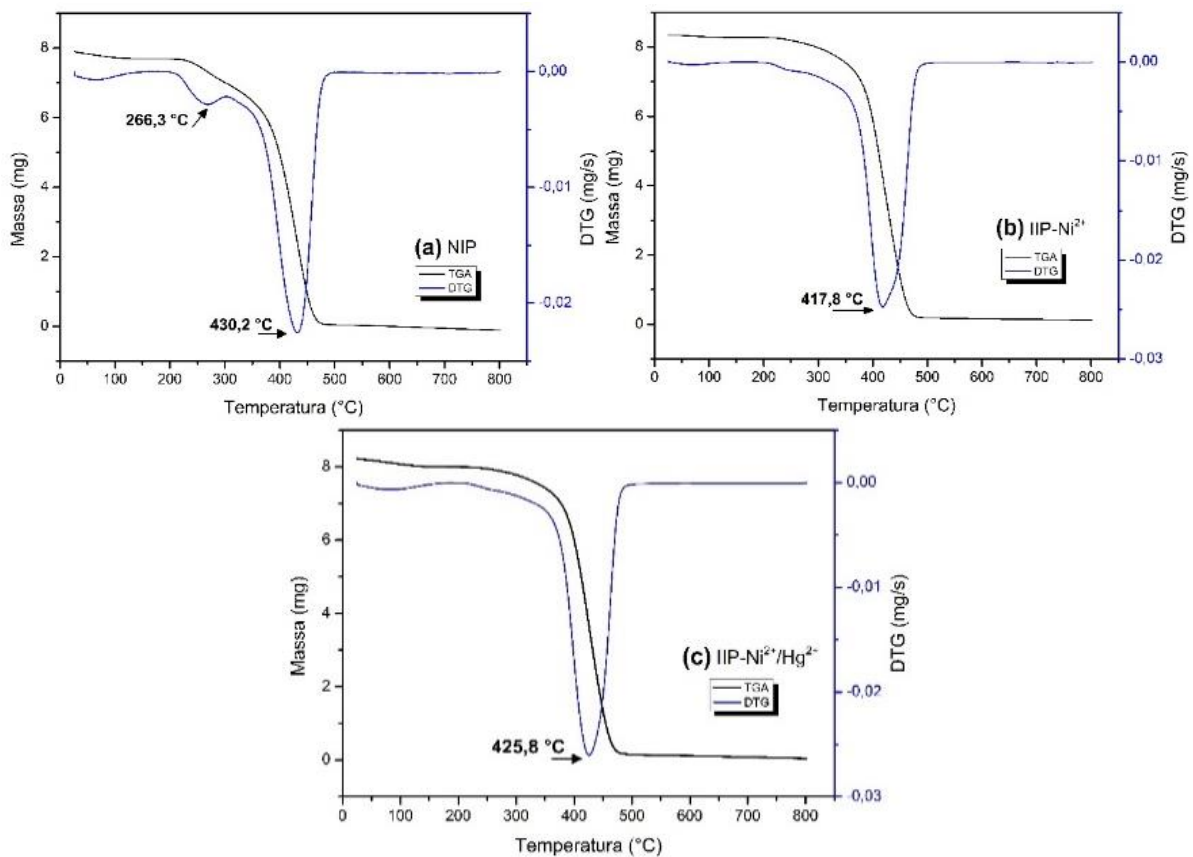
Quanto menor for o intervalo de decomposição em curvas com um único evento, maior a estabilidade térmica do material quando submetido ao aquecimento (BRITAIN; BRUCE, 2006; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009; WANJUN; CUNXIN; DONGHUA, 2005)

A análise das curvas termogravimétricas nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min<sup>-1</sup> evidenciam um deslocamento na região de máxima decomposição

térmica para temperaturas maiores ao se aumentar a taxa de aquecimento, como consta na Figura 14. Este fenômeno está associado a histerese, que acarreta um aumento no gradiente de temperatura dentro da amostra (DOLLIMORE; LERDKANCHANAPORN, 1998; MOTHÉ; AZEVEDO, 2009; XIAO; YANG, 2013). As curvas apresentam perfis semelhantes, com dois eventos de perda de massa, como citado anteriormente.

Como evidenciado no DTG, na Figura 15, a temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um valor máximo é 417,6 °C para o IIP-Ni<sup>2+</sup> e em 425,8 °C para a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> e de 266,3 e 430,2 °C para o NIP, indicando que ocorre uma primeira reação mais lenta e uma segunda reação mais rápida para o NIP. Isso é confirmado pelo estudo cinético, que evidencia que o NIP tem temperaturas mais baixas para a faixa de conversão  $\alpha = 0,5$ .

Figura 15. Curvas termogravimétricas TG e suas derivadas na taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> do (a) NIP; (b) IIP-Ni<sup>2+</sup> e (c) IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>



A perda de massa acima de aproximadamente 500 °C é sutil e pode-se associar ao final da degradação dos complexos ditizonato de mercúrio e ditizonato de níquel contidos na cadeia polimérica dos polímeros (HANNA; MEKEWI; EL-MOSALLAMY, 2003).

## 5.8 Estudo cinético

Os parâmetros cinéticos obtidos nos métodos de FWO e DAEM, da amostra estão resumidos na Tabela 3 e em forma de gráfico na Figura 16.

Como pode ser observado na Tabela 4 e Figura 16, o principal evento de decomposição está relacionado ao início da etapa de despolimerização da amostra. Tal evento também é observado na curva DTG (Figura 15) e tem início antes da faixa de conversão  $\alpha = 0,1$ , para os polímeros impressos IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, em 209,0 e 215,2 °C respectivamente.

Para o método de FWO, as energias de ativação mais altas são observadas em 203,88, 214,26 e 219,82 kJ mol<sup>-1</sup> para NIP, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, respectivamente, em diferentes faixas de conversões ( $\alpha$ ), o que é comum em decomposição de amostras de matriz complexa como polímeros (BHAVANAM; SASTRY, 2015; FAN et al., 2017).

