



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



BRENDA FAGUNDES SILVA

EXPERIÊNCIAS DURANTE A GRADUAÇÃO:
ESTÁGIO SUPERVISIONADO NA EMPRESA TRIMED MEDICINA
DIAGNÓSTICA E DESENVOLVIMENTO DO PROJETO: “PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MONOLITOS A PARTIR DA MISTURA
DE ACETATO DE CELULOSE/ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE NA
REMOÇÃO DO AGROTÓXICO ATRAZINA”

ITUIUTABA

2024

BRENDA FAGUNDES SILVA

**EXPERIÊNCIAS DURANTE A GRADUAÇÃO:
ESTÁGIO SUPERVISIONADO NA EMPRESA TRIMED MEDICINA
DIAGNÓSTICA E DESENVOLVIMENTO DO PROJETO: “PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MONOLITOS DE ACETATO DE
CELULOSE/ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE NA REMOÇÃO DO
AGROTÓXICO ATRAZINA”**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado para obtenção do título de bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Coorientador: Dr. Marcos Vinícius Ferreira

ITUIUTABA

2024



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	111386BI - Curso de Graduação em Química Grau Bacharelado				
Defesa de:	ICENP34805 - ESTÁGIO				
Data:	14/11/2024	Hora de início:	09:00 h	Hora de encerramento:	11:30 min
Matrícula do Discente:	22011QMI005				
Nome do Discente:	Brenda Fagundes Silva				
Título do Trabalho:	EXPERIÊNCIAS DURANTE A GRADUAÇÃO: ESTÁGIO SUPERVISIONADO NA EMPRESA TRIMED MEDICINA DIAGNÓSTICA E DESENVOLVIMENTO DO PROJETO PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MONOLITOS A PARTIR DA MISTURA DE ACETATO DE CELULOSE COM ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE NA REMOÇÃO DO AGROTÓXICO ATRAZINA				

A carga horária curricular foi cumprida integralmente? Sim Não

Reuniu-se no(a) auditório 2, no Campus Pontal da Universidade Federal de Uberlândia em Ituiutaba - MG, os membros da Comissão Avaliadora designada pelo Colegiado dos Cursos de Graduação em Química (graus: bacharelado e licenciatura) do ICENP-UFU, assim composta: Prof.Dr. Anizio Marcio de Faria, Prof^a Dra. Renata Galvão de Lima e Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, orientadora da estudante.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Prof^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, apresentou a Comissão Avaliadora e a estudante, agradeceu a presença do público e concedeu ao(à) estudante a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da estudante e o tempo de arguição e resposta foram realizados conforme as normativas do curso.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos avaliadores, que passaram a arguir a estudante. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a comissão, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a)estudante:

(x) Aprovada

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e aprovada foi assinada pelos membros da Comissão Avaliadora.

BRENDA FAGUNDES SILVA

**EXPERIÊNCIAS DURANTE A GRADUAÇÃO:
ESTÁGIO SUPERVISIONADO NA EMPRESA TRIMED MEDICINA
DIAGNÓSTICA E DESENVOLVIMENTO DO PROJETO: “PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MONOLITOS DE ACETATO DE
CELULOSE/ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE NA REMOÇÃO DO
AGROTÓXICO ATRAZINA”**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado para obtenção do título de bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Coorientador: Dr. Marcos Vinícius Ferreira

Ituiutaba - MG, 14 de Novembro de 2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria - UFU

Prof.^a Dra. Renata Galvão de Lima - FCFRP-USP

Orientadora: Prof.^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção - UFU

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Fernanda e Jerônimo, à minha irmã, Kaylayne, à minha avó, Lúcia, e a Deus. A vocês, meu eterno agradecimento pelo apoio, inspiração e confiança ao longo dessa caminhada.

Estendo essa dedicação aos professores e colegas que fizeram parte desta jornada, pelas orientações, pelo conhecimento compartilhado e pelo companheirismo, em especial à minha orientadora, Prof.^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, e ao meu coorientador, Dr. Marcos Vinícius Ferreira.

A cada um, minha sincera gratidão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, que me deu força, me protegeu e me abençoou ao longo de toda minha vida, inclusive nesta jornada acadêmica. Meu eterno agradecimento a Ele sempre. E agradeço também aos meus irmãos de fé que orou e ora ao meu favor.

À minha família, pelo amor, confiança e apoio incondicional, especialmente à minha mãe, Fernanda, ao meu pai, Jeronimo, à minha irmã, Kaylayne, à minha vó, Lúcia, ao meu padrasto, Vone, e ao meu namorado, Daniel. Sou imensamente grata a cada um de vocês por estarem ao meu lado em todos os momentos, deixando os meus dias mais felizes e leves.

À minha orientadora, Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela confiança ao me aceitar no grupo de pesquisa, pelas orientações, paciência e por acreditar no meu potencial, mesmo nos momentos mais difíceis. Agradeço também ao meu coorientador, Dr. Marcos Vinícius Ferreira, pela valiosa ajuda na parte experimental deste trabalho, por suas orientações e por acreditar em mim assim como a professora Rosana. Meu muito obrigada a vocês, por me proporcionarem a melhor experiência de iniciação científica.

Ao nosso grupo de pesquisa que faço parte, LAMEP, onde sempre nos apoiamos mutuamente. Minha gratidão a todos vocês. Agradeço também a todos colegas do laboratório CTInfra III.

Aos professores do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal – ICENP, que contribuíram para a minha formação acadêmica. Obrigada por cada conhecimento compartilhado e por cada experiência proporcionada.

Aos amigos e colegas de curso, pelo companheirismo, pelas trocas de conhecimento e pela amizade construída ao longo dos anos. Em especial, agradeço ao meu grupo de amigas Carem, Mafê, Guília, Aline, Amanda e Gabriela.

À empresa TRIMED Medicina Diagnóstica, pela oportunidade de estágio que me permitiu aprender e aprimorar meus conhecimentos. Agradeço especialmente ao Lucas e à Selma por abrirem as portas para mim e a todas as colegas que me ensinaram com tanto cuidado. Minha gratidão a vocês.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Curso de Química, onde pude aprender e evoluir tanto profissional quanto pessoalmente. Sou também grata pelo apoio financeiro que viabilizou esta pesquisa e o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e fizeram parte dessa jornada, aqui, deixo meu mais sincero agradecimento.

Obrigada!

*"A mente que se abre a uma nova ideia
jamais volta ao seu tamanho original."*

Albert Einstein.

RESUMO

Monolitos produzidos a partir de derivados celulósicos são materiais que são moldados em peça única que geralmente apresentam elevada área superficial devido à presença de mesoporos, microporos e uma rede hierarquicamente macroporosa interconectada tridimensionalmente. Estes materiais são promissores para aplicações ambientais e industriais como suportes para imobilização de enzimas e adsorvente em processo de separação. Neste trabalho foram produzidos monolitos a partir da mistura dos polímeros acetato de celulose (AC) e acetato butirato de celulose (ABC), com a adição de diferentes não solventes (NS) para formação de monolitos porosos através do método de separação de fase induzida por solvente impactada termicamente e pela aplicação da técnica de impressão molecular de molécula molde para melhorar o desempenho do monolito na remoção do contaminante atrazina. A mistura polimérica adequada para formação do monolito tem a proporção de 3:1 (m/m) de AC para ABC em uma concentração de 15 % (m/m) para as soluções poliméricas. Diversos monolitos foram produzidos com a mistura polimérica com a adição dos NS água, butanol, hexanol e octanol separadamente, a 70 °C. Para impressão molecular, foram preparados monolitos com a adição de atrazina na forma de solução à mistura polimérica empregando os NS octanol, hexanol e butanol, nas temperaturas de 50 e 70 °C. As técnicas de caracterização empregadas incluíram espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de área superficial específica e porosidade (ASAP), análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. As bandas em 1643, 1459 e 2820 cm^{-1} confirmaram a formação das blendas poliméricas, os resultados de MEV e ASAP, revelaram que os monolitos apresentam morfologias porosas distintas conforme o tipo de NS utilizado impactada pela temperatura utilizada. Todos os monolitos foram submetidos em um processo de remoção do herbicida atrazina, com exceção ao monolito com NS água devido a formação de uma estrutura densa e compactada. Para os demais monolitos, a porcentagem média de remoção foi 50,91 %, no qual tais resultados sugerem que a presença do ABC influenciou diretamente na adsorção do analito, uma vez que o monolito referência produzido com AC obteve uma remoção de 18,64 %. Em destaque, os resultados mostram a efetiva formação das blendas poliméricas, cuja modulação de hidrofobicidade influenciou diretamente o desempenho do processo de adsorção.

Palavras – Chave: Monolitos poliméricos, Acetato de celulose, Acetato butirato de celulose, Blendas poliméricas, Impressão molecular.

ABSTRACT

Monoliths produced from cellulosic derivatives are materials molded as a single piece that typically exhibit a high surface area due to the presence of mesopores, micropores, and a hierarchically interconnected three-dimensional macroporous network. These materials are promising for environmental and industrial applications, such as supports for enzyme immobilization and adsorbents in separation processes. In this work, monoliths were produced from a mixture of cellulose acetate (CA) and cellulose acetate butyrate (CAB) polymers, with the addition of different nonsolvents (NS) for the formation of porous monoliths through the thermally induced solvent phase separation method and by applying the molecular imprinting technique using a template molecule to enhance the monolith's performance in removing the contaminant atrazine. The appropriate polymeric mixture for monolith formation has a ratio of 3:1 (w/w) of CA to CAB at a concentration of 15% (w/w) for the polymeric solutions. Various monoliths were produced with the polymeric mixture by adding the NS water, butanol, hexanol, and octanol separately, at 70 °C. For molecular imprinting, monoliths were prepared with the addition of atrazine as a solution to the polymeric mixture using the NS octanol, hexanol, and butanol at temperatures of 50 and 70 °C. The characterization techniques employed included infrared absorption spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), specific surface area and porosity analysis (ASAP), thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry. The bands at 1643, 1459, and 2820 cm^{-1} confirmed the formation of the polymer blends. The SEM and ASAP results revealed that the monoliths exhibit distinct porous morphologies depending on the type of NS used and the temperature applied. All monoliths, except the one with NS water due to the formation of a dense and compact structure, were subjected to a process for removing the herbicide atrazine. For the other monoliths, the average removal percentage was 50.91%, suggesting that the presence of CAB directly influenced the adsorption of the analyte, as the reference monolith produced with CA achieved a removal of 18.64%. Notably, the results demonstrate the effective formation of the polymer blends, whose hydrophilicity modulation directly influenced the adsorption process's performance.

Keywords: Polymeric monoliths, Cellulose acetate, Cellulose acetate butyrate, Polymeric blends, Molecular imprinting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural da celulose.	16
Figura 2- Mecanismo proposto para reação de acetilação do polímero acetato de celulose.	18
Figura 3- Fórmula estrutural (A) do acetato de celulose com $GS=2$; e (B) do acetato butirato de celulose com $GS_{AC}=1$ e $GS_{ABC}=1$	18
Figura 4- Processos da formação dos monolitos e da estrutura porosa de soluções de derivados celulósicos pelo método TINIPS. (a) fotografias do procedimento experimental; (b) esquema do procedimento de formação dos poros do monolito; (c) resistência mecânica; e (d) massa.	20
Figura 5- Representação esquemática de impressão molecular para um monolito produzido a partir de acetato de celulose e acetato butirato de celulose.	21
Figura 6- Fórmula estrutural da atrazina.	22
Figura 7- Curva analítica da absorbância versus a concentração da solução de atrazina $mg L^{-1}$ em água (A) e (B) espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de atrazina.	31
Figura 8- Etapas da produção e formação dos monolitos.	32
Figura 9- Espectros de absorção na região do infravermelho dos polímeros AC e ABC puros.	36
Figura 10- Espectros de absorção na região do infravermelho dos monolitos das misturas poliméricas não impressos molecularmente, NIPs.	39
Figura 11- Espectros de absorção na região do infravermelho da atrazina.	40
Figura 12- Espectros de absorção na região do infravermelho dos MIPs a (A) 50 e (B) 70 °C.	40
Figura 13- Curvas TGA/DTG para os polímeros (A) acetato de celulose e (B) acetato butirato de celulose, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}	41
Figura 14- Curvas de TGA/DTG para os NIPs, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , (A) Curva TGA, massa em função da temperatura e (B) Derivada da massa em função da temperatura.	43
Figura 15- Curvas de TGA para os MIPs produzidos a 50 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , (A) Curva TGA, massa em função da temperatura e (B) Derivada da massa em função da temperatura.	44
Figura 16- Curvas de TGA/DTG para os MIPs a 70 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , (A) Curva TGA, massa em função da temperatura e (B) Derivada da massa em função da temperatura.	45
Figura 17- Curvas DSC para os polímeros AC e ABC, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em (A) 1ª varredura; e (B) 2ª varredura.	46
Figura 18- Curvas DSC para os NIPs, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , (A) 1ª varredura; e (B) 2ª varredura.	47
Figura 19- Curvas de DSC para os MIPs a 50 C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em (A) 1ª varredura; e (B) 2ª varredura.	49
Figura 20- Curvas de DSC para os MIPs a 50 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em (A) 1ª varredura; e (B) 2ª varredura.	49
Figura 21- Micrografias de MEV dos monolitos NIP (NS água e NS butanol) em diferentes ampliações: (A) 0,5 kx (B) 5 kx para NS água e 10 kx para NS butanol e (C) 10 kx para NS água e 20 kx para NS butanol.	53
Figura 22- Micrografias de MEV dos monolitos NIP (NS hexanol e NS octanol) em diferentes ampliações: (A) 0,5 kx (B) 5 kx e (C) 10 kx.	54
Figura 23- Micrografias de MEV dos monolitos MIPs (NS butanol, NS hexanol e NS octanol) a 50 °C em diferentes ampliações: (A) 0,5 kx (B) 10 kx e (C) 20 kx.	55
Figura 24- Micrografias de MEV dos monolitos MIPs (NS butanol, NS hexanol e NS octanol) a 70 °C em diferentes ampliações: (A) 0,1 kx para o NS butanol e 0,5 kx para os NS hexanol e octanol, (B) 0,5 kx para o NS butanol e 1 kx para os NS hexanol e octanol e (C) 1 kx para o NS butanol e 5 kx para os NS hexanol e octanol.	57
Figura 25- Curvas de R % do emergente atrazina para os diferentes monolitos produzidos. (A) NIPs; (B) MIPs a 50 °C; e (C) MIPs a 70 °C.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores dos volumes e das massas dos polímeros AC e ABC utilizados para confecções dos monolitos. (m=massa)	25
Tabela 2- Descrição dos solventes e reagentes. MM= massa molar; T= temperatura; P= pressão.	33
Tabela 3- Atribuições das principais bandas dos espectros dos polímeros AC e ABC.	37
Tabela 4-Valores de área superficial específica e porosidade obtidos pela técnica de adsorção/dessorção de N ₂	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

% (m/m)	Porcentagem massa/massa
% R	Porcentagem de remoção
ABC	Acetato butirato de celulose
AC	Acetato de celulose
ASAP	Área superficial específica e porosidade
ATZ	Atrazina
DMF	N,N-dimetilformamida
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetria exploratória diferencial)
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopia de absorção na região do infravermelho)
GS	Grau de substituição
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIPs	<i>Molecularly imprinted polymers</i> (polímeros impressos molecularmente)
Mn	Massa molecular média
NIPs	<i>Non-imprinted polymers</i> (Polímeros não impressos)
NS	Não solvente
T _{endset}	Temperatura final extrapolada do evento térmico
T _g	Transição vítrea
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
TINIPS	<i>Thermally impacted nonsolvent induced phase separation</i> (separação de fase induzida pela adição de não solvente impactada termicamente)
T _{max}	Temperaturas máximas de degradação
T _{onset}	Temperatura inicial extrapolada do evento térmico

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	26
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Celulose.....	16
1.2 Síntese de derivados celulósicos	17
1.3 Formação de monolitos poliméricos à base de derivados celulósicos.....	19
1.4 Atrazina.....	22
2 OBJETIVOS.....	24
3 METODOLOGIA.....	25
3.1 Materiais e métodos	25
3.2 Produção dos monolitos.....	25
3.2.1 Estudo da proporção AC e ABC na composição da blenda polimérica	25
3.2.2 Concentração das soluções poliméricas	26
3.2.3 Produção de monolitos com diferentes agentes porogênicos sem impressão molecular (NIPs)	26
3.2.4 Produção de monolitos com diferentes agentes porogênicos com impressão molecular (MIPs), alterando a temperatura de produção para 50 °C	26
3.2.5 Produção de monolitos com diferentes agentes porogênicos com impressão molecular (MIPs).....	27
3.3 Caracterização dos monolitos	28
3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	28
3.3.2 Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivada (TGA/DTG).....	28
3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	28
3.3.4 Análises de Área Superficial Específica e Porosidade (ASAP)	29
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.4 Estudo da capacidade adsortiva dos monolitos	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Formação dos monolitos	32
4.2 Caracterização dos polímeros AC e ABC e dos monolitos produzidos	35
4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.2.2 Avaliação das propriedades térmicas dos monolitos por Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
4.2.2.1 Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada (TGA/DTG)	41
4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial.....	45
4.2.3. Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade (ASAP).....	50

4.2.4. Avaliação da morfologia dos monolitos por Microscopias Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4.3 Estudos de capacidade adsortiva dos monolitos.....	59
5 CONCLUSÃO.....	61
6 PERSPECTIVAS.....	63
7 REFERÊNCIAS.....	64
CAPÍTULO II.....	66
1 ESTÁGIO SUPERVISIONADO.....	67
2 REFERÊNCIA.....	71

CAPÍTULO I

**“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MONOLITOS DE
ACETATO DE CELULOSE/ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE NA REMOÇÃO
DO AGROTÓXICO ATRAZINA”**

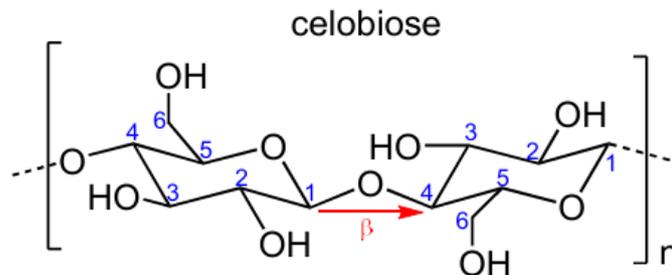
1 INTRODUÇÃO

1.1 Celulose

A celulose é o polímero orgânico mais abundante na Terra, correspondendo a cerca de um terço estrutural das plantas na biosfera, em conjunto com a lignina e as hemiceluloses, podendo também ser produzida por diversos outros organismos vivos como algas e bactérias (especialmente a *Gluconacetobacter xylinus*). A celulose é um homopolissacarídeo biorrenovável constituída por unidades de glicose ligadas através de uma reação de desidratação entre as moléculas, gerando ligações glicosídicas do tipo β -1,4, [poli(1 \rightarrow 4)- β -d-glicopiranosil-d-glicopirranose] com fórmula molecular $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, formando uma cadeia linear rígida em que a celobiose é a unidade repetitiva (ZHANG *et al.*, 2024).

A unidade monomérica da celulose, a celobiose, está representada na Figura 1.

Figura 1- Fórmula estrutural da celulose.



Fonte: Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2024).

Em contexto da aplicação de polímeros, a celulose é um biopolímero natural amplamente utilizada por ser renovável, biodegradável, possuir alta resistência mecânica em razão das ligações β -1,4 e em decorrência destas ligações possui estrutura linear. Ainda, a celulose pode ser quimicamente modificada, apresenta boa biocompatibilidade, elevada área superficial específica, e esse polímero natural e seus derivados possuem boa capacidade de formar filmes, membranas, monolitos entre outras estruturas com bom controle da morfologia. Estas propriedades a caracterizam como uma alternativa ecologicamente sustentável e pertinente para síntese de diversos derivados celulósicos, além de seu emprego na indústria de papel, têxtil, alimentício e entre outros (YAVUZTUK *et al.*, 2023).

Sua utilização na atualidade cresce exponencialmente em diversos âmbitos como uma alternativa viável aos recursos petroquímicos, contribuindo para a mitigação da poluição ambiental, alinhando-se aos princípios da economia circular. No entanto, devido à sua hidrofilicidade em razão das numerosas ligações de hidrogênio, a celulose apresenta baixa

solubilidade em água e em outros solventes convencionais, limitando seu processamento direto em formas mais complexas, como “*scaffolds*” e estruturas hierarquicamente porosas, como os monolitos. Essa limitação afeta particularmente materiais que exigem alta porosidade, controle de permeabilidade, interação seletiva com fluidos e biocompatibilidade. A vista disso, uma alternativa para compatibilizá-la a essas aplicações, são as modificações químicas que permitem a modulação de sua hidrofiliicidade, resultando na produção de derivados celulósicos com propriedades específicas (YAVUZTUK *et al.*, 2023).

