



**Cleberton Correia Santos**  
(Organizador)

---

**Estudos Interdisciplinares  
nas Ciências e da Terra  
e Engenharias 4**

---

Cleberton Correia Santos  
(Organizador)

Estudos Interdisciplinares nas Ciências  
Exatas e da Terra e Engenharias 4

Atena Editora  
2019

2019 by Atena Editora  
Copyright © Atena Editora  
Copyright do Texto © 2019 Os Autores  
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora  
Editora Executiva: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira  
Diagramação: Natália Sandrini  
Edição de Arte: Lorena Prestes  
Revisão: Os Autores

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

### **Conselho Editorial**

#### **Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

#### **Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

### **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

### **Conselho Técnico Científico**

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo  
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba  
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Prof.ª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico  
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará  
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof.ª Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal  
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)</b>	
E82	<p>Estudos interdisciplinares nas ciências exatas e da terra e engenharias 4 [recurso eletrônico / Organizador Cleberton Correia Santos. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. – (Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias; v. 4)</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-622-5 DOI 10.22533/at.ed.225191109</p> <p>1. Ciências exatas e da Terra. 2. Engenharias. 3. Tecnologia. I.Santos, Cleberton Correia. II. Série.</p> <p style="text-align: right;">CDD 016.5</p>
<b>Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422</b>	

Atena Editora  
Ponta Grossa – Paraná - Brasil  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
contato@atenaeditora.com.br

## APRESENTAÇÃO

O livro “Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias” de publicação da Atena Editora apresenta em seu 4º volume 37 capítulos com temáticas voltadas à Educação, Agronomia, Arquitetura, Matemática, Geografia, Ciências, Física, Química, Sistemas de Informação e Engenharias.

No âmbito geral, diversas áreas de atuação no mercado necessitam ser elucidadas e articuladas de modo a ampliar sua aplicabilidade aos setores econômicos e sociais por meio de inovações tecnológicas. Neste volume encontram-se estudos com temáticas variadas, dentre elas: estratégias regionais de inovação, aprendizagem significativa, caracterização fitoquímica de plantas medicinais, gestão de riscos, acessibilidade, análises sensoriais e termodinâmicas, redes neurais e computacionais, entre outras, visando agregar informações e conhecimentos para a sociedade.

Os agradecimentos do Organizador e da Atena Editora aos estimados autores que empenharam-se em desenvolver os trabalhos de qualidade e consistência, visando potencializar o progresso da ciência, tecnologia e informação a fim de estabelecer estratégias e técnicas para as dificuldades dos diversos cenários mundiais.

Espera-se com esse livro incentivar alunos de redes do ensino básico, graduação e pós-graduação, bem como outros pesquisadores de instituições de ensino, pesquisa e extensão ao desenvolvimento estudos de casos e inovações científicas, contribuindo na aprendizagem significativa e desenvolvimento socioeconômico rumo à sustentabilidade e avanços tecnológicos.

Cleberton Correia Santos

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
GEOPROCESSAMENTO APLICADO AO MAPEAMENTO DAS ÁREAS DE RISCOS DE INUNDAÇÃO PARA O MUNICÍPIO DE PONTE NOVA – MG	
Anderson Nascimento Milagres Gian Fonseca dos Santos Danilo Segall César Yann Freire Marques Costa Klinger Senra Rezende Alixandre Sanquetta Laporti Luppi Adonai Gomes Fineza	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911091</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>8</b>
MUTAGÊNESE DA LEVEDURA <i>Candida viswanathii</i> PARA A PRODUÇÃO DE ENZIMAS LIPOLÍTICAS	
Luiz Renato Lima Silva Miranda Nayra Morgana Lima De Oliveira Erika Carolina Vieira Almeida Adriana Augusta Neto Alex Fernando De Almeida	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911092</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>19</b>
A RELAÇÃO ENTRE PROGRAMAS DE DESENVOLVIMENTO DE LIDERANÇA E O CAPITAL SOCIAL NAS ORGANIZAÇÕES	
Bruno Henriques Watté Márcio Vieira de Souza	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911093</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>34</b>
BRUNIMENTO FLEXÍVEL DE CILINDROS DE BLOCOS DE COMPRESSORES HERMÉTICOS: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA GRANULOMETRIA E DO NÚMERO DE GOLPES DA FERRAMENTA NO PARÂMETRO DE RUGOSIDADE $R_p$	
Guilherme Henrique Caetano Barros Rosenda Valdés Arencibia Luciano José Arantes	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911094</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>41</b>
ANÁLISE DA ACELERAÇÃO POR EXTRAPOLAÇÃO DA FONTE DE FISSÃO CONSIDERANDO A TEORIA DE DIFUSÃO DE NEUTRONS EM REATORES NUCLEARES	
Andrey Silva Pontes Henrique Matheus Ferreira da Silva Lenilson Moreira Araújo	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911095</b>	

<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>51</b>
ANÁLISE DE DESEMPENHO E AVALIAÇÃO DOS PROTOCOLOS DE REDES DE SENSORES SEM FIO EM <i>SMART GRIDS</i>	
Álison De Oliveira Alves Felipe Denis Mendonça De Oliveira	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911096</b>	
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>64</b>
SÍNTESE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS PERILIL-DIHDROPIRIMIDINONAS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE HUISGEN COM FORMAÇÃO DE ANÉIS 1,2,3-TRIAZÓLICOS	
Vinícius Vendrusculo Dennis Russowsky	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911097</b>	
<b>CAPÍTULO 8</b> .....	<b>74</b>
ANÁLISES DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICAS DA CASTANHOLA	
Jonas Soares de Mesquita Davi Pereira Araújo Maria Carolina Martins da Silva	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911098</b>	
<b>CAPÍTULO 9</b> .....	<b>81</b>
USO DE CATALISADORES DE NÍQUEL PARA A RESOLUÇÃO CINÉTICA DINÂMICA DE AMINAS PRIMÁRIAS	
Fernanda Amaral de Siqueira Natália Cavallaro Martins de Sousa Sania Maria de Lima	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2251911099</b>	
<b>CAPÍTULO 10</b> .....	<b>92</b>
AVALIANDO EM MATEMÁTICA: UM ESTUDO DE CASO NO CENTRO-OESTE MINEIRO	
Patrícia Milagre de Freitas Leandro Teles Antunes dos Santos	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110910</b>	
<b>CAPÍTULO 11</b> .....	<b>102</b>
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE VIDA NO TRABALHO EM TRABALHADORES DA CONSTRUÇÃO CIVIL	
Andre Luis Martins De Souza Renata Evangelista Alexandre Bueno Ronaldo Marques Serigne Ababacar Felipe Rogério Hudson Luis	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110911</b>	

**CAPÍTULO 12 ..... 111**

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UM SOLO RESIDUAL DE GNAISSE MADURO ESTABILIZADO COM LAMA DE CAL

Danilo Segall César  
Yann Freire Marques Costa  
Anderson Nascimento Milagres  
Gian Fonseca dos Santos  
Eduardo Souza Candido  
Klinger Senra Rezende  
Adonai Gomes Fineza

**DOI 10.22533/at.ed.22519110912**

**CAPÍTULO 13 ..... 122**

AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DE RESÍDUOS ELETRÔNICOS: ESTUDO DE CASO COM PILHAS ALCALINAS

Pedro Luiz Dias Barroso  
Julia Santos Caetano  
Jean Pierre Sayago  
Joeci Ricardo Godoi  
Rodrigo Souza Banegas  
Letícia Flohr