Os dois métodos evidenciam aumento crescente de energia de ativação ( $E_a$ ) para as amostras IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, enquanto para o NIP, nas faixas de conversão 0,05 a 0,25 apresenta uma queda nos valores de  $E_a$ , o que é evidenciado pelo coeficiente de correlação  $R^2$ , na Tabela 4, abaixo de 0,9000. Esses coeficientes estão baixos para as três amostras nas faixas de conversão citadas.

Os valores das energias de ativação ( $E_a$ ) dos polímeros impressos são próximos e notavelmente maiores que os valores obtidos para o polímero não-impresso. Isso corrobora a informação que o NIP apresenta estrutura menos estável que os IIPs devido a ausência do íon molde durante a síntese (ABBASI et al., 2015; BUDRUGEAC et al., 2022; WANG, Liyan et al., 2019).

Tabela 4. Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de FWO e DAEM nas diferentes faixas de conversão, para as amostras NIP; IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>

Faixa de conversão ( $\alpha$ )	Método FWO						Método DAEM					
	NIP Ea (kJ)	R <sup>2</sup>	IIP-Ni <sup>2+</sup> Ea (kJ)	R <sup>2</sup>	IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> Ea (kJ)	R <sup>2</sup>	NIP Ea (kJ)	R <sup>2</sup>	IIP-Ni <sup>2+</sup> Ea (kJ)	R <sup>2</sup>	IIP-Ni <sup>2+</sup> /Hg <sup>2+</sup> Ea (kJ)	R <sup>2</sup>
0,05	90,83	0,1199	47,92	0,7835	72,347	0,9277	99,37	0,1403	57,208	0,8382	81,41	0,9425
0,10	53,54	0,4577	87,89	0,6892	120,97	0,6411	62,791	0,5382	98,073	0,7346	131,13	0,6775
0,15	42,03	0,5134	151,18	0,7791	133,36	0,4421	51,925	0,6186	161,74	0,8017	143,97	0,4803
0,20	54,43	0,4913	190,03	0,8731	165,69	0,5760	64,845	0,5794	200,76	0,8848	176,5	0,6068
0,25	79,53	0,5614	204,21	0,9208	190,49	0,7032	90,201	0,6228	215,06	0,9273	201,42	0,7262
0,30	105,2	0,6438	209,65	0,9382	204,17	0,7941	116,03	0,6878	220,58	0,9439	215,18	0,8110
0,35	125,1	0,7171	213,05	0,9549	210,11	0,8362	136	0,7502	224,06	0,9591	221,2	0,8504
0,40	140,5	0,7657	214,27	0,9637	215,32	0,8766	151,56	0,7920	225,35	0,9671	226,48	0,8874
0,45	153,4	0,8111	211,02	0,966	216,56	0,9054	164,46	0,8318	222,17	0,9693	227,79	0,9139
0,50	163,8	0,8364	211,19	0,9728	218,7	0,9241	174,93	0,8538	222,41	0,9754	229,98	0,9310
0,55	173,03	0,8699	208,68	0,9765	219,82	0,9417	184,29	0,8836	219,97	0,9788	231,17	0,9471
0,60	180,8	0,8950	205,51	0,9807	219,3	0,9505	192,16	0,9059	216,87	0,9826	230,7	0,9552
0,65	185,8	0,9102	207,47	0,9844	219,56	0,9617	197,21	0,9193	218,89	0,9859	231,03	0,9654
0,70	191,1	0,9210	204,77	0,9879	217,53	0,9676	202,54	0,9291	216,26	0,9891	229,07	0,9708
0,75	195,4	0,9370	203,99	0,9924	217,56	0,9762	206,89	0,9434	215,56	0,9932	229,16	0,9786
0,80	200,5	0,9536	203,78	0,9956	214,34	0,9839	212,14	0,9584	215,42	0,9960	226,02	0,9855
0,85	201,05	0,9660	202,8	0,9975	213,01	0,9950	212,64	0,9695	214,52	0,9977	224,75	0,9955
0,90	203,9	0,9738	200,78	0,9993	209,04	0,9999	215,64	0,9765	212,59	0,9994	220,88	0,9999

Observa-se que na faixa de conversão de 0,25 a 0,90, os valores de  $E_a$  para os IIPs são próximos nos dois métodos, ficando uma média de  $207 \text{ kJ mol}^{-1}$  (FWO) e  $218 \text{ kJ mol}^{-1}$  (DAEM) próximos para a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>. Por sua vez, para a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> a faixa de conversão que apresenta uma baixa variação da  $E_a$  que vai de 0,30 a 0,90 e têm-se uma média de  $215 \text{ kJ mol}^{-1}$  (FWO) e  $226,41 \text{ kJ mol}^{-1}$  (DAEM). Nos  $\alpha$  iniciais, a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> apresenta valores maiores de  $E_a$  nos dois métodos ( $72,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  em FWO e  $81,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  DAEM), em comparação as outras amostras. Os valores de  $E_a$  permanecem crescentes até  $\alpha = 0,9$ , em  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente, indicando que a decomposição da cadeia polimérica ocorre de forma gradual.

A variação dos valores de  $E_a$  está coerente com o esperado para amostras poliméricas complexas, que não apresentam uma cinética de decomposição bem definida, como são os casos dos polímeros de impressão iônica (CASTRO; VIRGENS, DAS, 2019; YOUSEF et al., 2022).

