



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS NATURAIS, MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

GLÓRIA MARIA LEITE CARLOS

**Síntese e Simulação Computacional de Polímeros Molecularmente Impressos para
o Reconhecimento do Corante Verde de Bromocresol.**

MOSSORÓ, RN
2025

GLÓRIA MARIA LEITE CARLOS

**Síntese e Simulação Computacional de Polímeros Molecularmente Impressos para
o Reconhecimento do Corante Verde de Bromocresol.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi- Árido (UFERSA) como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Drº Sabir Khan.

MOSSORÓ, RN
2025

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

C284s Carlos, Glória M. L.
Síntese e Simulação Computacional de Polímeros
Molecularmente Impressos para o Reconhecimento do
Corante Verde de Bromocresol. / Glória M. L.
Carlos. - 2025.
70 f. : il.

Orientador: Sabir Khan.
- Universidade Federal Rural do Semi-árido, --
Selecione um Curso ou Programa--, 2025.

1. Adsorção. 2. MIP. 3. Síntese. 4. Verde de
Bromocresol. 5. MEV. I. Khan, Sabir , orient. II.
Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

...
...
...

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

GLÓRIA MARIA LEITE CARLOS

Síntese e Simulação Computacional de Polímeros Molecularmente Impressos para o Reconhecimento do Corante Verde de Bromocresol.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi- Árido (UFERSA) como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em 29 de agosto de 2025 pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Documento assinado digitalmente
 **SABIR KHAN**
Data: 24/11/2025 14:08:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Drº. Sabir Khan (Orientador)
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)

Documento assinado digitalmente
 **PATRICIA MENDONÇA PIMENTEL**
Data: 14/11/2025 10:18:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Drº. Patrícia Mendonça Pimentel
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA)

Documento assinado digitalmente
 **KARLA FURTADO ANDRIANI**
Data: 25/11/2025 19:36:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Drº. Karla Furtado Andriani
Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)

Às pessoas importantes que partiram:

Francisca Cordeiro de Oliveira

Leomiro Leite Dantas

*“Se o seu melhor não depende do pior de ninguém,
já conquistaste o maior pódio da vida: o caráter”.*

AGRADECIMENTOS

O momento de agradecer é sempre especial e único porque é o momento de refletir e relembrar de que maneira (s) cada pessoa que esteve envolvida, direta ou indiretamente, contribuiu para que fosse possível a materialização de um trabalho de caráter acadêmico, sabendo da importância e responsabilidade que ele exige.

Sem mais delongas, agradeço primeiramente à Universidade Federal Rural do Semi-Árido, por ser um local de construção do saber, desenvolvimento de pesquisa e possibilidades, de construção profissional, mas também, pessoal e de formação. Pela representatividade, obrigada. Ao corpo docente e técnico da UFRSA, por possibilitarem o desenvolvimento da pesquisa, oferecendo um ambiente acadêmico de excelência, onde é possível desenvolver uma pesquisa experimental em laboratório, assim como, pelo apoio e incentivo ao longo de toda a pesquisa, mais uma vez, obrigada por isso.

Agradeço imensamente ao meu orientador Sabir Khan, primeiramente por me aceitar como orientanda, de maneira tardia e com uma pesquisa embrionária. Acredito que tenha sido um risco, mas também um desafio. Agora, perto de concluirmos uma pesquisa sólida posso dizer que tudo dará certo porque fizemos por onde, mas lá no começo eu tinha somente um prazo e um sonho, nada promissor até ser promissor e, posteriormente, uma realidade. Que bom que deu certo. Por isso, gratidão, Sabir.

Aos colegas de mestrado, um parágrafo inteiro dedicado a vocês, como forma de reconhecimento pelas grandiosíssimas contribuições em muitos momentos de trocas, seja dividindo bancadas e equipamentos em procedimentos experimentais, conversas sobre conteúdos importantes ou momentos de descontração, mas, sobretudo, pelo apoio e incentivo e por acreditarem que ao final, daremos certo.

Por fim, mas, não menos importante, aos familiares, amigos, colegas e demais pessoas por todo apoio e incentivo. Todos nós precisamos saber que existem pessoas que torcem e vibram por nós e conosco, assim como o fazemos por elas. É importante, faz parecer menos difícil e, certamente, muito mais especial.

Portanto, obrigada a todos! Este é um agradecimento orgânico que pretende colocar em palavras um pouco da importância de ter apoio e incentivo, além das pessoas certas ao seu lado. Pessoas que, sem dúvidas, tem meu respeito, carinho e admiração.

RESUMO

Corantes sintéticos são compostos orgânicos produzidos artificialmente para conferir cor a diversos materiais, como têxteis, alimentos, plásticos e cosméticos. Diferentemente dos corantes naturais, eles oferecem maior estabilidade, variedade de tonalidades e custo-benefício, sendo amplamente utilizados na indústria, porém não são biodegradáveis e seu uso requer controle devido aos riscos ambientais e à saúde. Desse modo, exigem-se tratamentos adequados como adsorção, oxidação avançada e biodegradação. O presente estudo tem, como objetivo, sintetizar um polímero molecularmente impresso (MIP) e o seu material de controle (NIP) para a adsorção do corante Verde de Bromocresol (VB), sendo aplicados procedimentos metodológicos para realizar a caracterização e simulação computacional do material. A simulação computacional proporcionou a otimização do analito e permitiu encontrar sua melhor forma e seu mínimo de energia. Os aspectos morfológicos do material sintetizado foram analisados com técnicas como MEV onde o MIP tem aparência de partículas maiores e mais aglomeradas e rugosidade visível, o FTIR apresenta picos com intensidade de transmitância que correspondem a uma impressão molecular eficaz e a presença de grupos funcionais específicos e o ponto de Carga Zero no MIP resultou no valor de 5,51. Em condições otimizadas, foi obtida uma faixa de concentração linear de 2,0 a 16,0 ppm, com limite de quantificação de 2,00 ppm, limite de detecção de 0,60 ppm (para VB) e coeficiente de correlação linear $R = 0,9989$; otimização da massa em 9mg; o estudo cinético, a partir do critério de Akaike, determinou-se que o Modelo de Pseudo Segunda Ordem é o método que melhor se aplica; utilizando o mesmo critério (w_i) o modelo que apresentou maior probabilidade para descrever fenômenos de adsorção no equilíbrio foi o modelo matemático de Langmuir; para a seletividade, o analito obteve os melhores resultados de adsorção para MIP nos valores de 85% quando comparado aos demais corantes testados. Quanto ao teste de pH, o resultado obtido foi o esperado e condiz com a literatura com o MIP obtendo maior porcentagem de adsorção quando submetido ao pH 5, com valor de 56%; os testes de amostra real revelam que o desempenho do corante é fortemente associado ao pH do meio. Portanto, a avaliação da eficiência do MIP na remoção do corante Verde de Bromocresol (VB) em meio aquoso através dos diferentes estudos e técnicas apresentou resultados satisfatórios e que condizem com aqueles já existentes na literatura, em condições semelhantes.

Palavras-chave: Adsorção; simulação computacional; Verde de Bromocresol; MIP; NIP.