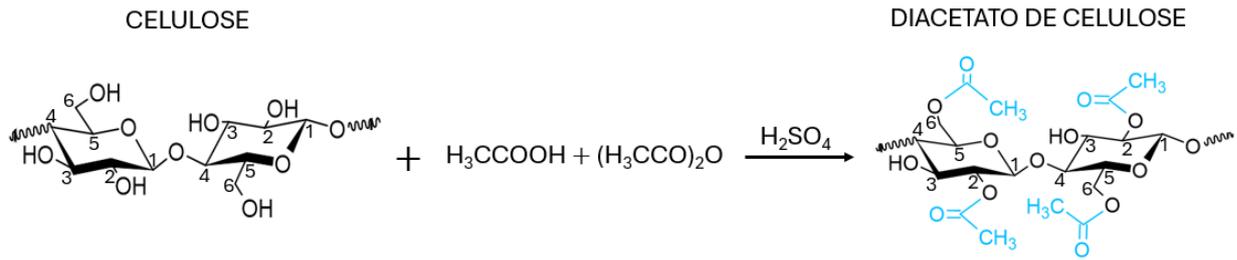
1.2 Síntese de derivados celulósicos

A modificação química da celulose explora a reatividade dos três grupos hidroxilas (-OH) ligados aos carbonos 6, 2 e 3 (Figura 1), em ordem decrescente de reatividade, em que, estas hidroxilas são responsáveis pela formação de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares da celulose, precisando ser rompidas para que ocorram efetivamente as reações de modificação química. Essa característica química viabiliza a principal rota de produção de derivados celulósicos pela reação de esterificação dos grupos hidroxila por reação com um agente esterificante de interesse. Alguns exemplos são o polímero acetato de celulose (AC) e acetato butirato de celulose (ABC) que são poliésteres produzidos com diferentes graus de substituição (GS). O GS consiste no número correspondente de grupos hidroxilas modificadas em uma reação de modificação química, sendo que cada unidade de anidroglicose (UAG) possui três hidroxilas, o GS pode variar entre 0 e 3 (YAVUZTUK *et al.*, 2023).

No caso do polímero acetato de celulose, este pode ser produzido em fase homogênea ou heterogênea, em que a esterificação se dá pela reação dos grupos hidroxila da celulose com anidrido acético como agente acetilante, ácido acético como solvente e o ácido sulfúrico como catalisador, ocorrendo a esterificação dos grupos hidroxila formando grupos acetilas, sendo a diferença entre a rota heterogênea e homogênea se dá pela inserção de um agente não inchante como o tolueno para realização da primeira rota (GAMA *et al.*, 2019).

Na Figura 2, o mecanismo proposto para reação de esterificação da celulose para produção do acetato de celulose está descrito.

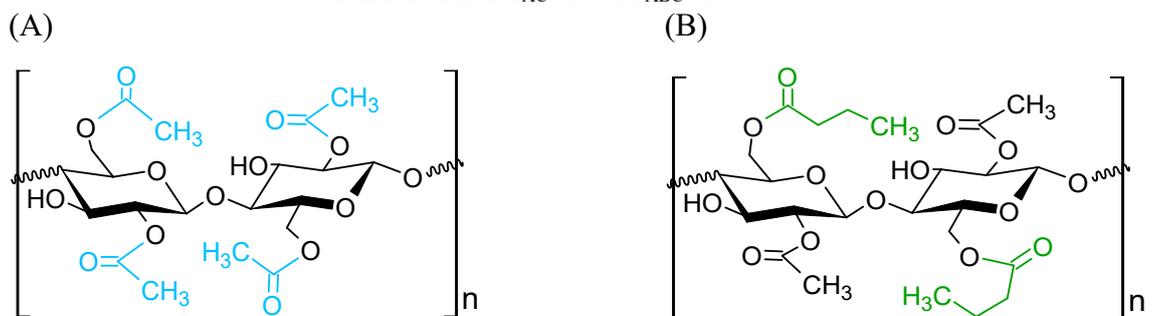
Figura 2- Mecanismo proposto para reação de acetilação do polímero acetato de celulose.



Fonte: Adaptado de (RICCI, 2023).

O processo de síntese do polímero acetato butirato de celulose é similar ao do AC, diferenciando-se por uma etapa extra de adição do anidrido butírico à reação, sendo o ABC um éster produzido através da esterificação simultânea com anidrido acético e anidrido butírico para produção de grupos acetila e butirila (NEJSTRÖM *et al.*, 2023). A Figura 3 apresenta as estruturas dos polímeros AC e ABC.

Figura 3- Fórmula estrutural (A) do acetato de celulose com $\text{GS}=2$; e (B) do acetato butirato de celulose com $\text{GS}_{\text{AC}}=1$ e $\text{GS}_{\text{ABC}}=1$.



Fonte: Adaptado de (RICCI, 2023; NEJSTRÖM *et al.*, 2023).

O acetato de celulose e o acetato butirato de celulose são polímeros que apresentam boa capacidade de formação de filmes, membranas porosas, filtros, adsorventes, catalisadores e peças tridimensionais por moldagem, formando monolitos. O acetato de celulose, em particular, se destaca como uma plataforma adequada para produção de monolitos com morfologia porosa, em comparação com o ABC, devido às suas propriedades físicas, que incluem transparência, resistência mecânica, resistência ao calor e biodegradabilidade, além de sua versatilidade no processamento. Devido sua estrutura química, o AC apresenta maior solubilidade em solventes orgânicos quando comparada à celulose, por conta da substituição das hidroxilas por grupos acetil ($-\text{OCOCH}_3$), tornando o material menos hidrofílico que a celulose, ampliando as possibilidades de processamento. Contudo, algumas de suas propriedades físico-química

podem ser aprimoradas por modificação química superficiais ou por adição de outros polímeros formando blendas poliméricas (XIN *et al.*, 2017; NEJSTRÖM *et al.*, 2023; RICCI, 2023).

Por sua vez, o polímero acetato butirato de celulose é amplamente empregado em filmes de revestimento e acabamentos devido à sua transparência, brilho e hidrofobicidade, no qual, a presença dos grupos acetil e butil (-C₄H₉) na estrutura influencia diretamente suas propriedades, impactando na produção de filmes, membranas e materiais porosos. A presença do grupo butil confere ao polímero maior hidrofobicidade em comparação ao acetato de celulose, aumentando a solubilidade do ABC em uma série de solventes orgânicos com caráter hidrofóbico. Esta maior solubilidade pode influenciar na escolha de solventes adequados para a formação do monolito e da estrutura porosa devido a interação com possíveis não solventes. Entretanto, outros fatores influenciam a formação dos monolitos e desenvolvimento da estrutura porosa tais como a massa molar média do polímero, a escolha do conjunto solvente e não solvente, a temperatura do processo e as concentrações das soluções. A mistura dos dois polímeros AC e ABC leva ao aumento da hidrofobicidade do material, esse tipo de sistema de mistura polimérica permite modular a relação entre hidrofobicidade e hidrofobicidade a partir de diferentes proporções entre os polímeros, resultando em diferentes propriedades que possibilita maior versatilidade de aplicação dos monolitos, nos quais tais propriedades podem ser moduladas de acordo com a aplicação desejada. Com isso, neste trabalho, a composição de blendas dos polímeros AC e ABC foi investigada de forma a produzir monolitos apropriados para a adsorção de moléculas mais hidrofóbicas, como alguns agrotóxicos, herbicidas, entre outros (NEJSTRÖM *et al.*, 2023; JYOTISHKUMAR *et al.*, 2014).

1.3 Formação de monolitos poliméricos à base de derivados celulósicos

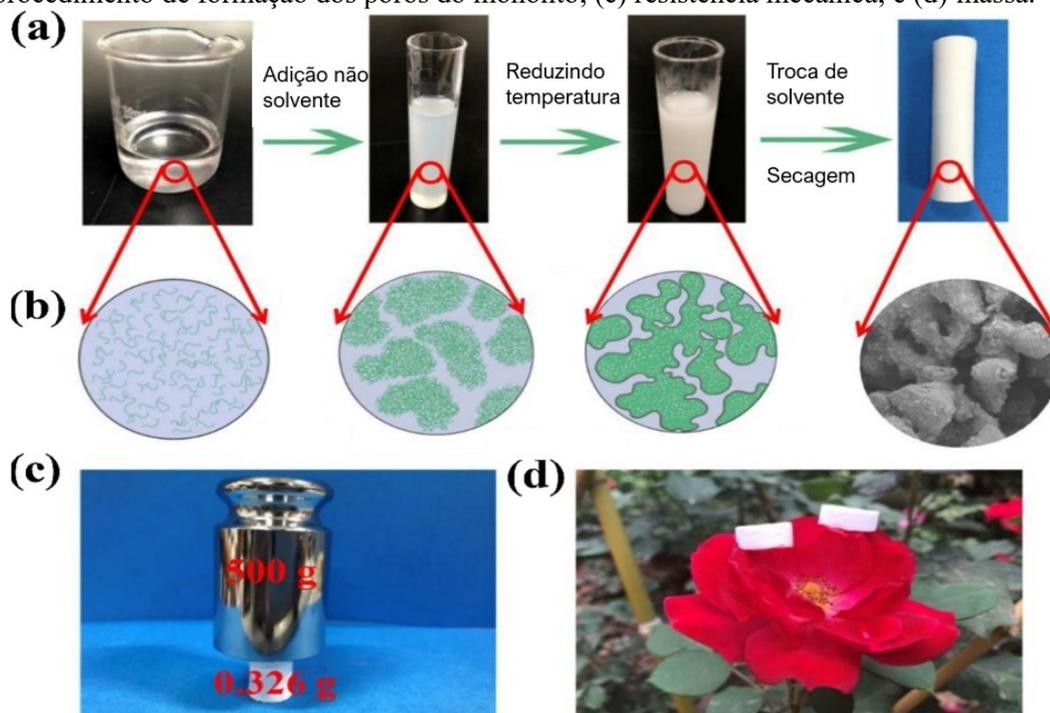
Monolitos são materiais adsorventes produzidos como peças únicas que têm sido amplamente estudados e aplicados em diversas áreas, sendo empregados principalmente como adsorventes, suportes para imobilização de enzimas, encapsulamento de fármacos e entre outros, em setores tais como tecnológico, biológico, proteção ambiental e industrial. O processo de separação ocorre através de ligações físicas e/ou químicas que envolve os fenômenos de adsorção e dessorção, sendo a adsorção uma técnica fundamental que consiste na fixação de moléculas na superfície de um sólido adsorvente, e a dessorção, refere-se ao processo inverso, em que as moléculas são removidas do material adsorvente (GAMA *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A aplicação de peças monolíticas como material adsorvente é viável devido à estrutura hierárquica macroporosa (> 50 nm) tridimensional, contínua, interconectada e com grande área

superficial devido a presença de mesoporos (2 a 5 nm) e microporos (< 2 nm), com características físicas de alta estabilidade, permeabilidade, propriedade de transferência de massa e de fácil modificação e confecção. Estes monolitos podem ser formados a partir da polimerização *in situ* de monômeros na presença de agentes porogênicos ou através da indução de separação de fase de soluções poliméricas pela adição de não solvente impactada termicamente (TINIPS, do inglês *thermally impacted nonsolvent induced phase separation*). A presença do não solvente nas soluções poliméricas aliada a temperatura utilizada, têm influência nas propriedades e morfologia do material, estando diretamente relacionado ao processo de formação do gel e à solidificação da peça monolítica (ZHANG *et al.*, 2016; XIN *et al.*, 2012).

Para melhor visualização, a Figura 4 apresenta as etapas na formação de monolito polimérico por meio do método de indução de separação de fase por não solvente impactada termicamente, a partir de soluções poliméricas de derivados celulósicos.

Figura 4- Processos da formação dos monolitos e da estrutura porosa de soluções de derivados celulósicos pelo método TINIPS. (a) fotografias do procedimento experimental; (b) esquema do procedimento de formação dos poros do monolito; (c) resistência mecânica; e (d) massa.



Fonte: Adaptado de (ZHANG, 2020).

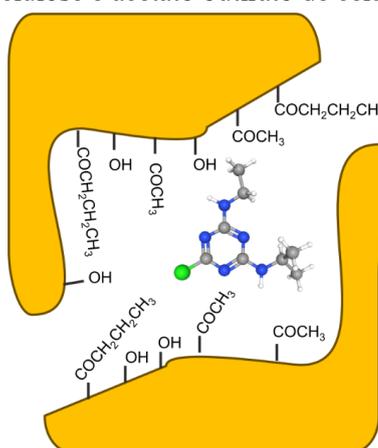
A incorporação de não solvente (NS), ou agente porogênico, na confecção de monolito empregando o método TINIPS, é essencial para formação da morfologia porosa do material, já que, neste método, a adição de quantidade apropriada de não solvente à solução polimérica resulta na transição de fase sol-gel, ocasionando a estruturação porosa na matriz monolítica.

Para a escolha de um NS, antes é fundamental considerar suas características químicas, como afinidade com o polímero, miscibilidade com o solvente da solução polimérica, polaridade, viscosidade e facilidade de remoção. Esses fatores são cruciais para garantir a interação adequada e as propriedades do material como resistência mecânica, estabilidade térmica e propriedades de adsorção. A escolha de diferentes não solventes pode ser aplicada durante o processo de produção de material monolítico, permitindo a obtenção de distintas morfologias e propriedades em relação a estrutura química das substâncias utilizadas, ampliando suas aplicações em diversas áreas (XIN *et al.*, 2012.).

Ainda que os monolitos possuam alta área superficial específica e porosidade, de acordo com o NS adotado, para sua aplicação em áreas como a remoção de contaminantes ambientais, pré-concentração de analitos e entre outros, a falta de seletividade em relação a um analito de interesse precisa ser contornada. Com isso, para aumentar a seletividade dos monolitos para maior eficiência em sua aplicabilidade, uma das estratégias é a inserção de uma substância molde durante a produção do material. A ligação entre a molécula molde e a estrutura monolítica pode ocorrer por meio de ligação covalente, ligação de hidrogênio, interação dipolo-dipolo, forças eletrostáticas e entre outros, produzindo monolitos com cavidade impressas molecularmente (MIPs, do inglês *molecularly imprinted polymers*). Sendo possível devido a remoção posterior da substância modelo, deixando sítios complementares de reconhecimento molecular, que agirão como um sistema chave-fechadura (MADANI *et al.*, 2024; CHEN *et al.*, 2016).

A Figura 5 ilustra o modelo de impressão molecular, demonstrando o processo de formação das cavidades específicas para o analito de interesse.

Figura 5- Representação esquemática de impressão molecular para um monolito produzido a partir de acetato de celulose e acetato butirato de celulose.

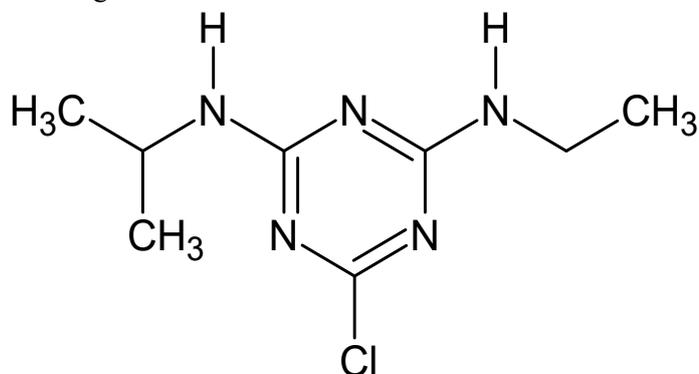


Fonte: Adaptado de (CHEN *et al.*, 2016; PubChem).

1.4 Atrazina

Usando monolitos celulósicos esterificados no processo de adsorção para remediação ambiental, se tem o emprego do material no tratamento de águas e efluente industriais, visando diminuir os níveis de contaminantes presentes no meio ambiente. Um exemplo de contaminante emergente é a atrazina (ATZ) (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) com fórmula molecular igual a $C_8H_{14}ClN_5$, pertencente ao grupo das triazinas e classificada medianamente tóxica, pertencente a classe III de toxicidade pela Organização Mundial de Saúde. A atrazina é um herbicida seletivo amplamente utilizado desde 1958 no controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas em cultivos agrícolas. A atrazina inibe o processo de fotossistema II, que é uma etapa crucial da fotossíntese para produção de energia, impedindo o crescimento (CHEN *et al.*, 2024; CHENG *et al.*, 2024). Na Figura 6 está representada a estrutura química da atrazina.

Figura 6- Fórmula estrutural da atrazina.



Fonte: Adaptado de (PubChem).

Devido à sua alta estabilidade, de tempo de meia vida de 2 meses a 6 anos, dependendo das condições ambientais e mobilidade pelo solo, a atrazina apresenta ricos potenciais ao ambiente ecológico e a saúde humana, dado que a exposição com o organismo humano pela contaminação da água e alimentos pode causar efeitos adversos no sistema nervoso, endócrino e reprodutivo. Em vista disto, a União Europeia proibiu seu uso em 2004, entretanto, outros países, como o Brasil, ainda utilizam a atrazina com um consumo anual de 70.000 a 90.000 toneladas. O Brasil está entre um dos maiores consumidores do herbicida atrazina, devido a elevada demanda agrícola. Atualmente, o uso deste herbicida é pauta na Câmara dos Deputados, no âmbito do Projeto de Lei 5080/23, devido a análises realizadas em 2023 nos estados de Goiás, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. Nestas regiões foi detectada a presença de agrotóxicos em todas as amostras analisadas, sendo os três mais constatados 2,4-D, glifosato

e a atrazina. O valor máximo permitido estabelecido de ATZ em águas superficiais é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ no Brasil, todavia, já foram constatadas concentrações de $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$ em água superficiais e $42,8 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas subterrâneas no país. Normalmente são empregados métodos de ozonização, nanofiltração, fotólise, adsorção utilizando carvão ativo e entre outros, para o tratamento de águas contaminadas (CHEN *et al.*, 2024; DIAS *et al.*, 2018; JÚNIOR, 2024).

Com base no exposto, este trabalho visa desenvolver um material monolítico à base da mistura de derivados celulósicos esterificados para aplicabilidade ambiental no processo de adsorção do herbicida atrazina, visando sua remoção de sistemas hídricos.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como finalidade a produção e aplicação de monolitos poliméricos porosos, preparados a partir da mistura de acetato de celulose e acetato butirato de celulose, pelo método de indução de separação de fase por diferentes não solventes impactada termicamente, com e sem impressão molecular, para remoção do contaminante atrazina.

Dentro deste objetivo geral, são objetivos específicos deste trabalho:

- i. Investigar as condições para formação de monolitos a partir de uma mistura dos polímeros AC/ABC, pelo método TINIPS com os diferentes não solventes água, butanol, hexanol e octanol;
- ii. Avaliar as características dos monolitos produzidos a partir de duas temperaturas diferentes para adição dos não solventes e a adição da atrazina como molde para a impressão molecular.
- iii. Caracterizar os monolitos produzidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR, do inglês "*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*"), para analisar a composição;
- iv. Avaliar os eventos térmicos por análise termogravimétrica (TGA, do inglês "*Thermogravimetric analysis*") e calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês "*Differential Scanning Calorimetry*");
- v. Identificar a influência dos diferentes não solventes na estrutura morfológica dos monolitos através de medidas de área superficial específica e porosidade (ASAP, do inglês "*Analyzer of Surface Area and Porosity*") e microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês "*Scanning Electron Microscopy*");
- vi. Estudar a capacidade de remoção do herbicida Atrazina pelos monolitos produzidos com e sem impressão molecular em uma solução aquosa por meio do processo de adsorção acompanhado por espectroscopia de absorção na região do UV-vis.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais e métodos

O polímero acetato de celulose (AC) utilizado neste trabalho foi doado pela empresa Solvay® na forma de flocos, possuindo massa molecular média (M_n) de $70.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $GS_{\text{acetil}} = 2,3$. O polímero acetato butirato de celulose (ABC) foi adquirido da Sigma Aldrich® na forma de pó e possui M_n igual a $70.000 \text{ g mol}^{-1}$, com $GS_{\text{acetil}} = 0,77$, $GS_{\text{butil}} = 2,13$. A água utilizada nestes experimentos foi água de alta pureza (ASTM tipo I, com resistividade $\geq 18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida a partir de um sistema de ultrapurificação Megapurity® (Billerica, MA, EUA). A atrazina utilizada foi da marca Pestanal® com 99 % de pureza (Sigma Aldrich®), em sua forma de pó apresenta massa molar igual a $215,68 \text{ g mol}^{-1}$. Os demais reagentes utilizados no procedimento experimental descrito abaixo foram de pureza analítica e não necessitaram de qualquer procedimento de purificação adicional.

3.2 Produção dos monolitos

3.2.1 Estudo da proporção AC e ABC na composição da blenda polimérica

Para preparar os monolitos de AC e ABC, inicialmente averiguou-se a melhor proporção de cada componente na mistura polimérica para formação do monolito. Para isso, preparou-se duas soluções 10 % (m/m) de ambos os polímeros, sendo pesados 1,0 g de cada em Erlenmeyers de 25 mL e adicionados 10 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). Os Erlenmeyers contendo as soluções foram transferidos para um banho termostatizado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantidos neste até que fosse obtida uma solução homogênea, com agitação periódica, utilizando um bastão de vidro.