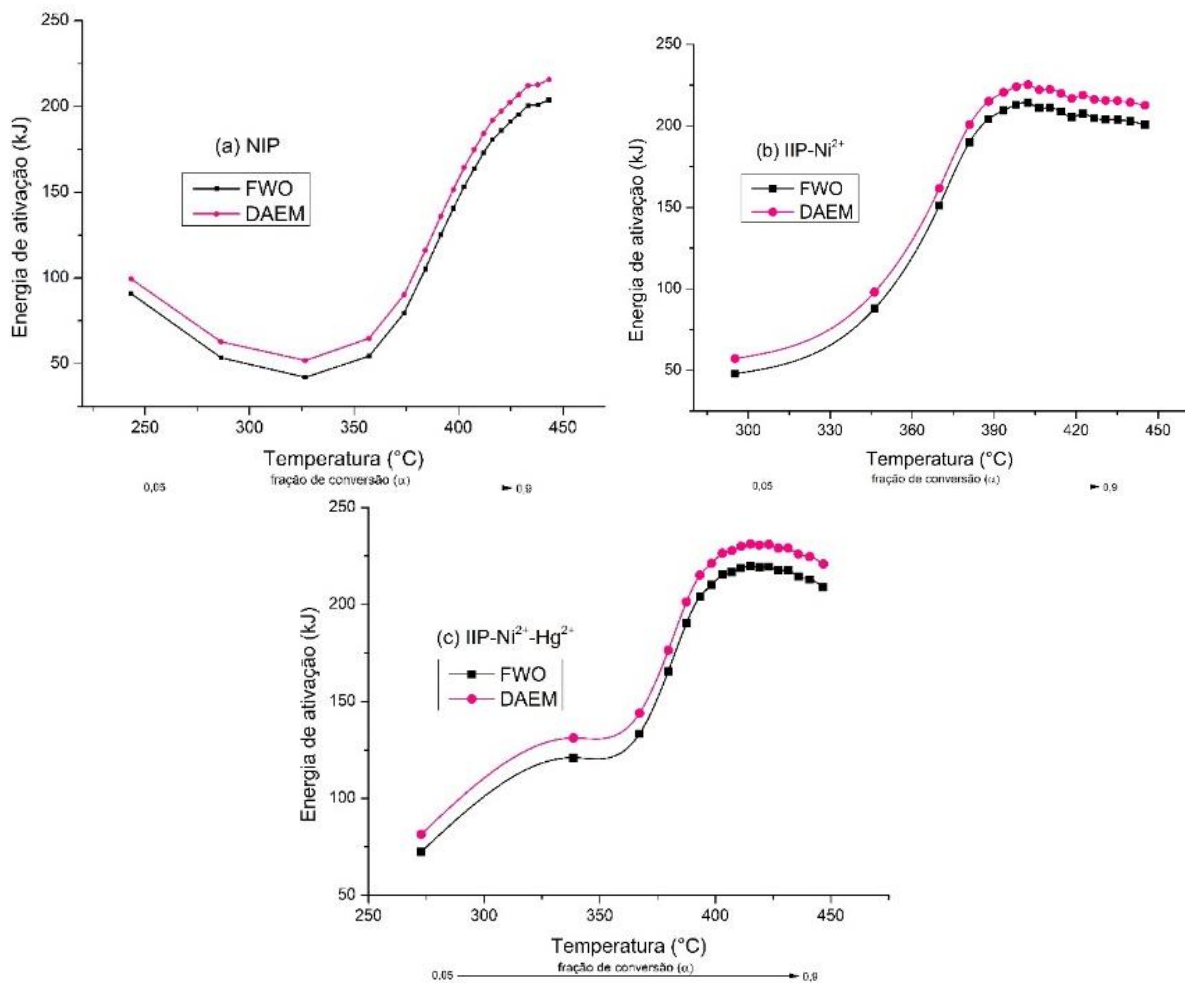
Observa-se também que a impressão iônica (com um ou dois íons molde) influencia a cinética de decomposição dos polímeros obtidos, uma vez que os valores de  $E_a$  da amostra IIP-Ni<sup>2+</sup> apresentam uma estabilidade nos dois métodos, variando pouco entre o  $\alpha = 0,30$  a  $0,90$ , com perfil gráfico com baixa inclinação, semelhante a uma reta horizontal. Por outro lado, a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> apresenta valores crescentes nesta mesma faixa, resultando em um perfil gráfico curvilíneo, como observa-se na Figura 16. A amostra NIP apresenta uma curva crescente, sem um patamar de valores constantes de  $E_a$  (CASTRO; SILVA; VIRGENS, 2020).

Segundo Mortezaeikia e coautores, um valor aparentemente constante de  $E_a$  em uma certa faixa de conversão indica que a decomposição ocorre através de uma única etapa, enquanto mudanças graduais e significativas  $E_a$  são indicações de uma mudança no mecanismo geral de decomposição, corroborando com o que é evidenciado pela curva TG/DTG (BHAVANAM; SASTRY, 2015; MORTEZAEIKIA; TAVAKOLI; KHODAPARASTI, 2021).

Apesar da amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> apresentar maiores valores de energia de ativação nos dois métodos analisados, como podemos observar na Tabela 4, a impressão dupla não confere uma maior estabilidade térmica ao material, pois a

faixa de temperatura de  $\alpha$  0,05 a 0,90 para a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup> é de 272,7 a 446,7 °C, enquanto que para a amostra IIP-Ni<sup>2+</sup> essa a faixa de temperatura vai de 295,1 a 445,2 °C, apresentando um  $\Delta T$  menor que a variação da amostra IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>. Segundo Mothé (2009), quanto menor o intervalo da temperatura inicial e final de decomposição, mais estável é o material para decomposição térmica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Figura 16. Gráfico da Ea (obtida pelos métodos de FWO e DAEM) em função do aumento da temperatura das amostras: (a) NIP; (b) IIP-Ni<sup>2+</sup> e (c) IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>