ABSTRACT

Synthetic dyes are organic compounds artificially produced to impart color to various materials such as textiles, food, plastics, and cosmetics. Unlike natural dyes, they offer greater stability, a wider range of shades, and cost-effectiveness, making them widely used in industry, however, are not biodegradable, and their use requires control due to environmental and health risks. Therefore, appropriate treatments such as adsorption, advanced oxidation, and biodegradation are required. The present study aims to investigate the behavior of the dye Bromocresol Green (BG) through the synthesis of a molecularly imprinted polymer (MIP) and its control material (NIP), employing methodological procedures for material characterization, such as computational simulation, synthesis, and morphological characterization. The computational simulation enabled the optimization of the analyte allowing the identification of their most stable form and lowest energy state. The morphological aspects of the synthesized material were analyzed using techniques such as SEM, where the MIP exhibits larger, more agglomerated particles with visible roughness. The FTIR showed peaks with transmittance intensities corresponding to effective molecular imprinting and the presence of specific functional groups. The Point of Zero Charge (PZC) of the MIP was found to be 5.51. Under optimized conditions, a linear concentration range from 2.0 to 16.0 ppm was obtained, with a quantification limit of 2.00 ppm, a detection limit of 0.60 ppm (for BG), and a linear correlation coefficient $R = 0.9989$. The optimized adsorbent mass was 9 mg. Based on the Akaike criterion, the kinetic study determined that the Pseudo-Second Order Model is the most suitable. Using the same criterion (wi) the mathematical Langmuir model exhibited the highest probability of describing the adsorption phenomena at equilibrium. Regarding selectivity, the analyte showed the highest adsorption results for the MIP at 85%, while the lowest values were observed for Methylene Blue with the MIP at 10%. As for the pH test, the result was as expected and consistent with the literature, with the MIP showing the highest adsorption percentage at pH 5, reaching 56%. The tests conducted on the real sample concluded that the dye's performance is strongly associated with the pH of the medium. Therefore, the evaluation of the MIP's efficiency in removing Bromocresol Green (BG) dye from aqueous media, through various studies and techniques, demonstrated satisfactory results consistent with those previously reported in the literature under similar conditions.

Keywords: Adsorption; Computer Simulation; Bromocresol Green; MIP; NIP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mudança de pH do corante Verde de Bromocresol de acordo com os meios ácido, intermediário e básico respectivamente.	23
Figura 2 - Esquema da síntese de polímeros molecularmente impressos (MIPs).	25
Figura 3 - Processo de Adsorção.	27
Figura 4 - Exemplo de isoterma de adsorção.	28
Figura 5 - Formas possíveis para o processo de adsorção.	30
Figura 6 - Remoção da molécula molde.	40
Figura 7 - Amostras (4, 6, 8 e 10ppm) de solução de 50ppm do VB em água destilada diluída proporcionalmente.	44
Figura 8 - Fórmulas estruturais dos corantes empregados como interferentes e seus respectivos comprimentos de onda.	46
Figura 9 - Molécula neutra do analito.	48
Figura 10 - Orbital molecular HOMO da molécula neutra do corante VB.	48
Figura 11 - Orbital molecular LUMO da molécula neutra do corante VB.	49
Figura 12 - Orbital molecular HOMO da molécula do corante VB em seu estado aniônico.	50
Figura 13 - Orbital molecular LUMO da molécula do corante VB em seu estado aniônico.	50
Figura 14 - Imagens obtidas em ensaio com MEV do MIP (a, c, e) e NIP (b, d, f), respectivamente, com ampliações de 20.000x, 25.000x e 30.000x.	52
Figura 15 - Espectros FTIR dos polímeros MIP e NIP.	53
Figura 16 - Caracterização por Ponto de Carga Zero.	55
Figura 17 - Curva de calibração do corante VB.	56
Figura 18 - Mecanismo de adsorção do MIP em função do tempo.	59
Figura 19 - Mecanismo de adsorção do NIP em função do tempo.	59
Figura 20 - Isotherma de adsorção para a temperatura 27°C.	62
Figura 21 - Isotherma de adsorção para a temperatura 37°C.	62
Figura 22 - Isotherma de adsorção para a temperatura 47°C.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mudança de cor do corante variando de acordo com o pH.	22
Tabela 2 - Classificação da isoterma de Langmuir.	34
Tabela 3 - Regentes utilizados para síntese MIP/NIP.	39
Tabela 4 - Comparativo do gap da molécula VB em estado neutro e estado aniônico... 51	
Tabela 5 - Concentração x Absorbância.	56
Tabela 6 - Modelos cinéticos aplicados à adsorção do corante (MIP).	60
Tabela 7 - Modelos cinéticos aplicados à adsorção do corante (NIP).	60
Tabela 8 - Modelos isotérmicos aplicados às diferentes temperaturas	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Obtenção de faixa de pH por porcentagem de adsorção.	57
Gráfico 2 - Estudo de massa para MIP e NIP.	58
Gráfico 3 - Estudo de seletividade com os corantes: Verde de Bromocresol (VB), Azul de Metileno (AM), Direct Yellow 50 e AR 114.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDGMA *Etileno-glicol-dimetacrilato*
FTIR *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*
MEV *Microscopia Eletrônica de Varredura*
MEP *Mapa de Potencial Eletrostático*
MIP *Polímeros impressos molecularmente*
NIP *Polímeros não impressos molecularmente*
PDF *Portable Document Format*
UV-Vis *Ultravioleta na região visível*
VB *Verde de Bromocresol*
AM *Azul de Metileno*
DY50 *Direct Yellow 50 ou Amarelo direto 50*
AR114 *Red Ácid 114 ou Vermelho Ácido 114*
DFT *Teoria do Funcional de Densidade*
PCZ *Ponto de Carga Zero*
HOMO *Highest Occupied Molecular Orbital*
LUMO *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivos gerais	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1 Corantes sintéticos	20
3.2 Propriedades e contribuições do corante Verde de Bromocresol	20
3.3 Polímero molecularmente impresso – MIP	24
3.4 Adsorção	26
3.4.1 Influências no processo de adsorção	27
3.5 Equilíbrio de Adsorção	28
3.6 Modelos de Cinética de Adsorção	30
3.6.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	31
3.6.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	32
3.7 Modelos de Isotermas de Adsorção	33
4 METODOLOGIA.....	36
4.1 Métodos computacionais	36
4.2 Reagentes e soluções	37
4.3 Instrumentação	37
4.3 Procedimento experimental	37
4.5 Caracterização dos polímeros	41
4.5.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	41
4.5.2 Caracterização por Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR... 41	
4.5.3 Caracterização por Ponto de Carga Zero (PCZ ou Ph _{PCZ}).....	42
4.6 Preparação de pH	42
4.7 Obtenção da curva de calibração	43
4.8 Estudo de massa	44
4.9 Estudo de cinética	45
4.10 Estudo de Isotermas	45
4.11 Estudo de seletividade	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Modelagem molecular	48
5.2 Caracterização dos polímeros	51

5.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
5.2.2 Caracterização por Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR.....	53
5.2.3 Caracterização por Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	54
5.5 Estudo de Massa	58
5.6 Estudo de Cinética (Tempo).....	59
5.7 Estudo de Isotermas	60
5.8 Estudo de Seletividade	63
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1 INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos vastamente utilizados em diversos seguimentos da indústria, como a indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica, cosmética, dentre outras. Seu uso é motivado pela variedade de cores, maior uniformidade, baixo custo e alta estabilidade, o que acarreta o alto consumo dos mais diferentes corantes, resultando, muitas vezes na prática do descarte inadequado desses materiais, o que causa problemas ambientais e representa risco à saúde humana. A maioria desses compostos, são origem sintética e apresentam estruturas com anéis aromáticos e grupamentos azo, são pouco suscetíveis ao catabolismo oxidativo e não biodegradáveis, o que causa desequilíbrios ecológicos mesmo que em pouca intensidade, sendo necessária a aplicação de técnicas de remoção desses componentes dos efluentes. Inclusive, o alto uso de corantes sintéticos é o principal responsável pela taxa de poluição da água sem precedentes em nosso meio ambiente (Foguel, 2015; Osuntokun, 2018; Debrassi et al, 2011).

Em razão da ampla solicitação dos corantes sintéticos, há grande movimentação dos setores industriais, gerando renda bilionária e empregando milhões de pessoas e, conseqüentemente, há uma grande produção desses compostos e, com ela, a busca por mecanismos para a diminuição dos impactos ao meio e à saúde do ser humano, uma vez que, a contaminação da água tem um impacto sério na vida de todos os seres vivos, podendo afetar severamente o consumo de água potável, atividades como a pesca, transporte e comércio. Desse modo, métodos como os processos avançados de oxidação, tratamentos biológicos, processos com utilização de membrana de filtração, as técnicas eletroquímicas e a adsorção, que utiliza novos materiais, são utilizados para a remoção do corante em uma solução (Barbalho, 2024; Galaviz & Ayala, 2024; Wong et al., 2015).

