



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0914563-0 B1



(22) Data do Depósito: 26/06/2009

(45) Data de Concessão: 29/10/2019

(54) Título: MÉTODO PARA REMOVER PELO MENOS UM HIDROCARBONETO AROMÁTICO POLICÍCLICO A PARTIR DE UM MATERIAL DE FUMO OU UM DERIVADO DO MESMO OU UM MATERIAL DIFERENTE DE UM MATERIAL DE FUMO OU UM DERIVADO DO MESMO

(51) Int.Cl.: B01D 15/38; B01J 20/26; A24B 15/24.

(52) CPC: B01D 15/3852; B01J 20/268; A24B 15/246.

(30) Prioridade Unionista: 27/06/2008 EP 08159224.8.

(73) Titular(es): BRITISH-AMERICAN TOBACCO (INVESTMENTS) LIMITED.

(72) Inventor(es): STIG JONSSON; STAFFAN BERGSTROM; JOHAN BILLING.

(86) Pedido PCT: PCT GB2009050740 de 26/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/156763 de 30/12/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/12/2010

(57) Resumo: MÉTODO PARA REMOVER PELO MENOS UM HIDROCARBONETO AROMÁTICO POLICÍCLICO A PARTIR DE UM MATERIAL DIFERENTE DE UM MATERIAL DE FUMO, OU A PARTIR DE UM MATERIAL DE FUMO OU A PARTIR DE UM DERIVADO DO MESMO Um método para extrair um hidrocarboneto aromático policíclico de um material, como tabaco ou extrato de tabaco ou outros materiais, que compreende tratar o material com um polímero molecularmente marcado seletivo quanto ao hidrocarboneto na presença de um meio de baixa polaridade.

MÉTODO PARA REMOVER PELO MENOS UM HIDROCARBONETO AROMÁTICO POLICÍCLICO A PARTIR DE UM MATERIAL DE FUMO OU UM DERIVADO DO MESMO OU UM MATERIAL DIFERENTE DE UM MATERIAL DE FUMO OU UM DERIVADO DO MESMO

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] Esta invenção refere-se aos métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] As estruturas químicas de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos comuns são mostradas na Figura 1. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) podem ser formados quando materiais orgânicos são aquecidos e às vezes são encontrados em materiais que são destinados ao consumo humano, como alimentos defumados, frituras ou produtos de tabaco. Já que muitos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são conhecidos ou suspeitos de serem cancerígenos, pode ser desejável removê-los destes materiais. Benzo [a] pireno é um hidrocarboneto aromático policíclico típico e é conhecido por ser cancerígeno.

[0003] Em alguns processos para remover hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos primeiro precisam ser extraídos de um material em que estão presentes usando um meio de extração e,

posteriormente, retirados do meio de extração. O meio de extração pode extrair outros elementos componentes do material, e pode ser desejado retornar esses outros componentes para o material e remover o meio de extração, de modo que as perdas dos outros componentes extraídos sejam minimizadas. Nestes processos, é necessário que os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos sejam removidos seletivamente do meio de extração, por exemplo, com um adsorvente seletivo.

[0004] Há também situações em que os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são dissolvidos em líquidos e precisam ser retirados daí. Por exemplo, pode ser desejável remover hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de vegetais contaminados ou de óleos animais ou óleos essenciais.

[0005] Em outra situação, o objetivo da extração pode ser analítico, a fim de quantificar os níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em um material. Em alguns métodos analíticos, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são primeiro extraídos do material utilizando um meio de extração e adsorção para um adsorvente. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos podem então ser liberados do adsorvente com um solvente de eluição e quantificados. Às vezes, uma ou mais etapas de lavagem são empregadas antes de os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos sejam liberados para liberar seletivamente outros compostos de ligação. Nestes métodos, é desejável que o adsorvente seja seletivo a fim de eliminar

outros componentes que podem distorcer ou perturbar a análise.

[0006] Polímeros com impressão molecular (MIPs) são uma classe de adsorventes seletivos. Polímeros com impressão molecular são polímeros preparados na presença de uma molécula modelo, levando à formação de sítios que são complementares ao modelo e podem ligar seletivamente o modelo e outras moléculas funcionalmente relacionadas. No entanto, até agora, MIPs não desempenharam bem na extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

RESUMO DA PRESENTE INVENÇÃO

[0007] A presente invenção é baseada na descoberta de que polímeros com impressão molecular, seletivos para os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, têm um desempenho surpreendentemente bom, onde o hidrocarboneto é contatado com o polímero com impressão molecular na presença de um meio de baixa polaridade.

[0008] Assim, a presente invenção fornece um método para remover pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico em que o método inclui contatar o hidrocarboneto com um polímero com impressão molecular seletivo para o hidrocarboneto na presença de um meio de baixa polaridade.

[0009] Os meios preferidos utilizados na invenção são de baixa polaridade, ou não têm polaridade significativa, em que

eles têm constantes dielétricas de 8 ou menos, como de 1 a 8, assim como de 1 a 6, como de 1 a 4, e assim como 1 a 2,5. Desejavelmente a constante dielétrica do meio deve ser menor que 4, e mais preferivelmente inferior a 2,5. Por exemplo, dióxido de carbono supercrítico, que tem uma constante dielétrica de 1 a 1,8, dependendo da pressão, é a preferido em algumas aplicações da invenção.

[0010] Não querendo ser limitado por qualquer teoria, nós acreditamos que os solventes com polaridade baixa são mais adequados para a extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, porque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos eles próprios tem polaridade muito baixa. Além disso, a extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de misturas complexas de produtos orgânicos, como materiais de alimentos e plantas com solventes de polaridade baixa, geralmente, reduz o número de outros compostos extraídos daí, porque estas misturas tendem a conter componentes mais polares, como carboidratos e proteínas, que são menos solúveis em meios de baixa polaridade que os componentes de baixa polaridade.

[0011] Uma aplicação da presente invenção é feita na remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de material para fumo ou de material derivado de material para fumo, por exemplo, extratos. O material para fumo pode ser tabaco, um material para fumo não-tabaco, ou uma mistura de tabaco e de material para fumo sem tabaco. Exemplos de

materiais de consumo não tabaco são materiais vegetais secos e curados, incluindo materiais de frutos e materiais sintéticos de tabagismo que podem ser produzidos de alginatos e uma substância geradora de aerossol, como etileno glicol. Quando o material para fumo compreender o tabaco, o tabaco pode de qualquer tipo apropriado, ou uma mistura dos mesmos, incluindo lâmina ou haste seco pelo ar, seco pelo fogo, seco pelo ar quente ou seco ao sol, e pode ter sido processado por qualquer outro processo adequado . Por exemplo, o tabaco pode ser cortado, ralado, expandido ou reconstituído.

[0012] Assim a invenção prevê especificamente um método para remover pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico de um material para fumo ou um derivativo em que o método inclui contatar o material para fumo ou derivados com um polímero com impressão molecular seletivo para o hidrocarboneto na presença de um meio de baixa polaridade.

[0013] A presente invenção é igualmente aplicável na remoção de compostos aromáticos policíclicos de outros materiais diferentes dos materiais de tabagismo ou seus derivados, por exemplo, o material vegetal sem tabaco e extratos, materiais de alimentos e agentes aromatizantes, em particular óleos vegetais, óleos animais, óleos essenciais, um fumo líquido, extrato de alcatrão ou qualquer mistura destes.

[0014] No processo preferido da presente invenção, um

material contendo um hidrocarboneto aromático policíclico é contatado com um meio de extração onde os hidrocarbonetos e outros componentes solúveis ou parcialmente solúveis são substancialmente dissolvidos no meio de extração, e o método inclui ainda a etapa de retornar outro (s) componente (s) para o material.

[0015] O meio de extração pode ser um solvente, mistura de solvente, fluido supercrítico ou uma mistura de um fluido supercrítico e um ou mais solventes. Quando o meio de extração é de baixa polaridade, o hidrocarboneto é extraído do meio contatando o meio com o polímero com impressão molecular.