**DOI 10.22533/at.ed.22519110913**

**CAPÍTULO 14 ..... 132**

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES DE PAADDA/PSS E PDDA/PSS PREPARADOS POR LAYER-BY-LAYER

Samanta Costa Machado Silva  
Jorge Amim Júnior  
Ana Lucia Shiguihara

**DOI 10.22533/at.ed.22519110914**

**CAPÍTULO 15 ..... 144**

COMPOSIÇÃO QUÍMICA, FENÓIS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DAS FOLHAS DE *Simaba ferruginea*

Jessica Sara de Sousa Macêdo Oliveira  
Lucivania Rodrigues dos Santos  
Adonias Almeida Carvalho  
Renato Pinto de Sousa  
Gerardo Magela Vieira Júnior  
Ruth Raquel Soares de Farias  
Mariana Helena Chaves

**DOI 10.22533/at.ed.22519110915**

**CAPÍTULO 16 ..... 157**

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ALCALINAMENTE ATIVADOS PARA MITIGAÇÃO DA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, FÍSICAS E QUÍMICAS

Jocélio Jairo Vieira Filho  
Kelly Cristiane Gomes  
Williamns Tadeu de Oliveira Lins Belo

**DOI 10.22533/at.ed.22519110916**

**CAPÍTULO 17 ..... 183**

ESTRUTURA AXIOMÁTICA DO ORIGAMI: UMA ABORDAGEM DOS POLIEDROS REGULARES NA FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE MATEMÁTICA

Anita Lima Pimenta  
Eliane Scheid Gazire

**DOI 10.22533/at.ed.22519110917**

**CAPÍTULO 18 ..... 193**

ESTUDO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE PROJETO DE BICOS EXTRUSORES EM BIOIMPRESSÃO UTILIZANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

Patrícia Muniz de Oliveira  
Isabela Poley  
Estevam Barbosa Las Casas  
Marina Spyer Las Casas  
Janaina Dernowsek

**DOI 10.22533/at.ed.22519110918**

**CAPÍTULO 19 ..... 205**

IMPACTO DA RESOLUÇÃO HORIZONTAL NA SIMULAÇÃO DOS JATOS DE BAIXOS NÍVEIS NA AMÉRICA DO SUL USANDO O MODELO GLOBAL DO CPTEC

Dayana Castilho de Souza  
Paulo Yoshio Kubota  
Silvio Nilo Figueroa  
Enver Manuel Amador Ramirez Gutierrez  
Caio Augusto dos Santos Coelho

**DOI 10.22533/at.ed.22519110919**

**CAPÍTULO 20 ..... 218**

*LESSON STUDY*: UMA ADAPTAÇÃO PARA O BRASIL

Renata Camacho Bezerra  
Maria Raquel Miotto Morelatti

**DOI 10.22533/at.ed.22519110920**

**CAPÍTULO 21 ..... 226**

MICROSCOPIA DE DESFOCALIZAÇÃO COMO UMA FERRAMENTA DE ESTUDO DE PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E MECÂNICAS DE ERITRÓCITOS

Paula M. S. Roma  
Luiza C. Mourão  
Marcelo P. Bemquerer  
Erika M. Braga  
Ubirajara Agero

**DOI 10.22533/at.ed.22519110921**

**CAPÍTULO 22 ..... 232**

PENSAMENTO ALGÉBRICO E SUA APLICAÇÃO EM EQUAÇÕES LINEARES

Fábio Mendes Ramos  
Fabricia Gracielle Santos  
Daniel Martins Nunes

**DOI 10.22533/at.ed.22519110922**

<b>CAPÍTULO 23</b> .....	<b>243</b>
ENSINO DE QUÍMICA VERSUS TICs: RETRATO DE PUBLICAÇÕES BRASILEIRAS	
Eleonora Celli Carioca Arenare	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110923</b>	
<b>CAPÍTULO 24</b> .....	<b>253</b>
PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BLENDS DE PHB/PC	
Francielle Schmitz	
Carolina de Andrade	
Ivonete Oliveira Barcellos	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110924</b>	
<b>CAPÍTULO 25</b> .....	<b>267</b>
RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO E SUA APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO DE EMBARCAÇÕES EM FIBERGLASS	
Patricia Reis Pinto	
Sérgio da Silva Feitosa	
Alaíde de Sá Barreto	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110925</b>	
<b>CAPÍTULO 26</b> .....	<b>277</b>
APLICAÇÃO DO MÉTODO DA PENALIZAÇÃO ROBUSTA PARA ANÁLISE DE PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO MULTI-OBJETIVO	
Gustavo Barbosa Libotte	
Fran Sérgio Lobato	
Francisco Duarte Moura Neto	
Gustavo Mendes Platt	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110926</b>	
<b>CAPÍTULO 27</b> .....	<b>289</b>
SÍNTESE DE FASE SÓLIDA HÍBRIDA MOLECULARMENTE IMPRESSA PARA EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA EM AMOSTRAS ÁGUA SUPERFICIAL	
Fabiana Casarin	
Camila Santos Dourado	
Ana Cristi Basile Dias	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110927</b>	
<b>CAPÍTULO 28</b> .....	<b>302</b>
SOLUÇÃO ANALÍTICA DE PROBLEMA BIDIMENSIONAL DE CONDUÇÃO DE CALOR UTILIZANDO FUNÇÕES DE GREEN	
José Aguiar dos Santos Junior	
José Ricardo Ferreira Oliveira	
Eduardo Peixoto de Oliveira	
Guilherme Ramalho Costa	
Jefferson Gomes Do Nascimento	
Alisson Augusto Azevedo Figueiredo	
Gilmar Guimarães	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110928</b>	

**CAPÍTULO 29 ..... 310**

TAXAS DE FREQUÊNCIA E GRAVIDADE DOS ACIDENTES OCORRIDOS EM UM GRUPO DE PROPRIEDADES CAFEEIRAS CERTIFICADAS

Rafael Augusto Silva Souza  
Geraldo Gomes de Oliveira Júnior  
Armando Mendes Nogueira  
Raphael Nogueira Rezende  
Agda Silva Prado Oliveira  
Adriano Bortolotti da Silva  
Patrícia Ribeiro do Valle Coutinho

**DOI 10.22533/at.ed.22519110929**

**CAPÍTULO 30 ..... 315**

UM SISTEMA COLABORATIVO DE INCENTIVO A DOAÇÃO DE SANGUE

Alúcio José Pereira  
Fábio Abrantes Diniz  
Elder Gonçalves Pereira  
Francisco Paulo de Freitas Neto  
Elissandra Cheu Pereira do Nascimento

**DOI 10.22533/at.ed.22519110930**

**CAPÍTULO 31 ..... 329**

UMA PROPOSTA DIDÁTICA PARA O ENSINO DE NÚMEROS DECIMAIS NO 5º ANO DO ENSINO FUNDAMENTAL

Cristiana Monique Feltes Sivert  
Cassiano Scott Puhl

**DOI 10.22533/at.ed.22519110931**

**CAPÍTULO 32 ..... 339**

ESTUDO DA VIABILIDADE NO DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA COMPUTACIONAL DE BAIXO CUSTO PARA MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA EM CULTIVOS DE ORGANISMOS AQUÁTICOS: APLICAÇÃO INICIAL EM VIVEIROS ESCAVADOS