Na Tabela 4 também é possível verificarmos o  $R^2$  das retas de obtenção da Ea e vemos que ambos os métodos estão adequados ao comportamento termocinético das amostras. A degradação do complexo formado entre o ligante (ditizona) e os íons moldes, evento bastante discreto observado na curva TG (Figura 14), não aparece no estudo cinético pois ocorre em temperaturas acima de 500 °C, além da faixa de degradação ( $\alpha$ ) trabalhada (0,05 a 0,9) (HANNA; MEKEWI; EL-MOSALLAMY, 2003).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Foi possível sintetizar IIP com um íon molde e um IIP bifuncional com dois íons moldes simultaneamente, denominados IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, respectivamente;
- A quantidade de monômero foi reduzida pela metade, diminuindo consideravelmente o tempo de síntese (3 horas e 40 min para 17 minutos apenas), sem alterar a estrutura polimérica;
- Após a 3ª lavagem dos IIPs, não há diferença significativa da concentração do ácido na lixiviação do íon molde, sendo assim, a concentração de HCl mais indicada para remoção do íon molde é 0,5 mol L<sup>-1</sup>;
- Ao comparar os espectros de FTIR do monômero e das amostras, podemos inferir que todo o monômero foi consumido durante a síntese para formação da cadeia polimérica;
- Foi possível caracterizar os sólidos com as técnicas propostas e os resultados indicam que as estruturas poliméricas do NIP e dos polímeros impressos com íons, IIP-Ni<sup>2+</sup> e IIP-Ni<sup>2+</sup>/Hg<sup>2+</sup>, são similares como o esperado;
- As imagens de MEV indicam que há uma importante influência do tipo de íon molde para a geração de poros nos IIPs;
- As três apresentam PCZ próximo a 7, indicando que a adsorção de íons moldes (cátions) na superfície pode ser favorecida em meio básico;
- As curvas TG apresentam similaridade e um único evento de perda de massa. Ainda, com os dados da TG foi possível determinar os parâmetros cinéticos através dos métodos de FWO e DAEM;
- O estudo cinético está coerente com outros estudos sobre amostras de matriz polimérica complexa e os valores de R<sup>2</sup> indicam que os métodos estão adequados para as amostras;
- As Ea encontradas não foram constantes, mas a variação foi pequena e pode estar relacionada às aproximações dos métodos;

- A amostra IIP-Ni<sup>2+</sup> apresenta maior estabilidade térmica, pois o evento de perda de massa ocorre em menor variação de temperatura que as demais amostras;

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, S.; ROUSHANI, M.; KHANI, H.; SAHRAEI, R.; MANSOURI, G. Synthesis and application of ion-imprinted polymer nanoparticles for the determination of nickel ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 140, p. 534–543, 5 abr. 2015. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2014.11.107>.
- AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; LIU, C. G.; TAWAB, A.; BAI, F. W.; SAKDARONNARONG, C.; XU, J.; RAHIMUDDIN, S. A.; GULL, M. Bioenergy potential of *Wolffia arrhiza* appraised through pyrolysis, kinetics, thermodynamics parameters and TG-FTIR-MS study of the evolved gases. **Bioresource Technology**, vol. 253, nº January, p. 297–303, 2018. DOI 10.1016/j.biortech.2018.01.033.
- ALI, I. M.; ZAKARIA, E. S.; KHALIL, M.; EL-TANTAWY, A.; EL-SAIED, F. A. Synthesis of ion-imprinted polymers based on chitosan for high selectivity of La(III), Ce(III) and Sm(III) via solid phase extraction. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 356, p. 119058, 15 jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119058>.
- ALSHUIAEL, S. M.; AL-GHOUTI, M. A. Development of a novel tailored ion-imprinted polymer for recovery of lithium and strontium from reverse osmosis concentrated brine. **Separation and Purification Technology**, vol. 295, p. 121320, 15 ago. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121320>.
- AYANKOJO, A. G.; BOROZNAK, R.; REUT, J.; ÖPIK, A.; SYRITSKI, V. Molecularly imprinted polymer based electrochemical sensor for quantitative detection of SARS-CoV-2 spike protein. **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 353, p. 131160, fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131160>.
- BERGSLIEN, E. T. X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned cremains. **Forensic Science International**, vol. 332, p. 111171, 1 mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.FORSCIINT.2022.111171>.
- BHAVANAM, A.; SASTRY, R. C. Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, vol. 178, p. 126–131, 1 fev. 2015. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.10.028>.

BRANGER, C.; MEOUCHE, W.; MARGAILLAN, A. Recent advances on ion-imprinted polymers. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 73, n° 6, p. 859–875, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021>.

BREMS, A.; BAEYENS, J.; BEERLANDT, J.; DEWIL, R. Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and polystyrene: A critical assessment of kinetics modelling. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 55, n° 8, p. 772–781, jun. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.003>.

BRITTAIN, H. G.; BRUCE, R. D. Chapter 4 Thermal analysis. **Comprehensive Analytical Chemistry**, vol. 47, p. 63–109, 1 jan. 2006. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(06\)47004-5](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(06)47004-5).

BUDRUGEAC, P.; CUCOS, A.; DASCĂLU, R.; ATKINSON, I.; OSICEANU, P. Application of model-free and multivariate nonlinear regression methods for evaluation of the kinetic scheme and kinetic parameters of thermal decomposition of low density polyethylene. **Thermochimica Acta**, vol. 708, n° December 2021, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179138>.

CAI, J.; WU, W.; LIU, R. An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 36, p. 236–246, 1 ago. 2014. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.04.052>.

CAI X., LI J., ZHANG Z., YANG F., DONG R., CHEN L. Novel Pb<sup>2+</sup> ion imprinted polymers based on ionic interaction via synergy of dual functional monomers for selective solid-phase extraction of Pb<sup>2+</sup> in water samples. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, no. 1, p. 305–313, jan 2014. ISSN: 19448244, <https://doi.org/10.1021/am4042405>.

CASTRO, J. D. S.; DAS VIRGENS, C. F. Thermal decomposition of *Nephelium lappaceum* L. peel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 138, n° 5, p. 3541–3549, 13 dez. 2019. DOI 10.1007/s10973-019-08289-3.