[0016] A invenção, portanto, especificamente fornece um método de extração de um hidrocarboneto aromático policíclico de um material contendo os hidrocarbonetos, onde o material é contatado com um meio de extração de polaridade baixa para extrair os hidrocarbonetos do material, e o meio de extração contendo o hidrocarboneto é contatado com o polímero com impressão molecular para remover os hidrocarbonetos.

[0017] Quando o meio de extração é polar, a polaridade do meio de extração deve ser reduzida, de preferência a uma constante dielétrica de menos de cerca de 8, por exemplo, misturando o meio de extração com um solvente menos polar, antes que ele seja contatado com o polímero com impressão molecular para remover os hidrocarbonetos. A invenção,

portanto, especificamente inclui um método de extração de um hidrocarboneto aromático policíclico de um material que compreende as etapas de contato de um material contendo os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, com um meio de extração para extrair os hidrocarbonetos do material, diminuindo a polaridade do meio de extração para uma constante dielétrica de menos de cerca de 8, e contatando o meio de extração contendo o hidrocarboneto com o polímero com impressão molecular para remover os hidrocarbonetos.

DESCRIÇÃO SUMÁRIA DOS DESENHOS

[0018] A Fig. 1 ilustra exemplos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos comuns.

[0019] A Fig. 2 ilustra esquematicamente uma instalação de recirculação para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos do tabaco ou de outros materiais.

[0020] A Fig. 3 ilustra o fator de capacidade k' para o benzo [a] pireno em misturas de acetato de etila e metanol com crescentes quantidades de metanol.

[0021] A Fig. 4 ilustra o fator de capacidade k' para o benzo [a] pireno em misturas de acetato de etila e cicloexano com quantidades crescentes de cicloexano.

[0022] Fig. 5 ilustra a diferença na forma de pico em um

experimento de cromatografia em que o diclorometano e acetato de etila são usados como agentes porogênicos na preparação do polímero com impressão molecular.

[0023] A Fig. 6 ilustra o fator de capacidade k' para polímeros impressos e não impressos em misturas de acetato de etila e cicloexano com o aumento da quantidade de cicloexano.

[0024] A Fig. 7 ilustra o GC-MS impressão digital de escanemaento completo de extrato de ciclohexano de tabaco, onde a) é o extrato não tratado, b) o extrato após a passagem pelo MIP à base de polímeros EDMA, e c) o extrato após a passagem pelo MIP à base de polímeros DVB.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA PRESENTE INVENÇÃO

[0025] A presente invenção refere-se a um método para remover hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de diversos materiais, tais como materiais de tabagismo, produtos alimentícios, materiais vegetais, extratos vegetais e aromatizantes. A invenção é particularmente, mas não exclusivamente, adequada para o desempenho em conexão com quaisquer das seguintes situações, a saber: materiais de tabagismo, produtos alimentícios, incluindo qualquer substância que possa ser comida ou bebida por um animal, incluindo humanos, para a nutrição ou prazer; agentes aromatizantes, incluindo agentes que normalmente são adicionados a um material para acrescentar aroma e sabor,

como o fumo líquido, que pode ser obtido pela queima de madeira e extração da fumaça formada com um meio de extração; materiais vegetais, que podem provir de qualquer parte de uma planta, como flores, caules, folhas ou raízes; quaisquer óleos vegetais, em particular, óleos de triglicerídeos quando provenientes de um ou mais vegetais e, opcionalmente compreendendo componentes complementares, quaisquer óleos animais, em particular, óleos de triglicerídeos provenientes de um ou mais animais e, opcionalmente, compreendendo componentes complementares, e óleos essenciais, por exemplo, misturas de compostos voláteis de aroma obtidos de plantas, por destilação a vapor ou de outra forma.

[0026] A invenção é preferivelmente usada em conexão com a extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com pelo menos dois anéis aromáticos fundidos. Em algumas modalidades os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos têm quatro ou mais anéis aromáticos.

[0027] Em uma modalidade da invenção, o método envolve contatar, por exemplo, a extração, um material sólido ou líquido com um meio de extração de polaridade baixa e contatar o extrato com um polímero com impressão molecular, tendo pelo menos um anel aromático, seletivo para um hidrocarboneto aromático policíclico. O extrato opcionalmente volta para o material e meio de extração é removido.

[0028] Em uma modalidade da invenção, o material é um

líquido, tal como um óleo vegetal, um óleo animal ou óleo essencial ou suas misturas, que é opcionalmente diluído com um meio de baixa polaridade, formando uma mistura de baixa polaridade e, em seguida, contatando com um polímero com impressão molecular tendo pelo menos um anel aromático.

[0029] O meio de baixa polaridade pode ser usado para reduzir a viscosidade do líquido, permitindo que ela flua através de uma coluna repleta de partículas de polímero com impressão molecular. O meio de baixa polaridade, em seguida, opcionalmente, é removido. Sempre que o material não for diluído com um meio de baixa polaridade o material em si forma a mistura de baixa polaridade.

[0030] Em algumas das modalidades da invenção, a finalidade para a remoção dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos é a de quantificar os seus níveis.

[0031] Em uma modalidade da presente invenção, um material, como um material para fumo ou um extracto, produto alimentar, agente aromatizante ou material vegetal é extraído com um meio de extração de baixa polaridade. Em algumas modalidades o material é dissolvido no meio de extração de polaridade baixa. O extrato e / ou meio de baixa polaridade do meio contendo o material é contatado com um polímero com impressão molecular e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são adsorvidos no polímero com impressão molecular. O extrato é então opcionalmente retornado ao material. Isso pode ser

feito para devolver outros compostos extraídos para o material. O polímero com impressão molecular, opcionalmente, é lavado com um ou mais solventes ou misturas de solventes ou fluidos supercríticos que depois são devolvidos para o material. O meio de extração de baixa polaridade e os solventes de lavagem ou fluidos supercríticos são, opcionalmente, retirados do material.

[0032] Em uma modalidade, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou produtos contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são dissolvidos em líquidos e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos precisam ser retirados daí. Por exemplo, pode ser desejado remover hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de óleos vegetais ou animais, óleos essenciais, ceras, gorduras de cozinha, como manteiga, margarina, gordura de coco, etc.

[0033] Em alguns aspectos da invenção, o material é um ou mais produtos alimentares, um ou mais agentes aromatizantes, ou um ou mais materiais vegetais, ou de um material derivado, como um extrato. Em outros, o material é um material para fumo ou um extrato.

[0034] Em algumas modalidades da invenção, o meio de extração de baixa polaridade é selecionado de um grupo composto de fluidos supercríticos, como o dióxido de carbono supercrítico, um hidrocarboneto, como o heptano ou tolueno, ciclohexano, acetato de etila, éter etílico, óleos vegetais

ou animais ou misturas destes.

[0035] Em algumas modalidades da presente invenção, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são liberados a partir do polímero com impressão molecular com um solvente de regeneração permitindo que o polímero com impressão molecular seja reutilizado. Em uma modalidade da presente invenção o meio de baixa polaridade pode ser rodeado por um meio polar ou de polaridade baixa.

[0036] Em uma modalidade da presente invenção, uma amostra de tabaco ou outro material para fumo, ou um extrato, é extraída com dióxido de carbono supercrítico e o extrato é contatado com um polímero com impressão molecular que remove os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos do extrato supercrítico. Em uma modalidade da invenção, o extrato é então devolvido à amostra de tabaco para um ou mais ciclos de extração adicionais. Em uma modalidade da invenção, o ciclo de extração é repetido até que os níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos foram reduzidos para um nível desejado. O nível desejado pode ser dependente no uso pretendido do tabaco.

[0037] A Fig. 2 ilustra esquematicamente uma instalação para este processo. A Figura 2 ilustra esquematicamente um exemplo de equipamento para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos do tabaco ou outros materiais. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos estão presos em uma

coluna de captação (1) embalados com um polímero com impressão molecular usando o meio supercrítico. O equipamento compreende uma bomba de pressão (2), uma bomba de recirculação (3), uma célula de extração (extratora) (4), como uma coluna de semi preparativo HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência) (10 x 150 mm) empacotada com o material, uma coluna de captura (1) (4,6 x 50 mm) empacotada com um MIP, uma válvula de agulha (5) permitindo o ajuste de pressão para trás na recirculação do material tratado e uma válvula redutora (6) destinados a aliviar a pressão depois da extração. A saída do restritor pode ser passada através de um frasco de coleta (7) preenchido com um solvente adequado para a captação potencial de componentes extraídos. Opcionalmente, um aquecedor (8) pode estar presente.