Wilmar Borges Leal Junior  
Fabiano Medeiros Tavares  
Ítalo Cordeiro Silva Lima  
Delfim Dias Bonfim  
Lucyano Campos Martins  
Nailson Martins Dantas Landim  
Haryson Huan Arruda da Silva Santos  
Douglas Ferreira Chaves

**DOI 10.22533/at.ed.22519110932**

**CAPÍTULO 33 ..... 349**

REGRESSÃO POLINOMIAL E REDES NEURAS ARTIFICIAIS NA AVALIAÇÃO DE IMÓVEIS

Carlos Augusto Zilli  
Luiz Fernando Palin Droubi  
Norberto Hochheim

**DOI 10.22533/at.ed.22519110933**

**CAPÍTULO 34 ..... 363**

ANALISE DE RECALQUES NO CONTORNO RODOVIÁRIO DA GRANDE FLORIANÓPOLIS

Wagner de Sousa Santos  
Amanda Morlos

**DOI 10.22533/at.ed.22519110934**

<b>CAPÍTULO 35 .....</b>	<b>376</b>
SIMULAÇÃO DA ESTABILIDADE DE UM TÚNEL EM MACIÇO ROCHOSO	
Yann Freire Marques Costa	
Danilo Segall César	
Gian Fonseca dos Santos	
Anderson Nascimento Milagres	
Klinger Senra Rezende	
Adonai Gomes Fineza	
<b>DOI 10.22533/at.ed.22519110935</b>	
<b>SOBRE O ORGANIZADOR.....</b>	<b>387</b>
<b>ÍNDICE REMISSIVO .....</b>	<b>388</b>

## SÍNTESE DE FASE SÓLIDA HÍBRIDA MOLECULARMENTE IMPRESSA PARA EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA EM AMOSTRAS ÁGUA SUPERFICIAL

**Fabiana Casarin**

Universidade de Brasília, Instituto de Química,  
Brasília, DF.

**Camila Santos Dourado**

Universidade de Brasília, Instituto de Química,  
Brasília, DF.

**Ana Cristi Basile Dias**

Universidade de Brasília, Instituto de Química,  
Brasília, DF.

**RESUMO:** Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um polímero híbrido molecularmente impresso (HMIP) para adsorção seletiva de cafeína (CAF) em águas superficiais. Para tanto, foi sintetizado um HMIP e controle (HNIP) através do processo sol-gel em superfície de sílica ativada. Os materiais foram caracterizados por: infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial específica (BET). Com relação às propriedades adsorptivas do material, os ensaios termodinâmicos indicaram que a adsorção da cafeína no HMIP apresentou-se como um processo espontâneo, exotérmico com predominância em ligações de hidrogênio. Parâmetros cinéticos e de equilíbrio adsorptivo dos materiais foram estudados por meio do ajuste de isothermas de adsorção. Os resultados indicaram tempo de equilíbrio em torno de 1 h para o HMIP. O melhor ajuste aos dados cinéticos

foi obtido através do modelo de pseudo-segunda ordem e com relação as isothermas de adsorção que melhor descreveu o equilíbrio adsorptivo para a cafeína foi o não linear de Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção. As capacidades máximas de adsorção ( $Q_m$ ) para o HMIP e HNIP foram respectivamente  $710 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $180 \mu\text{g g}^{-1}$  resultando em um fator de impressão (FI) de 4,2. O HMIP apresentou alta seletividade a CAF na presença de análogos estruturais (teobromina e a teofilina) e boa taxa de recuperação da CAF (78%) em aplicação de amostras de águas superficiais demonstra a potencialidade de aplicação deste material em análises ambientais.

**PALAVRAS-CHAVE:** cafeína, polímero híbrido molecularmente impresso, água superficial.

### SYNTHESIS OF SOLID PHASE HYBRID MOLECULARLY PRINTED FOR CAFFEINE EXTRACTION IN SAMPLES SURFACE WATER

**ABSTRACT:** This work aimed at the development of a molecularly printed hybrid polymer (HMIP) for selective adsorption of caffeine (CAF) in surface water. For this, an HMIP and its respective non-printed polymer (HNIP) were synthesized through the sol-gel process on an activated silica surface. The

materials were characterized by, infrared (IR), scanning electron microscopy (MEV) and specific surface area (BET). Regarding the adsorptive properties of the material, the thermodynamic tests presented the adsorption of caffeine in the HMIP as a spontaneous, exothermic process with predominance in hydrogen bonds. Kinetic parameters and adsorptive equilibrium of the materials were studied by adjusting adsorption isotherms. The results indicated an equilibrium time about 1 h for HMIP. The best fit to the kinetic data was obtained through the pseudo-second order model and with respect to the adsorption isotherms that best described the adsorptive equilibrium for CAF was the nonlinear Langmuir-Freundlich for two adsorption sites. The maximum adsorption ( $Q_m$ ) capacities for HMIP and HNIP were  $710 \mu\text{g g}^{-1}$  and  $180 \mu\text{g g}^{-1}$  respectively, resulting in a print factor (FI) of 4.2. HMIP showed high CAF selectivity in the presence of structural analogs (theobromine and theophylline) and a good recovery rate of CAF (78%) in the application of natural surface water samples, which demonstrates the potential of applying this material in environmental analyzes.

**KEYWORDS:** caffeine, molecularly printed hybrid polymer, surface water.

## 1 | INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico, científico e industrial proporcionou o aparecimento de diversos compostos que proporcionam melhorias na qualidade de vida da população. Entretanto, a maioria deles apresentam alto potencial de contaminação ambiental, quando não gerenciados adequadamente. Esses se inserem ao meio ambiente, principalmente em matrizes de águas, em função do esgoto doméstico, por ser tratado de forma inadequada ou de forma bruta (JARDIM et al., 2012).

Atualmente, tais contaminantes vêm despertando o interesse da comunidade científica devido à ausência de monitoramento e legislação regulatória correspondente (MACHADO et al., 2016) seven source water samples from two of the most populous regions of the country were evaluated. Samples were collected from June to September of 2011 and again during the same period in 2012. The study covered emerging contaminants of different classes, including hormones, plasticizers, herbicides, triclosan and caffeine. The analytical method for the determination of the compounds was based on solid-phase extraction followed by analysis via liquid chromatography electrospray triple-quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS). Essas espécies de compostos foram denominadas como contaminantes emergentes (CE) e também podem ser definidos como substâncias ou microrganismos cuja ocorrência ou relevância ao ambiente foi constatada recentemente. No entanto, seus efeitos ainda permanecem incertos (JARDIM et al., 2012).

Devido aos riscos notórios da contaminação das águas superficiais, pesquisas recentes demonstraram a necessidade do monitoramento dos CE. Uma opção promissora para o monitoramento é a determinação de indicadores, substâncias

químicas traçadoras da atividade antrópica, que indica a possível presença de outros CE the presence of a group of contaminants, termed as emerging contaminants (ECs. Com relação a esses compostos a CAF é um dos indicadores de contaminação antrópica mais estudados, atualmente, por ser, constantemente, lançada no meio ambiente devido ao alto consumo de produtos, como: alimentos, bebidas e medicamentos (MACHADO et al., 2016)seven source water samples from two of the most populous regions of the country were evaluated. Samples were collected from June to September of 2011 and again during the same period in 2012. The study covered emerging contaminants of different classes, including hormones, plasticizers, herbicides, triclosan and caffeine. The analytical method for the determination of the compounds was based on solid-phase extraction followed by analysis via liquid chromatography electrospray triple-quadrupole mass spectrometry (LC-MS/MS).