Corantes como o Tartrazina, Amarelo de Quinolina, Amarelo Crespúculo (Sunset Yellow FCF) entre outros, que utilizados para aplicações em produtos alimentícios tem seu uso associado a efeitos colaterais, tais como alergias, efeitos cancerígenos, efeitos comportamentais e neurocognitivos, mas também toxicidade a médio e longo prazo (BANC et al., 2024). Corantes como o Alaranjado de Metila (AM) e o Verde de Bromocresol (VB) também representam riscos ao meio e ao ser humano e tem várias aplicações desde coloração de fibras e impressões digitais, também são utilizados na separação de DNA,

além disso, são amplamente empregados como indicadores de pH em procedimentos que envolvem titulação (Silva, 2023).

O Verde de Bromocresol (VB) é um corante sintético aniônico, ou seja, se desenvolve bem em meio ácido, é bastante utilizado em procedimentos laboratoriais pela sua capacidade de mudança de cor de acordo com o ponto de viragem do pH em solução, sendo um indicador muito potente, mas também pela possibilidade de contribuição com remoção de poluentes. Está entre aqueles corantes sintéticos que apresentam toxicidade e, por esse motivo, representa preocupação quanto à degradação do meio ambiente e riscos à saúde de seres humanos quando dá exposição (Aljubiri *et al*, 2023; Khan *et al*, 2023). Sua exposição pode causar irritações cutâneas e oculares, desse modo, é importante evitar que, durante seu descarte, seja exposto a corpos d'água, pois, causa obstrução no processo de fotossíntese (Galaviz & Ayala, 2024; Silva, 2023).

Nesse sentido, a adsorção se apresenta como uma estratégia de remoção e tratamento de efluentes se destacando nesse cenário pela alta eficiência, versatilidade e possibilidade de uso de materiais de baixo custo. A adsorção se apresenta de duas maneiras: por meio de fisiossorção onde ocorrem ligações fracas do tipo Van der Waals e quimiossorção através de ligações fortes do tipo ligações químicas onde há presença de moléculas que se ligam à superfície do material adsorvente (Nascimento *et al*, 2020; Ferreira, 2020; Araújo Silva, 2013).

No estudo de adsorção diferentes adsorventes são investigados e, dentre eles, estão os biomateriais e os polímeros sintéticos, em especial os polímeros molecularmente impressos (MIPs), categoria que está entre os polímeros sintéticos e se apresenta como uma arrojada ferramenta de alta seletividade, decorrente da impressão molecular do corante-alvo, combinada ao seu desempenho na regeneração, características que tornam esses compostos ótimas soluções no processo de descontaminação (Gita *et al.*, 2023; Nascimento *et al*, 2020).

Os MIPs são produzidos em laboratório a partir de um esquema de síntese do composto que será submetido a estudos de adsorção e caracterização, no intuito de compreender suas principais características e de que maneira esses compostos se comportam. Os MIPs são elaborados considerando uma molécula-molde também chamada de analito podendo ser da ordem dos fármacos, corantes sintéticos, contaminantes e outros. Associada aos MIPs há a síntese dos NIPs que ocorre de maneira semelhante, mas não conta com a presença da molécula-molde, esses últimos servem

como material de controle para comparação com os primeiros (Alves, 2015; Wong et al., 2015).

A partir da síntese do MIP e seu material de controle é possível aplicar os estudos de adsorção que pretendem encontrar as condições ótimas de uso do material, tais como, a determinação do pH, massa, tempo e seletividade. Portanto, este trabalho consiste em uma estratégia multidisciplinar que reúne elementos experimentais, técnicas de caracterização e simulação computacional para o estudo e desenvolvimento de MIP com utilização do corante sintético verde de Bromocresol no sentido de avaliar a eficácia de sua utilização na remoção de resíduos em soluções aquosas, determinando suas principais características, além das condições ótimas, buscando entender de que maneira estes polímeros inteligentes podem contribuir para o meio ambiente e para a saúde do ser humano.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a eficácia de polímeros impressos molecularmente (MIPs) na remoção do corante Verde de Bromocresol em soluções aquosas, utilizando métodos experimentais combinados com modelagem computacional, com vistas à sua aplicação em processos de tratamento de efluentes e mitigação de poluentes ambientais.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a síntese de um polímero molecularmente impresso (MIP);
- Realizar a síntese de um polímero molecularmente não-impresso (NIP) como mecanismo de controle;
- Realizar simulação computacional com intuito de visualizar o comportamento molecular do analito de acordo com os orbitais moleculares e a energia de adsorção;
- Promover a otimização dos polímeros sintetizados a partir de parâmetros de pH, tempo, massa, seletividade e amostra real;
- Caracterizar o material a partir das técnicas: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Conferir os modelos de Cinética de adsorção após realização de testes;
- Conferir os modelos das Isotermas de adsorção após realização de testes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Corantes sintéticos

O uso de corantes remonta a milhares de anos, sendo obtidos inicialmente através de fontes naturais. Registros arqueológicos indicam a utilização de pelo menos 16 tipos de corantes na coloração de tecidos, encontrados em sítios arqueológicos no noroeste da China. Um exemplo notável são os corantes encontrados nas Grutas de Mogao, que refletem influências culturais diversas, incluindo a chinesa, helênica, islâmica e indiana (Liu, 2021). Tais acontecimentos apontam para uma atividade milenar que ganha um novo e importante capítulo na segunda metade do século 19. Em 1856 William Henry Perkin realiza uma descoberta que dá início a uma nova produção de corantes, o estudioso é o responsável pelo primeiro corante sintético, a mauveína, dando início a um cenário que revolucionaria as indústrias têxtil, alimentícia, de cosméticos e farmacêutica, devido a sua variedade de cores e propriedades químicas (Foguel, Barnett, 2007).

Apesar da popularidade devido às características como variedade de cores e estabilidade, esses corantes despertam preocupações ambientais, pois, geram danos em função de potenciais efeitos negativos, podendo causar diversos riscos à saúde e ao meio ambiente (Aljubiri *et al*, 2023; Khan *et al*, 2023). Dentre os corantes sintéticos está o corante Verde de Bromocresol, que apresenta um comportamento ácido-base e sua reação de equilíbrio pode ser descrita pela fórmula de equilíbrio e a constante de equilíbrio apresentadas pelas equações (3.1) e (3.2), respectivamente:



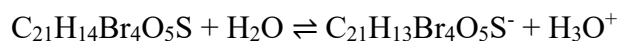
$$K_a = \frac{[ln^-][H^+]}{[Hln]} \quad (3.2)$$

3.2 Propriedades e contribuições do corante Verde de Bromocresol

O Verde de Bromocresol é um corante amplamente utilizado para diferentes aplicações, dentre elas, como indicador de pH em química analítica e remoção de poluentes. Ele pertence à classe dos indicadores sulfonftaleína e é amplamente empregado

em titulações e experimentos para determinar o ponto de viragem (mudança de pH) em soluções. São propriedades do VB: aparência – Em sua forma sólida é um pó cristalino de cor laranja. Em solução, sua cor varia de acordo com o pH do meio; Faixa de viragem – o VB tem faixa de viragem de maneira visível, através da mudança de cor. Em pH ácido (abaixo de 3,8) se apresenta na cor amarela. Em meio alcalino (acima de 5,4), apresenta-se na cor azul e no ponto intermediário (pH próximo a 4,6) sua cor se torna verde (Figura 1); Solubilidade – solúvel em água e etanol; Estrutura química – é um composto orgânico derivado da sulfonftaleína, contendo grupos funcionais que respondem a mudanças de pH (Araújo Silva, 2023; Galaviz, 2024; Inácio, 2023).

Quando aplicada a equação de equilíbrio (1) ao corante Verde de Bromocresol em meio aquoso a equação assume a seguinte forma:



Desse modo, do lado esquerdo da equação, onde há a presença dos reagentes, a molécula em sua forma ácida ($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$) doa próton para a água (H_2O). Do lado direito da equação vai haver a formação do íon ($C_{21}H_{13}Br_4O_5S^-$) na forma básica/aniônica e o íon hidrônio (H_3O^+).