[0038] Em alguns aspectos da presente invenção, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são liberados do polímero com impressão molecular com um solvente de regeneração e o polímero de impressão molecular é reutilizado.

[0039] Em uma modalidade da presente invenção, um material sólido ou líquido é extraído com um meio de extração de baixa polaridade. O extrato é contatado com um polímero com impressão molecular e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são adsorvidos no polímero com impressão molecular. O polímero com impressão molecular, opcionalmente, é lavado com um ou mais solventes ou misturas de solventes e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são liberados do

polímero com impressão molecular com um solvente de eluição e pode ser quantificado. Em algumas modalidades da invenção, o material é um ou mais produtos alimentares, um ou mais agentes aromatizantes ou um ou mais materiais vegetais.

[0040] Em alguns aspectos da invenção, o meio de extração de baixa polaridade é um fluido supercrítico como o dióxido de carbono supercrítico, um hidrocarboneto, como ciclohexano, heptano ou tolueno, acetato de etila, éter dietílico, óleos vegetais ou animais ou suas misturas.

[0041] Em uma modalidade da presente invenção, um material é opcionalmente diluído com ou dissolvido em um solvente orgânico de baixa polaridade e contatado com um polímero com impressão molecular. O polímero com impressão molecular é removido e, opcionalmente lavado com um ou mais solventes, misturas de solventes ou fluidos supercríticos que são devolvidos ao material e, opcionalmente, removidos. Um material com níveis reduzidos ou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos é obtido.

[0042] Em algumas modalidades da invenção, o material é um material líquido.

[0043] Em algumas modalidades da invenção, o material líquido é um óleo de origem vegetal ou animal, um óleo essencial, fumo líquido ou extrato líquido de um material para fumo. Em algumas modalidades da invenção, o solvente

orgânico de baixa polaridade é um hidrocarboneto, como o ciclohexano, heptano ou tolueno, acetato de etila ou éter etílico. Em algumas modalidades da invenção, o polímero com impressão molecular pode ser empacotado em uma coluna. Em algumas modalidades da presente invenção, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são liberados do polímero com impressão molecular com um solvente de regeneração permitindo que o polímero com impressão molecular seja reutilizado.

[0044] Em uma modalidade da presente invenção, um óleo vegetal ou animal, óleo essencial, fumo líquido ou extrato líquido de um material de fumo é opcionalmente diluído com um solvente orgânico de baixa polaridade. O óleo opcionalmente diluído é contatado com um polímero com impressão molecular e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são adsorvidos no polímero com impressão molecular. O polímero com impressão molecular, opcionalmente, é lavado com um ou mais solventes ou misturas de solventes e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são liberados do polímero com impressão molecular com um solvente de eluição e pode ser quantificado. Em algumas modalidades da invenção, o solvente orgânico de baixa polaridade é um hidrocarboneto, como ciclohexano, heptano ou tolueno, acetato de etila ou éter etílico.

[0045] O polímero com impressão molecular acima é preparado com pelo menos um monômero aromático.

[0046] Exemplos apropriados não limitantes de monômeros

funcionais são estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 2,3,4,5,6-pentafluorestireno, 3-nitro-estireno, 2-,3- ou 4-vinil bifenil, 3,5-bis(trifluormetil)estireno, 4-acetoxiestireno, um sal N-metil-2-vinilpiridínio, um sal N-metil-3-vinilpiridínio, um sal N-metil-4-vinilpiridínio, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, divinilbenzeno ou seus derivados ou análogos deste. O monômero funcional também pode atuar como um monômero de ligação cruzada.

[0047] Exemplos apropriados não limitantes de monômeros de ligação cruzada são etileno glicol dimetacrilato, trimetacrilato, trimetilolpropano e divinilbenzeno.

[0048] Em uma modalidade, o modelo é um composto com pelo menos dois anéis aromáticos fundidos ou conjugados. O pireno pode ser utilizado como um modelo na preparação do polímero com impressão molecular, mas também outros modelos, como naftaleno, estilbeno, antraceno, benzo [a] pireno acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo [a] antraceno, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [ghi] perileno, benzo [a] pireno, criseno, dibenzo [a, h] antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno [1,2,3-cd] pireno, naftaleno e fenantreno podem ser utilizados. Em uma modalidade, o pireno é usado como modelo. Em algumas modalidades da invenção, o polímero com impressão molecular é preparado com divinilbenzeno e 4-vinilpiridina ou análogos ou derivados destes adequados como monômeros.

[0049] Em algumas modalidades um agente porogênico, preferencialmente sob a forma de solvente, está presente em uma reação de polimerização e leva à formação de um polímero poroso. Os agentes porogênicos adequados são conhecidos para um elemento versado na técnica e exemplos não limitantes são o acetato de etila, tolueno, álcool benzílico, ciclohexano, isopropanol e acetonitrila. Em uma modalidade o acetato de etila é usado. Em alguma modalidade o polímero com impressão molecular é preparado com divinil benzeno e 4-vinilpiridina como monômeros e pireno como modelo. Em uma modalidade, o polímero com impressão molecular é elaborado com divinil benzeno e 4-vinilpiridina como monômeros, pireno como modelo e acetato de etila como agente porogênico. Um polímero molecular impresso semelhante ao polímero com impressão molecular na presente invenção, mas preparado com benzo [a] pireno como modelo e diclorometano como agente porogênico tem demonstrado ser capaz de extrair o benzo [a] pireno de café diluído com metanol (Lai et al, Analytica Chimica Acta 522 (2004) 137 a 144) e fracamente ligar o benzo [a] pireno em diclorometano. O diclorometano é um solvente de polaridade intermediária. Experiências em solventes orgânicos de baixa polaridade não foram divulgados.

[0050] Um estudo detalhado do comportamento polímeros de impressão molecular com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (et al Baggiani, Anal Bioanal Chem (2007) 389:413 a 422), revela que um polímero com impressão molecular semelhante ao polímero com impressão molecular de

acordo com a presente invenção, mas preparado com clorofórmio como agente porogênico, tem baixa retenção de pireno em diclorometano e que a retenção aumenta gradualmente quando quantidades cada vez maiores de acetonitrilo, um solvente de alta polaridade, foi misturado com o diclorometano. Os resultados foram explicados por um mecanismo de partição envolvendo interações hidrofóbicas entre o pireno e polímeros com impressão molecular. Experiências em solventes orgânicos de baixa polaridade não foram divulgados. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos sendo mantidos em solventes polares e que a retenção diminui quando a polaridade do solvente diminui, de modo que é baixa com solventes de polaridade intermediária, como diclorometano. Não há nenhuma razão para acreditar que esse comportamento mudaria se os solventes orgânicos de polaridade mais baixa fossem empregados. Os presentes inventores, porém, surpreendentemente descobriram que os polímeros com impressão molecular segundo estimativas da presente invenção mostram boas propriedades de retenção de solventes orgânicos de baixa polaridade, como ciclohexano, heptano e dióxido de carbono supercrítico ou qualquer mistura destes.

[0051] Como ilustração, o fator de capacidade k' foi medido em acetato de etila com concentrações crescentes de metanol ou ciclohexano. O fator de capacidade k' é definido como a diferença entre o volume de retenção de um composto e o volume morto, dividido pelo volume vazio em um experimento cromatográfico isocrático e é uma medida da retenção de uma

molécula a um adsorvente em que um maior fator de capacidade k' significa uma forte ligação com o adsorvente. No caso de quantidades crescentes do metanol solvente polar, aumenta o fator de capacidade k' com a quantidade de metanol como seria previsível com base nas informações divulgadas pela Baggiani et al, como está indicado na Figura 3. No caso do ciclohexano solvente orgânico de baixa polaridade, o fator de capacidade k' aumenta com a quantidade de ciclohexano, como indicado na Figura 4. Isto é muito surpreendente, pois o inventor presente antecipou que a adição de um solvente orgânico de baixa polaridade se esperaria que conduzisse a um fator de capacidade " k " menor. Na verdade, parece que o fator de capacidade k' está próximo de um valor mínimo em acetato de etila puro, pois aumenta se a polaridade do solvente é aumentada ou diminuída, respectivamente.