CASTRO, J. D. S.; SILVA, E. G. P.; VIRGENS, C. F. Evaluation of models to predict the influence of chemical pretreatment on the peels of *Nephelium lappaceum* L.

based on pyrolysis kinetic parameters obtained using a combined Fraser-Suzuki function and Friedman's isoconversional method. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 149, p. 104827, ago. 2020. DOI 10.1016/j.jaap.2020.104827.

CHEN, L.; WANG, X.; LU, W.; WU, X.; LI, J. Molecular imprinting: perspectives and applications. **Chemical Society Reviews**, vol. 45, n° 8, p. 2137–2211, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6CS00061D>.

CHEN, L.; XU, S.; LI, J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. **Chemical Society Reviews**, vol. 40, n° 5, p. 2922, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0cs00084a>.

DARROUDI, A. Ultra-preconcentration technique for the determination of thallium (I) in water samples by a combination of thallium (I)-imprinted polymer and vortex-assisted liquid–liquid microextraction. **Microchemical Journal**, vol. 179, p. 107527, 1 ago. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2022.107527>.

DENG, X.; LÜ, L.; LI, H.; LUO, F. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 183, n° 1–3, p. 923–930, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.117>.

DOLLIMORE, D.; LERDKANCHANAPORN, S. Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, vol. 70, n° 12, p. 4936–4949, 1998. <https://doi.org/10.1021/a19800038>.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 6, n° 24, p. 639–642, 1962. .

EL OUARDI, Y.; GIOVE, A.; LAATIKAINEN, M.; BRANGER, C.; LAATIKAINEN, K. Benefit of ion imprinting technique in solid-phase extraction of heavy metals, special focus on the last decade. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, n° 6, p. 106548, dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106548>.

ELSAYED, N. H.; ALATAWI, A.; MONIER, M. Diacetylmonoxine modified chitosan derived ion-imprinted polymer for selective solid-phase extraction of nickel (II) ions. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 151, n° February, p. 104570, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104570>.

EL-SAYED, S. A. Review of thermal decomposition, kinetics parameters and evolved gases during pyrolysis of energetic materials using different techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 161, p. 105364, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105364>.

FAHELELBOM, K. M.; SALEH, A.; AL-TABAKHA, M. M. A.; ASHAMES, A. A. Recent applications of quantitative analytical FTIR spectroscopy in pharmaceutical, biomedical, and clinical fields: A brief review. **Reviews in Analytical Chemistry**, vol. 41, n° 1, p. 21–33, 1 jan. 2022. DOI 10.1515/REVAC-2022-0030/ASSET/GRAPHIC/J\_REVAC-2022-0030\_FIG\_001.JPG.

FAN, L.; ZHANG, Y.; LIU, S.; ZHOU, N.; CHEN, P.; CHENG, Y.; ADDY, M.; LU, Q.; OMAR, M. M.; LIU, Y.; WANG, Y.; DAI, L.; ANDERSON, E.; PENG, P.; LEI, H.; RUAN, R. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. **Bioresource Technology**, vol. 241, p. 1118–1126, 2017. DOI <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.129>.

FATTAHI, M.; EZZATZADEH, E.; JALILIAN, R.; TAHERI, A. Micro solid phase extraction of cadmium and lead on a new ion-imprinted hierarchical mesoporous polymer via dual-template method in river water and fish muscles: Optimization by experimental design. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 403, n° June 2020, p. 123716, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123716>.

FAYAZI, M.; TAHER, M. A.; AFZALI, D.; MOSTAFAVI, A.; GHANEI-MOTLAGH, M. Synthesis and application of novel ion-imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective solid phase extraction of lead(II) ions. **Materials Science and Engineering C**, vol. 60, p. 365–373, 2016. DOI 10.1016/j.msec.2015.11.060.

FELIX, C. B.; CHEN, W. H.; UBANDO, A. T.; PARK, Y. K.; LIN, K. Y. A.; PUGAZHENDHI, A.; NGUYEN, T. B.; DONG, C. di. A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. **Chemical Engineering Journal**, vol. 445, p. 136730, 1 out. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.136730>.

FERREIRA, V. R. A.; AZENHA, M. A.; PEREIRA, C. M.; FERNANDO SILVA, A. Molecularly imprinted polymers for enhanced impregnation and controlled release of l-tyrosine. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 131, p. 283–292, out. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.017>.

FU, J.; CHEN, L.; LI, J.; ZHANG, Z. Current status and challenges of ion imprinting. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 3, n° 26, p. 13598–13627, 2015. DOI 10.1039/c5ta02421h.

GATABI, J.; SARRAFI, Y.; LAKOURAJ, M. M.; TAGHAVI, M. Facile and efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by chitosan-lead ion imprinted polymer network. **Chemosphere**, vol. 240, p. 124772, fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124772>.

GEORGIEVA, J.; VALOVA, E.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, N.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> photoanodes. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 211–212, p. 30–46, abr. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.069>.

GIECHASKIEL, B.; CLAIROTTÉ, M. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Measurements of Vehicle Exhaust Emissions: A Review. 2021. DOI 10.3390/app11167416. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app11167416>.

HANNA, W. G.; MEKEWI, M. A.; EL-MOSALLAMY, E.-S. H. Dithizone and carbazone complex compounds as initiators and  $\gamma$  -radiation anti-degradation agents for poly(methyl methacrylate). **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, vol. 52, n° 6, p. 471–483, 27 jan. 2003. <https://doi.org/10.1080/00914030304911>.

HAO, X.; QUACH, L.; KORAH, J.; SPIEKER, W. A.; REGALBUTO, J. R. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 219, n° 1, p. 97–107, 1 set. 2004. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2004.04.026>.

HOAI, N. T.; YOO, D. K.; KIM, D. Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n° 1–3, p. 462–467, 2010. ISSN: 03043894, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.107.