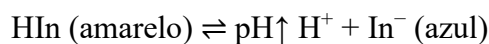
Com base na equação de equilíbrio é possível obter a constante de equilíbrio representada pela constante de dissociação K_a , quando aplicada ao VB, torna-se:

$$K_a = \frac{[C_{21}H_{13}Br_4O_5S^-][H_3O^+]}{[C_{21}H_{14}Br_4O_5S]}$$

Onde:

- O numerador contém as concentrações dos produtos na forma desprotonada e H_3O^+ .
- O denominador contém a concentração do reagente na forma protonada.
- Portanto, o valor típico de K_a para o do VB será: $p K_a \approx 4,7$.

A mudança de cor está diretamente relacionada à equação de equilíbrio e a constante de equilíbrio do sistema. Assim, a equação de equilíbrio resultante será:



Onde:

- HIn é a forma ácida do indicador (amarelo);
- In⁻ é a forma básica (azul-esverdeada).

Logo, a mudança ocorre de acordo com que o pH altera o equilíbrio entre as formas de acordo com a mudança de pH, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1 - Mudança de cor do corante variando de acordo com o pH.		
pH	Forma predominante	Cor observada
3,8	HIn (ácida)	amarela
3,8 ~ 5,4	Mistura	Verde (transição)
> 5,4	Ln ⁻ (básica)	Azul-esverdeada

Assim, associando as equações (3.1) e (3.2) à equação de Henderson-Hasselbach, temos que:

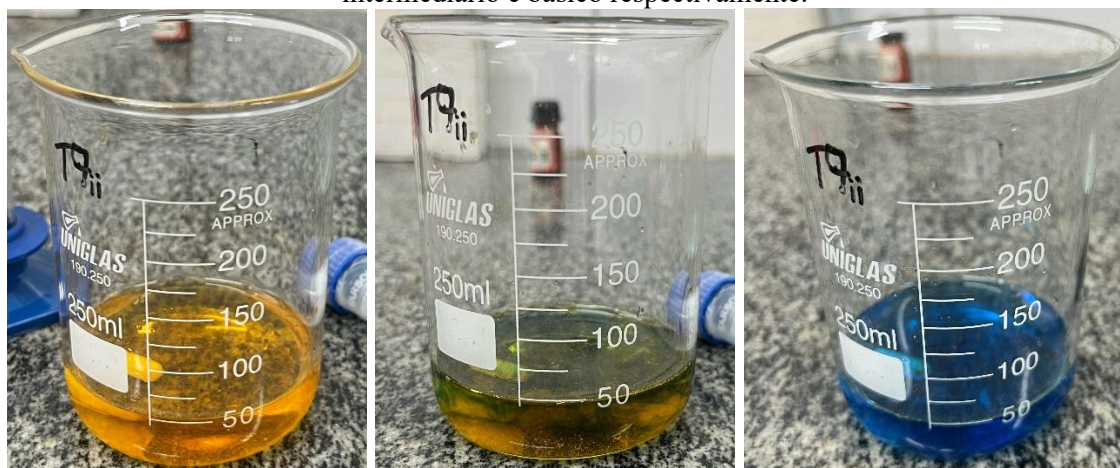
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3.3)$$

Logo,

- Se o $[\text{In}^-] > [\text{HIn}] = \text{pH} > \text{p}K_a = \text{cor azulada}$
- Se o $[\text{In}^-] < [\text{HIn}] = \text{pH} < \text{p}K_a = \text{cor amarela}$

Assim, corroborando com o que foi apresentado na Tabela 1 a Figura 1 possibilita um resumo visual para a mudança de pH de acordo com o meio. Observe:

Figura 1 - Mudança de pH do corante Verde de Bromocresol de acordo com os meios ácido, intermediário e básico respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2025).

Dentre as contribuições e aplicações para as quais o VB pode ser aproveitado, estão: Indicador de pH – amplamente utilizado em titulações ácido-base para identificar o ponto final da reação, especialmente em faixas de pH próximas à neutralidade; Análise química – em laboratórios, é empregado para monitorar mudanças de pH em reações químicas ou em meios aquosos; Biologia e bioquímica – pode ser usado em experimentos biológicos para estudar processos que envolvem variações de pH, como a atividade enzimática; Controle de qualidade – em indústrias, pode ser utilizado para monitorar o pH de produtos ou soluções durante processos de fabricação, assim como, pode ser aplicado na “coloração de fibras, tais como, linho e algodão, e em impressões gráficas” (Araújo Silva, 2023, p. 2). Educação – é um indicador comum em aulas práticas de química para demonstrar conceitos de pH e titulação (Araújo Silva, 2023; Inácio, 2023).

Além disso, o VB apresenta vantagens como a facilidade de visualização quando da mudança de cor; estabilidade em soluções aquosas e baixa toxicidade em comparação com outros indicadores. Porém, também existem desvantagens, sendo uma delas, a faixa de viragem sendo limitada aos intervalos de 3,8 e 5,4, o que restringe seu uso em soluções com pH fora desse intervalo, assim como, pode ser afetado por interferentes em soluções complexas. Além disso, um dos problemas causados pelos corantes nos corpos d’água é o fato de dificultarem a penetração da luz na coluna d’água, impedindo que seja realizado o processo de fotossíntese, além de reduzir a geração de oxigênio diluído em água. Em tempo, vale ressaltar que alguns corantes são reconhecidos por suas propriedades cancerígenas (Galaviz, 2024).

Estes estudos sugerem que o corante verde de bromocresol interage com o DNA através de ligação em sulco e é considerado tóxico, necessitando de descarte adequado para evitar riscos ambientais e à saúde (Aljubiri *et al*, 2023; Khan *et al*, 2023). A exposição a corantes sintéticos pode levar a reações alérgicas, efeitos carcinogênicos e neurocognitivos, além da toxicidade a médio e longo prazo (Banc, 2024; Manzoor e Sharma, 2019).

Portanto, o Verde de Bromocresol é um indicador versátil e confiável para aplicações que exigem o monitoramento de pH em faixas específicas, sendo uma ferramenta essencial em laboratórios de química e áreas afins. Dentre os métodos de síntese mais utilizados estão os estudos que exploram a síntese de nanocompósitos e nanopartículas para a remoção do corante verde de bromocresol e a síntese de MIPs para a adsorção do corante.

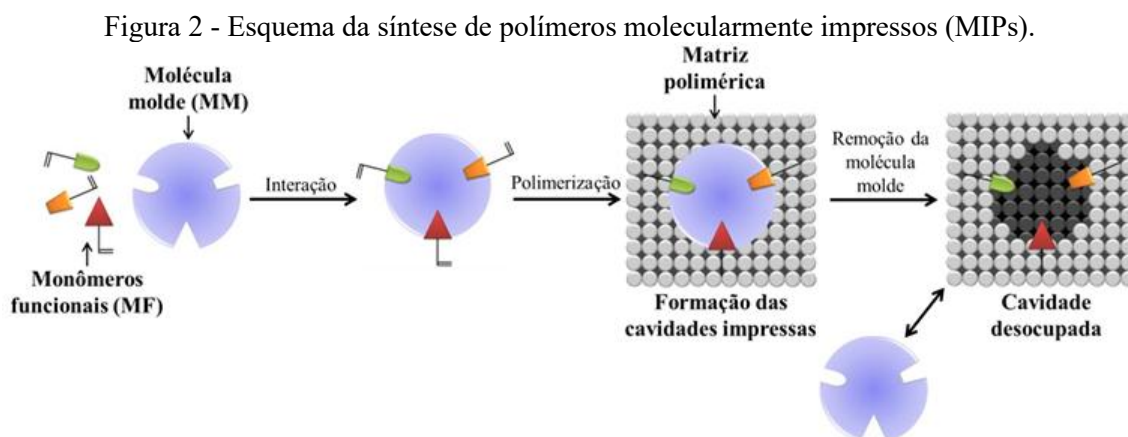
As técnicas de caracterização utilizadas incluem a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que são solicitadas para a confirmação da interação significativa entre os materiais sintetizados e o corante.