[0052] Uma medida comum da polaridade de um meio é a constante dielétrica onde uma alta constante dielétrica indica um meio polar e uma baixa constante dielétrica indica um meio de baixa polaridade. Como será conhecido por um elemento versado na técnica, os meios polares têm altas constantes dielétricas, por exemplo, acima de 10.

[0053] O meio preferido de baixa polaridade utilizado na invenção tem uma constante dielétrica baixa, por exemplo, na faixa de 1 a cerca de 8. As misturas de polaridade baixa formadas durante o processo da invenção contendo um hidrocarboneto aromático policíclico e um meio de extração,

de preferência, têm constantes dielétricas na mesma faixa.

[0054] Um meio polar é um meio com uma constante dielétrica alta, preferencialmente, maior que cerca de 10 e um meio de baixa polaridade é um meio com uma constante dielétrica baixa, preferencialmente, menos que cerca de 8. A seguinte lista resume os fatores de capacidade que foram obtidos para benzo[a]pireno em solventes de diferentes polaridades com o polímero molecularmente marcado:

[0055] Acetato de etila (constante dielétrica 6,08*): $k' = 3,0$

[0056] Éter dietila (constante dielétrica 4,27*): $k' = 6,4$

[0057] Ciclohexano (constante dielétrica 2,02*): $k' > 50$

[0058] *obtido a partir de CRC, Handbook of Chemistry e Physics, 80ª edição.

[0059] Para comparação, Baggiani relata um fator de capacidade k' em diclorometano (constante dielétrica 8,93*) de aproximadamente 0,2. A retenção encontrada pelos inventores é claramente muito mais alta do que seria esperado com base no fator de capacidade previsto k' de 0,2 ou menos.

[0060] Sem se ater às teorias, os presentes inventores especulam que a boa retenção se deve às interações de

transferência de carga entre as moléculas de pireno ricas em elétron e os anéis de piridina deficientes em elétron no polímero. A invenção não está limitada aos polímeros que contêm anéis de piridina e polímeros que contêm outros grupos aromáticos incluindo, mas não se limitando a, fenila, naftila, pentafluorofenila, 3-nitrofenila, bifenila, 3,5-bis(trifluorometil)fenila, 4-acetoxifenila, piridina, N-metilpiridíneo ou derivados ou análogos dos mesmos também são eficazes.

[0061] Na presente invenção, o acetato de etila é usado como o porógeno em vez de diclorometano e clorofórmio. Concluiu-se que o acetato de etila é um melhor porógeno uma vez que gera mais comportamento de adsorção homogênea conforme evidenciado em experimentos cromatográficos com o polímero molecularmente marcado (Figura 5), também outros porógenos, tais como aqueles descritos na presente invenção, podem resultar propriedades similares.

[0062] Em alguns aspectos da presente invenção, o polímero molecularmente marcado pode ser regenerado através da lavagem com um solvente onde o hidrocarboneto aromático policíclico tem um fator de capacidade k' baixo. Tal solvente pode ser solvente que têm polaridade intermediária, tal como uma constante dielétrica de 8 a 10, tal como diclorometano (constante dielétrica 8,9). Tais intervalos de polaridade intermediária podem ser obtidos através da mistura de solventes que tem uma baixa polaridade e um solvente que tem

uma polaridade superior. Ademais, outros métodos de regeneração podem ser usados. A regeneração do polímero molecularmente marcado pode ser adequada para ser usada em processo de grande escala.

[0063] Conforme usado no presente relatório descritivo onde um intervalo estiver presente tal como "acima de 60%", isto significa que qualquer intervalo entre 60 e 100%, bem como qualquer sub-intervalo do mesmo, por exemplo, 75,1 a 88,3%, 90,2 a 99,3 etc.; "menos que 10" significa que qualquer intervalo até 10, bem como qualquer sub-intervalo do mesmo, por exemplo, 1,1 a 7,9.

EXEMPLOS

[0064] Os seguintes exemplos são exemplos apenas ilustrativos e não devem de qualquer maneira ser interpretados como limitantes à invenção.

EXEMPLO 1

[0065] Em um procedimento típico, uma mistura de pré-polimerização foi preparada através da adição do pireno de molécula modelo (200 mg, 1 mmol), o monômero funcional 4-vinilpiridina (0,84 g, 8 mmol), o reticulador divinilbenzeno (5,2 g, 40 mmol), o iniciador ABDV (azo-N,N'-bis divaleronitrila) (0,1 g) e o porógeno acetato de etila (18 ml) em uma garrafa de vidro. A mistura foi sonicada até que todos

os componentes fossem dissolvidos e a solução transferida para uma garrafa de reação junto com uma solução polivinilálcool aquosa a 3% pré-produzida (80 ml). A mistura foi agitada por alguns minutos seguida da elevação da temperatura para 46°C e após 4 a 6 h para 65°C. O processo foi mantido de um dia para o outro. O polímero formado foi filtrado e lavado com água seguido por metanol. O material coletado foi, então, peneirado através de uma micro-peneira com 20 a 90 microns e lavado com acetato de etila em aparelho de soxhlet por 24 h para gerar 4,5 g de polímero branco.

EXEMPLO 2 (EXEMPLO COMPARATIVO)

[0066] O protocolo experimental usado no Exemplo 1 foi seguido, mas diclorometano (DCM) foi usado como porógeno. O material coletado foi, então, peneirado através de uma peneira de 20 a 90 microns e lavado com acetato de etila no aparelho de soxhlet por 24 h para gerar 4,5 g de polímero branco.

EXEMPLO 3

[0067] Os testes de HPLC com os polímeros preparados no exemplo 1 e 2 bem como os polímeros não marcados correspondentes (NIP), isto é, sem o pireno modelo. Os polímeros foram embalados em colunas de HPLC separadas 4,6 x 150 mm. Benzo[a]pireno (B[a]P) padrão foi injetado em uma fase móvel (15 % DCM em acetonitrila) e a resposta foi

monitorada com um detector de fluorescência. Os cromatogramas resultantes foram sobrepostos e são apresentados na Figura 5.

[0068] Conforme pode ser visto, o comportamento cromatográfico para o MIP e o NIP com o uso de acetato de etila (EtOAc) são bastante superiores aos polímeros que usam diclorometano (DCM) como porógeno. A resolução aparente para o par NIP/MIP é 1,3 para os polímeros de EtOAc, enquanto é somente 0,3 para os polímeros de DCM. Os picos mais estreitos e mais simétricos para o EtOAc MIP (Exemplo 1) indicam uma adsorção mais homogênea para o MIP.

EXEMPLO 4

[0069] O protocolo experimental do exemplo 1 foi seguido, mas o estireno (0,84 g, 8 mmol) foi usado como monômero funcional.

EXEMPLO 5

[0070] O protocolo experimental do exemplo 1 foi seguido, mas EDMA (etilenoglicol dimetacrilato) (8,0 g, 40 mmol) foi usado como reticulador.

EXEMPLO 6

[0071] O fator de capacidade (k') para Benzo[a]pireno em colunas de HPLC 4,6 x 150 mm embalados com os polímeros

descritos no exemplo 1 e 5 e seus NIPs correspondentes (polímeros não marcados) respectivamente foram determinados em ciclos isocráticos com fase móvel com quantidade crescente de ciclohexano em EtOAc. Os valores k' resultantes são apresentados na Figura 6. Surpreendentemente, a retenção de Benzo[a]pireno aumenta dramaticamente quando o solvente tem polaridade mais baixa. Conforme pode ser visto, a retenção aumenta em maior parte para o polímero de DVB marcado DVB em comparação ao polímero de EDMA. O efeito não é forte para os NIPs que resultam em um aumento no fator de impressão (k'_{MIP}/k'_{NIP}) com polaridade decrescente. Consequentemente, a seletividade específica para PAH aumenta conforme a quantidade de ciclohexano aumenta.