A determinação de CAF é comumente conduzida por separações cromatográficas acopladas a detectores espectrofotométricos (UV-Vis) ou espectrométricos (MS/MS) e também por técnicas eletroquímicas (MARIA, CARLOS A B DE, MOREIRA, 2007). Porém, a maioria dos métodos demonstram a necessidade de um preparo da amostra para a disponibilidade do analito, previamente, utilizado na separação e/ou na detecção. A extração em fase sólida (do inglês *solid phase extraction*, SPE) é muito utilizada no preparo de amostras, consistindo na percolação da amostra, por meio de uma fase sólida adsorvente, que pode separar o analito (isolamento), e/ou pré-concentrá-lo, além de remover interferentes (*clean up*). Com relação às aplicações, em águas superficiais, a importância dessa etapa é ainda maior, devido à grande complexidade dessas matrizes aliadas às baixas concentrações comumente encontradas de CAF (BALDIM et al., 2012).

Os principais avanços nas pesquisas em SPE têm sido na síntese de sorventes mais específicos e seletivos para extração, como os polímeros molecularmente impressos (MIP, do inglês, *Molecularly Imprinted Polymers*). O MIP tem sido amplamente aplicado e com sucesso como fase sólida em procedimento de SPE, para a determinação de diferentes analitos, em baixas concentrações, nas matrizes complexas (BALDIM et al., 2012). A alta seletividade do MIP está no fato de que são sintetizados exclusivamente para a molécula de interesse, denominada de molécula molde (MM) que interage com monômeros funcionais (MF), num solvente porogênico, formando um complexo estável. Após o equilíbrio formado, a ligação entre os MF é realizada, por meio da adição de um reagente de ligação cruzada (ALC) que conecta todos os monômeros, resultando numa matriz polimérica (ABD RAHIM et al., 2016).

Com relação à síntese de MIP, o processo sol-gel vem despertando interesse devido à sua simplicidade de execução e condições reacionais brandas (BALDIM et al., 2012). Outro aspecto importante é que o processo sol-gel permite a combinação de monômeros orgânicos e inorgânicos de modo a obter materiais com propriedades híbridas. Assim, os polímeros que são obtidos pelo processo sol-gel híbrido (HMIP) têm propriedades físico-químicas e mecânicas aprimoradas que permitem um maior

controle na porosidade, cristalinidade, estabilidade térmica e resistência à ação química (ABD RAHIM et al., 2016). Tal processo pode ainda ser combinado com a técnica da impressão em superfície que consiste na síntese do material num suporte rígido. Essa técnica apresenta algumas vantagens, como, a homogeneidade das partículas, a facilidade de remoção e de acessibilidade da MM, aos sítios de ligação, o aumento da velocidade da adsorção e da dessorção do analito no HMIP (HU et al., 2016).

Face ao exposto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar um HMIP pelo processo sol-gel híbrido em superfície, para utilizá-lo como adsorvente de CAF em amostras de águas superficiais.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes e INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICAS

Aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), Tetraetoxissilano (TEOS), sílica gel de formato irregular (Cromatografia de camada fina  $\cong 50 \mu\text{m}$ ), CAF, teofilina (TEF) e a teobromina (TEB). Todos esses reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich grau P.A, metanol grau HPLC (MeOH) Tedia. O ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) foram adquiridos da Biograde. A água utilizada neste estudo foi deionizada ( $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) e produzida por meio da utilização de um sistema de purificação Milli-Q.

Para a separação e determinação da CAF foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta pressão (HPLC) e detecção UV em 272 nm. As separações foram realizadas numa coluna de fase reversa C-18 (dimensões: 250 x 4,6 mm, diâmetro de partícula de 5 $\mu\text{m}$ , Browniee Analytical Perkin Elmer). O método desenvolvido foi baseado nos estudos realizados por MACHADO et al., 2016 com adaptações, através do emprego, na fase móvel metanol: água (40:60), com vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e injeção de 100  $\mu\text{L}$  de padrão/amostras. A separação dos compostos foi conduzida por meio de gradiente binário e de acordo com a seguinte programação: de 0 a 1 min 10% de MeOH e 90% de água, aumentando gradativamente de 1 a 2 min, resultando em 40% de MeOH e 60% de água ao final dos dois minutos. De 2 a 8 min, o gradiente foi mantido em 40% de metanol e 60% de água, diminuindo para 10% em 8 min. As condições iniciais foram restabelecidas em 2 min, resultando em 12 min de análise cromatográfica.

Os espectros de IR foram obtidos com um espectrômetro de IR com transformação de Fourier, modelo 640 -IR (Agilent, EUA), operando no modo de transmissão entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . A morfologia dos polímeros foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), (Modelo FEI Quanta 200-3D Dinamarca). A porosidade e a área superficial específica dos polímeros foram avaliadas através de ensaios de porosimetria de

sorção de N<sub>2</sub> por meio da exposição do polímero a 100°C, por 3 h a vácuo. O ensaio foi conduzido a um equipamento *Surface Area e Pore Size Analyser* 100 °C.

## 2.2 Síntese do MIP híbrido SOL-GEL em superfície

Para proceder a ativação da sílica, foi utilizado 10 g de gel de sílica, submetido a refluxo com 120 mL de ácido clorídrico 6mol L<sup>-1</sup> por 8h. Posteriormente, o material foi filtrado, lavado com água deionizada até obter pH neutro da água remanescente e por último foi seco em estufa (120°C, 12 h).

A síntese do HMIP foi conduzida através de uma mistura de 4 mmol de CAF (MM), 10 mL de água destilada e 2 mmol APTMS (MF), num béquer até a completa solubilização. Em seguida, foi adicionado 200 µL de catalisador (NH<sub>4</sub>OH), 40 mmol de TEOS (ALC) e 200 mg de sílica ativada. A mistura foi aquecida, sob agitação, a 40°C até a gelificação, a fim de formar um monolito branco opaco.

Os polímeros obtidos foram deixados em temperatura ambiente (25°C) por 72 h para o envelhecimento. Posteriormente, foram secos em estufa a 120°C, por 2 h, na sequência, foram macerados e peneirados na faixa de 56-125 µm de diâmetro de partícula. Os materiais foram submetidos a um processo de remoção da MM, através da extração com metanol via ultrassom, na proporção 40 mL de solvente por grama de HMIP. Em seguida, a solução foi filtrada e a CAF, no sobrenadante, foi determinada por UV-vis. O processo foi repetido até a ausência de bandas de absorção da CAF em 272 nm. Por fim, os MIP foram secos em estufa a 120 °C. Paralelamente, foi preparado o polímero controle, por meio do mesmo procedimento, sem a adição da MM, denominado de polímero não impresso molecularmente (HNIP).