3.3 Polímero molecularmente impresso – MIP

A tecnologia de Polímeros Molecularmente Impressos (MIPs) tem sido bastante discutida e estudada atualmente, pois, possui, dentre as características, um princípio sintético de reconhecimento molecular, se assemelhando aos procedimentos de reconhecimento que ocorrem na natureza se convertendo em um formidável campo de estudo na detecção de moléculas biológicas e químicas, tendo como vantagens, possuírem “alta afinidade e seletividade com relação à molécula alvo, assim como, resistência a altas temperaturas, baixo custo de síntese, reuso da superfície e alta durabilidade” (Bezerra, 2022, p. 158).

Polímeros Molecularmente Impressos (MIPs) são materiais sintéticos projetados para reconhecer seletivamente uma molécula-alvo (*template*), simulando o princípio de "chave-fechadura" observado em sistemas biológicos. Além disso, os MIPs apresentam uma característica que se difere de outras biomoléculas como proteínas ou anticorpos que consiste na estabilidade apresentando maior resistência térmica, química e mecânica. Ou seja, são materiais sintéticos projetados e por características relacionadas à especificidade molecular os MIPs possuem sítios de reconhecimento molecular que são altamente

seletivos à molécula-alvo utilizada durante sua síntese. Portanto, é uma tecnologia bastante utilizada para contestar, a partir de um ambiente controlado, mecanismos de reconhecimento molecular que estão presentes em sistemas biológicos, como enzimas e anticorpos, por exemplo. (Bezerra, 2022; Mortari, 2019). Desenvolvidos em laboratório os MIPs são produzidos obedecendo a um esquema de síntese apresentado na Figura 2 abaixo:



Fonte: Adaptada Foguel (2015).

Inicialmente é promovida a interação entre os monômeros funcionais (MF) e a molécula molde (MM) ou *template* para que os monômeros se encaixem nos espaços vazios da MM; em seguida ocorre a pré-polimerização momento em que acontece a formação do complexo *template*-monômero; A polimerização é iniciada pela inserção do indicador radicalar e, para completar esse processo há adição do monômero estrutural, principal responsável pela formação da matriz polimérica, essa etapa é onde ocorre a criação da estrutura rígida do polímero e a formação das cavidades impressas; o passo final é a remoção da MM resultando em um material com cavidade desocupada e a presença de sítios de reconhecimento (Bezerra, 2022; Foguel, 2015; Nascimento *et al*, 2020; Matos Neto, 2024; Mortari, 2019).

A tecnologia de desenvolvimento do material de controle (NIP) segue processo semelhante à do MIP, exceto que em polímeros não impressos não há a adição do analito, ou seja, neste caso, não há a adição do corante Verde de Bromocresol, de modo que, “não há a presença de molécula molde para ser impressa”, portanto, o polímero não apresenta cavidades definidas (Mortari, 2019, p. 31).

3.4 Adsorção

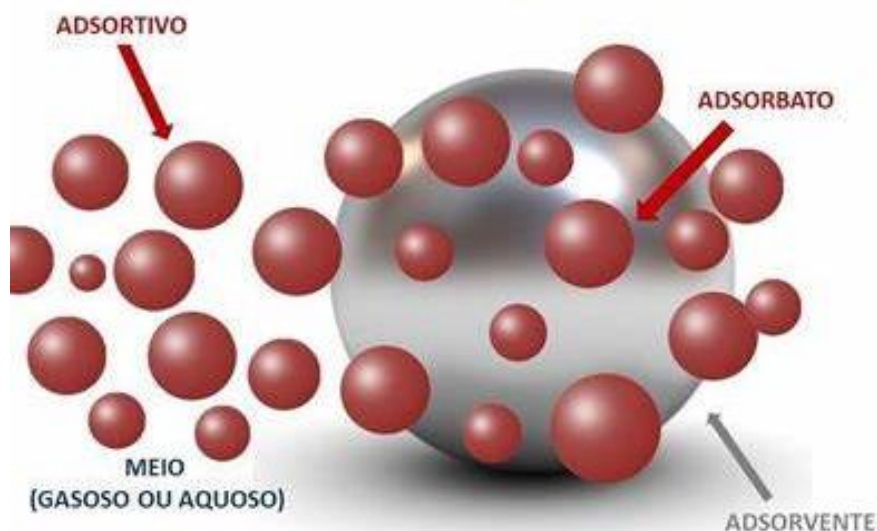
A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual moléculas, íons ou átomos de um fluido – gás ou líquido – (adsorbato) aderem à superfície de um sólido ou líquido (adsorvente), formando uma camada superficial. Pode ser definida como um processo de separação e purificação (Silva, 2023). Esse processo é amplamente estudado e aplicado em diversas áreas, como purificação de água, tratamento de efluentes, catálise, separação de gases, e na indústria farmacêutica. Ou seja, “a adsorção é uma operação unitária cujo princípio é a separação de partículas em uma mistura, ou seja, a transferência de massa”. Mediante tal afirmação é correto dizer que a adsorção “é um fenômeno no qual há separação de uma mistura através da afinidade da mesma por um material adsorvente, onde as partículas ou molécula presentes no fluido migram para a superfície do material sólido” (Ferreira, 2020, p. 2).

Ou seja, a adsorção é um processo amplamente utilizado em separação e purificação, onde ocorre a formação de ligações físicas ou químicas entre um meio sólido poroso e um fluido multi-componente líquido ou gasoso. Este processo é essencial em diversas aplicações, especialmente no tratamento de água e efluentes, devido ao seu baixo custo e alta eficiência.

A depender da natureza das forças participantes, o processo de adsorção pode ser classificado como físico ou químico, diferindo em relação as interações; a adsorção física ou fissionorção acontece decorrente de uma interação fraca com forças do tipo Van der Waals, já na adsorção química ou quimissorção ocorrem interações fortes “onde as moléculas ou átomos se ligam à superfície do material adsorvente através de ligações químicas”, tais ligações resultam da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente (Araújo Silva, 2013; Nascimento *et al*, 2020).

No processo de adsorção ocorre a transferência de massa (adsortivo), em operação unitária, no intuito de separar os componentes de uma mistura, em meio gasoso ou aquoso, assim, o material que, em sua superfície, concentra substâncias é chamado de adsorvente ou adsorbente, enquanto as substâncias que se aderem à superfície do material são denominadas de adsorbato ou adsorvato (Nascimento *et al*, 2020). Observe a Figura 3:

Figura 3 - Processo de Adsorção.



Fonte – Adaptado de Nascimento *et al* (2020).

O procedimento deve se desenvolver em um equilíbrio dinâmico entre a substância adsorvente e a superfície do material ou adsorbato. Vale destacar a importância da área por unidade de massa no método de adsorção, uma vez que, a adsorção dos componentes ocorre na superfície externa do material, então quanto maior a área mais eficiente será o processo, por esse motivo são comumente utilizados materiais sólidos com partículas porosas. Desse modo os adsorventes são o material que compõem a interface onde ocorre o acúmulo de substâncias e a interface tem diferentes configurações podendo ser dos tipos gás-sólido, solução-sólido, solução-gás e solução-solução (Matos, 2015).

3.4.1 Influências no processo de adsorção

A adsorção é um processo que depende de vários fatores como a natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais. Desse modo, é primordial conhecer as características do adsorvente, incluindo: área superficial, tamanho do poro, densidade da polaridade, grupos funcionais presentes na superfície. Mas também entender a natureza do adsorbato considerando características como: polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. Além disso, as condições operacionais, em especial, a temperatura, pH e natureza do solvente (Nascimento *et al*, 2020).

A intensidade da adsorção é proporcional a área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Outro fator importante é a natureza físico-

química do adsorvente, pois, a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico e distribuição do tamanho dos poros, dos grupos funcionais presentes na superfície e da natureza do material. O tamanho da partícula do adsorbato também é determinante (Nascimento *et al*, 2020).