EXEMPLO 7

[0072] O material de tabaco que contém benzo[a]pireno foi extraído com o uso de ciclohexano até que o benzo[a]pireno fosse extraído do material. O extrato de ciclohexano foi passado através de um cartucho de SPE de 3 ml embalado com 50 mg de MIP. O benzo[a]pireno foi, dessa forma, seletivamente removido do extrato de tabaco e os constituintes extraídos remanescentes poderiam, por exemplo, ser transferidos de volta para o tabaco a fim de restaurar as características do tabaco original.

[0073] Deste modo, a concentração de benzo[a]pireno foi reduzida em mais de 97 % no extrato, sem alteração

significativa do identificador de varredura completa GC-MS conforme mostrado na Figura 7.

EXEMPLO 8

[0074] O tabaco que contém benzo[a]pireno foi extraído por uma configuração de extração de fluido supercrítica (SFE) conforme mostrado na Figura 2, com o uso de CO₂ supercrítico (scCO₂) sob condições otimizadas para a extração de benzo[a]pireno do tabaco. Durante a extração, o ScCO₂ foi recirculado no sistema através de uma bomba de recirculação e, dessa forma, o extrato foi continuamente passado em uma coluna de 4,6 x 50 mm embalada com MIP que removeu seletivamente benzo[a]pireno do extrato, enquanto outros constituintes do extrato foram recirculados para o tabaco.

EXEMPLO 9

[0075] A extração foi executada de acordo com o exemplo 8, mas sem recirculação, isto é, o extrato de ScCO₂ passou através da válvula restrigente e foi coletado em um solvente adequado tal como acetato de etila. Como no exemplo 8, o benzo[a]pireno foi seletivamente aprisionado pelo MIP, enquanto os outros constituintes poderiam, por exemplo, ser transferidos de volta para o tabaco através de derramamento ou aspersão do solvente de coleta no tabaco e permitindo que o solvente evaporasse.

[0076] Deste modo, foi mostrado que o MIP poderia reduzir os níveis de benzo[a]pireno em mais que 97 % sem alterar os níveis de nicotina.

EXEMPLO 10

[0077] Devido ao aprisionamento eficiente em extratos de baixa polaridade, o MIP poderia eficientemente ser usado como uma etapa de limpeza para extrações analíticas de benzo[a]pireno e outro PAH grande, tal como PAHs que compreendem 4 ou mais anéis aromáticos. Após o procedimento descrito no exemplo 7, o PAH foi eluído com o uso de acetato de etila ou DCM e quantificado por GC-MS e o nível de benzo[a]pireno no tabaco poderia, dessa forma, ser calculado.

EXEMPLO 11

[0078] O MIP foi usado para quantificar a quantidade de benzo[a]pireno e outro PAH grande em fumaça líquida, ambos à base de água e à base óleo. A fumaça líquida foi carregada sobre um cartucho de SPE embalado com MIP e uma série de etapas de lavagem foi realizada com o uso de ciclohexano, metanol e água a fim de aperfeiçoar a seletividade e remover compostos interferentes. Os PAHs foram eluídos com acetato de etila. O acetato de etila foi evaporado e as amostras foram reconstituídas em um pequeno volume de solvente e PAHs foram quantificados por GC-MS.

EXEMPLO 12

[0079] O MIP, de acordo com o Exemplo 1, foi usado para recuperar benzo[a]pireno e benzo(a)antraceno (BaA) a partir da fumaça líquida à base de óleo. Uma amostra de 1 ml da fumaça líquida à base de óleo que contém BaP-d12 e BaA-d12 foi adicionada a uma coluna de SPE que contém um MIP (75 mg), de acordo com o Exemplo 1. A coluna de SPE foi lavada com ciclohexano e, então, a amostra foi eluída com acetato de etila (cerca de 3 x 1 ml). A amostra foi evaporada e redissolvida em ciclohexano/etilacetato (50/50, 1000 µl) e analisada por GC-MS. Mais do que 80 % do BaP e do BaA foram recuperados.

[0080] Opcionalmente, uma etapa de extração, como extração de líquido/líquido foi usada e resultados comparativos foram obtidos.

EXEMPLO 13

[0081] O MIP foi usado para quantificar o nível de benzo[a]pireno e outro PAH grande em óleos vegetais e animais. O método do Exemplo 11 foi usado.

EXEMPLO 14

[0082] O MIP, de acordo com o Exemplo 1, foi usado para recuperar benzo[a]pireno e outro PAH grande a partir de óleo

de oliva. Uma amostra de 0,5 g de óleo de oliva e PAHs (2 ng/g de cada PAH) e criseno-di2 (padrão interno) foi preparada. A amostra foi diluída com ciclohexano (0,5 ml). Uma coluna de SPE foi condicionada com ciclohexano (cerca de 1 ml), e a amostra foi adicionada. Consequentemente, a coluna de SPE foi lavada com ciclohexano (cerca de 1 ml), e a amostra eluída com acetato de etila (cerca de 3 ml). A amostra foi evaporada até a secura e reconstituída em acetato de etila e analisada por GC-MS. As recuperações a seguir dos PAHs adicionados foram obtidas através de métodos analíticos convencionais: Acenafteno de 70 %, Antraceno de 28 %, Fluoranteno 48 %, Benzo(a)antraceno 65 %, Criseno 70 %, Benzo(b)Fluoranteno de 82 %, Benzo(k)Fluoranteno de 84 %, Benzo(a)pireno de 87 %, Indeno(1,2,3-cd)pireno de 95 %, Dibenzo(a,h)antraceno de 82 %, Benzo(g,h,i)perileno de 87 %.

EXEMPLO 15

[0083] O MIP foi usado para quantificar o nível de benzo[a]pireno e outros PAHs em extratos de baixa polaridade, como ciclohexano ou heptano e representa, então, uma etapa de limpeza eficiente para qualquer extração de líquido-líquido (LLE), ou extração de líquido-sólido (LSE) com o uso de tais solventes em um procedimento similar, conforme descrito no exemplo 11, 12 e 13.

EXEMPLO 16

[0084] Um sistema, conforme descrito no exemplo 9, foi usado para quantificar benzo[a]-pireno e outro PAH grande, como PAHs que compreendem 4 ou mais anéis aromáticos, em uma variedade de amostras sólidas extraíndo-se, em primeiro lugar, os PAHs da matriz de amostra com o uso de ScCO₂ e, então, passando-os através do MIP, onde os PAHs grandes foram seletivamente aprisionados, e, em seguida, eluídos por acetato de etila de DCM, sucedidos por quantificação através de equipamento analíticos adequado para a quantificação do PAH. A concentração de PAH na amostra original pode ser, portanto, calculada.

EXEMPLO 17

[0085] Os sistemas automatizados para uma extração de solvente acelerada com o uso de solventes aquecidos e pressurizados foram modificados com um coletor de MIP; ou o MIP poderia ser colocado na célula de extração para captura seletiva de PAHs grandes ao extrair as amostras com solvente de baixa polaridade, como ciclohexano ou heptano. Os PAHs foram, então, eluídos e analisados conforme descrito no exemplo 16.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para remover pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico a partir de um material de fumo ou um derivado do mesmo **caracterizado pelo fato de** que o método inclui:

estabelecer o contato por meio de dissolução do material de fumo ou derivado do mesmo contendo pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico em um meio de baixa polaridade, com uma constante dielétrica menor que 8, e

estabelecer o contato do meio contendo o material com pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico com um polímero molecularmente marcado para remover pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico.