## 2.3 Estudos de adsorção

Para avaliar a cinética de adsorção da CAF no HMIP, 40 mg de HMIP foram pesados em tubos Falcon e adicionados 10 mL de solução de CAF 2 mg L<sup>-1</sup> (n=3). Os tubos foram colocados num agitador mecânico e as soluções foram analisadas em períodos pré-determinados (10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 min). Para isso, o tubo foi centrifugado por 20 min a 4000 rpm e os sobrenadantes filtrados. A quantidade de CAF adsorvida (mg g<sup>-1</sup>) foi estimada de acordo com a equação  $Q = \frac{(C_0 - C_s) \times V}{m}$  que prediz a capacidade de adsorção (Q) do polímero em função da quantidade de CAF adsorvida. Em que Q (mg g<sup>-1</sup>), refere-se à capacidade de adsorção no equilíbrio, C<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>) à concentração inicial da solução de adsorvato, C<sub>s</sub> (mg L<sup>-1</sup>) à concentração de adsorvato livre no equilíbrio, V (L) ao volume da solução do analito, m (g) à massa do adsorvente aplicado (HMIP ou HNIP). Para avaliar a capacidade de reconhecimento molecular dos HMIP e HNIP foram realizados estudos de adsorção com soluções de CAF em concentrações de 1 a 20 mg L<sup>-1</sup>. Para isso, foram utilizadas as mesmas condições do procedimento mencionado acima. Os frascos foram fechados e homogeneizados por 2 h e as capacidades adsorptivas (Q) foram calculadas pela equação citada acima.

Para o estudo termodinâmico, utilizou-se das condições citadas na adsorção cinética através do uso de uma solução de CAF 50 mg L<sup>-1</sup>. O procedimento foi realizado a 283,15, 293,15, 303,15, 313,15 e 323,15 K para todos os HMIP e HNIP.

## 2.4 Estudo da seletividade

Para avaliar a formação das cavidades seletivas do HMIP, em relação ao analito alvo, foram realizados estudos de adsorção com 10 mL de solução ternária, contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de CAF, TEF, TEB. Os experimentos foram executados de acordo com os citados no item 2.4, enquanto à detecção pelo método HPLC-UV. Com base nesses experimentos, foram determinados os parâmetros relacionados ao desempenho da seletividade do adsorvente, como: coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), coeficiente de seletividade ( $k$ ) e coeficiente de seletividade relativo ( $k'$ ). O coeficiente de distribuição do analito e interferente foram calculados a partir da equação  $K_d = \left(\frac{C_i - C_f}{C_f}\right) \cdot \frac{V}{m}$  (CASARIN et al., 2018). As variáveis  $C_i$ ,  $C_f$ ,  $V$  e  $m$  representam, respectivamente, as concentrações iniciais, as finais, os volumes das soluções em mililitros e a massa do polímero em gramas. Para fazer a comparação dos valores de  $k$ , entre o polímero impresso e o de controle, ou seja, o coeficiente de seletividade relativo ( $k'$ ) foi empregada a equação  $k' = \frac{k_{MIP}}{k_{NIP}}$ . A referida equação permite uma estimativa do efeito da impressão na seletividade (CASARIN et al., 2018).

## 2.5 Aplicação em amostras de águas superficiais

As amostras de águas superficiais foram coletadas em dois pontos do Lago Paranoá, Brasília - DF, Brasil, com o auxílio de um frasco de polietileno, previamente ambientado com a amostra. As amostras foram filtradas em filtros de membrana de 0,45  $\mu$ m e estocadas a 4° C até a realização da extração da CAF, sendo efetivada, no máximo, em 24 h. O estudo sobre as amostras de águas superficiais foi realizado conforme o procedimento de adsorção o item 2.3, em que as amostras foram enriquecidas com CAF 250  $\mu$ g L<sup>-1</sup>.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação à síntese abordada, o polímero formado consistiu na formação de uma camada de HMIP na superfície de uma partícula de sílica ativada (YU et al., 2015) 2-bis(4-hydroxyphenyl). A sílica em gel é um polímero inorgânico amorfo com grupos siloxano (Si-O-Si) e silanol (Si-OH) em sua superfície. Através da modificação química, pelo tratamento ácido, são disponibilizados os grupos silanol responsáveis pela ligação com o MF e o ALC, na síntese do HMIP, propiciando a impressão na superfície, conforme o esquema demonstrado na Figura 1. As quantidades de APTMS e TEOS determinam a espessura da camada impressa, já a espessura da camada sol-gel, impressa na superfície da sílica, aumenta com quantidades crescentes de

APTES e TEOS, formando uma camada de HMIP de tamanho maior, conforme esperado pelo esquema da Figura 1.

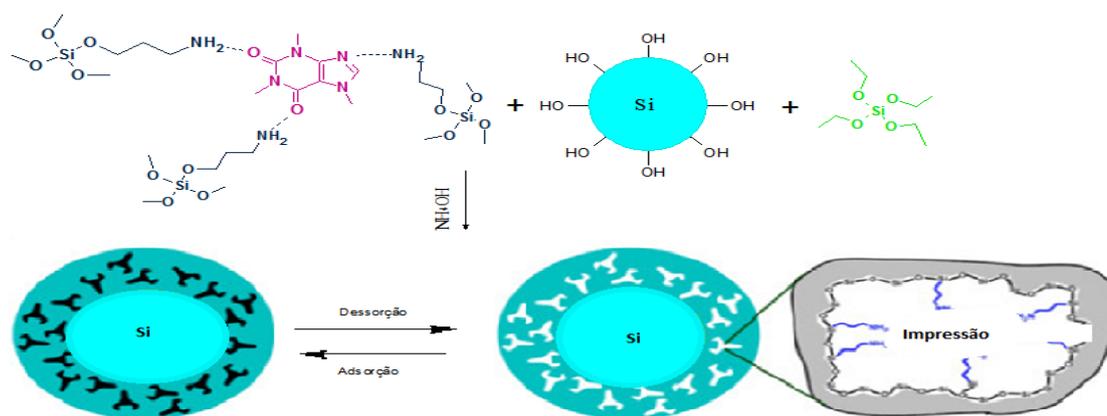


Figura 1: Esquema de síntese da CAF-HMIP pelo processo sol-gel e a técnica de impressão de superfície. Adaptado de ZHI et al., 2018.

### 3.1 Caracterização química e estrutural dos polímeros

A Figura 2, apresenta os espectros de IR dos polímeros HMIP e HNIP, em que se pode observar a similaridade entre eles. A banda de absorção em 3420 cm<sup>-1</sup> pode estar relacionada à presença do agrupamento hidroxila, referente à água remanescente adsorvida e/ou à vibração de deformação axial da hidroxila do grupo Si-OH, que também foi observada por Silva e Augusto 2006 (COSTA SILVA, DA; AUGUSTO, 2006).

A banda em 2930 cm<sup>-1</sup> pode indicar ligações C-H. Já a banda em 1639 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída às vibrações angulares das moléculas de água, além da banda 1380 cm<sup>-1</sup> que se refere ao estiramento da amina primária presente no APTMS e nos TEOS. A banda de 761 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a grupos silanóis livres (Si-OH), visto que observações semelhantes foram relatadas por colaboradores, em 2015 (YANG et al., 2015) e em um MIP sol-gel aplicado ao bisfenol. A banda em 470 cm<sup>-1</sup> indica a presença do agrupamento Si-O-Si e apresenta referente a sua deformação.