JAGIRANI, M. S.; BALOUCH, A.; MAHESAR, S. A.; KUMAR, A.; BALOCH, A. R.; ABDULLAH; BHANGER, M. I. Fabrication of cadmium tagged novel ion imprinted polymer for detoxification of the toxic Cd<sup>2+</sup> ion from aqueous environment. **Microchemical Journal**, vol. 158, n° July, p. 105247, 2020. DOI 10.1016/j.microc.2020.105247.

JIAO, L.; REGALBUTO, J. R. The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica. **Journal of Catalysis**, vol. 260, n° 2, p. 329–341, 10 dez. 2008. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2008.09.022>.

KEÇİLİ, R.; YILMAZ, E.; ERSÖZ, A.; SAY, R. Imprinted Materials. **Sustainable Nanoscale Engineering**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 317–350. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814681-1.00012-6>.

KENAWY I. M.; ISMAIL M. A.; HAFEZ M. A. H.; HASHEM M. A. Synthesis and characterization of novel ion-imprinted guanyl-modified cellulose for selective extraction of copper ions from geological and municipality sample. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 625–634, 2018. ISSN: 18790003, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.100

LANGEROODI, S. M. F.; KAZEMIPOUR, M.; ESLAMINEJAD, T.; NAGHIPOUR, A.; ANSARI, M. Molecular imprinted polymer with dorzolamide for contact lens applications assisted by computational and experimental design. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 178, p. 105355, set. 2022. DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105355.

LEKGOBA, T.; NTULI, F.; FALAYI, T. Application of coal fly ash for treatment of wastewater containing a binary mixture of copper and nickel. **Journal of Water Process Engineering**, n° July, dez. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101822>.

LI, M.; MENG, X.; LIANG, X.; YUAN, J.; HU, X.; WU, Z.; YUAN, X. A novel In(III) ion-imprinted polymer (IIP) for selective extraction of In(III) ions from aqueous solutions. **Hydrometallurgy**, vol. 176, p. 243–252, 1 mar. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.006>.

LI, W.; GUO, J.; DU, H.; WANG, D.; CAO, J.; WANG, Z. Selective removal of aluminum ions from rare earth solutions by using ion-imprinted polymers. **Separation and Purification Technology**, vol. 286, p. 120486, 1 abr. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.120486>.

LINS, S. S.; VIRGENS, C. F.; DOS SANTOS, W. N. L.; ESTEVAM, I. H. S.; BRANDÃO, G. C.; FELIX, C. S. A.; FERREIRA, S. L. C. On-line solid phase extraction system using an ion imprinted polymer based on dithizone chelating for selective preconcentration and determination of mercury(II) in natural waters by CV AFS. **Microchemical Journal**, vol. 150, nº May, p. 104075, nov. 2019. DOI 10.1016/j.microc.2019.104075.

MADIKIZELA, L. M.; NCUBE, S.; CHIMUKA, L. Green chemistry features in molecularly imprinted polymers preparation process. **Comprehensive Analytical Chemistry**, vol. 86, p. 337–364, 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/BS.COAC.2019.05.007>.

MARESTONI, L. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; SEGATELLI, M. G.; SARTORI, L. R.; TARLEY, C. R. T. Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química analítica. **Química Nova**, vol. 36, nº 8, p. 1194–1207, 2013. DOI 10.1590/S0100-40422013000800018.

MARTÍN-ESTEBAN, A. Green molecularly imprinted polymers for sustainable sample preparation. **Journal of Separation Science**, vol. 45, nº 1, p. 233–245, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1002/JSSC.202100581>.

MEOUCHE, W.; LAATIKAINEN, K.; MARGAILLAN, A.; SILVONEN, T.; SIREN, H.; SAINIO, T.; BEURROIES, I.; DENOYEL, R.; BRANGER, C. Effect of porogen solvent on the properties of nickel ion imprinted polymer materials prepared by inverse suspension polymerization. **European Polymer Journal**, vol. 87, p. 124–135, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.022>.

MIRANDA, L. F. C.; DOMINGUES, D. S.; QUEIROZ, M. E. C. Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymers for analysis of venlafaxine, O-desmethylvenlafaxine, and N-desmethylvenlafaxine in plasma samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, vol. 1458, p. 46–53, ago. 2016. DOI 10.1016/j.chroma.2016.06.024.

MISHRA, S.; TRIPATHI, A. Selective solid phase extraction and pre-concentration of Cu(II) ions from aqueous solution using Cu(II)-ion imprinted polymeric beads. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, n° 2, p. 103656, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103656>.

MIURA, K.; MAKI, T. Simplified Method to Estimate  $\beta(E)$  in Distributed Activation Energy Model for Analyzing Coal Pyrolysis Reaction. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, vol. 31, n° 2, p. 228–235, 1998. <https://doi.org/10.1252/JCEJ.31.228>.

MOERSIDIK, S. S.; NUGROHO, R.; HANDAYANI, M.; KAMILAWATI; PRATAMA, M. A. Optimization and reaction kinetics on the removal of Nickel and COD from wastewater from electroplating industry using Electrocoagulation and Advanced Oxidation Processes. **Heliyon**, vol. 6, n° 2, p. e03319, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03319>.

MORTEZAEIKIA, V.; TAVAKOLI, O.; KHODAPARASTI, M. S. A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 160, p. 105340, nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105340>.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

NISHIDE, H.; DEGUCHI, J.; TSUCHIDA, E. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.1976.169>, vol. 5, n° 2, p. 169–174, 27 mar. 1976. DOI 10.1246/CL.1976.169.

NOHL, J. F.; FARR, N. T. H.; SUN, Y.; HUGHES, G. M.; CUSSEN, S. A.; RODENBURG, C. Low-voltage SEM of air-sensitive powders: From sample preparation to micro/nano analysis with secondary electron hyperspectral imaging. **Micron**, vol. 156, p. 103234, 1 maio 2022. <https://doi.org/10.1016/J.MICRON.2022.103234>.