2. Método para remover pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico a partir de um material diferente de um material de fumo ou um derivado do mesmo **caracterizado por** incluir:

estabelecer o contato por meio de dissolução do material diferente de um material de fumo, ou derivado do mesmo com pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico em um meio de baixa polaridade, com constante dielétrica menor que 8,

onde o material, diferente de um material de fumo, ou um derivado do mesmo, é selecionado a partir de material de uma planta, um extrato de planta, um material alimentício ou um agente flavorizante, e

onde o dito material de planta, extrato de planta, material alimentício ou agente flavorizante é selecionado a

partir de grupo consistindo de um óleo vegetal, um óleo animal, um óleo essencial, uma fumaça líquida, um extrato de alcatrão, ou qualquer mistura dos mesmos; e

estabelecer o contato do meio contendo o material com pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico colocado em contato com um polímero molecularmente marcado para remover pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o meio de baixa polaridade extrai pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico junto a pelo menos um outro constituinte do material, e o método compreende adicionalmente a etapa de retornar o pelo menos um outro constituinte extraído ao material.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o dito meio de baixa polaridade é selecionado de um grupo que consiste em fluido supercrítico, um solvente orgânico de baixa polaridade ou qualquer mistura dos mesmos.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo fato de** que o dito fluido supercrítico é selecionado a partir de dióxido de carbono ou água; e o solvente orgânico de baixa polaridade é selecionado a partir de ciclohexano, heptano, tolueno, acetato de etila, dietil éter, óleos vegetal ou animal ou qualquer mistura dos mesmos.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que o dito polímero molecularmente marcado é obtido através das etapas de:

(i) formar uma mistura de pré-polimerização a partir de

pelo menos um monômero aromático polimerizável e pelo menos um modelo;

(ii) iniciar a polimerização do dito pelo menos um monômero;

(iii) formar um polímero molecularmente marcado a partir da dita polimerização; e

(iv) remover o dito pelo menos um modelo a partir do dito polímero molecularmente marcado.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o monômero é um monômero de ligação cruzada.

8. Método, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo fato de** que o dito pelo menos um monômero aromático é selecionado de um grupo que consiste em estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno, 3-nitroestireno, 2-, 3-, ou 4-vinilbifenila, 3,5-bis(trifluorometil)estireno, 4-acetoxiestireno, um sal de *N*-metil-2-vinilpiridíneo, um sal de *N*-metil-3-vinilpiridíneo, um sal de *N*-metil-4-vinilpiridíneo, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, divinilbenzeno ou derivados dos mesmos.

9. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o modelo é um composto que tem pelo menos dois anéis aromáticos fundidos ou conjugados.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o modelo é selecionado de um grupo que consiste em pireno, naftaleno, estilbeno, benzo[a]pireno acenafteno, acenaftileno, antraceno, benz[a]antraceno, benzo[b]Fluoranteno, benzo[k]Fluoranteno,

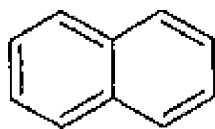
benzo[g,h,i]perileno, criseno, dibenz[a,h]antraceno, Fluoranteno, fluoreno, indeno[1,2,3-cd]pireno, e fenantreno.

11. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que mistura de pré-polimerização inclui um agente porogênico.

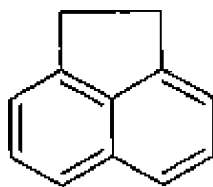
12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o agente porogênico é acetato de etila.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a remoção de pelo menos um hidrocarboneto aromático policíclico compreende uma redução em mais de 60 %, mais de 70 %, mais de 80 %, mais de 90 %, mais de 95 % do nível de hidrocarboneto aromático policíclico.