Com as soluções preparadas, foram produzidos cinco monolitos em diferentes proporções de volume em tubos de ensaio. O agente porogênico utilizado foi o octanol, sendo adicionado gota a gota com uma pipeta de Pasteur de 3 mL até a turvação com agitação por meio de um vórtex, da marca Gehaka. Para melhor visualização, a Tabela 1, apresenta as massas e volumes de todos os constituintes das soluções.

Tabela 1- Valores dos volumes e das massas dos polímeros AC e ABC utilizados para confecções dos monolitos. (m=massa)

Monolito	Solução AC (mL)	m AC (g)	Solução ABC (mL)	m ABC(g)	Octanol (mL)
1	2,00	0,20	0,00	0,00	0,11
2	1,50	0,15	0,50	0,05	0,29
3	1,00	0,10	1,00	0,10	0,57
4	0,50	0,05	1,50	0,15	0,85
5	0,00	0,00	2,00	0,20	0,23

Fonte: a Autora.

Após efetuar as misturas das soluções poliméricas em tubos de ensaio, os tubos foram mantidos destampados à temperatura ambiente (cerca de 28 °C), por aproximadamente 20 dias para formação de gel. Com passar dos 20 dias, fez-se a troca de solvente inicialmente com etanol PA (95 %) para remoção do não solvente octanol e, em seguida, com água destilada para retirada do etanol, finalizando assim a produção dos monolitos.

3.2.2 Concentração das soluções poliméricas

Após produzir os monolitos com diferentes volumes das soluções de AC e ABC e definir a composição que melhor formou a peça monolítica, preparou-se dois monolitos com soluções de 15 % (m/m) na proporção predefinida de 3:1 (m/m) de AC:ABC. Para tal, utilizou-se 1,0 g dos polímeros AC e ABC e 6,0 mL de DMF para o preparo das soluções com adição de 1,0 e 1,25 mL de octanol, respectivamente. Seguindo o procedimento experimental descrito no tópico 3.2.1.

3.2.3 Produção de monolitos com diferentes agentes porogênicos sem impressão molecular (NIPs)

Com base no estudo das proporções dos polímeros e na determinação da concentração apropriada para a formação da peça monolítica, foram produzidos 24 monolitos utilizando diferentes não solvente: água, octanol, hexanol e butanol, sendo seis monolitos para cada agente porogênico. Para isso, seguiu-se a metodologia descrita no tópico 3.2.1, utilizando soluções a 15 % (m/m) de AC e ABC, misturadas em tubos de ensaio na proporção de 3:1, correspondendo a 1,5 mL da solução de acetato de celulose e 0,5 mL da solução de acetato butirato de celulose. Os agentes porogênicos foram adicionados gota a gota à mistura polimérica até que houvesse sua turvação, e a média dos volumes utilizados foram: água – 0,60 mL; octanol – 4,25 mL; hexanol – 4,50 mL; butanol – 5,25 mL.

Após a formação dos monolitos e da troca de solventes, três monolitos de cada NS foram secos em dessecador a vácuo, contendo sílica como agente secante, por um período de três dias, visando a posterior caracterizações. Os outros três foram reservados em frascos com água para serem avaliados quanto à capacidade de adsorção da substância atrazina. Esses foram denominados como monolitos referência, sem impressão molecular (NIPs, do inglês *non-imprinted polymers*).

3.2.4 Produção de monolitos com diferentes agentes porogênicos com impressão molecular (MIPs), alterando a temperatura de produção para 50 °C

Para a produção dos monolitos com diferença de temperatura durante a adição do não solvente e com a adição de uma solução de atrazina à mistura polimérica, monolitos impressos molecularmente (MIPs), preparou-se devidamente as soluções poliméricas a 15 % (m/m) em DMF a 70 °C, sendo necessários produzir 22,5 mL de solução de AC e 7,5 mL de solução de ABC, as quais foram transferidas para um béquer sob agitação magnética e aquecimento a 50 °C. Posteriormente, adicionou-se ao béquer 3 mL de uma solução de 1000 mg L⁻¹ de atrazina em metanol (4,64 mmol) e deixou-se em agitação por 2 horas para homogeneização. Essa mistura para produção dos MIPs, a 50 °C, equivaleu a uma concentração de 0,06 % (m/m) em relação à massa total dos polímeros com a ATZ.

Ulteriormente, transferiu-se 2,0 mL da mistura do béquer para os 15 tubos de ensaio e, sucessivamente, foram adicionados os não solventes até turvação. A média de volume de cada não solvente utilizado foi: octanol – 2,75 mL; hexanol – 2,50 mL; butanol: 4,35 mL.

Dos 15 monolitos produzidos, três de cada não solvente foram secos em dessecador a vácuo, contendo sílica como agente secante, por um período de três dias, após o processo de troca de solvente, e armazenados para posteriores caracterizações. Os outros três monolitos foram reservados em frascos com água, para serem avaliados quanto às suas capacidades de adsorção da atrazina. Para garantir a completa remoção da atrazina dos MIPs, alíquotas de água utilizadas nas trocas de solventes foram analisadas em espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda 220 nm da atrazina.

3.2.5 Produção de monolitos com diferentes agentes porogênicos com impressão molecular (MIPs), na temperatura de 70 °C

Seguindo a metodologia descrita no tópico 3.2.1, foram produzidos 15 monolitos com os diferentes agentes porogênicos octanol, hexanol e butanol, com a adição de uma solução de atrazina à mistura polimérica, para produção de monolitos impressos molecularmente. Para isso, preparou-se devidamente as soluções poliméricas a 15 % (m/m) em DMF a 70 °C, sendo necessários produzir 30 mL de solução de AC e 10 mL de solução de ABC, as quais foram transferidas para um béquer sob agitação com um bastão de vidro e aquecimento a 70 °C. Posteriormente, adicionou-se ao béquer 34 mg de atrazina dissolvidos em 1 mL de DMF e agitou-se para homogeneização. Essa mistura para produção dos MIPs, a 70 °C, equivaleu a uma concentração de 0,5 % (m/m) em relação à massa total dos polímeros.

Posteriormente, transferiu-se 2,0 mL da mistura do béquer para os 18 tubos de ensaio, com auxílio de uma pipeta de Pasteur e, sucessivamente, foram adicionados os não solventes

até turvação. A média de volume de cada não solvente utilizado foi: octanol – 3,0 mL; hexanol – 3,80 mL; butanol: 4,50 mL.

Dos 18 monolitos produzidos, três de cada não solvente foram secos em dessecador a vácuo, contendo sílica como agente secante, por um período de três dias, após o processo de troca de solvente, e armazenados para posteriores caracterizações. Os outros três monolitos foram reservados em frascos com água, para serem avaliados quanto às suas capacidades de adsorção da atrazina. Para garantir a completa remoção da atrazina dos MIPs, alíquotas de água utilizadas nas trocas de solventes foram analisadas em espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda 220 nm da atrazina.

3.3 Caracterização dos monolitos

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do Infravermelho para os monolitos produzidos neste trabalho, foram obtidos no equipamento FTIR-ATR (do inglês “*Attenuated Total Reflectance*”), modelo Cary 630 da Agilent. Os espectros foram registrados para as amostras em estado sólido no cristal de diamante em absorbância na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras, após coleta de 128 varreduras de “*background*”. O equipamento utilizado pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM)-Ituiutaba.

Para as normalizações dos espectros por FTIR, o procedimento adotado consistiu em equivaler a banda com maior intensidade (em cerca de 1056 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C1-O-C5 da estrutura interna da celulose) ao valor de 1 (um) e calcular as intensidades de todas as outras proporcionalmente.

3.3.2 Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivada (TGA/DTG)

A estabilidade térmica dos polímeros e monolitos foi analisada por meio de um analisador termogravimétrico modelo TGA 55, da TA Instruments. Os ensaios foram conduzidos em uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} sob fluxo contínuo de nitrogênio (N_2) a 60 mL min^{-1} . Foram empregados cerca de 5 mg de amostra para cada análise em um cadinho de alumina. O analisador termogravimétrico utilizado pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM)-Ituiutaba.

3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A determinação das temperaturas dos principais eventos térmicos associados ao AC e ABC foram obtidas por meio de ensaios de calorimetria exploratória diferencial. Devido à manutenção do equipamento utilizado nas primeiras medidas, foi necessário usar dois equipamentos de DSC de mesma marca, mas com modelos diferentes Q25 e Q20 da TA Instruments.

As curvas de DSC para os polímeros AC e ABC e os monolitos, produzidos pela adição dos não solventes octanol e hexanol, foram conduzidas em um equipamento de DSC do modelo Q25, da série Discovery, da TA Instruments. As curvas térmicas foram obtidas em duas varreduras subsequentes em uma faixa de temperatura de -90 a 290 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, afim de identificar os principais eventos térmicos das amostras, ambas em uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 60 mL min⁻¹. Foram utilizados aproximadamente 3 mg de amostra para cada análise em um cadinho de alumínio do tipo Tzero.

Os demais monolitos foram avaliados quanto aos seus eventos térmicos por um DSC do modelo Q20, da marca TA Instruments, em que as curvas foram conduzidas em duas varreduras subsequentes em uma faixa de temperatura de 25 a 280 °C, ambas em uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo 60 mL min⁻¹. Foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra por análise.

Os equipamentos utilizados pertencem à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM) de Ituiutaba e de Uberlândia.

3.3.4 Análises de Área Superficial Específica e Porosidade (ASAP)

A avaliação do ASAP dos monolitos foi conduzida por meio do processo de adsorção/dessorção de nitrogênio para determinação da área superficial específica, volume e diâmetro de poros. Para realizar as análises, utilizou-se um analisador de área superficial e porosidade ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020 PLUS. As medições foram realizadas por meio da adsorção/dessorção de nitrogênio a -195,5 °C, após um pré-tratamento a 100 °C sob vácuo, com o intuito de desgaseificar as amostras. A área superficial específica foi calculada de acordo com o método BET (GREGG; SING, 1982) a pressões relativas (p/p_0) entre 0,05 e 0,30, na qual p e p_0 são, respectivamente, pressões de equilíbrio e pressão de saturação do nitrogênio a -195,5 °C. O volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poros e da área superficial BET, conforme Equação 1.

$$d_p = \frac{4V_p}{SBET} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: d_p = diâmetro médio de poros (nm); V_p = volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e $SBET$ = área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) obtida pelo método BET. O equipamento utilizado pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM)-Ituiutaba.

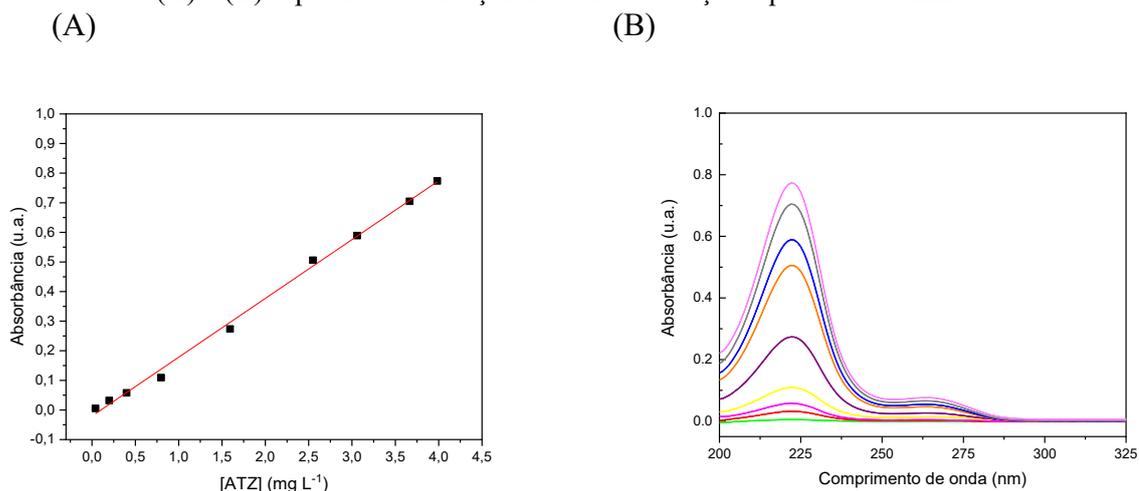
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A estrutura morfológica superficial e secção transversal dos materiais foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 3 LMU, da TESCAN. O ensaio foi coordenado por revestimento das amostras de uma fina camada de ouro, utilizando uma metalizadora para carbono e ouro modelo Quorum QR 150ES. Após a metalização das amostras, estas foram posicionadas no porta amostra e realizada as micrografias. O microscópio eletrônico de varredura utilizado pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM)-Uberlândia.

3.4 Estudo da capacidade adsortiva dos monolitos

Para acompanhar os ensaios de adsorção, utilizou-se equipamento de espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-vis) modelo Cary 5000 UV-vis NIR da Agilent com reflectância difusa na região de 200 a 800 nm, utilizando uma cubeta de quartzo. A atrazina analisada nos estudos de capacidade adsortiva dos monolitos com e sem impressão molecular. Para tanto, foi preparada uma curva analítica de ATZ em água em uma faixa de concentração de 0,03984 a 3,984 mg L^{-1} , apresentada na Figura 7, e a Equação 2 apresenta a equação da reta obtida a partir da curva analítica.

Figura 7- Curva analítica da absorbância versus a concentração da solução de atrazina mg L^{-1} em água (A) e (B) espectro de absorção UV-vis da solução aquosa de atrazina.



Fonte: a Autora.

$$\text{Absorbância} = 0,19867 - 0,02047 \times C_{\text{ATZ } \text{mg L}^{-1}}, R^2 = 0,99706 \quad (\text{Equação 2})$$

Para realizar o processo de adsorção, transferiu-se $40 \mu\text{L}$ de uma solução 1000 mg L^{-1} de atrazina para um béquer contendo $9,960 \text{ mL}$ de água, qual o volume de $9,960 \text{ mL}$ foi transferido com auxílio de uma pipeta volumétrica (9 mL) e uma micropipeta ($960 \mu\text{L}$), obtendo uma solução de 4 mg L^{-1} . Posteriormente, seguiu-se pela adição do monolito produzido para cada não solvente, com e sem impressão molecular, e um monolito referência, sendo este monolito referência preparado com não solvente octanol e com o polímero AC (RICCI, 2023). Após a adição dos monolitos, sob agitação magnética, alíquotas da solução de atrazina foram retiradas de acordo com os tempos de contato: 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 130, 160, 190, 250 e 310 minutos. Para isso, no tempo determinado, o cronômetro foi pausado e os monolitos foram retirados da solução, seguida da retirada de uma alíquota que foi levada para a análise no espectrofotômetro UV-vis. Em seguida, a alíquota foi devolvida à solução, juntamente com o respectivo monolito e o cronômetro reiniciado para medida do próximo tempo de adsorção. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Os ensaios utilizando UV-vis foram realizados na Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia (RELAM-Ituiutaba).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados alcançados desta pesquisa, referente a formação dos monolitos a partir de blendas poliméricas para remoção do contaminante emergente atrazina, foram estruturados em três seções: 4.1 Formação dos monolitos; 4.2 Caracterizações dos polímeros AC e ABC, e dos monolitos produzidos; e 4.3 Estudos da capacidade adsortiva dos monolitos.

4.1 Formação dos monolitos

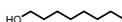
Na preparação dos monolitos através do método de indução de separação de fase por não solvente impactada termicamente (TINIPS), o procedimento envolveu a dissolução dos polímeros em um solvente apropriado, seguindo pela adição do não solvente investigado sob aquecimento e, posteriormente, o resfriamento à temperatura ambiente, como descrito na Figura 8, qual ilustra o procedimento experimental realizado em etapas para a produção dos monolitos.



Fonte: A autora.

Para alcançar as propriedades físico-químicas e morfológicas desejadas na estrutura monolítica, é de suma importância a escolha de um sistema de solvente e não solvente apropriados. Para tanto, a Tabela 2 apresenta algumas propriedades dos solventes e reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 2- Descrição dos solventes e reagentes.

Solventes/Reagentes	DMF	Octanol	Hexanol	Butanol	Água	Etanol
Estrutura Química						
Fórmula Molecular	C ₃ H ₇ NO	C ₈ H ₁₈ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₄ H ₁₀ O	H ₂ O	C ₂ H ₆ O
Densidade (kg m ⁻³)	944	831	817	810	995	792
MM (g mol ⁻¹)	73,09	130,23	102,18	74,12	18,01	46,07
T Fusão (°C)	-60,4	-15,5	-44,6	-88,6	0	-114,1
T Ebulição (°C)	153	195,1	156	117,6	99,97	78,2
P Vapor (mm Hg a 25 °C)	3,87	0,08	0,928	7,0	23,75	59,27
Log P	-1,01	3,0	2,03	0,88	-1,38	-0,31

MM= massa molar; T= temperatura; P= pressão.

Fonte: Adaptado de (PubChem).

Dentre os solventes com capacidade reconhecida para solubilizar os polímeros AC e ABC, como a dimetilformamida, a acetona, o diclorometano, e o tetraidrofurano. A dimetilformamida (DMF) apresenta vantagens na sua aplicação no processo de formação de monolitos. A DMF apresenta alta temperatura de ebulição e baixa volatilidade, em comparação com os outros solventes, que são voláteis, impossibilitando o controle de morfologia adequada para o resultado almejado de uma peça monolítica pelo método TINIPS. Solventes muito voláteis podem se volatilizar rapidamente durante o processo de formação do gel alterando drasticamente as proporções entre polímeros, solvente e não solvente e, conseqüentemente, causando a separação de fases de forma precipitada com um controle morfológico inadequado.

Quanto aos não solventes, foram utilizados diferentes tipos de não solventes (atuam como agentes porogênicos) para os polímeros em estudo, a fim de avaliar a influência do tamanho de suas moléculas na formação da estrutura monolítica e no desenvolvimento da porosidade. Estas diferenças morfológicas foram avaliadas através da análise da área superficial específica e sua aplicação em processos de adsorção de atrazina. Dessa forma, buscou-se diferenças nas características físico-químicas dos agentes porogênicos utilizados, em relação ao tamanho da cadeia carbônica, (variando de 4, a 6 e 8 carbonos), hidrofiliçidade e volatilidade, conforme mostrado na Tabela 2. Dentre estas dessemelhanças, a maior volatilidade e ponto de ebulição dos não solventes em relação ao solvente DMF, foi o principal fator de escolha. No método TINIPS, deve-se garantir que a solução polimérica tenha um processo de separação de

fase líquido-líquido sem precipitação direta do sólido, com o não solvente “aprisionado” no gel, criando regiões pobres em polímero, com baixa densidade e levando a formação dos poros. Esta condição não ocorreria se o não solvente evaporasse rapidamente e completamente.

Com base nas discussões de solvente e não solvente, compreende-se, então, que a formação de uma peça monolítica pelo método TINIPS, que combina os métodos NIPS (separação de fase induzida pela adição de um não solvente) e TIPS (separação de fase induzida termicamente), ocorre por meio de um processo de separação de fase. Esse processo é avaliado com base no comportamento termodinâmico do sistema, que resulta na formação de uma rede tridimensional contínua e porosa, decorrente da solubilidade inicial do polímero em um solvente apropriado, seguida da adição gradual de um agente porogênico a alta temperatura. O agente porogênico deve possuir interação com o solvente para facilitar sua remoção da matriz polimérica, mas não deve conter interações intensas com o polímero. Dessa forma, sua adição reduz a interação entre o polímero e o solvente podendo promover a agregação do polímero. Esse processo ocorre à medida que o NS é adicionado à solução polimérica pela redução progressiva da solubilidade do polímero na solução. O não solvente não interage com o polímero de forma a melhorar a suas dispersões, mas sim, a sua inserção pode levar a precipitação de todo o sistema. Entretanto, se a temperatura da solução polimérica for elevada previamente, é possível adicionar maiores quantidades de não solvente, particularmente em relação à solução sob temperatura ambiente. Assim, levando a supersaturação do polímero e permitindo maior adição do não solvente que promoverá durante a formação do gel, a separação de fase líquido-líquido, para formação da estrutura monolítica de forma gradual. Este processo de gelificação pode ser induzido por vários fatores, como a concentração da solução polimérica, na qual, soluções mais concentradas favorecem interações mais fortes entre as cadeias poliméricas. A gelificação pode ser induzida pela adição de NS, a que favorece a agregação do polímero, e pela temperatura de preparo, que está relacionada com a cinética da separação de fases. Durante a formação do gel, um terceiro fator é que tanto o solvente e o NS permanecem na rede polimérica, impactando diretamente a porosidade, rigidez estrutural e a permeabilidade do material. Com o processo de gelificação finalizado, o solvente e o agente porogênico devem ser removidos, para finalizar a produção da peça monolítica, liberando os poros para aplicabilidade do monolito. Nesta etapa pode-se utilizar um composto que interaja com o solvente e o não solvente realizando a troca de solvente (XIN *et al.*, 2017).