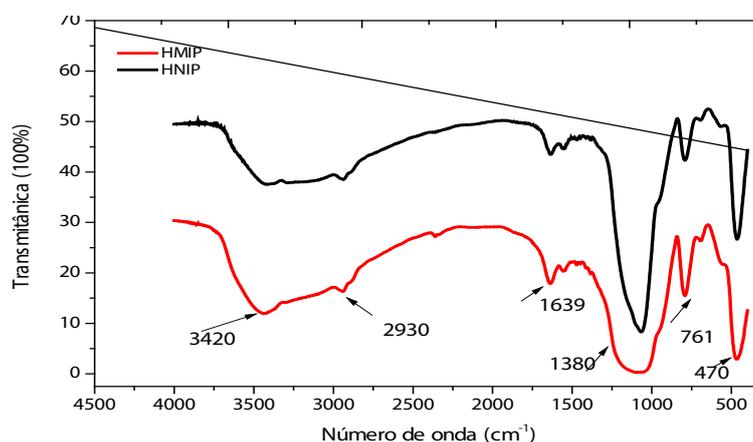


Figura 2: Espectros de absorção no infravermelho para os polímeros sol-gel híbridos.

Os espectros obtidos de FT-IR são consistentes com aqueles de materiais modificados por grupos aminopropila (SAMANIDOU et al., 2016). A presença da CAF durante as etapas de hidrólise e da condensação não alteraram a composição química dos polímeros. No entanto, as bandas relativas a CAF não foram observadas no espectro referente aos HMIP e indicam que o processo de remoção da MM foi eficiente.

A porosidade da partícula é definida como a razão entre o volume de poros abertos e o volume total de poros da partícula. Os dados médios de adsorção de N<sub>2</sub>, estimados pelo método BET, estão apresentados na Tabela I, na qual se observa que o HMIP apresenta maior área específica em comparação ao HNIP correspondente, indicando maior capacidade de sorção. Os dados indicaram que o HMIP é predominantemente mesoporoso, tornando-o adequado para a aplicação em SPE, visto a melhor permeabilidade ao solvente e a difusão do analito alvo. Além disso, a diferença de tamanho do poro entre o HMIP e o HNIP pode estar associada à presença da CAF durante o processo de síntese.

	Área específica BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho Médio Poros (Å)	Volume Poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
HMIP	72.745	55.279	0,221
HNIP	28.379	38,381	0,077

Tabela I: Porosimetria dos HMIP/HNIP.

A Figura 3 apresenta as micrografias dos HMIP e HNIP com aumento de 500 e 10.000 vezes. Pode ser observado nas imagens, com aumento de 500 vezes, que as partículas apresentaram formas e tamanhos irregulares devido ao processo de maceração após a síntese. Quando aplicado um aumento de 10.000 vezes, verifica-se que o HMIP apresenta porosidade perceptível, enquanto o HNIP obteve uma superfície menos reticulada e mais compacta, com pequenos aglomerados de micropartículas. Esses dados corroboram com os resultados observados nos estudos de porosimetria.

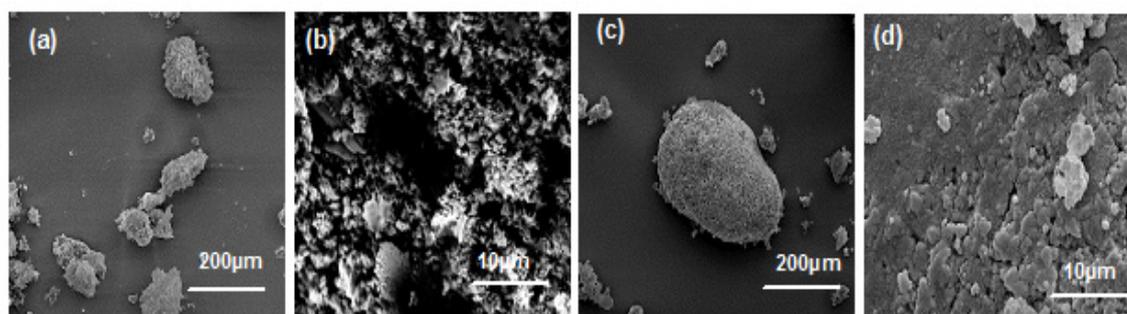


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura dos polímeros HMIP (a e b), HNIP. As imagens

foram ampliadas em 500 e 10.000 vezes.

### 3.2 Estudo de adsorção

O tempo de contato para a capacidade máxima de adsorção de CAF, entre a fase sólida e a fase líquida, foi de 60 min para o HMIP, como pode ser observado na Figura 4. Esses resultados podem ser atribuídos ao processo de impressão, em superfície, que tem como característica o aumento da velocidade de adsorção. Estudos realizados por Hu e colaboradores, (HU et al., 2016) demonstraram que os polímeros híbridos sol-gel, sintetizados em superfície, apresentaram uma cinética de religação mais rápida com relação aos que não foram sintetizados em superfície (HU et al., 2016).

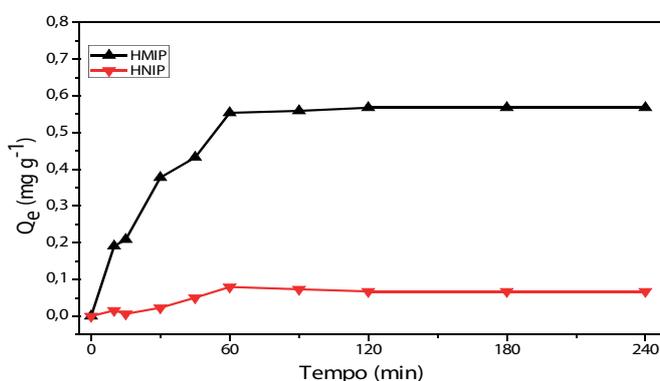
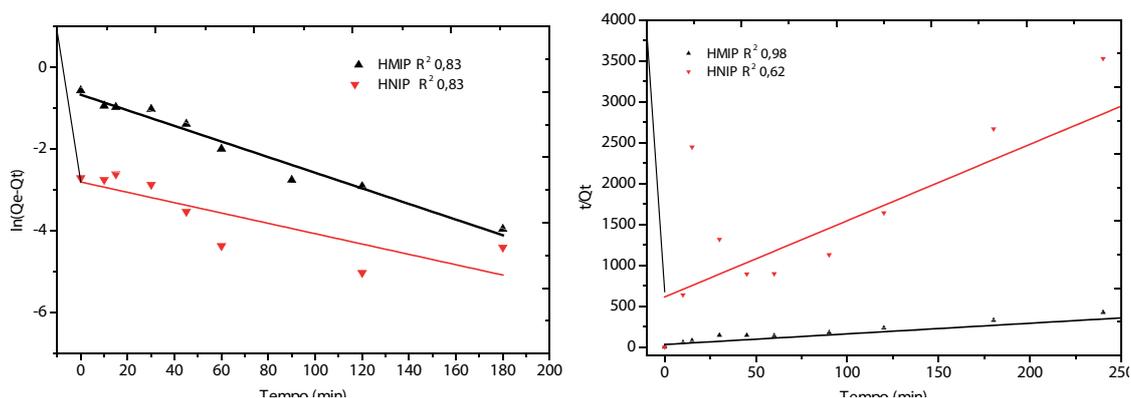


Figura 4. Efeito do tempo na adsorção de CAF pelo HMIP e HNIP.