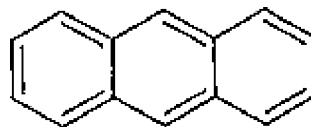
FIGURA 1



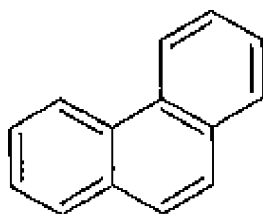
Naftaleno



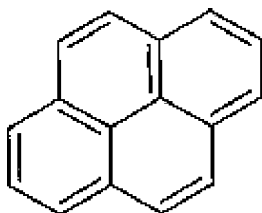
Acenafteno



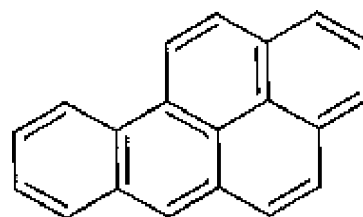
Antraceno



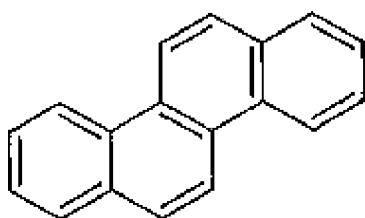
Fenantreno



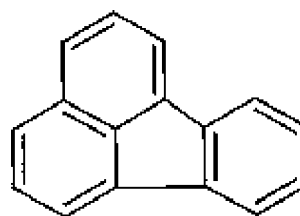
Pireno