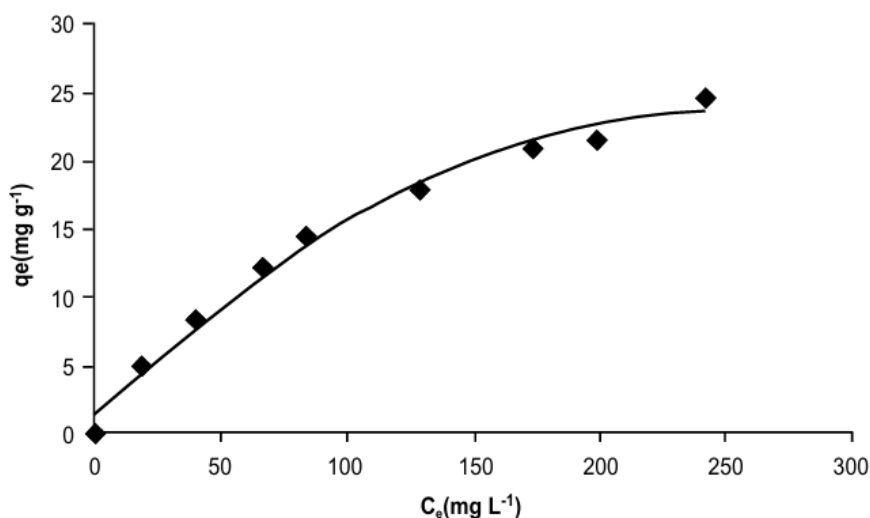
Portanto, compreender a correlação entre os fatores mencionados é um passo importante para o estudo de adsorção, pois, o equilíbrio de adsorção é um requisito primal para o projeto e análise de um processo de separação por adsorção.

3.5 Equilíbrio de Adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é, em demasia, relevante para obter informações importantes sobre a concepção e análise de um método de separação por adsorção. Quando determinada quantidade de um sólido (adsorvente) entra em contato com um volume de líquido adsorvível (adsorbato) a adsorção se desenvolve com o objetivo de atingir seu equilíbrio. Isso ocorre porque “as moléculas ou íons do adsorbato tendem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que um equilíbrio se estabeleça e a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Quando o sistema atinge esse estado é correto dizer que “o sistema atingiu o equilíbrio, e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada” (Nascimento *et al*, 2020).

Para avaliação se utiliza uma massa de adsorvente com diferentes concentrações iniciais de adsorbato. A Figura 4 apresenta um gráfico envolvendo a capacidade de adsorção (q_e) e a concentração de soluto (C_e) na fase líquida.

Figura 4 - Exemplo de isoterma de adsorção.



Fonte – Nascimento *et al* (2020, p. 26).

Na imagem, a curva para a capacidade de adsorção varia de acordo com o aumento da concentração até que se obtenha um valor para o qual se dá o equilíbrio. A aquisição da isoterma de adsorção é um processo de simples realização e incide em adicionar uma massa conhecida de adsorvente em determinado volume (V) de solução com concentrações iniciais diferentes e conhecidas (C_e). “Quando o equilíbrio da adsorção é atingido, temos a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q)”, dessa forma é possível obter o gráfico de q *versus* C_e (Nascimento *et al*, 2020).

Essa determinação pode ser feita através de técnicas analíticas (a depender do adsorvato), tais como, cromatografia gasosa ou cromatografia líquida, espectrometria de ultravioleta ou visível, dentre outras (Silva, 2019; Nascimento *et al*, 2020). Para obter os valores de q, em termos matemáticos, é utilizada a equação 3.4:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.4)$$

Onde:

q: capacidade de adsorção (mg.g^{-1})

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1})

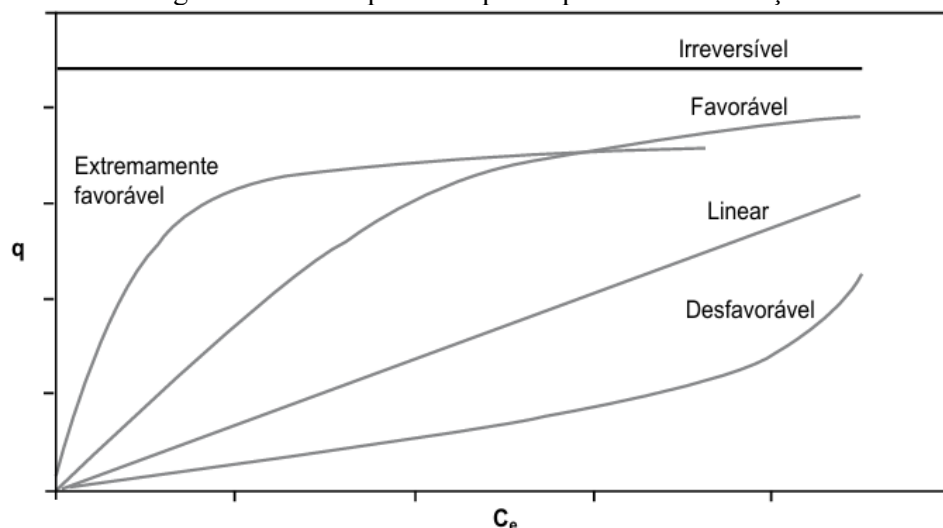
C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1})

V: volume da solução (L)

m: massa do adsorvente (g)

A aplicação dessa equação resulta em dados capazes de construir um Gráfico com os valores para capacidade de adsorção (q) e concentração de adsorvato no equilíbrio (C_e), nos eixos Y e X, respectivamente. A condição de temperatura constante na realização dos ensaios é a definição da palavra isoterma. As isotermas são diagramas que apresentam variação da concentração de equilíbrio no adsorvente com a concentração na fase líquida ou pressão parcial, a uma dada temperatura (Silva, 2019; Nascimento *et al*, 2020). De acordo com a Figura 5 é possível obter relevantes informações sobre o processo de adsorção.

Figura 5 - Formas possíveis para o processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

Dentre as formas possíveis de adsorção estão: a forma irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável. Objetivamente, a forma irreversível aponta que a massa do adsorvato é retirada por unidade de massa do adsorvente independentemente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, enquanto a desfavorável apresenta uma situação em que a massa de adsorvato por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo em alta concentração de equilíbrio (Nascimento *et al*, 2020).

Com o intuito de solucionar a relação adsorvato e adsorvente, muitas equações de isoterma foram propostas e em cada uma delas dois ou mais parâmetros foram desenvolvidos, assim como pressupostos. Dentre as diferentes equações ou modelos de isoterma, estão: as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich. As equações de Langmuir e Freundlich são mais utilizadas por apresentarem vantagens em relação às demais. O modelo de Langmuir, por exemplo, é melhor para sistemas que obedecem a um modelo físico bem definido, além disso, apresenta capacidade máxima definida, aplicabilidade em sistemas saturáveis, parâmetros físicos interpretáveis e fácil linearização; já o Freundlich apresenta maior flexibilidade empírica, ou seja, se ajusta bem a dados experimentais em ampla faixa de concentrações, é adequada para superfícies heterogêneas e sua aplicação prática é simples (Sousa Neto *et al*, 2011; Nascimento *et al*, 2020).

3.6 Modelos de Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção estuda a velocidade com que um soluto (adsorvato) é adsorvido em uma superfície sólida (adsorvente) e os fatores que influenciam esse processo, sendo expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. A cinética pode apresentar diferentes processos, sendo eles: transferência de massa externa que ocorre quando moléculas da fase fluida são transferidas para a superfície externa da partícula adsorvente através de uma camada de fluido que envolve a partícula; difusão de poro, ocasionada mediante a difusão de moléculas no fluido para dentro dos poros; difusão de superfície, que ocorre quando as moléculas são totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros (Inglezakis *et al*, 2019; Silva, 2019; Nascimento *et al*, 2020).

A adsorção ocorre em etapas. Na primeira etapa fatores como a concentração do adsorvato e a agitação podem afetar a adsorção, ou seja, mediante um aumento em sua concentração a difusão da solução para a superfície do sólido pode ser acelerada. A segunda fase depende da natureza das moléculas do fluido. A terceira fase geralmente é a mais determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Silva, 2019).