PALMAY, P.; PUENTE, C.; BARZALLO, D.; BRUNO, J. C. Determination of the Thermodynamic Parameters of the Pyrolysis Process of Post-Consumption Thermoplastics by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis. **Polymers**, vol. 13, n° 24, p. 4379, 14 dez. 2021. DOI 10.3390/polym13244379.

PARISI, L.; TOFFOLI, A.; GHEZZI, B.; LAGONEGRO, P.; TREVISI, G.; MACALUSO, G. M. Preparation of hybrid samples for scanning electron microscopy (SEM) coupled to focused ion beam (FIB) analysis: A new way to study cell adhesion to titanium implant surfaces. **PLoS ONE**, vol. 17, n° 8, p. e0272486–e0272486, 2 ago. 2022. DOI 10.1371/JOURNAL.PONE.0272486.

PLANINŠEK, O.; PLANINŠEK, D.; ZEGA, A.; BREZNIK, M.; SRČIČ, S. Surface analysis of powder binary mixtures with ATR FTIR spectroscopy. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 319, n° 1–2, p. 13–19, 17 ago. 2006. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2006.03.048>.

QIAO, P.; GUO, Z.; ZHANG, Y.; LI, J.; ZHANG, W.; LIU, M. Comparative study on pyrolysis kinetics of agroforestry biomass based on distributed activation energy model method. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, vol. 50, n° 7, p. 808–823, 1 jul. 2022. DOI 10.1016/S1872-5813(21)60009-4.

RAO, T. P.; KALA, R.; DANIEL, S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics. **Analytica Chimica Acta**, vol. 578, n° 2, p. 105–116, set. 2006. DOI 10.1016/j.aca.2006.06.065.

RUEDA-MARQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; FERNÁNDEZ IBAÑEZ, P.; SILLANPÄÄ, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, vol. 258, p. 120694, jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.

SADEGHTABAGHI, Z.; RABBANI, A. R.; HEMMATI-SARAPARDEH, A. A review on asphaltene characterization by X-ray diffraction: Fundamentals, challenges, and tips. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1238, p. 130425, 15 ago. 2021. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.130425>.

SALEH, T. A. Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, vol. 28, p. 1–10, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00101>.

SAMAD, K. A.; SALLEH, I. S. M.; ZAHARI, M. A. K. M.; YUSSOF, H. W. Batch study on the removal of mercury (II) ion from industrial wastewater using activated palm oil fuel ash. **Materials Today: Proceedings**, vol. 17, p. 1126–1132, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.536>.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M. A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers driven by random scission. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 95, n° 5, p. 733–739, 1 maio 2010. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2010.02.017>.

SBIRRAZZUOLI, N. Interpretation and physical meaning of kinetic parameters obtained from isoconversional kinetic analysis of polymers. **Polymers**, vol. 12, n° 6, 1 jun. 2020. DOI 10.3390/POLYM12061280.

SHAKERIAN, F.; KIM, K. H.; KWON, E.; SZULEJKO, J. E.; KUMAR, P.; DADFARNIA, S.; HAJI SHABANI, A. M. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, vol. 83, p. 55–69, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.08.001>.

SHI, M.; LU, T.; LI, X.; YANG, Y. Preparation and properties of GO-based lanthanum ion-imprinted polymer, La-IIP-MAA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO. **Journal of Rare Earths**, vol. 40, n° 1, p. 135–142, 1 jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2020.12.005>.

TABRIZI, M. A.; FERNÁNDEZ-BLÁZQUEZ, J. P.; MEDINA, D. M.; ACEDO, P. An ultrasensitive molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensor for the determination of SARS-CoV-2-RBD by using macroporous gold screen-printed

electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 196, p. 113729, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113729>.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, vol. 28, nº 6, p. 1076–1086, dez. 2005. DOI 10.1590/S0100-40422005000600024.

WANG, C.; LI, T.; YU, G.; DENG, S. Removal of low concentrations of nickel ions in electroplating wastewater by combination of electrodialysis and electrodeposition. **Chemosphere**, vol. 263, p. 128208, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128208>.

WANG, L.; LI, J.; WANG, J.; GUO, X.; WANG, X.; CHOO, J.; CHEN, L. Green multi-functional monomer based ion imprinted polymers for selective removal of copper ions from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 541, p. 376–386, 1 abr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.081>.

WANJUN, T.; CUNXIN, W.; DONGHUA, C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 87, nº 3, p. 389–394, 1 mar. 2005. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.08.006>.

WHO. Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda. Recommendations. **World Health Organization**, vol. 1, 2008. .

XIAO, R.; YANG, W. Influence of temperature on organic structure of biomass pyrolysis products. **Renewable Energy**, vol. 50, p. 136–141, 2013. DOI 10.1016/j.renene.2012.06.028.

YOUSEF, S.; EIMONTAS, J.; STRIŪGAS, N.; MOHAMED, A.; ALI ABDELNABY, M. Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC-MS analysis of end-life ultrafiltration polymer nanocomposite membranes. **Chemical Engineering Journal**, vol. 428, p. 131181, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131181>.

YU, H.; DAI, Y.; ZHOU, L.; OUYANG, J.; TANG, X.; LIU, Z.; ADESINA, A. A. Selective biosorption of U(VI) from aqueous solution by ion-imprinted honeycomb-like

chitosan/kaolin clay composite foams. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 206, p. 409–421, 1 maio 2022. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2022.02.168>.

YUAN, G.; TU, H.; LIU, J.; ZHAO, C.; LIAO, J.; YANG, Y.; YANG, J.; LIU, N. A novel ion-imprinted polymer induced by the glycyglycine modified metal-organic framework for the selective removal of Co(II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 333, p. 280–288, fev. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.123>.

YUSOF, N. F.; MEHAMOD, F. S.; MOHD SUAHA, F. B. Fabrication and binding characterization of ion imprinted polymers for highly selective Co<sup>2+</sup> ions in an aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 7, n° 2, p. 103007, abr. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103007>.