Deste modo, o octanol, tendo maior cadeia carbônica e menor volatilidade, foi escolhido como agente porogênico a ser utilizado nos estudos da melhor proporção da mistura AC e ABC. O estudo foi conduzido para avaliar a formação da peça monolítica mais eficiente, na qual à

proporção que apresentou o monolito com melhor estrutura foi de 1,5 mL (0,15 g) de AC e 0,5 mL (0,05 g) de ABC, correspondente ao monolito 2 da Tabela 1. Para as outras proporções analisadas, não foi observada uma formação adequada devido à inabilidade de gelificação e solidificação apropriada. Exceção para o monolito 1, que resultou na formação monolítica adequada, no entanto, apenas com o AC e não a mistura dos polímeros.

Já a análise de diferentes concentrações das soluções poliméricas para efetuar a mistura, foi realizada para investigar a característica estrutural dos monolitos. Visualmente, foi observado que maiores concentrações das soluções individuais dos derivados celulósicos na mistura, favorece a obtenção de monolitos com característica mais rígida e coesão estrutural, devido ao processo de gelificação.

Ademais, a variação de temperatura na produção dos monolitos foi aplicada com o intuito de aferir a morfologia porosa e a capacidade adsortiva dentre os MIPs produzidos a 50 °C e a 70 °C. A estrutura morfológica é influenciada pela temperatura de solubilização, pelo método empregado. A redução da temperatura do processo não é impeditiva para a dissolução do AC e do ABC, entretanto, em baixa temperatura, a turvação da solução ocorre com a adição de menor volume de octanol comparado ao que ocorre na temperatura de 70 °C. Esta menor quantidade de octanol adicionado, pode ter como efeito um desenvolvimento de porosidade em menor proporção, podendo levar a formação de um monolito com estrutura mais compacta, mais densa, com menor distribuição de poros, no qual estes aspectos serão abordados mais a diante.

Para o estudo da impressão molecular foram adicionados aos monolitos atrazina em diferentes concentrações 0,06 % (m/m) para os MIPs a 50 °C e 0,5 % (m/m) para os MIPs a 70 °C. A mudança de concentração da molécula modelo teve como finalidade verificar o efeito deste parâmetro no processo de impressão molecular, uma vez que concentração da molécula molde influencia diretamente no número de sítios de reconhecimento formados. A mudança de temperatura durante a preparação tem como finalidade verificar o efeito desta propriedade na morfologia durante o processo de separação de fase, visto que esta propriedade aparentemente tem maior influência na formação da estrutura monolítica. A adição da atrazina em baixas concentrações terá menor efeito na estrutura macromolecular. Para diferentes concentrações de atrazina é possível avaliar a quantidade de sítios que podem ser formados, entretanto, é possível também saturar os sítios e gerar processos de agregação indesejadas.

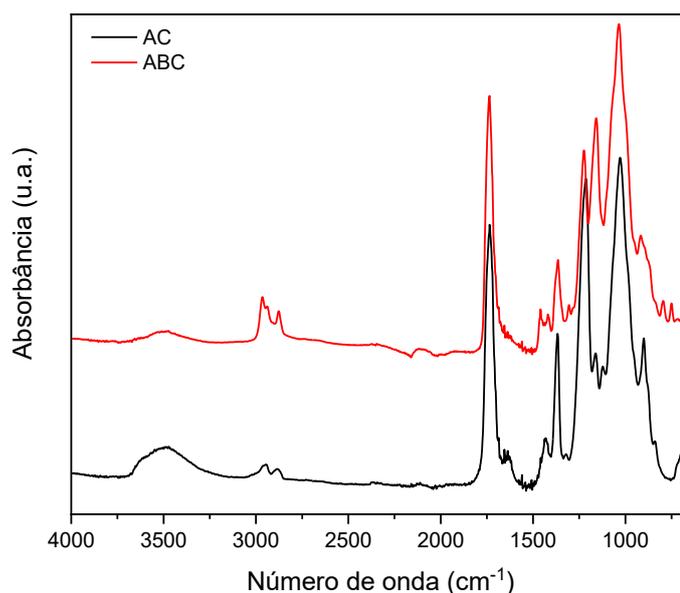
4.2 Caracterização dos polímeros AC e ABC e dos monolitos produzidos

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que usa a absorção da radiação na região infravermelha pelas moléculas da amostra para identificar grupos funcionais. As vibrações moleculares destes grupos em número de ondas que são específicos, fornecem informações sobre a estrutura molecular do composto. A presença de diferentes grupos funcionais nos espectros FTIR, possibilita identificar mistura de polímeros, a presença de resíduos de reagentes ou subprodutos do processo no material de interesse, dentre outras possibilidades.

A partir dessa premissa, os monolitos produzidos e os polímeros AC e ABC foram analisados por FTIR para investigar nas blendas poliméricas os seus principais grupos funcionais e as alterações do padrão dos espectros individuais dos polímeros. A Figura 9 apresenta os espectros dos polímeros AC e ABC puros.

Figura 9- Espectros de absorção na região do infravermelho dos polímeros AC e ABC puros.



Fonte: A autora.

Os principais grupos funcionais observados para os polímeros nos espectros da Figura 9, estão listados na Tabela 3 juntamente às suas atribuições.

Tabela 3- Atribuições das principais bandas dos espectros dos polímeros AC e ABC.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	
	AC	ABC
v_{assimétrico} O-H	3475	3494
v_{assimétrico} CH do grupo CH₃ e CH₂	2922	2969
v_{simétrico} CH dos grupos CH₃ e CH₂	2886	2897
v carbonila de éster	1736	1733
δ_{angular} da molécula de água	1643	-
δ_{assimétrica} de CH₂	1435	1441
δ_{assimétrica} de CH₃	1369	1362
v C-C-O de acetato	1222	1222
v C-O	1156	1156
v C-O	1032	1028
v da ligação glicosídica (C₁-O-C₄)	899	907
δ_{angular} de CH₂	-	792
δ_{angular} de CH₂	-	753

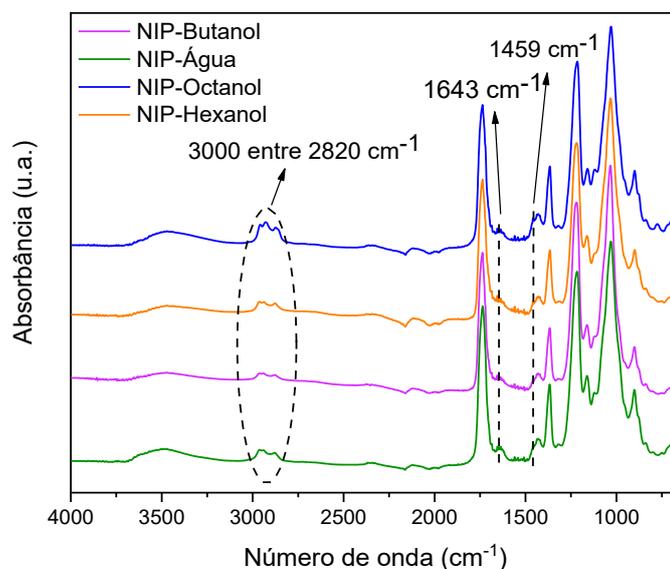
Fonte: A autora.

Os principais grupos funcionais do polímero acetato de celulose, conforme a Figura 9 e a Tabela 3, são evidenciados por bandas características em 3475 cm⁻¹, atribuída ao estiramento das ligações O-H, relacionada as bandas das hidroxilas não substituída presentes nas unidades de glicose, com o GS igual a 2,3, sendo um derivado dissubstituído. As bandas em 2922 e 2886 cm⁻¹ são relativas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H dos grupos metilas (CH₃) e metileno (CH₂) do acetato. A banda em 1736 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da carbonila de éster (C=O), sendo uma característica de derivados celulósicos acetilados. A banda em 1643 cm⁻¹, é atribuída à deformação angular da molécula de água adsorvida na estrutura porosa do polímero. A banda de 1435 cm⁻¹ é associada à deformação assimétrica de CH₂. A banda em 1369 cm⁻¹ está relacionada à deformação simétrica dos grupos CH₃. A banda em 1222 cm⁻¹ é referente ao estiramento C-C-O de acetato. A banda em 1156 cm⁻¹ é associada ao estiramento de ligações C-O referentes aos grupos éter. A banda de 1032 cm⁻¹ representa o estiramento da ligação C-O, uma característica dos grupos éter e da celulose. A banda em 899 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento da ligação glicosídica (C₁-O-C₄) (RICCI, 2023).

Para o polímero ABC, as principais bandas registradas no espectro FTIR foram: em 3494 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações O-H, uma vez que o GS do ABC é igual a 2,9, com $GS_{\text{acetil}} = 0,77$ e $GS_{\text{butil}} = 2,13$, devido ao maior grau de substituição por grupos butirato, a intensidade da banda é menor em comparação com o AC, indicando menor quantidade de hidroxilas livres. As bandas em 2969 cm^{-1} estão associadas ao estiramento de várias ligações C-H dos grupos de CH_2 e CH_3 . As bandas em 2922 e 2886 cm^{-1} são relativas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H dos grupos metilas (CH_3) e metileno (CH_2) do acetato. A banda em 1733 cm^{-1} correspondente ao estiramento da carbonila de éster ($\text{C}=\text{O}$) do grupo acetil. A banda em 1441 cm^{-1} refere-se à deformação assimétrica de CH_2 . A banda em 1362 cm^{-1} relativa à deformação simétrica de CH_3 . Na banda de 1222 cm^{-1} se tem o estiramento de C-C-O de acetato. O estiramento C-O é observado nas bandas em 1160 e 1028 cm^{-1} . A banda em 1156 cm^{-1} associada ao estiramento de ligações C-O referentes aos grupos éter, qual pode-se observar que tem maior intensidade em comparação com a banda no AC, que se deve a maior quantidade de éter na estrutura do ABC. A banda de 1032 cm^{-1} representa o estiramento da ligação C-O, uma característica dos grupos éter e da celulose. A banda em 907 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação glicosídica ($\text{C}_1\text{-O-C}_4$). As bandas em 785 e 753 cm^{-1} que podem ser atribuídas a deformação angular de CH_2 , particularmente associado ao grupo butil (FISCHER *et al.*, 2024).

Com base na descrição das principais bandas de cada polímero, foi possível avaliar os espectros na região do infravermelho para os monolitos das misturas poliméricas, também apresentados aqui como monolitos não impressos molecularmente (NIPs). Os resultados são apresentados na Figura 10.

Figura 10- Espectros de absorção na região do infravermelho dos monolitos das misturas poliméricas não impressos molecularmente, NIPs.

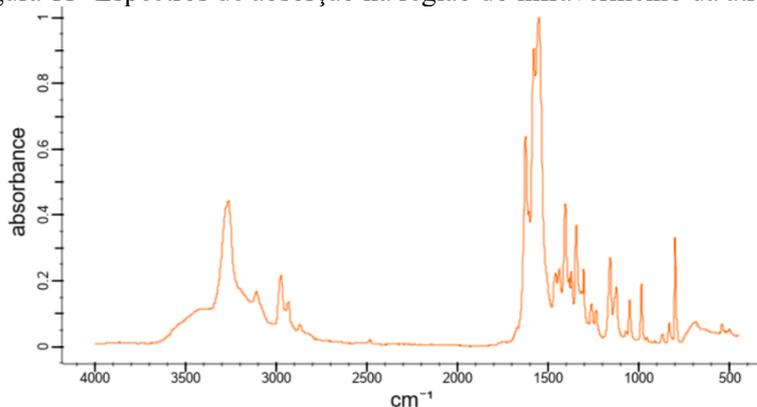


Fonte: A autora.

Dos espectros apresentados na Figura 10, é possível efetuar uma análise comparativa entre os espectros dos polímeros puros (Figura 9) com os monolitos produzidos a partir da mistura destes para constatar a formação das blendas poliméricas. Observa-se nos espectros dos monolitos uma diminuição na intensidade da banda referente à deformação da molécula de água em 1643 cm^{-1} , assim como na banda em aproximadamente 3450 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações O-H, devido a inserção do ABC que apresenta menor intensidade destas bandas devido a maior hidrofobicidade. Além das bandas mencionadas, nota-se um ligeiro aumento na intensidade das bandas próximas a 2820 cm^{-1} , relacionada à ligação de estiramento de $C_{sp^3}\text{-H}$ que podem ser atribuídas ao aumento das cadeias carbônica proveniente do grupo butirato. A presença do acetato butirato de celulose na estrutura dos monolitos, mesmo em menor quantidade, confirma a formação da mistura polimérica nos monolitos produzidos com diferentes não solventes.

De posse dos dados de FTIR dos polímeros puros e das blendas poliméricas formadas nos monolitos NIPs, foram analisados os espectros da atrazina pura e dos MIPs a fim de verificar se toda a molécula molde foi removida dos monolitos. A Figura 11 apresenta o espectro FTIR da atrazina.

Figura 11- Espectros de absorção na região do infravermelho da atrazina.



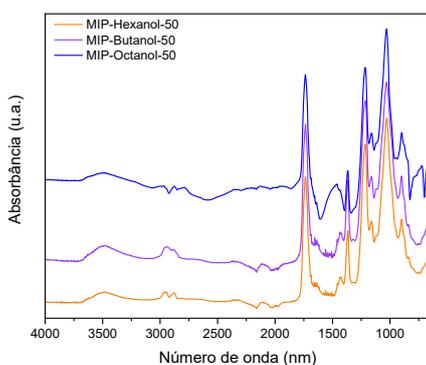
Fonte: (PubChem).

O espectro da ATZ evidencia bandas características relacionadas aos seus grupos funcionais, incluindo anéis aromáticos, grupos amina ($-\text{NH}_2$), e grupos imina ($\text{C}=\text{N}$). A banda em torno de 3262 cm^{-1} está associada à deformação axial simétrica e assimétrica das ligações N-H da amina secundária ($-\text{NH}_2$). Entre 3000 e 2850 cm^{-1} , observam-se bandas correspondentes ao estiramento das ligações C-H presentes em grupos alifáticos, como metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2$). As bandas entre 1650 e 1550 cm^{-1} são atribuídas à deformação das ligações $\text{C}=\text{N}$, tanto do anel triazina quanto de grupos $\text{C}=\text{N}$ isolados (ÁVILA *et al.*, 2009).

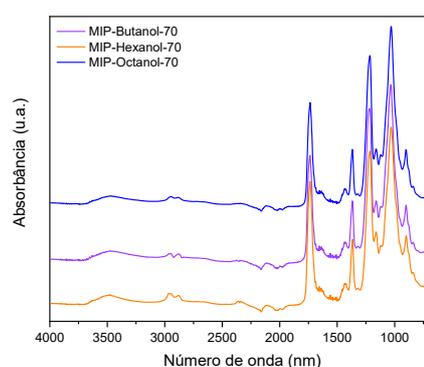
Na Figura 12, são apresentados os espectros de infravermelho dos MIPs produzidos nas temperaturas de 50 e $70\text{ }^\circ\text{C}$ para avaliar se o perfil espectral segue dos demais monolitos e se há presença de bandas características da atrazina.

Figura 12- Espectros de absorção na região do infravermelho dos MIPs a (A) 50 e (B) $70\text{ }^\circ\text{C}$.

(A)



(B)



Fonte: A autora.

Os espectros obtidos para os MIPs produzidos a 50 e 70 °C, apresentados na Figura 12, exibem características espectrais similares aos perfis dos monolitos NIPs, apresentados na Figura 10, indicando a ausência de bandas da atrazina nos monolitos impressos molecularmente. Entretanto, nessas condições, considerando a boa dispersão do herbicida e a elevada quantidade do polímero, é difícil observar, por esta técnica, bandas ou picos com intensidade significativa para serem detectados.

É importante ressaltar que um problema técnico no equipamento comprometeu a correção da linha de base instrumental, o que pode ter gerado interferência no resultado obtido para o MIP a 50 °C utilizando o octanol como não solvente, e devido à quantidade limitada de amostra, a análise não pôde ser repetida. No entanto, pode-se inferir que, com a correção da medida, o perfil espectral seguiria as mesmas características observadas nos demais monolitos.

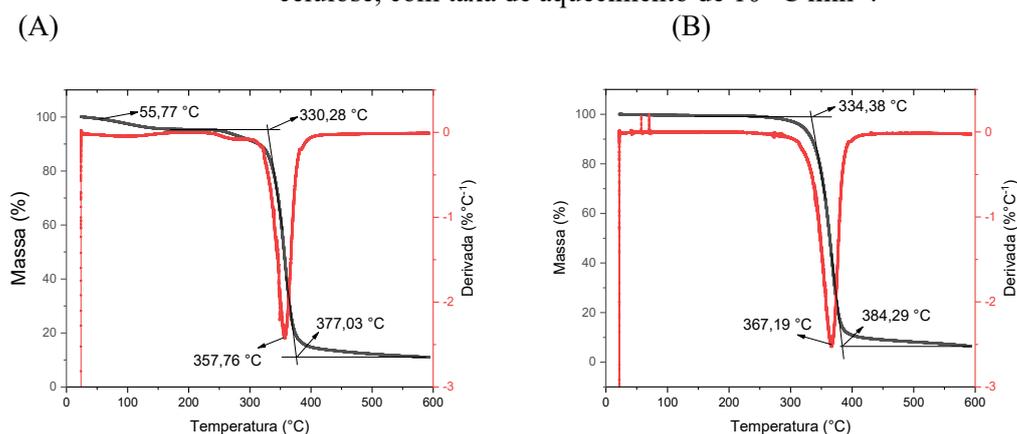
Adicionalmente, não foi verificada para nenhum dos espectros a presença de bandas associadas aos grupos funcionais do solvente DMF e dos não solventes butanol, hexanol e octanol, indicando a remoção efetiva desses compostos da estrutura monolítica pelo processo de troca de solventes.

4.2.2 Avaliação das propriedades térmicas dos monolitos por Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.2.2.1 Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada (TGA/DTG)

A técnica de análise termogravimétrica foi aplicada para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros e dos monolitos estudados, a partir dos eventos de desidratação e decomposição, evidenciados pelas mudanças do perfil da massa das amostras em função de temperatura. A Figura 13 apresenta as curvas termogravimétricas para os polímeros AC e ABC puros.

Figura 13- Curvas TGA/DTG para os polímeros (A) acetato de celulose e (B) acetato butirato de celulose, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Fonte: A autora.

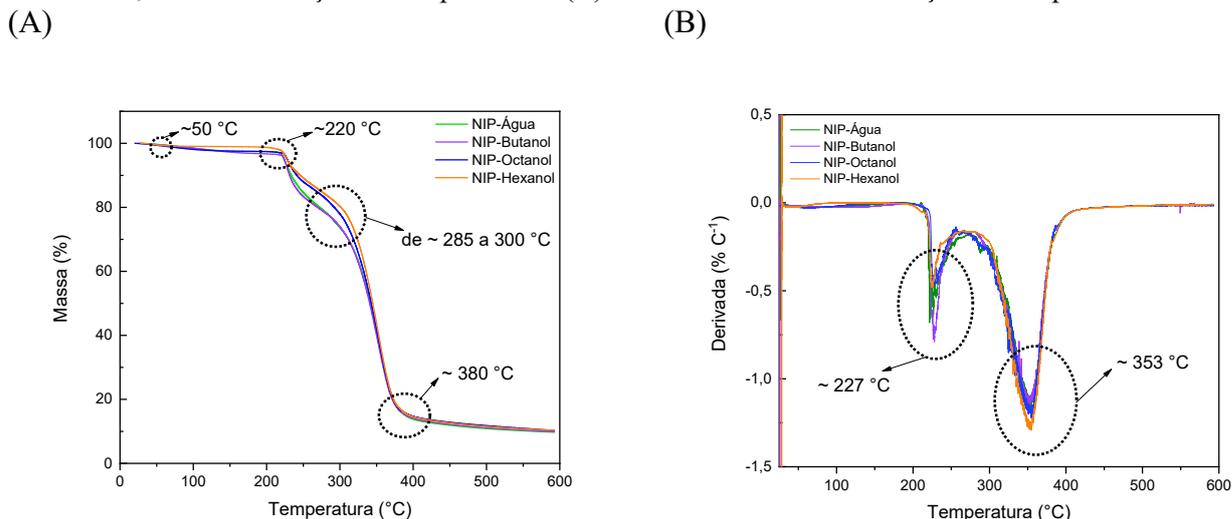
A Figura 13 apresenta as curvas da análise termogravimétrica dos polímeros em um intervalo de 25 a 600 °C, sob uma atmosfera de nitrogênio e com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A curva termogravimétrica do polímero acetato de celulose apresenta dois eventos térmicos principais, no qual o primeiro evento observado a 55,77 °C, corresponde à perda percentual de massa, de 4,68 %, associada à dessorção de água adsorvida na estrutura polimérica.