A interpretação dos cálculos dos parâmetros cinéticos é de grande importância, pois, a partir deles podem ser obtidos os valores para velocidade e tempo necessários para a remoção dos contaminantes. Além disso, a velocidade de adsorção pode ser afetada por diferentes fatores, como: temperatura, pH, concentração inicial do adsorvato, agitação, dentre outros. Para o mecanismo controlador do processo de adsorção existem diferentes modelos cinéticos, utilizados para avaliar os aspectos de reação química, controle de difusão e transferência de massa (Nascimento *et al*, 2020). Tais modelos são: Modelo de Pseudo-Primeira Ordem, Modelo de Pseudo-Segunda Ordem, Difusão Intra-partícula, Elovich e Avrami. O estudo dará atenção especial ao Modelo de Pseudo Primeira Ordem, pois, foi aquele que se encaixou melhor quando aplicados os dados coletados em estudo cinético.

3.6.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

Este modelo foi uma das primeiras equações usadas no estudo da adsorção em superfícies sólidas em sistema de adsorção sólido/líquido, desenvolvido por Lagergren em 1898. É considerada uma análise simples e que considera a taxa de adsorção diretamente proporcional ao número de sítios de adsorção livres e com interações são

reversíveis. Assim, o modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem é descrito pela equação 3.5 (Silva, 2019; Nascimento *et al*, 2020):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.5)$$

K_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1});

q_e : representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g^{-1});

q_t : representa a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg/g^{-1});

A pós a integração da equação 3.5 e aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ e $t = 0$, quanto $q_t = q_e$ e $t = t$ é obtida a equação (3.6):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.6)$$

Assim, a partir da construção do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ em função de t é possível obter a inclinação ($-k_1$) e a o coeficiente linear $\ln(q_e)$.

3.6.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

Neste modelo a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à quantidade de sítios do adsorvente a partir de um processo de quimissorção, ou seja, um processo onde ocorre a reação líquido-sólido na interface do adsorvente (Silva, 2019; Simonin, 2016).

O modelo de pseudo segunda ordem pode ser descrito de acordo com a equação 3.7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.7)$$

Onde K_2 representa a contante da taxa de pseudo segunda ordem (g/mg.min).

Aplicando as condições de contorno se obtém a equação 3.8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.8)$$

Os valores de K_2 e q_e são calculados a partir do gráfico de (t/d_t) m função de t permitindo a obtenção da inclinação $(1/q_e)$ e do coeficiente linear $(\frac{1}{k_2 q_e^2})$.

3.7 Modelos de Isotermas de Adsorção

Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um modelo teórico que descreve a adsorção de moléculas (átomos, íons ou gases) em uma superfície sólida, assumindo que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos, formando uma única camada molecular (monocamada). Assim, as principais características desse modelo são: superfície harmônica, onde todos os sítios de adsorção são semelhantes; monocamada, pois, as moléculas adsorvidas não interagem entre si e formam apenas uma camada; equilíbrio dinâmico, uma vez que a taxa de adsorção é igual a dessorção (Silva, 2019; Nascimento *et al*, 2020).

A equação (3.9) que descreve a isoterma de Langmuir é dada por:

$$q = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.9)$$

Onde:

q : capacidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente em equilíbrio

(mg/g⁻¹);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g⁻¹);

b : constante de Langmuir (L/mg)

C_e : concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L)

Importantes no processo de adsorção, os valores de b e q_{max} são determinados a partir de um rearranjo na equação 3.9 ao ser linearizada, tornando-a da seguinte forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3.10)$$

A linearização da equação 3.9 é realizada e se desenvolve para a equação 3.10 com o objetivo de determinar o gráfico C_e/q_e em função de C_e , que será uma linha reta construída a partir do ajuste linear por mínimos quadrados. O fator de separação ou o fator de equilíbrio (RL), parâmetro bastante importante no modelo de Langmuir, é obtido a partir dos valores de C_0 e b , sendo determinado pela equação 3.11 (Silva, 2019):

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.11)$$

A classificação da isoterma de Langmuir é dada a partir da tabela da Tabela 2 onde são demonstrados os valores em que o fator de separação se enquadra o que permite indicar se a adsorção ocorre mediante um processo favorável ou não.

Tabela 2 - Classificação da isoterma de Langmuir.	
Faixa de valores de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Silva (2019).

Portanto, de acordo com o método de Langmuir, o processo de adsorção é desfavorável para faixa de valores onde $RL > 1$, irreversível para $RL=0$, linear quando $RL=1$ e favorável quando $0 < RL < 1$.

Isoterma de Freundlich

Ao contrário da isoterma de Langmuir que considera apenas superfícies homogêneas, ignora interações entre moléculas adsorvidas e não é válida para adsorção em multicamadas, a isoterma de Frenlich é um modelo empírico que descreve a adsorção de moléculas em superfícies sólidas, especialmente útil para sistemas heterogêneos ou com interações entre as moléculas adsorvidas. Esse foi “um dos primeiros modelos a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas” (Nascimento *et al*, 2020). A equação (3.12) da isoterma de Frenlich pode ser descrita da seguinte maneira:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.12)$$

E pode ser expressa de maneira linearizada, ao adicionar o logaritmo de ambos os lados da igualdade, de acordo com a seguinte equação 3.13:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} C_e \quad (3.13)$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido (mg/g);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

n : constante relacionada com a intensidade de adsorção;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g(L/mg)^{1/n}).

A regressão linear condiciona a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$ resultando no gráfico q *versus* $\log C_e$. o valor da constante de Freundlich (n) é usado para avaliar o grau de interação entre o adsorbato e o adsorvente (Silva, 2019).

4 METODOLOGIA

4.1 Métodos computacionais

Os cálculos *ab initio* de energia total para o corante Verde de Bromocresol foram realizados com base na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) usando como funcional de troca e correlação PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew *et al.*, 1996). Sabendo que as interações de van der Waals (vdW) de longo alcance são essenciais para sistemas adsorvidos, foi utilizada a correção de vdW proposta por Tkatchenko-Scheffter (TS) é aplicada com o intuito de aprimorar as descrições e resultar em uma energia total corrigida (Tkatchenko-Scheffter, 2009).

As estruturas das moléculas neutra e aniônica foram otimizadas utilizando o nível de teoria PBE+TS/light-tier2 no programa FHI-aims (Blum *et al.*, 2009). Foi empregado o nível de teoria B3LYP+ TS/light-tier2 no mesmo pacote computacional. A light-tier2 corresponde à função de base do tipo *Numeral Atom-Centered Orbital* (NAO) com refinamento de segunda ordem, o que favorece a um equilíbrio entre precisão e custo computacional.

O algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) modificado foi responsável pelas otimizações geométricas, considerando as estruturas em equilíbrio quando suas forças atômicas são inferiores a $1,0 \times 10^{-1} \text{ eV \AA}^{-1}$ em cada átomo. Além disso, foi aplicado o algoritmo gaussiano a 10 meV para garantir a adequada ocupação dos estados eletrônicos considerando, de forma especial, a proximidade eletrônica HOMO e LUMO do corante.

O funcional híbrido HSE06 foi utilizada para obter propriedades eletrônicas mais precisas, como é o caso das energias HOMO e LUMO e distribuição eletrônicas do corante VB (Heyd, *et al.*, 2003; Krukau, *et al.*, 2006). Também foram aplicados critérios de convergência mais rigorosos para atingir uma densidade eletrônica autoconsistente ($1,0 \times 10^{-6} \text{ eV}$ para energia e $1,0 \times 10^{-3} \text{ eV \AA}$ para forças). Os cálculos de frequência vibracional, tendo por base a aproximação harmônica, é empregado o algoritmo de diferenças finitas utilizando deslocamentos atômicos de $2,5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ e aplicando os mesmos critérios para energia total e forças atômicas.