ZHANG, X.; WANG, H.; SUN, X.; SHANG, H.; DI, Y.; ZHAO, Z. Preparation and properties of thermo-sensitive surface Pb(II) ion-imprinted polymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 577, n° May, p. 138–146, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.064>.

ZHOU, X.; WANG, B.; WANG, R. Insights into ion-imprinted materials for the recovery of metal ions: Preparation, evaluation and application. **Separation and Purification Technology**, vol. 298, p. 121469, 1 out. 2022. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.121469>.

## ANEXO

Este projeto de pesquisa teve início em agosto de 2018 e foi apresentado em 3 eventos desde então.

- Em agosto de 2021, uma parte desse trabalho foi apresentada no XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria;
- Em janeiro de 2022, o trabalho citado no tópico anterior foi submetido para a Edição Especial do Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.



**XII ENCAT**  
Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste

**CERTIFICADO**

Certificamos que o trabalho Síntese e caracterização de polímero de impressão iônica: influência do monômero (ácido metacrílico), de autoria de Jéssica de Vasconcelos Cardoso Barros (UNEB); Suelen Santana Lins (UNEB); Cesário Francisco das Virgens (UNEB).

Foi apresentado na modalidade Pôster no XII Encontro de Catálise Norte, Nordeste e Centro-Oeste, com o tema: inovação e sustentabilidade na Amazônia, evento realizado no período de 24 e 25 de outubro de 2018, no Hotel Atrium Quinta das Pedras, em Belém, Pará, Brasil.

  
 Presidente  
 Prof.ª Dr.ª Sibebe B.C. Pergher  
 Sociedade Brasileira de Catálise

  
 Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho  
 Presidente - XII ENCAT

REALIZAÇÃO  
  
 SBCAT  
 SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATÁLISE

  
 LQA  
 LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE ANÁLISE

  
 lapac  
 LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE POLÍMEROS

  
 lc  
 LABORATÓRIO DE CATÁLISE E QUÍMICA



**IV ENINEPE**  
Encontro Integrado de Ensino,  
Pesquisa, Extensão e Políticas  
Institucionais do UNEB

UNIVERSIDADE PÚBLICA E GRATUITA  
RESISTÊNCIA, PRODUÇÃO CIENTÍFICA  
E TRANSFORMAÇÃO SOCIAL

**XXIII Jornada de Iniciação Científica**

UNIVERSIDADE PÚBLICA E GRATUITA: RESISTÊNCIA, PRODUÇÃO CIENTÍFICA E  
TRANSFORMAÇÃO SOCIAL

**CERTIFICADO**

A Universidade do Estado da Bahia (UNEB), através da Pró-Reitoria de  
Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação (PPG), certifica que

**JÉSSICA DE VASCONCELOS CARDOSO BARROS**

apresentou o trabalho intitulado **ESTUDO DO POLÍMEROS DE IMPRESSÃO IÔNICA  
PARA DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL(II) EM ÁGUAS RESIDUAIS – CARATERIZAÇÃO  
E APLICAÇÃO**, sob supervisão do orientador **CESARIO FRANCISCO DAS VIRGENS**  
na sessão técnica da área **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA** na **XXIII Jornada de  
Iniciação Científica** da UNEB, realizada no período de 14 a 16 de Outubro de 2019.



Salvador, 16 de Outubro de 2019

  
 Tânia Maria Hetkowsky  
Pró-Reitora de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação

  
 Eduardo Manuel de Freitas Jorge  
Gerente de Pesquisa

Apoio:



Realização:







**XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria &  
V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria**

**CERTIFICADO**

Certificamos que **JÉSSICA DE VASCONCELOS CARDOSO BARROS** apresentou o trabalho intitulado **ESTUDO DO  
COMPORTAMENTO TERMOCINÉTICO DE POLÍMEROS DE IMPRESSÃO IÔNICA (IIP) MULTIFUNCIONAIS  
(Hg<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup>)**, de autoria de **JÉSSICA DE VASCONCELOS CARDOSO BARROS, JOÃO DANIEL SANTOS CASTRO,  
CESÁRIO FRANCISCO DAS VIRGENS**, na modalidade Pôster, no XII CBRATEC & V CPANATEC, realizado via  
internet, de 03 a 06 de agosto de 2021.

06 de agosto de 2021

---

Data



AUTENTICIDADE


---

Prof. Dra. Marisa S. Crespi  
Presidente da ABRATEC

**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**  
**STUDY OF THE THERMOKINETIC BEHAVIOR OF MULTIFUNCTIONAL ION**  
**IMPRINTED POLYMERS (IIP) - (Hg<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup>)**  
 --Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	
<b>Full Title:</b>	STUDY OF THE THERMOKINETIC BEHAVIOR OF MULTIFUNCTIONAL ION IMPRINTED POLYMERS (IIP) - (Hg <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> )
<b>Article Type:</b>	S.I. : XIICBRATEC&VCPANATEC
<b>Corresponding Author:</b>	Cesário Francisco Das Virgens, Ph.D Universidade do Estado da Bahia BRAZIL
<b>Corresponding Author Secondary Information:</b>	
<b>Corresponding Author's Institution:</b>	Universidade do Estado da Bahia
<b>Corresponding Author's Secondary Institution:</b>	
<b>First Author:</b>	Jéssica de Vasconcelos Cardoso Barros, B.Sc
<b>First Author Secondary Information:</b>	
<b>Order of Authors:</b>	Jéssica de Vasconcelos Cardoso Barros, B.Sc João Daniel Santos Castro, Msc. Cesário Francisco Das Virgens, Ph.D
<b>Order of Authors Secondary Information:</b>	
<b>Funding Information:</b>	
<b>Abstract:</b>	The inadequate disposal of effluents contaminated with toxic elements causes the deterioration of surface waters quality, and, associated with this phenomenon, the consequent impact on aquatic ecosystems and human health. Among these elements