O segundo e principal evento térmico tem como valor de temperatura inicial (T_{onset} – temperatura inicial extrapolada) 330,28 °C, indicando o início da decomposição térmica da cadeia polimérica. A temperatura decomposição máxima ($T_{\text{máx}}$) apresenta o valor de 357,76 °C, obtido a partir da curva DTG. A finalização do processo é marcada pela temperatura final extrapolada, endset (T_{endset}) igual a 377,03 °C. Este evento corresponde à uma perda de massa percentual de 82,19 %, em que o polímero AC apresentou um resíduo final a 600 °C de 10,79 %.

Para o acetato butirato de celulose, observa-se um evento térmico principal com uma T_{onset} igual a 334,38 °C e a T_{endset} igual a 384,29 °C, resultando em uma perda de massa percentual de massa de 90,72 %, com a curva DTG com a $T_{\text{máx}}$ em 367,19 °C, e com resíduo final da amostra a 600 °C igual a 6,75 %. Vale destacar que o ABC não apresentou perda de massa na faixa de temperatura associada à saída de água, como foi observado para o AC. A baixa adsorção de água está relacionada à hidrofobicidade do polímero comparado ao AC, e principalmente ao maior grau de substituição do ABC. Este resultado está de acordo com o observado na avaliação dos espectros de absorção na região do infravermelho. É importante ressaltar que ambos os polímeros apresentam boa estabilidade térmica com a T_{onset} superior a 300 °C.

A Figura 14, apresenta as curvas termogravimétricas para os monolitos preparados a partir das misturas poliméricas, não impressos molecularmente com atrazina (NIPs).

Figura 14- Curvas de TGA/DTG para os NIPs, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (A) Curva TGA, massa em função da temperatura e (B) Derivada da massa em função da temperatura.



Fonte: A autora.

Analisando as curvas termogravimétrica obtidas para os NIPs com os diferentes NS, verifica-se que todos seguem um padrão semelhante, com pequenas diferenças entre as temperaturas associadas a desidratação, T_{onset} e T_{endset} , permitindo que os dados sejam discutidos de maneira conjunta para todos os monolitos. As curvas termogravimétricas dos NIPs exibem três eventos térmicos principais. O primeiro evento em torno de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ está associado à desidratação, referente a perda de massa de água adsorvida na superfície dos monolitos, de aproximadamente 2% , valor que se encontra entre as perdas de massa do AC e do ABC, sugerindo a formação das blendas poliméricas.

O segundo evento ocorre aproximadamente a T_{onset} igual a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, possivelmente indicando o início de decomposição, com início em temperaturas inferiores ao observado para os polímeros puros. A mudança no comportamento observado para os monolitos em relação aos polímeros originais, entre $285\text{ a }300\text{ }^{\circ}\text{C}$, está provavelmente relacionada ao desenvolvimento de uma morfologia porosa que aumenta a acessibilidade a estrutura que é menos densa que os polímeros originais. Este comportamento foi observado para outros monolitos desenvolvidos a base de acetato de celulose (RICCI, 2023).

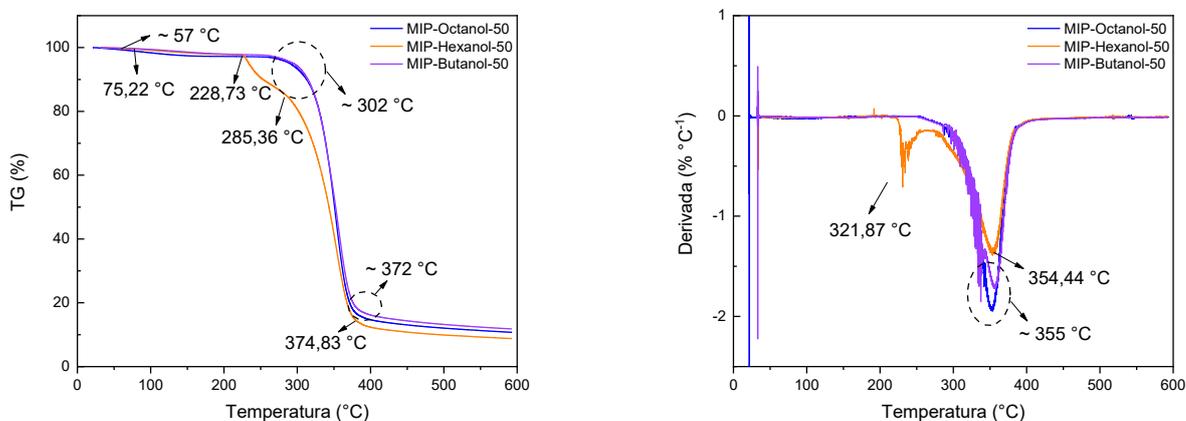
Observa-se, ainda, o terceiro evento térmico que possui uma T_{endset} de aproximadamente $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, relativo à decomposição completa dos monolitos, com $T_{\text{máx}}$ obtida da curva de DTG em $353\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma perda percentual de massa de 88% , resultando em um resíduo a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $10,05\%$.

O mesmo estudo foi realizado para os monolitos impressos molecularmente, MIPs a temperatura 50 °C, apresentados na Figura 15.

Figura 15- Curvas de TGA para os MIPs produzidos a 50 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, (A) Curva TGA, massa em função da temperatura e (B) Derivada da massa em função da temperatura.

(A)

(B)



Fonte: A autora.

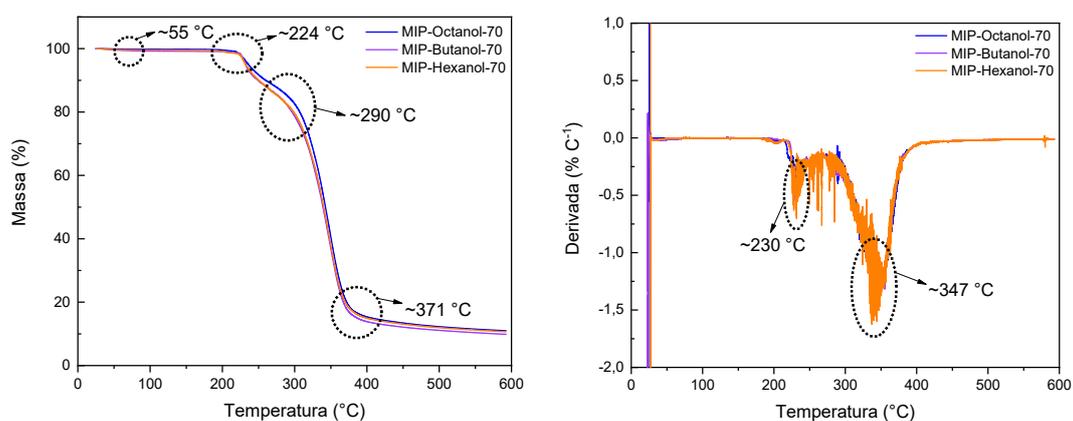
A curva termogravimétrica do MIP com hexanol como agente porogênico apresenta três eventos térmicos, que estão em concordância com as curvas de TGA dos NIPs. O primeiro evento ocorre em 75,22 °C e está associado à desidratação do material, com uma perda de massa de 2 % da amostra. O segundo evento ocorre a uma T_{onset} igual a 228,73 °C, pertencente ao evento inicial de decomposição do monolito com uma $T_{\text{máx}}$ da DTG igual a 231,87 °C. O terceiro evento térmico ocorre com a T_{endset} igual a 374,83 °C, com a $T_{\text{máx}}$ igual 354,44 °C, uma perda de massa percentual de 89 % e um resíduo final de 8,77 %.

Os MIPs produzidos com os não solventes octanol e butanol, já seguiram o comportamento da curva termogravimétrica dos polímeros AC e ABC, com o evento de desidratação em aproximadamente 57 °C de perda percentual de massa de 3 %, a T_{onset} de aproximadamente 302 °C, e a T_{endset} cerca de 372 °C com a $T_{\text{máx}}$ de 355 °C. A perda de massa percentual das duas amostras foi de 83 % com um resíduo de 600 °C de aproximadamente 11 %. Tal comportamento observado pode estar relacionado ao desenvolvimento da estrutura porosa, na qual a mudança da temperatura de processamento leva a uma redução da quantidade de não solvente utilizado e pode levar a diferenças em relação aos monolitos produzidos a 70 °C. A mudança na temperatura de produção tem como finalidade avaliar a possibilidade de

modular o desenvolvimento da estrutura porosa e, em relação a molécula alvo, evitar que em elevadas temperaturas a interação entre os polímeros e a atrazina possam ser enfraquecidas.

O efeito da temperatura de preparação dos monolitos pode ser observado na Figura 16, para os monolitos com impressão molecular MIPs confeccionados a 70 °C.

Figura 16- Curvas de TGA/DTG para os MIPs a 70 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, (A) Curva TGA, massa em função da temperatura e (B) Derivada da massa em função da temperatura



Fonte: A autora.

A partir das curvas termogravimétricas para os monolitos impressos molecularmente a 70 °C, preparados com os diferentes não solventes, pode-se observar que os comportamentos térmicos são semelhantes entre eles e semelhantes aos eventos dos monolitos não impressos molecularmente, NIPs, preparados a 70 °C, podendo ser discutidos em conjunto. O primeiro evento térmico ocorre a uma temperatura em torno de 55 °C, para os três monolitos, referente a dessorção da água do material com uma perda percentual em torno de 0,3 %. O segundo evento ocorre aproximadamente a T_{onset} a 224 °C pertencente ao início do evento de decomposição com uma $T_{\text{máx}}$ a aproximadamente 230 °C, com uma perda percentual de 86 % de massa e um resíduo de aproximadamente 10 %.

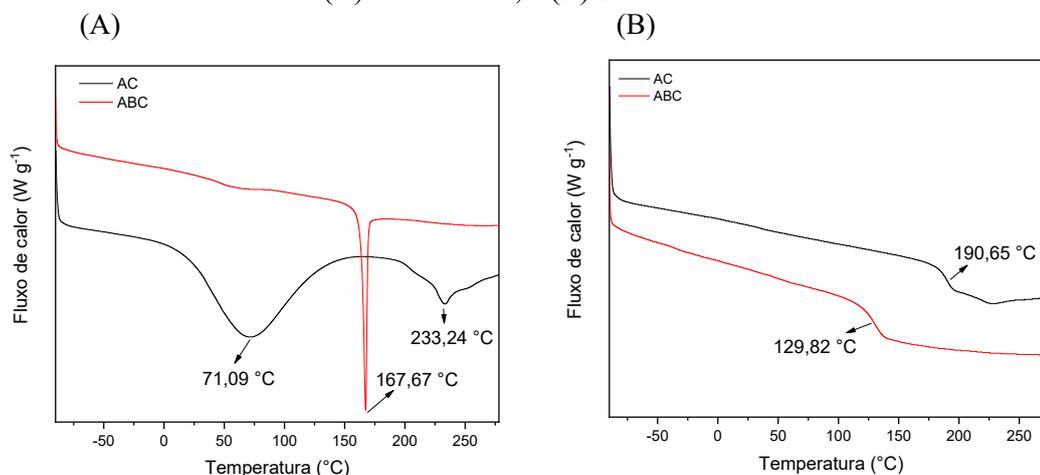
Os resultados observados, particularmente a mudança de estabilidade térmica no segundo evento, possivelmente está relacionado a presença de uma estrutura porosa alcançada na formação dos monolitos. Esta morfologia formada será confirmada por medidas de MEV e ASAP.

4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial

A partir das análises de calorimetria exploratória diferencial, que mede o fluxo de calor em função da temperatura sob uma taxa de aquecimento pré-determinada (neste caso,

10 °C min⁻¹), foram avaliados os eventos térmicos presente nos polímeros, como desidratação, temperatura de fusão e transição vítrea. As curvas por DSC para os polímeros AC e ABC puros estão apresentadas na Figura 17.

Figura 17- Curvas DSC para os polímeros AC e ABC, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em (A) 1^a varredura; e (B) 2^a varredura.



Fonte: A autora.

Na curva de DSC da 1^a varredura para o AC, é possível observar dois picos endotérmicos com o máximo em 71,09 °C e 233,24 °C, de modo que o primeiro pico está associado a dessorção da água adsorvida no polímero e o segundo pico está relacionado à fusão do polímero. O evento de dessorção da água adsorvida observado para o AC, apresenta temperatura de 71,09 °C, valor este inferior à temperatura de ebulição normal da água, 100 °C. A água adsorvida em um material, está ligada por forças intermoleculares, como ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals, que são mais fracas do que as fortes ligações de hidrogênio presentes entre moléculas de água no estado líquido. Como resultado, menos energia é necessária para romper essas ligações intermoleculares, permitindo que a dessorção da água ocorra a temperaturas mais baixas. O segundo evento é referente ao ponto de fusão do AC em 233,24 °C e está de acordo com a literatura, que apresenta a temperatura do ponto de fusão do AC entre 230 a 260 °C, podendo variar de acordo com a fonte do material e seu GS.

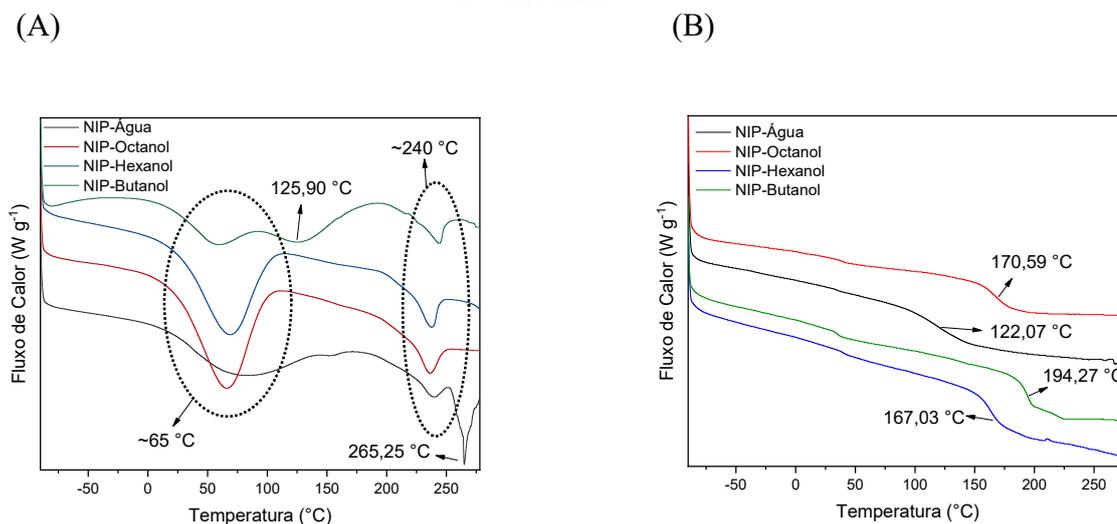
Para a curva DSC de 1^a varredura para o ABC, observa-se apenas um único pico relativo à fusão deste polímero com o máximo em 167,67 °C. Este valor está de acordo com a literatura que relata um intervalo entre 130 e 180 °C, dependendo do GS para grupos acetila, butila e hidroxila. Em comparação com os dados do polímero AC, o polímero ABC não apresenta o pico endotérmico de dessorção de água, pois a presença de grupo funcional butirato em grande

quantidade, torna o polímero hidrofóbico com pouca afinidade com a água e, portanto, com baixa ou nenhuma adsorção desta molécula.

Na curva de DSC de 2ª varredura para os polímeros, pode-se evidenciar uma inflexão na linha de base para cada um dos polímeros sendo em 190,85 °C para o AC e em 129,82 °C para o ABC. Tal evento está associado à mudança na capacidade calorífica agregada ao aumento da mobilidade dos segmentos coletivos da macromolécula, que leva o polímero do estado vítreo para o estado elastomérico em uma transição denominada transição vítrea, caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g geralmente é observada nos ensaios de DSC, sendo melhor identificada para amostras amorfas e semicristalinas (baixo índice de cristalinidade). Entretanto, outras técnicas são capazes de informar a T_g , como ensaios de dilatométrica e análise térmica dinâmico mecânica.

A Figura 18 apresenta as curvas de DSC para os monolitos da mistura polimérica com os diferentes não solventes, sem impressão molecular.

Figura 18- Curvas DSC para os NIPs, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, (A) 1ª varredura; e (B) 2ª varredura.



Fonte: A autora.

Através da Figura 18, é possível averiguar os eventos térmicos para os diferentes monolitos na 1ª e 2ª varredura por DSC. Na análise das curvas de 1ª varredura (Figura 18-A) pode-se identificar o primeiro pico endotérmico, para todos os monolitos, associado ao comportamento de dessorção da água adsorvida na estrutura monolítica, ocorrendo aproximadamente a 65 °C. Para o NIP preparado com o não solvente butanol, verifica-se um alargamento do pico de dessorção de água deslocando o máximo para 125,90 °C.

Este fenômeno pode ser explicado pela absorção de água e vazios (macroporos) da estrutura monolítica. As moléculas de água, além de se ligarem aos polímeros, se ligam entre elas criando uma estrutura mais próxima da água líquida no interior do macroporo, com parte das moléculas sendo removida a baixas temperaturas e a maior parte (aquelas no interior dos poros) sendo removida a mais altas temperaturas. Este fato pode ter ocorrido para amostras que passaram por um processo de secagem e mantiveram maior quantidade de água.

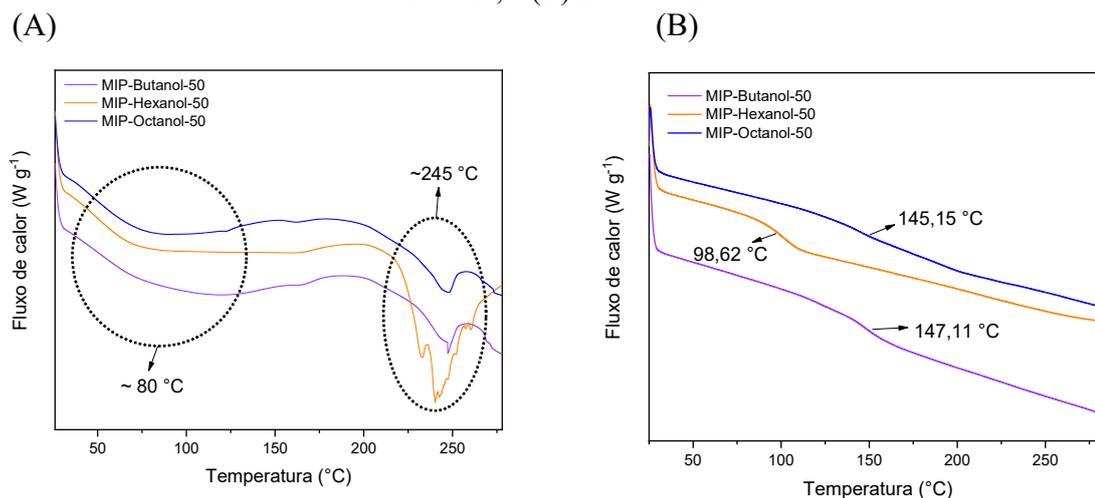
O segundo pico, para os monolitos, sendo o terceiro para o NIP-Butanol, está relacionado ao processo de fusão dos monolitos observado em torno 240 °C, com o NIP-Água apresentando um quarto pico, correspondente à decomposição do monolito, em 265,25 °C. Os monolitos produzidos exibem comportamento térmico de 1ª varredura próximo ao do polímero AC, e pode-se constatar que os agentes porogênicos têm influência nas propriedades térmicas dos monolitos.

É importante destacar que, além da presença de diferentes não solventes, a formação das blendas poliméricas assim como sua solubilidade são avaliadas considerando os valores T_g para os polímeros puros e para as blendas formadas. Em geral, boa interação entre os polímeros na mistura, que levam a miscibilidade, é alcançada quando se observa apenas uma T_g com resultado da mistura polimérica, ou seja, quando não se identifica na mistura as T_g individuais dos polímeros puros.

As curvas da 2ª varredura na Figura 18-B, apresentam valores diferentes para a T_g de cada blenda monolítica formada a partir de diferentes NS. O primeiro aspecto que pode ser ressaltado é a presença de uma única mudança da linha de base, significativa para indicar a transição vítrea do material produzido. Este resultado pode ser um indício de miscibilidade da blenda nesta composição estudada.

A Figura 19 apresenta as curvas de DSC dos monolitos impressos molecularmente a 50 °C, quais foram analisados pelo equipamento de DSC modelo Q20, diferente dos NIPs e dos polímeros AC e ABC puros que foram analisados pelo equipamento de DSC modelo Q25.

Figura 19- Curvas de DSC para os MIPs a 50 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em (A) 1^a varredura; e (B) 2^a varredura.