Com o objetivo de elucidar a cinética de adsorção os dados foram ajustados a modelos cinéticos, conforme modelo de pseudo-primeira ordem (equação,  $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$ ) e de pseudo-segunda ordem (equação,  $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$ ). Para avaliar o comportamento de adsorção da CAF pelo adsorvente.

As equações acima  $Q_e$  e  $Q_t$  (mg g<sup>-1</sup>) são as quantidades adsorvidas de CAF, no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente. E  $K_1$  (L min<sup>-1</sup>) e  $K_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) são as constantes de velocidade de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem respectivamente. Os modelos cinéticos de adsorção para a CAF e os valores dos coeficientes de determinação (R) podem ser observados pela Figura 5.



(a)

(b)

Figura 5. Gráficos dos modelos pseudoprimeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem.

Com o ajuste observou-se que a adsorção de CAF obedece ao modelo de pseudo-segunda ordem e pode ser explicado pela natureza do polímero, contendo múltiplos sítios de adsorção regidos por ligações de hidrogênio de diferentes forças. Os valores de  $Q_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) estimados para todos os polímeros se aproximaram dos valores obtidos experimentalmente. Assim, sugere-se que o processo de adsorção da CAF, dos HMIP, ocorre em sítios com diferentes energias de ligação (CASARIN et al., 2018).

Com o objetivo de compreender o comportamento de adsorção da CAF no HMIP/HNIP, sob diferentes concentrações em condições de equilíbrio, aplicou-se os ajustes de isotermas não lineares de Langmuir, os não lineares de Freundlich, além do Langmuir-Freundlich um sítio e o do Langmuir-Freundlich dois sítios.

As isotermas de adsorção para ambos os polímeros são representadas na Figura 6 e os dados dos modelos são mostrados na Tabela II. Conforme pôde ser observado, os melhores ajustes para os dados do HMIP foram obtidos pelo modelo não-linear de Langmuir-Freundlich, para dois sítios de adsorção, visto a similaridade com os dados de adsorção experimental. O modelo não-linear de Langmuir-Freundlich para dois sítios, consiste numa combinação empírica das equações de Langmuir e Freundlich, adotando o comportamento de Freundlich, em baixas concentrações de adsorbato, já o comportamento de Langmuir em altas concentrações, prediz a saturação em monocamadas (CASARIN et al., 2018). A capacidade máxima teórica de adsorção do polímero impresso para a CAF foi  $Q$  de  $710 \mu \text{g}^{-1}$  valor muito próximo ao obtido experimentalmente. Esses resultados corroboram com o bom ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que os materiais solventes podem ter, de fato, sítios de adsorção com diferentes afinidades.

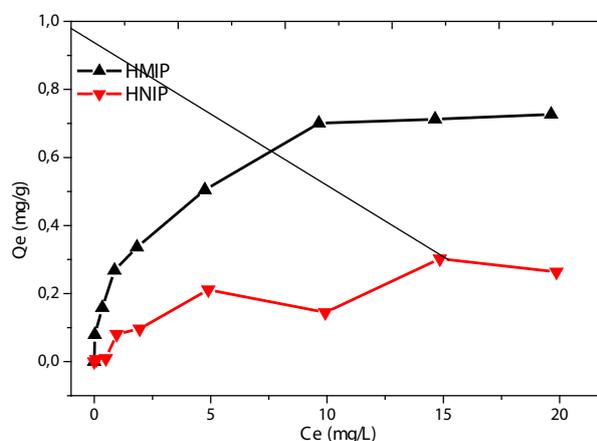


Figura 6: Efeitos da concentração de CAF no equilíbrio químico de adsorção do HMIP/HNIP.

Polímero	Langmuir (não linear)			Freundlich (não linear)							
	$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e}$			$Q_e = K_F C_e^{1/n}$							
	$K_L$	b	R <sup>2</sup>	$K_F$	n	R <sup>2</sup>					
HMIP	0,46	0,81	0,97	0,28	2,96	0,97					
HNIP	0,24	0,32	0,86	0,07	2,13	0,85					
Polímero	Langmuir-Freundlich para um sítio de adsorção				Langmuir-Freundlich para dois sítios de adsorção						
	$Q_e = \frac{b_1(K_1 C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 C_e)^{n_1}}$				$Q_e = \frac{b_1(K_1 C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 C_e)^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 C_e)^{n_2}}{1 + (K_2 C_e)^{n_2}}$						
	$K_1$	$b_1$	$n_1$	R <sup>2</sup>	$K_1$	$b_1$	$n_1$	$K_2$	$b_2$	$n_2$	R <sup>2</sup>
HMIP	0,14	1,15	0,6	0,98	0,20	0,23	26,6	0,57	0,54	0,54	0,99
HNIP	0,20	0,34	0,92	0,80	0,20	0,17	0,92	0,21	0,17	0,92	0,52

Tabela II: Parâmetros das isotermas de adsorção para os HMIP/HNIP.

Nota: ,  $Q_e$  é a quantidade de adsorvido por grama de adsorvente;  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio da solução ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de sorção de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $K_F$  é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L g}^{-1}$ );  $n$  é a constante relacionada à intensidade de sorção ou grau de sorção;  $n_1$  e  $n_2$  são os fatores de heterogeneidade;  $b$  é a constante relacionada à capacidade máxima de sorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K$ , da equação de Langmuir-Freundlich, representa as afinidades adsorbato-adsorventes.

Os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ), entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) fornecem informações sobre mudanças energéticas em consequência da adsorção. Esses dados foram calculados usando as equações  $\ln K_d = \left(\frac{\Delta H^0}{R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$  e  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  e Em que  $R$  é a constante universal dos gases, cujo valor é  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e a temperatura (K). De acordo com a Tabela III, podemos observar que os valores para a  $\Delta G$  foram negativos nas diferentes temperaturas, indicando a natureza espontânea e favorável da adsorção da CAF pelo HMIP nas condições avaliadas. Tais valores tornaram-se mais negativos com a diminuição da temperatura, demonstrando que o decréscimo de temperatura favoreceu a adsorção da CAF nos materiais. Os valores negativos para  $\Delta S$  indicam uma diminuição da desordem na interface adsorvente-adsorbato durante o processo de adsorção de CAF. De acordo com a Tabela III, o valor de  $\Delta H$  para o HMIP foi negativo e demonstra a natureza exotérmica do processo de adsorção. A magnitude do valor  $\Delta H$  mostrou a natureza da energia de ligação da adsorção que indicou ligações de hidrogênio ( $5 \text{ a } 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) entre CAF e os grupos funcionais do HMIP.

Polímero	$\Delta H_{\text{ads}}^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S_{\text{ads}}^0$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	$\Delta G_{\text{ads}}^0$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )				
			Temperatura (K)				
			283,15	293,15	303,15	313,15	323,15
HMIP	-21,68	-44,13	-9,2	-8,7	-8,3	-7,9	-7,4

Tabela III: Parâmetros Termodinâmicos para os HMIP/HNIP.

### 3.3 Estudos de seletividade

Para atestar a presença de sítios de impressão, com maior afinidade à CAF, nos polímeros em estudo, foi realizada a adsorção competitiva através de uma solução ternária com moléculas análogas à CAF, à TEF e à TEB.