Benzo(a)pireno



Criseno



Fluoranteno

FIGURA 2

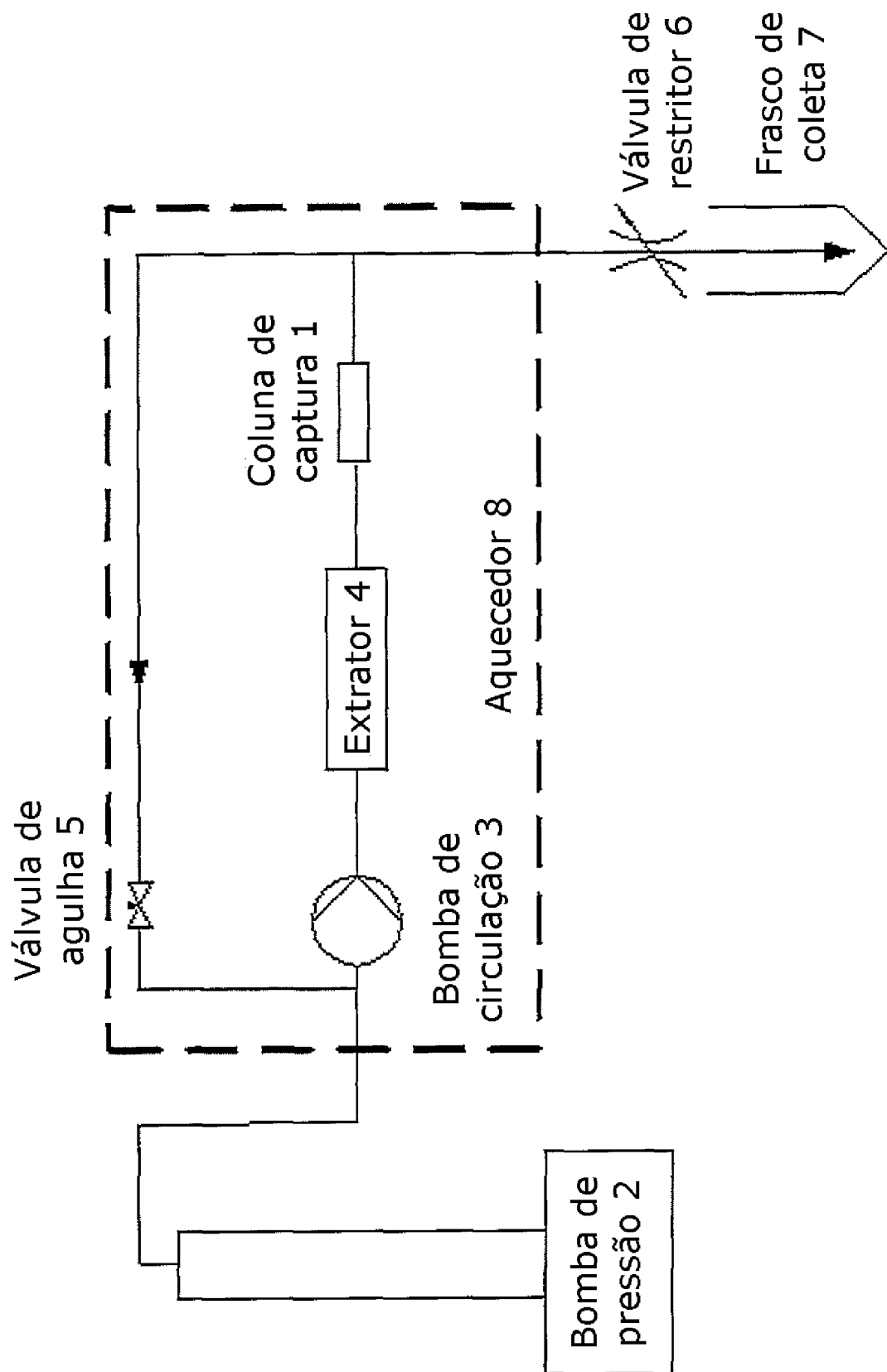


FIGURA 3

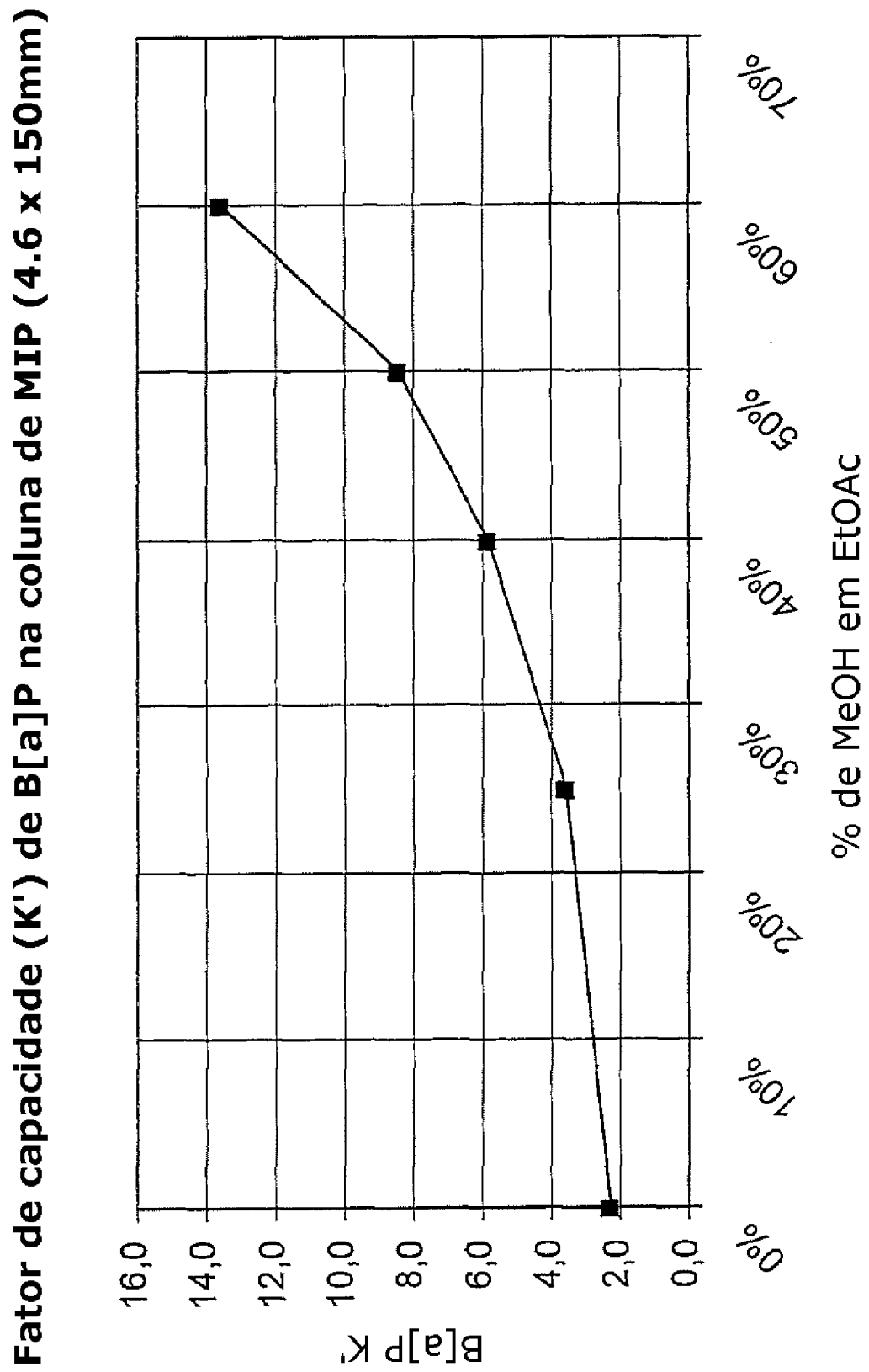


FIGURA 4

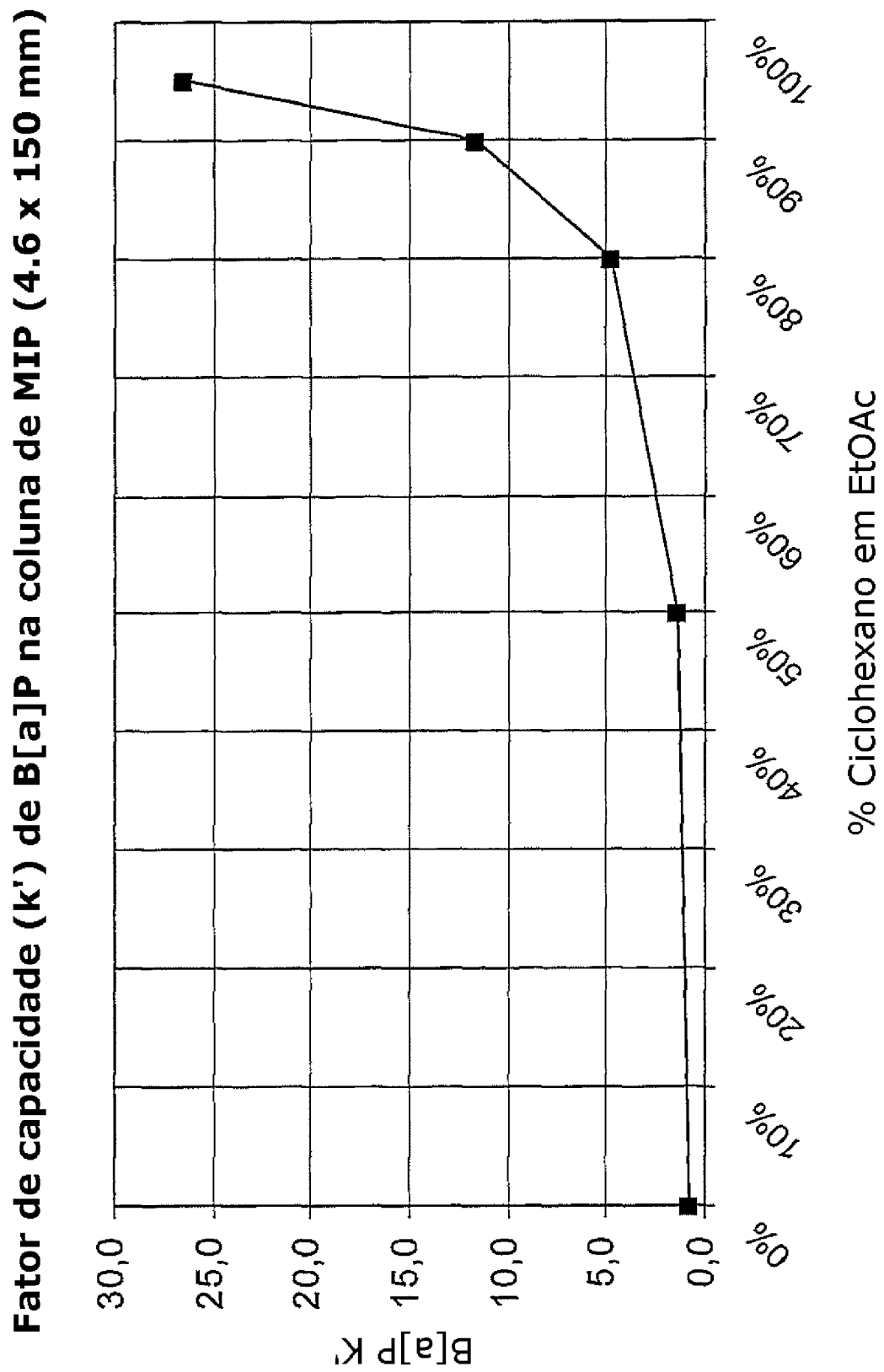


FIGURA 5

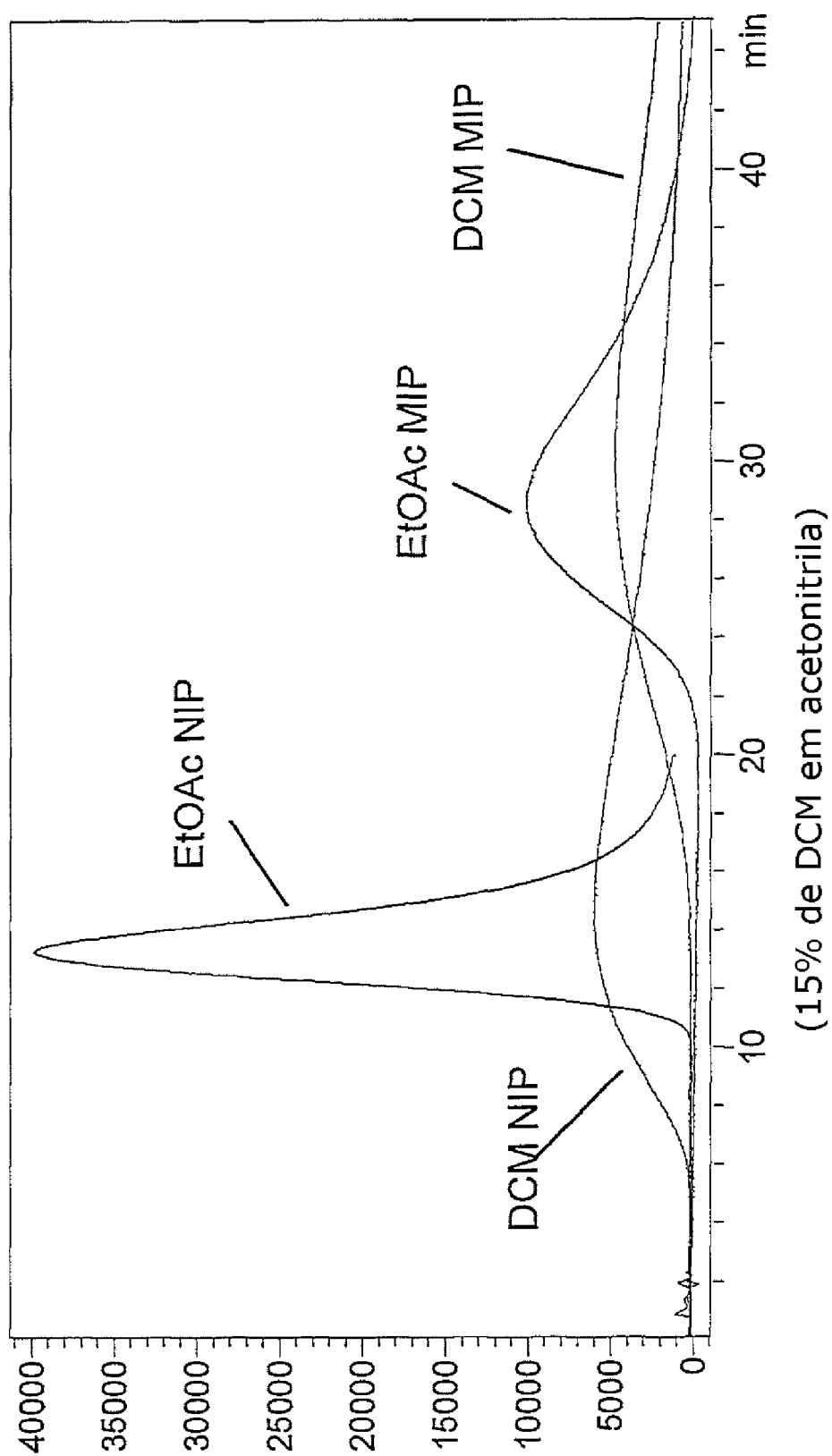


FIGURA 6

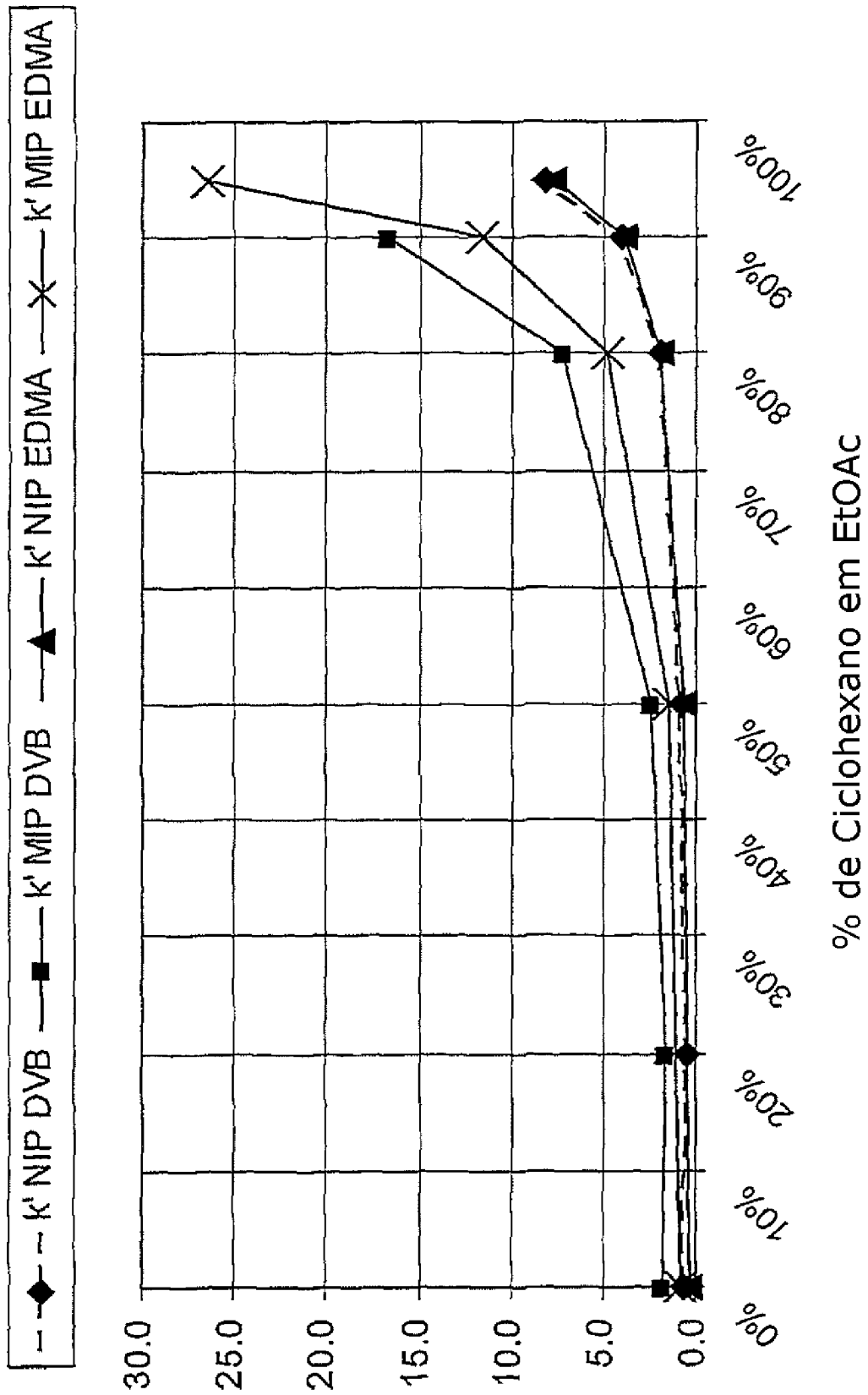


FIGURA 7