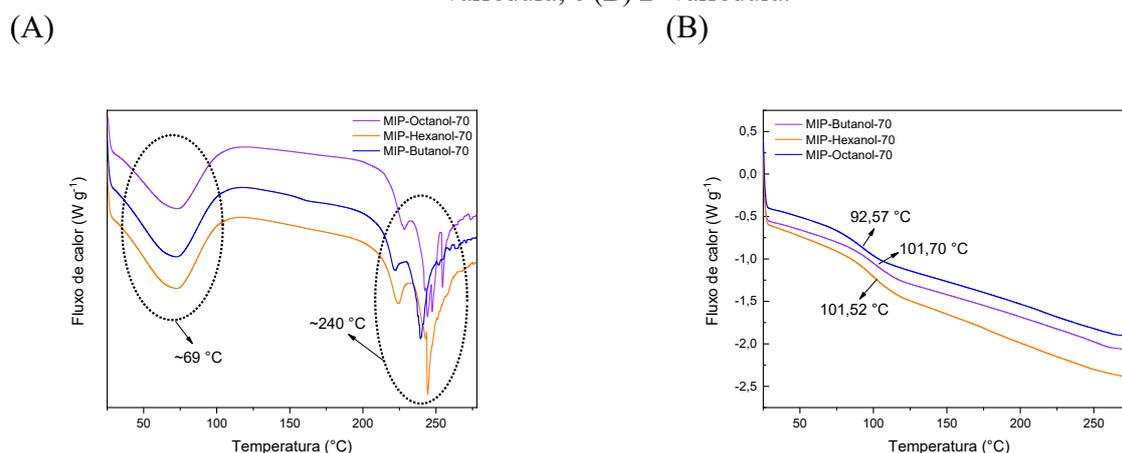


Fonte: A autora.

Com base nas curvas térmicas de DSC para os MIPs a 50 °C, todos os monolitos apresentaram comportamento semelhante para a 1^a varredura, em que se observou um primeiro pico endotérmico associado à desidratação dos monolitos ocorrendo a uma temperatura de aproximadamente 80 °C. Um segundo pico endotérmico referente ao processo de fusão dos MIPs ocorre em torno de 245 °C, tendo estes monolitos comportamento semelhante aos dos NIPs. Os resultados de T_g, obtidos na 2^a varredura para os MIPs a 50 °C (Figura 19-B), são inferiores aos dos NIPs (Figura 18-B). Estes resultados podem ser relacionados à influência da temperatura de preparo dos MIPs e ao processo de impressão molecular.

A Figura 20 apresenta as curvas de DSC para os monolitos impressos molecularmente a 70 °C.

Figura 20-Curvas de DSC para os MIPs a 50 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em (A) 1^a varredura; e (B) 2^a varredura.



Fonte: A autora.

Os dados obtidos por DSC para os MIPs a 70 °C são semelhantes aos dos MIPs a 50 °C, com valores situados de 1ª varredura para o evento de desidratação e fusão dos monolitos. No entanto, analisando os resultados da 2ª varredura pode-se avaliar que os monolitos obtiveram valores de T_g inferiores aos dos monolitos, tanto para os NIPs quanto para os MIPs a 50 °C.

Vale destacar, que os resultados da análise de calorimetria exploratória diferencial estão em concordância com os dados obtidos das análises termogravimétricas para os monolitos estudados.

4.2.3. Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade (ASAP)

A técnica de adsorção de gás nitrogênio foi empregada para determinar a área superficial específica dos monolitos produzidos neste trabalho. Esta técnica fornece informações quantitativa sobre a área superficial específica dos monolitos estudados, a partir da aplicação do método BET, e informa sobre o tipo de poros predominantes nos monolitos, pelo método BJH. Na Tabela 4, é possível constatar os dados de área superficial, volume total de poros e diâmetro médio dos poros para os monolitos.

Tabela 4-Valores de área superficial específica e porosidade obtidos pela técnica de adsorção/dessorção de N_2 .

Monolitos	Área superficial específica ($m^2 g^{-1}$)	Volume total de poros ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)
NIP- Água	-0,1	0,002	-59,7
NIP- Butanol	8,7	0,058	22,5
NIP- Hexanol	6,3	0,046	25,1
NIP- Octanol	44,0	0,225	18,6
MIP 70- Butanol	7,3	0,013	12,2
MIP 70- Hexanol	5,9	0,037	24,8
MIP 70- Octanol	1,4	0,003	8,6
MIP 50- Butanol	-0,1	0,001	-53,9
MIP 50- Hexanol	0,1	0,001	25,3
MIP 50- Octanol	0,0	0,001	-192,8

Fonte: A autora.

Os valores de área superficial específica apresentados na Tabela 4 são resultados das diferenças de morfologia obtidas nos monolitos em cada ensaio com os diferentes não solventes.

O monolito produzido com água como não solvente teve com resultado de uma área superficial negativa, resultado fisicamente não aceitável. É importante citar neste caso, que a técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio é adequada para avaliação da acessibilidade a poros/cavidades com tamanho entre 0,3 nm e 300 nm, ou seja, poros com diâmetros médios superiores a 300 nm, seria necessário o uso de outra técnica, como a porosimetria de mercúrio. Desta forma, os valores negativos obtidos para alguns monolitos podem indicar a ausência de poros que estejam no intervalo considerado para a avaliação por esta técnica. Entretanto a opção por informar o dado que foi obtido, foi de mostrar que existem diferenças em relação aos processamentos realizados, seja por diferenças de não solventes ou pela alteração da temperatura para adição do não solvente.

Para os demais NIPs, observa-se que o monolito preparado com butanol apresentou diâmetro de poros relativamente menor do que o com hexanol e um volume médio de poros próximo. No entanto, nota-se uma área superficial específica ligeiramente menor para o monolito produzido com hexanol. Para o monolito com octanol, há um aumento significativo na área superficial específica, contudo, com uma estrutura porosa composta por poros com diâmetros médios menores do que para os outros monolitos produzidos. Essas propriedades correlacionam-se com a distribuição da cadeia carbônica de cada agente porogênico na estrutura monolítica e, dessa forma, ao octanol conceder maior volume médio de poros, conseqüentemente, leva a uma maior área superficial devido a maior quantidade de poros distribuídos com diâmetros médio menores.

Para os monolitos obtidos após impressão molecular, MIPs, com o processo realizado a 50 °C, observa-se que dois deles apresentaram valores de área superficial negativa, sendo estes os NS butanol e para o octanol, e um valor pequeno de área superficial específica para o NS hexanol. Estes resultados são indício de que a morfologia nesta temperatura pode ser distinta dos monolitos produzidos a 70 °C, sendo mais densa e tendo, possivelmente, poucos poros com predominância de macroporos > 300 nm.

Este aspecto muda quando os monolitos obtidos após impressão molecular, com os diferentes NS, são obtidos a 70 °C, em que observa-se mudanças nos valores de área superficial, mesmo que estes sejam inferiores aos valores encontrados para os monolitos produzidos a mesma temperatura, sem impressão molecular. Esse comportamento pode ser atribuído à variação na temperatura durante o processo de produção, que impacta diretamente a morfologia dos monolitos, resultando um aumento da área superficial e na obtenção de um material

mesoporoso, uma vez que os diâmetros médios de poros se encontram entre 2 nm e 50 nm, faixa considerada para materiais mesoporosos, conforme documento da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).

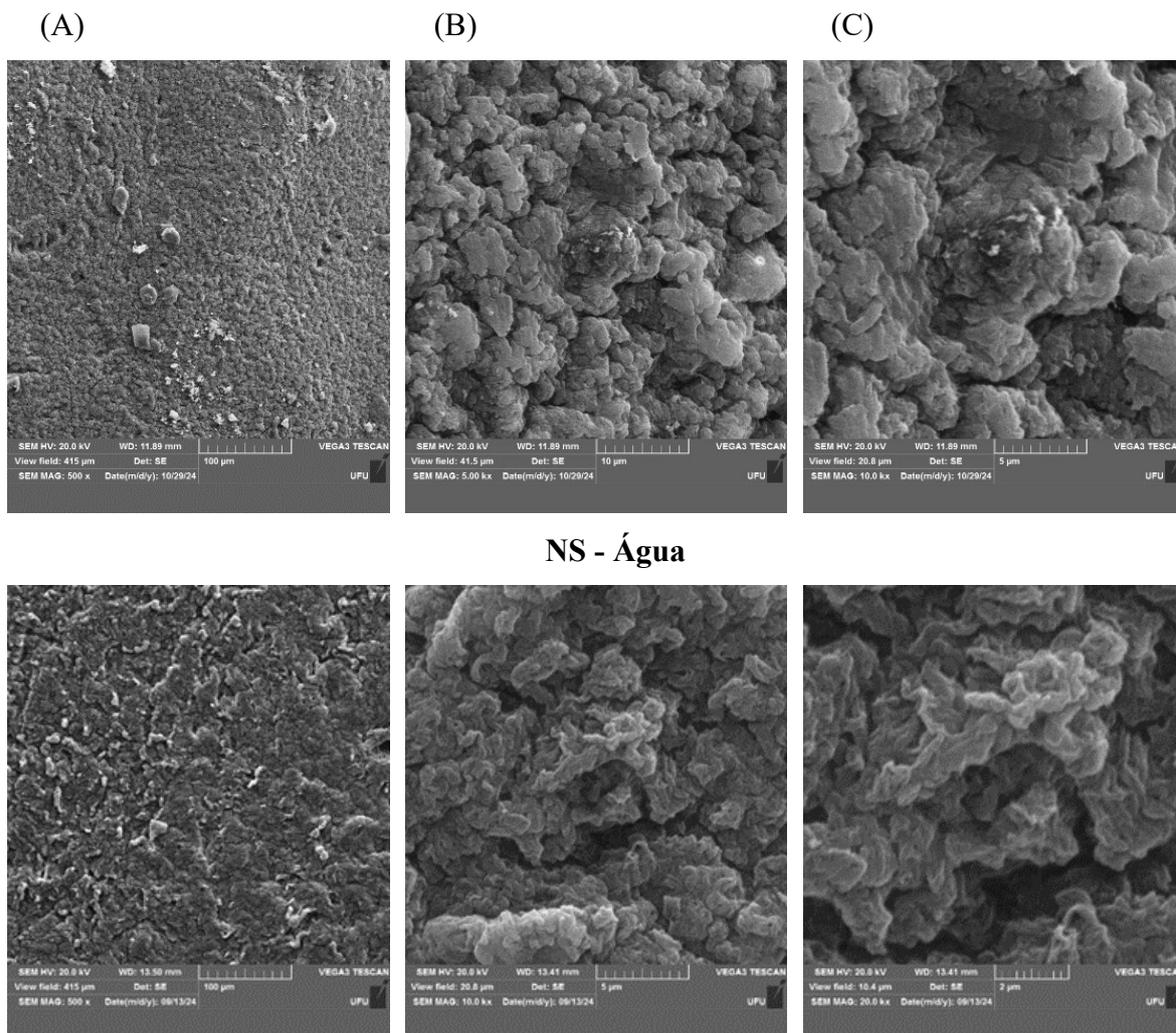
O emprego da atrazina durante a fase de preparação dos monolitos possivelmente não influi na formação das macroestruturas formada, uma vez que em concentrações tão baixas a dispersão da atrazina ocorre de forma molecular. Entretanto, é difícil prever o efeito na mesoporosidade, aspecto que será avaliado em trabalhos futuros.

4.2.4. Avaliação da morfologia dos monolitos por Microscopias Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia porosa formada nas peças monolíticas produzidas por meio do método TINIPS foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Um aspecto que deve ser ressaltado é o fato que os monolitos produzidos neste trabalho são obtidos de uma mistura de polímeros, AC e ABC. O AC é comumente empregado na produção de monolitos porosos e, até onde se tem conhecimento, não existem reportados na literatura monolitos porosos preparados a partir da blenda AC/ABC. A morfologia porosa produzida nos monolitos de AC muda progressivamente também de um NS para outro. Entretanto, para o octanol a estrutura formada é semelhante a favos de mel, com emaranhado das cadeias com estrutura nitidamente porosa, esta morfologia é bem diferente das modificações observadas neste trabalho (XIN *et al.*, 2017).

As imagens obtidas para os monolitos produzidos com os não solvente água e butanol da mistura polimérica, NIPs, estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21-Micrografias de MEV dos monolitos NIP (NS água e NS butanol) em diferentes ampliações: (A) 0,5 kx (B) 5 kx para NS água e 10 kx para NS butanol e (C) 10 kx para NS água e 20 kx para NS butanol.



NS - Butanol

Fonte: A autora.

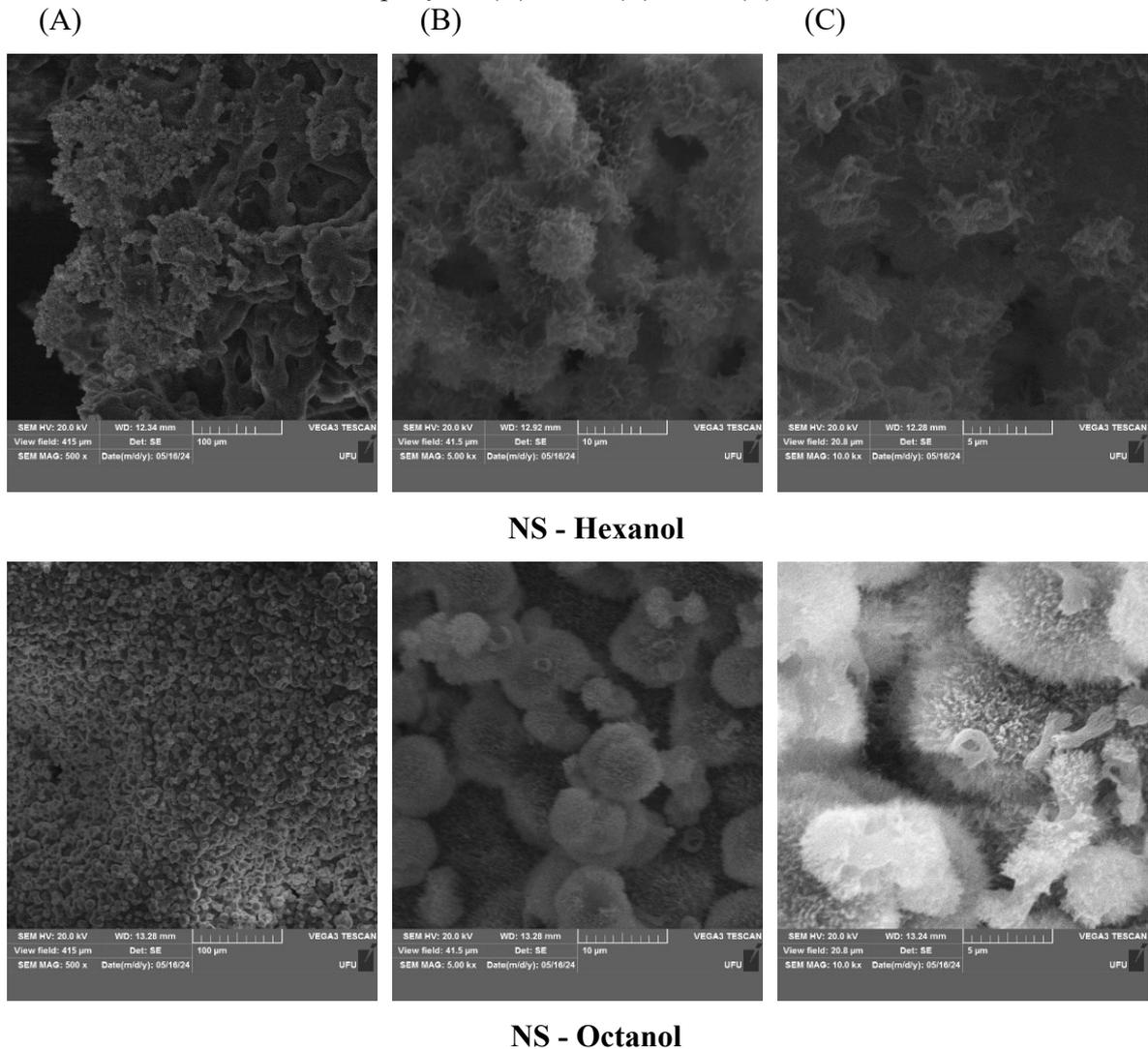
Nas imagens de MEV do monolito produzido com o não solvente água, pode-se avaliar que na ampliação de 0,500 kx (Figura 21-A) que o monolito apresenta uma estrutura rugosa sem poros aparentes, esta percepção vai se alterando com a ampliação das imagens (Figura 21-B e C) onde é possível definir a presença de estrutura globular relativamente bem empacotada e compacta.

Já para o monolito produzido com o NS butanol (Figura 21), observa-se uma mudança na morfologia em relação ao monolito produzido com NS água, embora ainda com uma estrutura aparentemente densa (Figura 21-A), exibindo regiões que apesar de serem bem compactas apresentam várias irregularidades e reentrâncias. Quando se analisa as imagens com o aumento da ampliação (Figura 21-B e C), verifica-se a formação de estruturas com aspecto

de globular, como o agregado de várias partículas interligadas com uma estrutura um pouco mais aberta em comparação com o monolito produzido com NS água. Entretanto, estruturas ainda parecidas e relativamente compactas.

Mudanças mais significativas são observadas no caso dos monolitos NIP preparados com NS hexanol e octanol apresentados na Figura 22.

Figura 22-Micrografias de MEV dos monolitos NIP (NS hexanol e NS octanol) em diferentes ampliações: (A) 0,5 kx (B) 5 kx e (C) 10 kx



Fonte: A autora.

As imagens por MEV da Figura 22 são referentes aos monolitos NIP produzidos com o NS hexanol e o NS octanol. Para o monolito produzido com o NS hexanol, as imagens obtidas por MEV (Figura 22-A) revelam uma estrutura porosa globular esférica para a ampliação de 0,5 kx. Para maiores ampliações de 5 kx e 10 kx observam-se detalhes da estrutura globular, com glóbulos interconectados que nos maiores aumentos mostram perfil de fios ligados

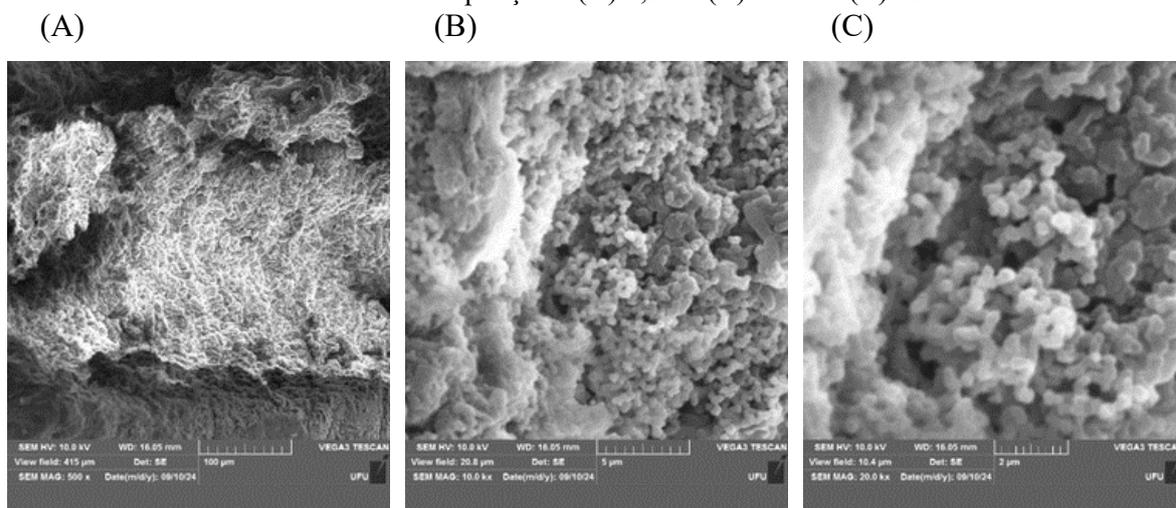
agrupados, formando as estruturas globulares. Esta morfologia apresenta espaços mais abertos não sendo tão compacta e densa como os monolitos produzidos com NS água e butanol. O monolito formado com NS octanol apresenta morfologia semelhante ao monolito de NS hexanol, entretanto, aparentemente a estrutura é mais porosa com estruturas globulares mesmo densas.

Os resultados mostram uma mudança progressiva da morfologia dos monolitos produzidos pela adição de diferentes não solventes. O processo de separação de fase é dependente da interação do solvente/polímero com o não solvente, neste caso a diferença de hidrofobicidade e tamanho dos não solventes empregados tem papel fundamental na separação de fase progressiva para formação da morfologia porosa.