Os resultados forneceram  $k'=4,2$  para HMIP, demonstrando que o material

apresenta sítios seletivos à CAF, quando comparado aos seus polímeros controles. Com relação à  $k_d$ , observa-se claramente que o HMIP ( $k_d=12,8$ ) adsorve mais CAF quando comparado ao HNIP ( $k_d=3,03$ ). Enquanto para o coeficiente de seletividade ( $k$ ), que é calculado pela razão do  $k_{CAF/TEB}$  e  $k_{CAF/TEB}$ , foram encontrados valores de  $k$  para o HMIP com relação à adsorção de TEF e de TEB iguais a 4,1 e 4,4 respectivamente. Com base nesses resultados pode-se sugerir que a adsorção da CAF ocorre, preferencialmente, em sítios seletivos do HMIP.

### 3.4 Aplicação em amostras de águas superficiais

Para avaliar o efeito de matriz, sobre a adsorção da CAF no polímero sintetizado, realizou-se um estudo de recuperação em amostras de águas superficiais fortificadas com CAF. O estudo foi realizado nas mesmas condições experimentais que as usadas nos testes de seletividade. O HMIP apresentou adequada recuperação, 78%, demonstrando a seletividade do material frente às amostras complexas como as ambientais.

## 4 | CONCLUSÃO

Através desse estudo, pôde se observar que o polímero, quando impresso em superfície de sílica ativada, teve uma cinética de adsorção rápida (1 h). No entanto, quanto à cinética de adsorção, pôde se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu com ajuste adequado a adsorção da CAF no HMIP, a qual sugere um processo envolvendo dois sítios na superfície do adsorvente.

O modelo isotérmico para o equilíbrio de adsorção que melhor descreveu os dados experimentais para o HMIP, foi o Langmuir-Freundlich dois sítios não linear, apresentando uma capacidade máxima de adsorção para o HMIP de  $0,81 \text{ mg g}^{-1}$ .

Os resultados obtidos no estudo de adsorção, em matriz de água superficial, ratificam as propriedades impressas nos polímeros sintetizados, acrescentando a importância do trabalho, já que poderá ser utilizado em aplicações futuras para o monitoramento da concentração de cafeína em águas superficiais.

## AGRADECIMENTOS

À UnB – IQ, CNPQ e FAP-DF.

## REFERÊNCIAS

ABD RAHIM, M. et al. **New Sol-Gel Hybrid Material in Solid Phase Extraction Combined with Liquid Chromatography for the Determination of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs in Water Samples.** *Chromatographia*, [s.l.], v. 79, nº 7–8, p. 421–429, 2016.

BALDIM, I. M. et al. **Application of the molecularly imprinted solid-phase extraction to the**

**organophosphate residues determination in strawberries.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, [s.l.], v. 404, nº 6–7, p. 1959–1966, 2012.

CASARIN, J. et al. **Insight into the performance of molecularly imprinted poly ( methacrylic acid ) and polyvinylimidazole for extraction of imazethapyr in aqueous medium.** [s.l.], v. 343, nº March, p. 583–596, 2018.

COSTA SILVA, R. G. DA; AUGUSTO, F. **Sol-gel molecular imprinted ormosil for solid-phase extraction of methylxanthines.** *Journal of Chromatography A*, [s.l.], v. 1114, nº 2, p. 216–223, 2006.

HU, X. et al. **Novel surface dummy molecularly imprinted silica as sorbent for solid-phase extraction of bisphenol A from water samples.** *Talanta*, [s.l.], v. 148, p. 29–36, 2016.

JARDIM, W. F. et al. **An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water.** *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 84, p. 3–8, 2012.

MACHADO, K. C. et al. **A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil.** *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 572, p. 138–146, 2016.

MARIA, CARLOS A B DE, MOREIRA, R. F. A. **CAFÉINA: REVISÃO SOBRE MÉTODOS DE ANÁLISE Carlos.** [s.l.], v. 30, nº 1, p. 99–105, 2007.

SAMANIDOU, V. et al. **Matrix molecularly imprinted mesoporous sol-gel sorbent for efficient solid-phase extraction of chloramphenicol from milk.** *Analytica Chimica Acta*, [s.l.], v. 914, p. 62–74, 2016.

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.** [s.l.], v. 28, nº 6, p. 1076–1086, 2005.

YANG, J. et al. **Novel sponge-like molecularly imprinted mesoporous silica material for selective isolation of bisphenol A and its analogues from sediment extracts.** *Analytica Chimica Acta*, [s.l.], v. 853, nº 1, p. 311–319, 2015.

YU, D. et al. **Dummy molecularly imprinted mesoporous silica prepared by hybrid imprinting method for solid-phase extraction of bisphenol A.** *Journal of Chromatography A*, [s.l.], v. 1396, p. 17–24, 2015.

ZHI, K. et al. **Influence of Size and Shape of Silica Supports on the Sol – Gel Surface Molecularly Imprinted Polymers for Selective Adsorption of Gossypol.** [s.l.], p. 1–16, 2018.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

**CLEBERTON CORREIA SANTOS-** Graduado em Tecnologia em Agroecologia, mestre e doutor em Agronomia (Produção Vegetal). Tem experiência nas seguintes áreas: agricultura familiar, indicadores de sustentabilidade de agroecossistemas, uso e manejo de resíduos orgânicos, propagação de plantas, manejo e tratos culturais em horticultura geral, plantas medicinais exóticas e nativas, respostas morfofisiológicas de plantas ao estresse ambiental, nutrição de plantas e planejamento e análises de experimentos agropecuários.

(E-mail: cleber\_frs@yahoo.com.br) – ORCID: 0000-0001-6741-2622

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Acidentes 109, 310, 311, 312, 313, 314

Aminas primárias 81, 84, 85

Atividade antioxidante 144, 146, 151, 152, 153, 155, 156

### B

Bioimpressão 193, 194, 195, 196, 199

### C

Castanhola 74, 75, 79

Compostos multifuncionais 64, 67

Compressores Herméticos 34, 35, 36, 39, 40

Construção Civil 102, 105, 112, 113, 157, 179, 363

CPTEC 205, 206, 207, 208, 217

### E

Equações lineares 45, 233, 236, 237, 238, 239, 240, 353

Estrutura axiomática 183, 186, 189

### F

Fonte de fissão 41, 42, 44, 45, 47, 48, 49

### G

Geoprocessamento 1, 2

### H

Hemocentro 317, 322, 323, 324, 326

Hibridização 64, 65, 67, 68, 69, 71

### L

Lesson Study 218, 219, 220, 221, 222, 224, 225

Leveduras 8

### M

Mapeamento 1, 2, 3, 4, 6, 7, 181, 280

Mecânicas de eritrócitos 226

Multi-objetivo 277, 278, 279, 281, 282, 283, 284, 287

Mutagênese 8, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18

## **P**

PHB/PC 253, 254, 257, 261, 262, 264

Protocolos de redes 52

## **R**

Redes neurais 349, 350, 351, 354, 356, 358, 359, 360, 361, 362

Risco de inundação 1, 3, 4, 5, 6, 7

## **S**

Smart Grids 51, 52, 53, 61

Agência Brasileira do ISBN  
ISBN 978-85-7247-622-5