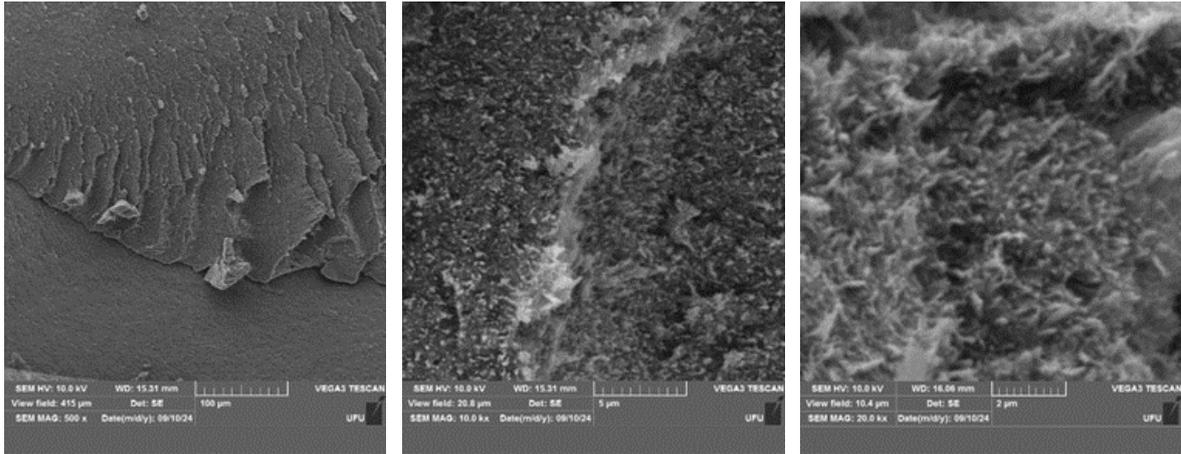
A mudança da morfologia para uma estrutura mais globular pode estar relacionada a presença do ABC que se mistura ao AC na blenda polimérica e mesmo em menor concentração pode alterar significativamente a morfologia da blenda monolítica produzida em comparação aos monolitos produzidos a partir dos polímeros puros.

Os monolitos impressos molecularmente na temperatura de 50 °C e 70 °C foram também avaliados por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 23 apresenta as micrografias de MEV para os monolitos a 50 °C para os NS butanol, hexanol e octanol.

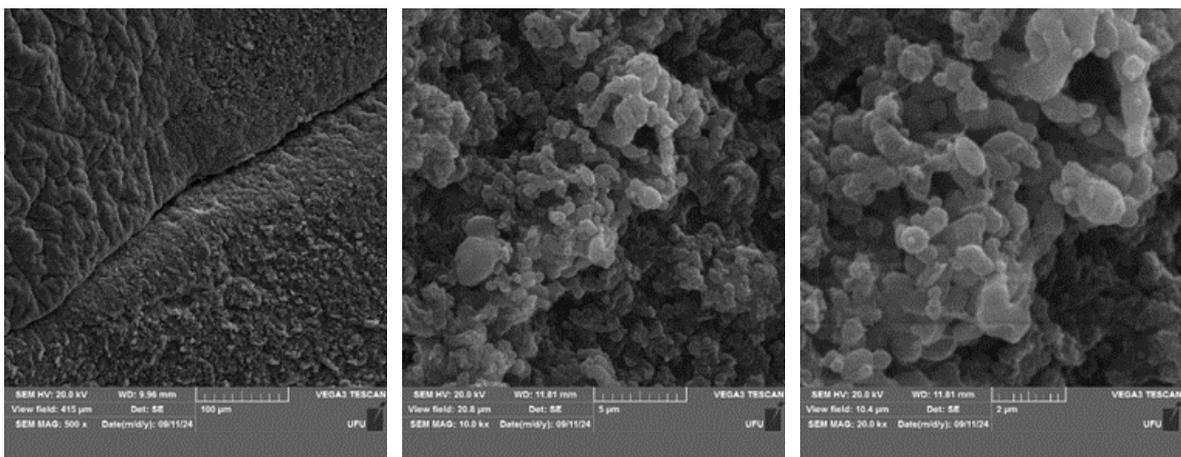
Figura 23-Micrografias de MEV dos monolitos MIPs (NS butanol, NS hexanol e NS octanol) a 50 °C em diferentes ampliações: (A) 0,5 kx (B) 10 kx e (C) 20 kx.



NS – Butanol



NS – Hexanol



NS – Octanol

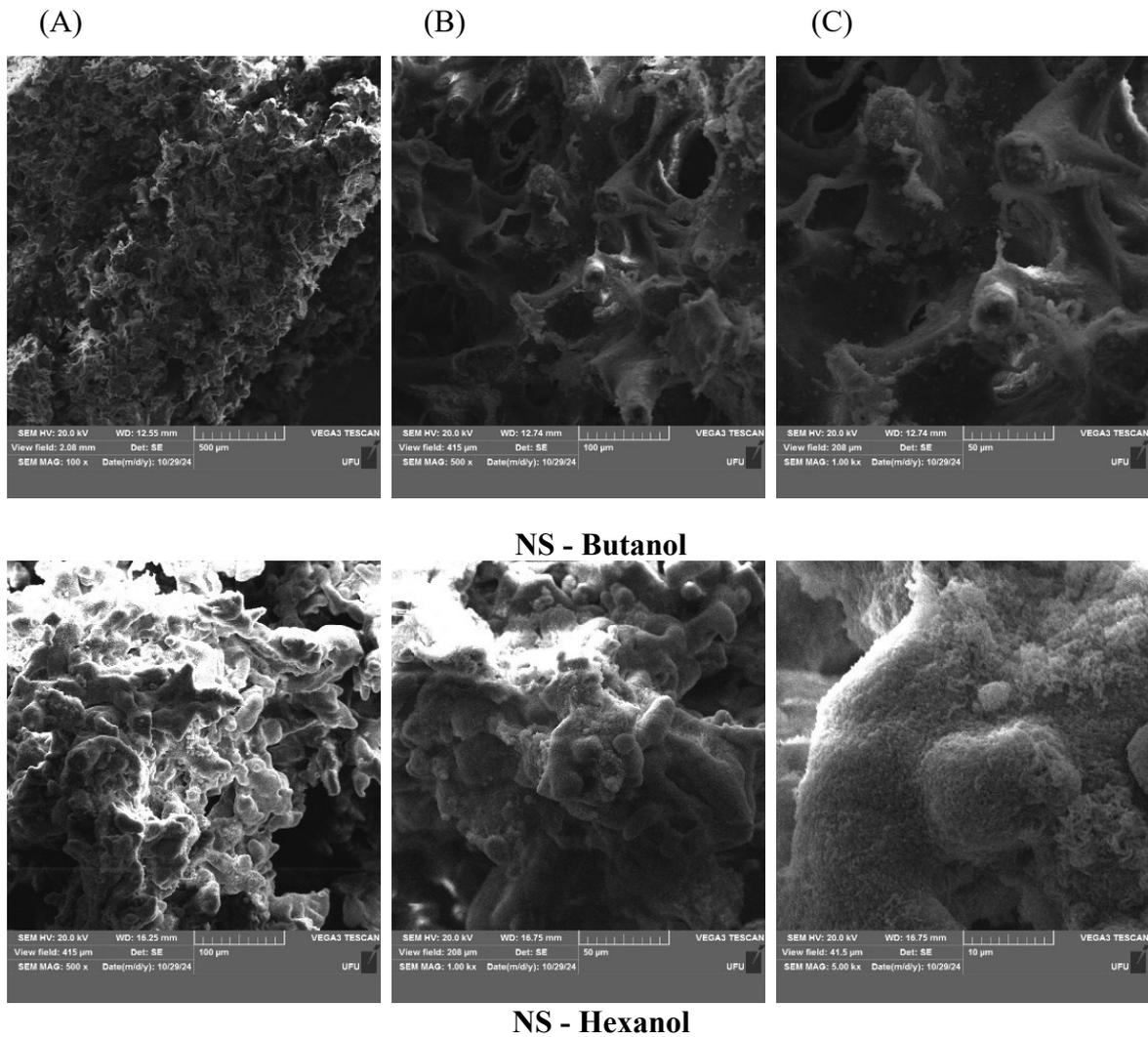
Fonte: A autora.

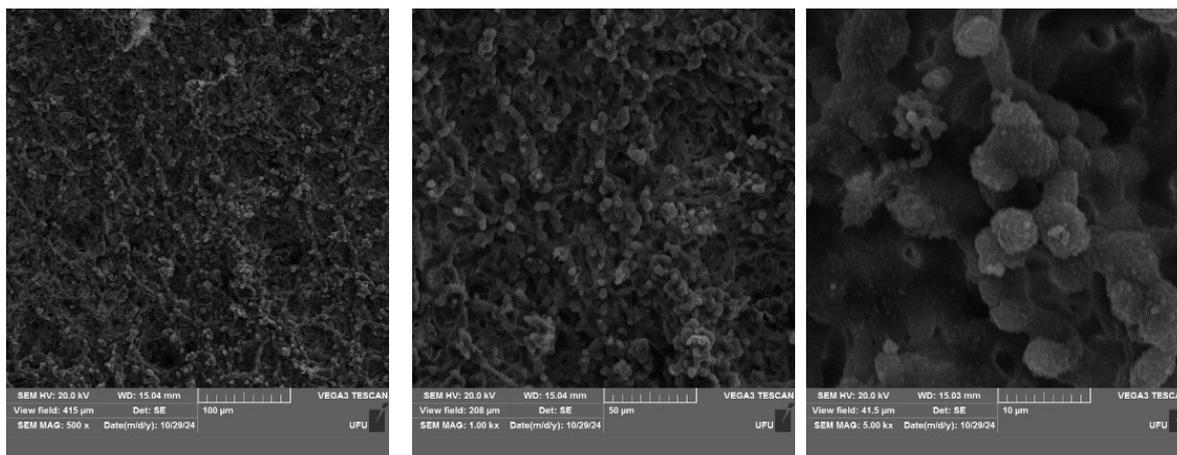
Observa-se nas imagens de MEV dos monólitos MIP produzidos a 50 °C, para o aumento de 0,5 kx, uma superfície descontínua aparentemente formada por pequenas estruturas globulares. Melhor detalhamento é alcançado a partir da observação das micrografias com o aumento da ampliação apresentadas nas Figuras 23 – B e C. Nesta Figura 23 é possível observar uma estrutura com vários agregados de partículas aparentemente globulares, espalhadas de forma aleatória sem a formação de cavidades bem-organizadas, mas apresentando uma superfície com entradas aparentes entre as estruturas sólidas. A presença da atrazina, pode atuar como um não solvente, que pode ter efeito no desenvolvimento da estrutura porosa. No entanto, a temperatura de preparação destes MIPs, provavelmente é uma das principais variáveis para modificação da morfologia, uma vez que a alteração de temperatura leva a mudança nos volumes de NS necessários para separação de fase líquido-líquido observada na turvação das soluções.

As imagens de MEV para os MIPs produzidos a 50 °C com os diferentes NS mostram uma transição da modificação da morfologia dos monolitos com a adição de diferentes não solventes, evidenciando uma estrutura globular mais bem definida e menos compacta.

A Figura 24 apresenta as imagens obtidas por MEV para os monolitos MIPs produzidos utilizando os NS butanol, hexanol e octanol, na temperatura de 70 °C.

Figura 24- Micrografias de MEV dos monolitos MIPs (NS butanol, NS hexanol e NS octanol) a 70 °C em diferentes ampliações: (A) 0,1 kx para o NS butanol e 0,5 kx para os NS hexanol e octanol, (B) 0,5 kx para o NS butanol e 1 kx para os NS hexanol e octanol e (C) 1 kx para o NS butanol e 5 kx para os NS hexanol e octanol.





NS - Octanol

Fonte: A autora.

As imagens da Figura 24 mostram diferenças significativas principalmente para os NS butanol e hexanol, em que não se destacam as formas globulares como partículas agregadas observadas nas outras micrografias, principalmente para os monolitos NIPs produzidos na mesma temperatura. Entre os monolitos MIPs produzidos a 50 e 70 °C são observadas mudanças significativas que podem ser atribuídas a produção dos monolitos em diferentes temperaturas.

As imagens de MEV para o monolito MIP produzido com o não solvente butanol a 70 °C se diferencia dos demais pelo desenvolvimento de diferentes estruturas com regiões densas em polímero e grandes volumes vazios entre estas regiões. Já o MIP com o NS hexanol, observa-se estrutura grandes aparentemente não globulares como observados para os monolitos NIPs.

As imagens de MEV do monolito MIP confeccionado com o não solvente octanol a 70 °C revelam que o material apresenta uma estrutura globular, semelhante à observada para o monolito NIP, octanol, apresentando estrutura aparentemente mais porosa.

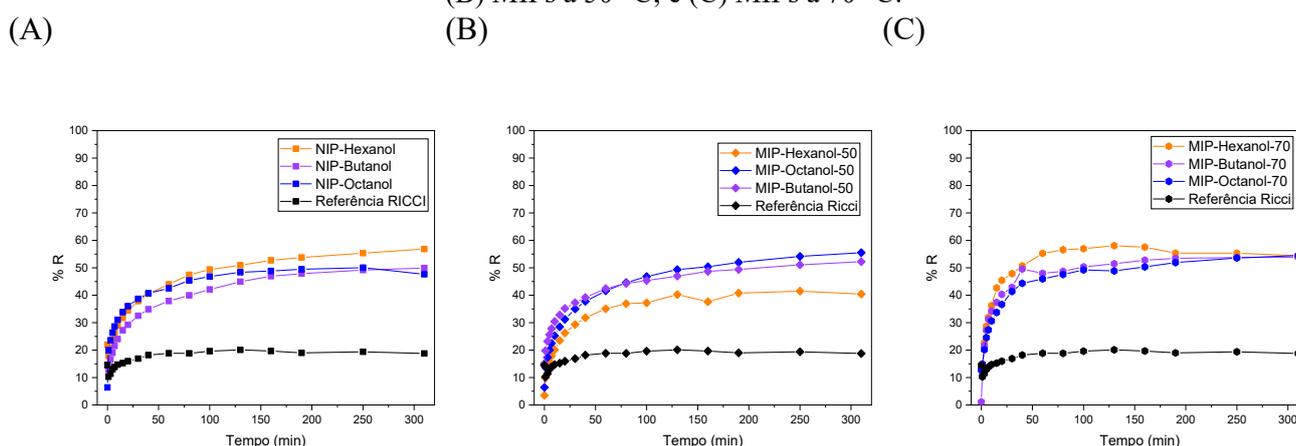
Os dados de área superficial específica indicam a existência de poros bem menores que não são observados no MEV e que fazem parte da hierarquia porosa que se deseja alcançar na produção dos monolitos para aplicação em diferentes áreas.

Considerando os resultados obtidos, para aplicação nos processos de adsorção do contaminante atrazina foram empregados os monolitos NIPs e MIPs produzidos com os NS butanol, hexanol e octanol, preparados a 50 e 70 °C. Os resultados obtidos para o monolito NIP com o NS água mostram que este monolito é denso e compacto e não apresentou resultados de área superficial mensuráveis pela técnica BET. Desta forma este monolito foi descartado nos testes finais de remoção da atrazina de soluções aquosas.

4.3 Estudos de capacidade adsorptiva dos monolitos

Os ensaios de adsorção foram efetuados para avaliar a capacidade adsorptiva dos monolitos em relação à porcentagem de remoção da ATZ (% R). As curvas de porcentagem de remoção da ATZ em função do tempo (min) para os monolitos NIP, MIP a 70 °C e MIP a 50 °C, bem como o monolito AC-referência, estão apresentadas na Figura 25. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas.

Figura 25- Curvas de R % do emergente atrazina para os diferentes monolitos produzidos. (A) NIPs; (B) MIPs a 50 °C; e (C) MIPs a 70 °C.



Fonte: A autora.

Ao analisar as curvas de remoção da ATZ, pode-se constatar que o objetivo deste trabalho para a remoção do emergente atrazina foi parcialmente alcançado, no qual comparando o perfil da curva para o monolito de referência produzido apenas do polímero AC com a mistura polimérica do AC e ABC, nota-se uma diferença significativa na porcentagem de remoção. O monolito preparado com AC é mais hidrofílico, fato que pode ter reduzido a capacidade de remoção da atrazina. Essa diferença pode ser atribuída à modificação das propriedades de hidrofiliicidade e hidrofobicidade dos monolitos com a adição da solução polimérica de ABC ao acetato de celulose, no qual a ATZ sendo uma substância com coeficiente de partição ($\log P$) de 2,6 é moderadamente hidrofóbica, o que resulta em uma maior interação com o acetato butirato de celulose, contribuindo para um processo de adsorção mais eficaz, em relação a somente o AC.

A porcentagem de remoção de atrazina com os monolitos preparados a partir da mistura dos polímeros AC e ABC atingiu entre 47,5 e 56,4%, embora muito superior a remoção

alcançada como emprego de um monolito AC, produzido como resultado da dissertação de mestrado de RICCI, 2023, 18,9% ainda assim é desejável aumentar a porcentagem de atrazina removida.

No entanto, para os MIPs, esperava-se um desempenho superior ao obtido, uma vez que estes foram produzidos a partir de uma proposta de impressão molecular com a molécula da ATZ. Esperava-se que com a ocorrência da impressão molecular, devido à presença dos sítios ativos específicos na estrutura monolítica, seriam observados maiores valores de porcentagem de remoção para estes monolitos em comparação aos monolitos convencionais sem impressão molecular. Contudo, os resultados não confirmaram esta expectativa, com todas as curvas apresentando valores próximos aos dos monolitos NIPs de porcentagem de remoção. À vista disso, pode-se analisar que o perfil do processo de adsorção segue uma tendência similar para todos os monolitos produzidos, com uma média de adsorção máxima de ATZ de 50,91 %, sendo o NIP produzindo com o NS hexanol com a maior taxa de adsorção, com 56,64 %, e o referência com um valor máximo de adsorção igual a 18,64 %. Para impressão molecular da atrazina e/ou outras possíveis moléculas de interesse, será necessário modificar quimicamente a matriz polimérica para uma associação covalente com a molécula molde para sua liberação posterior deixando o sítio. Outra possibilidade é, após a adição da molécula molde, realizar o intercrossamento das cadeias gerando estes novos sítios, sendo proposta para um trabalho futuro.

Esses resultados sugerem que, a morfologia porosa na matriz monolítica pelo método TINIPS não é o fator principal para a remoção da atrazina, esse comportamento pode estar mais diretamente associado à presença do polímero acetato butirato de celulose na matriz, indicando que possivelmente a quantidade de ABC disponível na peça monolítica poderá controlar a capacidade adsorptiva dos monolitos para solutos mais hidrofóbicos, uma vez que os monolitos preparados possuem a mesma proporção de ABC, justificando as curvas de remoção percentual para os monolitos.

5 CONCLUSÃO

A presente pesquisa explorou a produção de monolitos à base de blendas poliméricas constituídos pela mistura dos polímeros acetato de celulose e acetato butirato de celulose, modulando a relação entre hidrofiliicidade e hidrofobicidade e propriedades físico-químicas da peça monolítica. Monitorou-se diferenças nas morfologias por meio do emprego de diferentes não solventes para a aplicação de extração do herbicida emergente atrazina.

A mistura dos polímeros celulósicos na proporção de 3:1 de AC para ABC, dentre as que foram estudadas, resultou em uma estrutura monolítica mais adequada para os NIPs, confirmada por FTIR, que evidenciou bandas características dos polímeros puros nos monolitos em 1643, 1459 e 2820 cm^{-1} . As análises de TGA, pelas curvas termogravimétricas dos monolitos evidenciaram resultados intermediários entre os polímeros, e pela menor adsorção de água nos monolitos em comparação com o polímero AC puro, por conta da presença do ABC. As medidas de DSC, com os eventos térmicos e os valores da Tg situados também entre os monolitos e os polímeros, confirmaram a formação das blendas. Os MIPs produzidos sob as mesmas condições dos NIPs, apresentaram características semelhantes quanto a mistura polimérica, mesmo com a diferença de temperatura, demonstrando a produção efetiva dos monolitos a partir da mistura dos polímeros AC e ABC.

As distintas morfologias porosas almeçadas para os monolitos, promovidas pela adição dos diferentes não solventes água, octanol, hexanol e butanol, foram obtidas com sucesso podendo ser confirmadas pelas análises de MEV. As imagens da estrutura interna dos monolitos revelaram diferentes estruturas morfológicas proporcionadas pela formação da rede interconectada de polímero pela separação da fase distinta do solvente com o NS, com poros mais definidos para o NIP octanol e os MIPs octanol e butanol. Os NIPs hexanol e butanol e o MIP hexanol apresentam uma estrutura mais densificadas, e o NIP produzido com o não solvente água apresentou uma estrutura compacta, sem presença de poros aparentes. As análises de ASAP mostraram diferenças nos valores de área superficial, volume de total dos poros e diâmetro médio dos poros para cada monolito, validando que cada não solvente influencia na estrutura porosa da peça monolítica devido ao tamanho molecular de cada um e sua volatilidade, e que a temperatura de preparo também intervém a tais características obtendo valores negativos. Os dados de MEV e ASAP registraram diferenças morfológicas de formas distintas, sendo as imagens de MEV capazes de identificar poros e macroporos em escalas micrométricas e o ASAP quantificando a distribuição de mesoporos e microporos do material (em escalas nanométricas). Neste sentido, foram obtidas imagens por MEV que apresentaram uma estrutura

porosa para as peças monolíticas que não registraram área superficial específica ou que apresentaram valores pequenos.

Em relação a capacidade de adsorção dos monolitos da atrazina, foram obtidos valores percentuais de remoção medianos para todos os monolitos, tanto para os NIPs, e os MIPs a 70 °C e os MIPs a 50 °C, com máximo de 56,64 % pelo NIP NS hexanol. Esses resultados sugerem que, embora a morfologia porosa da peça monolítica seja uma característica de destaque do material, esta não foi o fator determinante na adsorção da molécula adsorvida, tendo como maior influência a presença do polímero acetato butirato de celulose na matriz do monolito.

6 PERSPECTIVAS

Devido a relevância do estudo e considerando o potencial de aplicação das misturas poliméricas na formação e aplicação dos monolitos em vários processos de separação, analisando e ponderando a ampla área de mistura de polímeros para aplicabilidade na área ambiental, são apresentadas como perspectivas futuras:

- Realizar um estudo para desenvolvimento de outras mistura poliméricas para desenvolvimento de monolitos e materiais impressos molecularmente;
- Realizar a impressão molecular da atrazina ou outra molécula por modificação química da estrutura monomérica considerando ligação covalente com a molécula alvo e seu desligamento posterior deixando o sítio ativo;
- Realizar a impressão molecular empregando um agente inter cruzante que crie junto com a molécula alvo um sítio ativo que não será removido por movimentação das cadeias poliméricas devido a formação da ligação cruzada com a matriz polimérica;
- Conduzir ensaios de adsorção alterando a concentração da solução de atrazina e, posteriormente, realizar ensaio de dessorção da mesma.

7 REFERÊNCIAS

- ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. R. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p 1727-1733, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700009>
- CHEN, L.; WANG, X.; LU, W.; WU, X.; LI, J. Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 45, p. 2137–2211, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6CS00061D>
- CHEN, Yijie, ZHEN, Z.; WU, W.; YANG, C.; YANG, G.; LI, X.; LI, Q.; ZHONG, X.; YIN, J.; LIN, Z.; ZHANG, D. Biochar modification accelerates soil atrazine biodegradation by altering bacterial communities, degradation-related genes and metabolic pathways. *Journal of Hazardous Materials*, v. 479, p. 135693, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135693>
- CHENG, X.; YANG, J.; TANG, T.; ZHANG, C.; ZHAO, X.; YE, Q. Impact of superabsorbent hydrogels on microbial community and atrazine fate in soils by ¹⁴C-labeling techniques. *Environmental Pollution*, v. 361, p. 124822, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124822>
- DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. Ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. *Revista Internacional de Ciências*, v. 08, n. 02, p. 234-253, 2018. <https://doi.org/10.12957/ric.2018.34202>
- FISCHER, J.; THUMMLER, K.; ZLOTNIKOV, I.; MIKHAILOVA, D.; FISCHER, S. Synthesis of Cellulose Acetate Butyrate Microspheres as Precursor for Hard Carbon-Based Electrodes in Symmetric Supercapacitors. *Polymers*, v. 16, p. 2176, 2024. <https://doi.org/10.3390/polym16152176>
- GAMA, M. R.; ROCHA, F. R. P.; BOTTOLI, C. B. G. Monoliths: synthetic routes, functionalization and innovative analytical applications. *TrAC-TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY*, v. 115, p. 39-51. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.020>
- JÚNIOR, J. Projeto proíbe uso de agrotóxicos que contenham atrazina no Brasil, Brasília, 26/02/2024. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/noticias/1038123-projeto-proibe-uso-de-agrotoxicos-que-contenham-atrazina-no-brasil/>. Acesso em: 18/10/2024.
- JYOTISHKUMAR, P.; THOMAS, S.; GROHENS, Y. Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities. Wiley Online Library, 2014. <https://doi.org/10.1002/9783527645602.ch01>
- MADANI, S.; NIKFARJAM, N.; MAMIPOUR, Z.; KOMPANY-ZAREH, M. Preparation of a surface molecularly imprinted thermo-sensitive polymer for selective trypsin capture. *Microchemical Journal*, v. 206, p.111530, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111530>
- NASCIMENTO, R. F.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; CLECIUS, A. A.; MELO, D. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2a edição. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2020. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>

NEJSTRÖM, M.; ANDREASSON, B.; SJOLUND, J.; EIVAZI, A.; SVANEDAL, I.; EDLUND, H.; NORNGREN, M. On Structural and Molecular Order in Cellulose Acetate Butyrate Films. *Polymers*, v.15, n. 9, p. 2205, 2023. <https://doi.org/10.3390/polym15092205>

RICCI, P. Desenvolvimento de monolitos poliméricos porosos a base de acetato de celulose para remoção de contaminantes em efluentes: estudo de remoção do corante cristal violeta. 2023. 115 f. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.599>.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, 2015, pp. 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

XIN, Y.; XIONG, Q.; BAI, Q.; MIYAMOTO, M.; LI, C.; SHEN, Y.; UYAMA, H. A hierarchically porous cellulose monolith: A template-free fabricated, morphology-tunable, and easily functionalizable platform. *Carbohydrate polymers*, v.157, p. 429-437, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.006>

XIN, Y.; FUJIMOTO, T.; UYAMA, H. Facile fabrication of polycarbonate monolith by non-solvent induced phase separation method. *Polymer*, v. 53, n. 14, p. 2847-2853, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.04.029>

GUL, Y. B.; PEKGENC, E.; VATANPOUR, V.; KOYUNCU, I. A review of cellulose-based derivatives polymers in fabrication of gas separation membranes: Recent developments and challenges. *Carbohydrate polymers*, v.321, p. 121-296, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121296>

ZHANG, H.; LIN, C.; HAN, T.; DU, F.; ZHAO, Y.; LI, X.; SUN, Y. Visualization of the formation and 3D porous structure of Ag doped MnO₂ aerogel monoliths with high photocatalytic activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12), 6277-6287, 2016. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00578>

ZHANG, S.; LIU, L.; YU, J.; FAN, Y. A review of cellulose amination in homogeneous and heterogeneous systems and their applications. *Industrial Crops and Products*, v.222, p.119500, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119500>

ZHANG, X.; WANG, B.; QIN, X.; YE, S.; SHI, Y.; FENG, Y.; HAN, W.; LIU, C.; SHEN, C. Cellulose acetate monolith with hierarchical micro/nano-porous structure showing superior hydrophobicity for oil/water separation. *Carbohydrate Polymers*, v.241, p. 116361, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116361>

CAPÍTULO II

Estágio supervisionado

1 ESTÁGIO SUPERVISIONADO

O Laboratório TRIMED Medicina Diagnóstica oferece exames laboratoriais que abrangem as áreas de bioquímica, hematologia, imunologia, microbiologia, micologia, parasitologia, urinálise, entre outros. Dito isso, durante o estágio, foi adquirida uma experiência valiosa, permitindo compreender o funcionamento da rotina laboratorial em um ambiente empresarial, com seus desafios, responsabilidades e ética profissional, dentro das normas de segurança. Essa vivência foi fundamental para o desenvolvimento e aprimoramento profissional, acadêmico e pessoal, proporcionando a oportunidade de aplicar, aprimorar e expandir conhecimentos de química em análises clínicas. Os conceitos teóricos e práticos adquiridos durante a graduação, principalmente das disciplinas de Bioquímica, Química Analítica Quantitativa, Química Analítica Qualitativa, Análise Instrumental I e II e Química Geral I e II, foram essenciais para uma melhor adaptação e compreensão dos procedimentos com maior clareza e precisão.

A análise clínica envolve a realização de exames laboratoriais com o intuito de diagnosticar, monitorar e prevenir doenças, fornecendo informações sobre o estado de saúde de um paciente e auxiliando os profissionais da saúde no tratamento. A análise clínica envolve três etapas: pré-analítica, analítica e pós-analítica. A fase pré-analítica é considerada a fase de maior relevância, onde podem ocorrer mais de dois terços dos erros laboratoriais (cerca de 70 %) com diferentes erros sistemáticos e/ou grosseiros (VAN ROSSUM *et al.*, 2024). Esta fase envolve desde a solicitação dos exames pelo médico, o cadastramento dos exames pelo laboratório, preparação do paciente, coleta da amostra, transporte e a triagem dos materiais. No ato da coleta, é fundamental que o paciente tenha seguido as orientações necessárias para a realização dos exames, como jejum, abstenção de álcool ou atividades físicas, entre outras recomendações e, a coleta das amostras, por parte dos coletadores, deve ser realizada de acordo com protocolos rigorosos, garantindo o volume adequado, identificação, armazenamento, transporte e garantir que não haja contaminação das amostras.

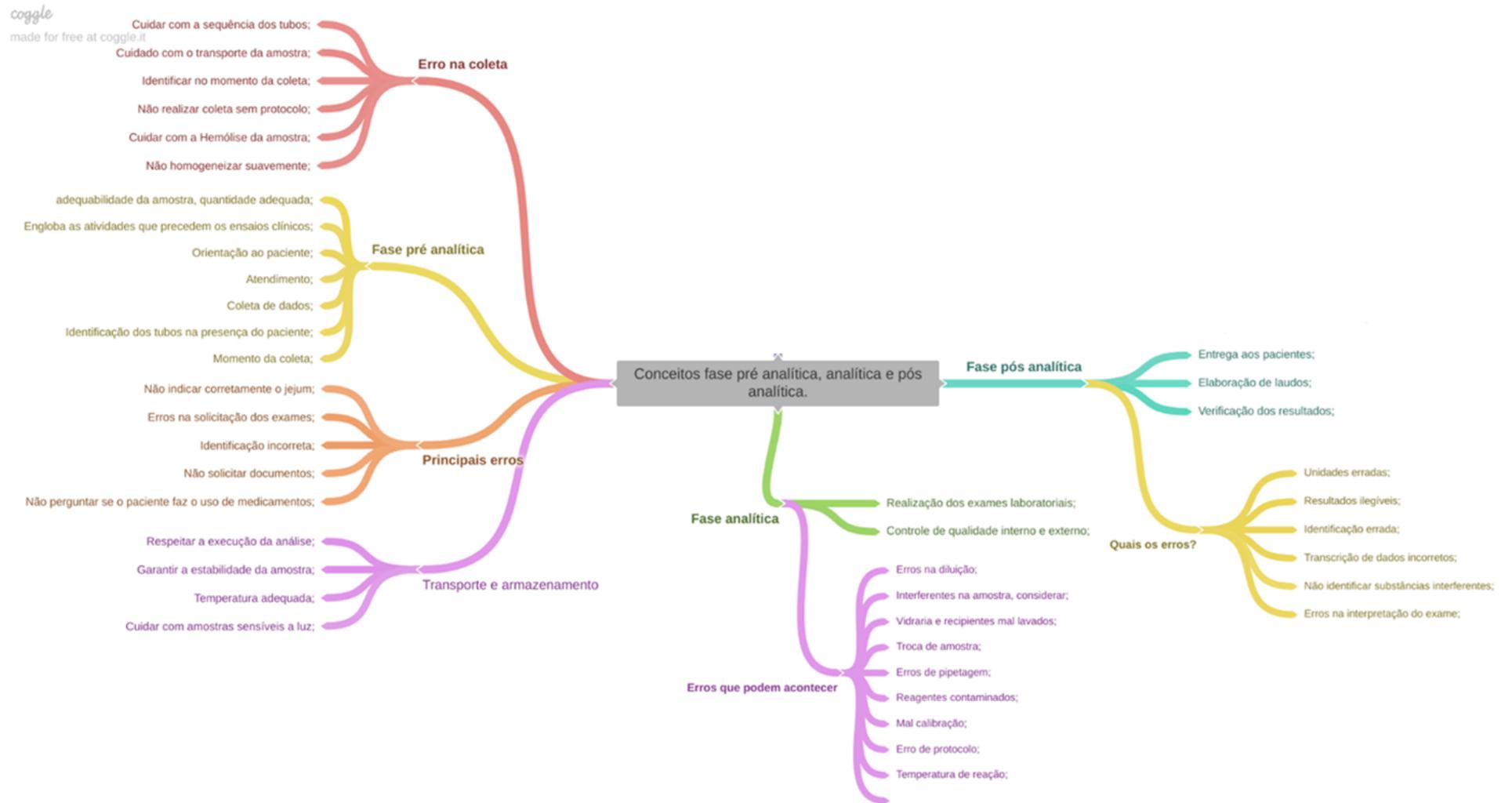
A fase analítica em um laboratório clínico é crucial, pois é onde ocorrem as análises das amostras coletadas resultando na obtenção dos dados diagnósticos. Conseqüentemente, é de suma importância a experiência do analista e o bom funcionamento dos equipamentos a serem utilizados para confiabilidade dos resultados, evitando interferências.

A fase pós-analítica envolve a validação, liberação dos dados diagnósticos dos exames, e a entrega de resultados. À vista disso, para que os resultados sejam confiáveis, é essencial que todas as fases (pré-analítica e analítica) tenham sido conduzidas corretamente, evitando assim o risco de emissão de laudos incorretos.

O fluxograma na Figura 27 apresenta de maneira detalhada os principais conceitos das fases pré-analítica, analítica e pós-analítica, evidenciando as correlações entre elas e os erros comuns a cada fase.

Com ênfase na experiência profissional adquirida durante o estágio no Laboratório TRIMED, foi possível atuar nos setores de urinálise, parasitologia, hematologia, imunohematologia e eletrólitos. No setor de Urinálise, o exame EAS (Elemento Anormais do Sedimento) permite a avaliação da função renal por meio da análise de parâmetros, como: proteínas, glicose, cetona, hemoglobina, leucócitos, nitritos, urobilinogênio, densidade, pH, cristais, bactérias, cilindros, parasitas e leveduras, por intermédio de fita reagente e análise microscópica do sedimento da amostra de urina. Para isso, o procedimento experimental envolve na transferência da urina contida em um frasco universal para um tubo de ensaio previamente identificado, posteriormente, uma fita reagente é imersa no tubo e, após, o tubo é centrifugado, com auxílio de um centrífuga, para concentrar os sedimentos urinários para análise microscópica. Enquanto ocorre a centrifugação, é feita uma análise macroscópica da cor da urina que pode variar de amarelo, ouro, âmbar e entre outras, e a fita reagente é lida visualmente, no qual a fita dispõem de áreas reativas que mudam de cor na presença do analito, sendo elas: pH – mede a acidez ou alcalinidade da urina, variando entre 5,0 e 9,0 quando entra em contato com o indicadores ácido-base vermelho de metila e/ou azul de bromotimol; Densidade - indica a capacidade dos rins de concentrar a urina, variando entre 1005 a 1030 quando entra em contato com o indicador bromocresol verde; Proteínas - a presença de proteínas é associada a problemas renais, como a albumina, e reage com o indicador tetrabromofenol azul; Glicose - está associada a diabetes mellitus, e é detectada quando reage com o glucose oxidase e/ou peroxidase; Cetonas – indica cetonúria, comum quando a pessoa está vomitando ou jejum prolongado, e é detectado quando reage com nitroprussiato de sódio; Sangue - indica a presença de hemoglobina ou eritrócitos, quando reage com peroxidase de heme; Leucócitos - indica a presença de infecção urinária, quando reagem com esterase leucocitária; Nitrito - indica a presença de bactérias que convertem nitrato em nitrito, referente a infecção bacteriana, reagindo com o reagente de Greiss; Bilirrubina - indica doença hepáticas ou obstrução biliar, e é detectada quando reage com o ácido dicloroanilina diazonium; e urobilinogênio - indicando doenças hepáticas ou hemólise excessiva, reagindo quando entra em contato com p-Dimetilaminobenzaldeído. A posterior, os tubos são retirados da centrífuga, o sobrenadante é desprezado e o tubo juntamente com o mapa que foi realizado a leitura da fita reagente é transferido para a análise microscópica que são realizadas pelos biomédicos. Podendo ser analisado neste processo células de infecção, cilindros, cristais, bactéria, leveduras

Figura 26- Fluxograma das fases pré-analítica, analítica e pós-analítica em análise clínica. (Fonte: adaptação do coggle.com)



e parasitas, e quando tem infecção, bactéria e/ou hemácia, a urina é alíquotada para ser enviada para o laboratório de apoio (HERMES PARDINI) pelo exame de urocultura para analisar a descendência da cepa bacteriana e, por fim, se tem a liberação dos resultados.

Na Parasitologia, as amostras de fezes são analisadas para a detecção de parasitas intestinais, como: cistos; ovos; larvas; e/ou trofozoítos no exame de parasita nas fezes (PF), no qual o sedimento da amostra é observado por microscopia após 4 horas de preparo (fezes em água) pelo método de Hoffman, através de uma lâmina com adição de uma pequena quantidade do sedimento da amostra e uma gota de lugol, que serve para corar os parasitas facilitando a visualização e identificação. Além da análise de PF também tem o exame de sangue oculto (SO) decorrente de hemorragias gastrointestinal, no qual é utilizado um teste imunológico fecal para detectar pequenas quantidades de globina nas fezes por meio de anticorpos monoclonais.

Os setores de Hematologia e Imunologia, engloba o exame de hemograma completo realizado pela aspiração da amostra de sangue total pelo equipamento Sysmex XS-800i, essencial para analisar os diferentes componentes do sangue referente aos parâmetros de eritrócitos, hemoglobina, hematócrito, índices eritrocitários, leucócitos e plaquetas. O exame de velocidade de hemossedimentação (VHS) que detecta processos inflamatórios e infecciosos no sangue, sendo avaliado pelo tempo de separação dos glóbulos vermelhos do plasma pelo período de 1 hora utilizando uma pipeta volumétrica, nos quais os valores de referência são de até 15 mm para mulher e 20 mm para homens, sendo os resultados dentro desses valores considerados normais. O exame de tipagem sanguínea (GSRH), no qual 100 µL da amostra de sangue total é pipetada para um tubo de ensaio contendo 1 mL de soro fisiológico e, posteriormente, são transferidos 100 µL desta solução para 4 tubos identificados como A, B, AB e D respectivamente. Uma gota dos reagentes anti-A, anti-B, anti-AB e anti-D são adicionados em cada tubo designado, seguido de uma agitação de 1 minuto na centrifuga para completa homogeneização e, em seguida, o resultado é interpretado pela presença ou ausência de aglutinação (quando o resultado é fator RH negativo, tem que realizar o ato de “du” confirmatório para finalização). Têm os exames que são realizados por testes imunocromatográficos para detecção de HIV, HCV, dengue (IgG/IgM), βHCG, Influenza e outros. O exame de Venereal Disease Research Laboratory (VDRL) realizado pelo método de floculação, utilizado para detecção do agente causador da sífilis (*Treponema pallidum*), no qual 50 µL do soro da amostra de sangue é transferido para uma placa de Elisa KLINE e é adicionado 20 µL do reagente antígeno com agitação rotativa por 4 minutos. O resultado obtido é observado através da análise por microscópio com a ausência de formação de flocos (não reagente, negativo) ou formação de flocos (reagente, positivo). Tem o exame de fator reumatoide (FR),

este exame está associado a artrite reumatoide, uma doença autoimune que causa inflamação crônica nas articulações, podendo também estar presente em outras doenças autoimunes, como lúpus eritematoso sistêmico (LES), síndrome de Sjögren, e algumas infecções crônicas, no qual, para este exame de FR, é transferido 25 µL do soro da amostra de sangue e 25 µL do reagente FR – LATEX para uma placa de aglutinação mantendo em agitação rotativa por 4 minutos, sendo o resultado é interpretado pela presença ou ausência de aglutinação.

Por fim, o setor de Eletrólitos, que destaca-se na medição da concentração de sódio (Na^+) e potássio (K^+) que são essenciais para o equilíbrio eletrolítico no organismo, sendo realizado pela aspiração do soro da amostra de sangue pelo equipamento Íon seletivo Elettrolyte Analyzer com os valores de referência de Na^+ de 135 a 146 e K^+ de 3,5 a 5,1.

Tosas as análises foram realizadas com auxílio de equipamentos automatizados e produtos de qualidade. Logo, além das análises laboratoriais, o estágio proporcionou experiência no controle de estoque, manutenção dos equipamentos e participação no controle de qualidade interno e externo, seguindo as diretrizes necessárias para assegurar o funcionamento contínuo do laboratório, garantindo que todos os procedimentos estejam em conformidade com os padrões e normas estabelecidos para minimizar erros e com tudo devidamente documentado.

Em suma, para a liberação de um exame laboratorial confiável, é vital que cada etapa, desde o cadastramento, coleta, triagem, análises até a liberação de resultados, seja realizada com muito cuidado e atenção para garantir a precisão, qualidade e a confiabilidade dos diagnósticos.

2 REFERÊNCIA

VAN ROSSUM, H. H.; HOLDENRIEDER, S. Lung cancer tumor marker analysis: A clinical laboratory perspective. *Tumor Biology*, v. 46, s1, p s9-s14, 2024.
10.3233/TUB-240005