4.2 Reagentes e soluções

Para este trabalho, o componente principal selecionado foi o corante Verde de Bromocresol ($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$), que é um corante ácido amplamente utilizado em química analítica e laboratórios devido às suas propriedades como indicador de pH. O monômero utilizado foi o ácido acrílico ($C_3H_4O_2$) que se apresenta como um composto orgânico amplamente utilizado na síntese de polímero por causa da sua versatilidade na química e capacidade de formar materiais com diversas propriedades, sendo, portanto, um dos monômeros mais comuns na indústria química. O EDGMA (Etileno glicol dimetacrilato – $C_{10}H_{14}O_4$) é o agente reticulante utilizado na síntese, ele é responsável por formar a estrutura rígida e tridimensional do polímero, garantindo a estabilidade dos sítios de reconhecimento. Além disso, como parte do processo de síntese do material, para lavagem do material, foram utilizados os reagentes álcool metílico ou metanol (CH_3OH) e ácido acético (CH_3OOH), assim como, água destilada (H_2O).

4.3 Instrumentação

- Agitador eletromagnético com aquecimento;
- Balança analítica de precisão;
- Estufa com circulação e renovação de ar;
- Espectrofotômetro UV/Vis Agilent® Technologies modelo Cary 60;
- Microscópio Eletrônico de Varredura;
- pHmetro;
- Vidraria (Balões, pipetas, béqueres e prato de relógio);
- Espectrofotômetro por infravermelho de transformada de Fourier;
- Agitador rotativo do tipo Wagner.

4.3 Procedimento experimental

As sínteses do MIP e NIP ocorrem em etapas pré-estabelecidas e com pouquíssimas variações de um para outro, a diferença está no fato de que na preparação do NIP, o analito não está presente na solução e isso ocorre porque o NIP serve como controle experimental, enquanto o MIP, mediante a presença do corante ou analito, é um

processo que cria materiais com sítios de reconhecimento específicos para uma molécula alvo e é inspirado no mecanismo de reconhecimento molecular observado em sistemas biológicos.

Desse modo, a síntese do MIP se desenvolve, primeiramente, com o auxílio de uma balança de precisão, a qual é realizada a pesagem dos reagentes, ou seja, o analito e o monômero funcional, sendo eles o corante Verde de Bromocresol ($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$) ou VB e o ácido acrílico ($C_3H_4O_2$) nas quantidades de 140,0 mg e 0,01 mL, respectivamente. Esse processo é importante e deve ser realizado de maneira precisa para garantir a eficácia da polimerização e formação das cavidades que se ligam, de maneira seletiva, à molécula modelo.

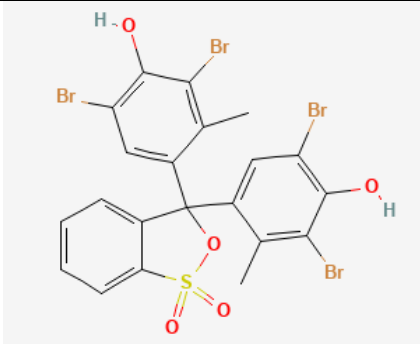
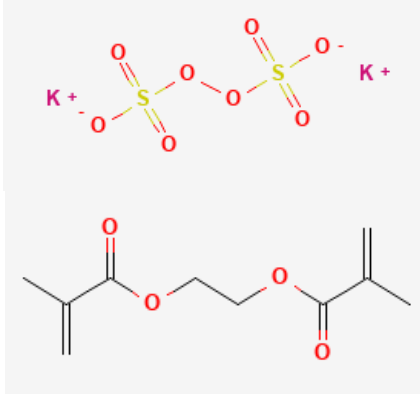
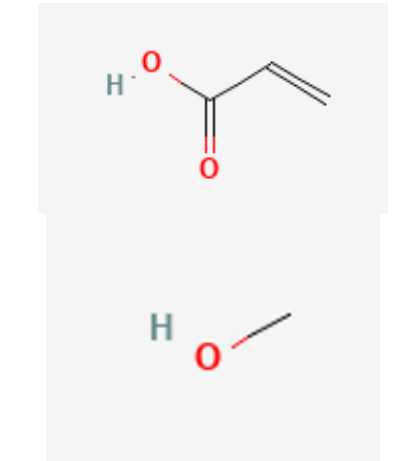
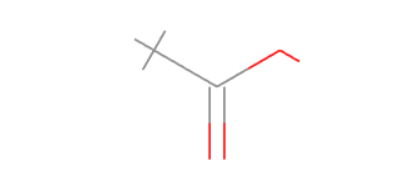
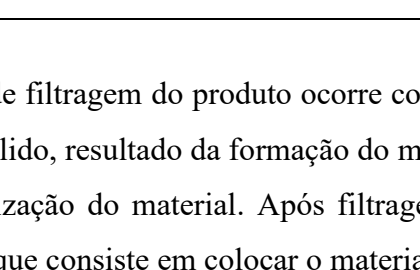
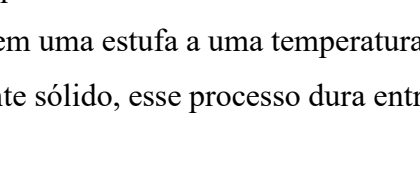
Em seguida é feita a preparação do sistema onde ocorrerá a reação e, nesse processo, são necessários um béquer de 150 mL vazio, onde será adicionado 45 mL de água destilada e 5 mL de etanol; um agitador magnético com aquecimento; uma barra magnética; além disso, é preciso que a pesagem tenha sido devidamente cumprida e os reagentes estejam separados de acordo com o que foi previamente definido.

A solubilização do analito e monômero ocorrem a seguir, quando cuidadosamente são adicionados no interior do béquer, primeiro a solução líquida e em seguida os reagentes, esse sistema deve permanecer sob agitação constante por 3 horas, com o intuito de promover a interação entre o corante e seu monômero funcional.

Após a conclusão da etapa de solubilização, quando garantida a realização da interação, o indicador de polimerização, persulfato de potássio (KPS) é pesado. Então, é feita a elevação da temperatura do sistema até atingir 80°C (medida obtida com auxílio de um termômetro), a partir disso, é adicionado 1 mL do agente reticulante etileno-glicol-dimetacrilato (EGDMA), seguido de 270,0 mg do KPS, dando início a formação do MIP que, por sua vez, ocorre de maneira rápida.

Em resumo, veja os componentes na Tabela 3:

Tabela 3 - Regentes utilizados para síntese MIP/NIP.

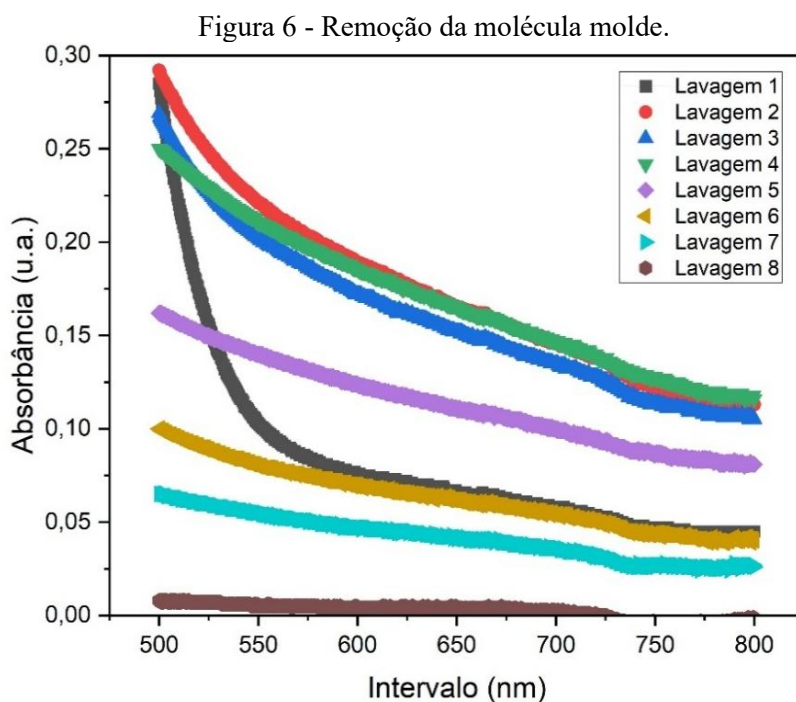
Componente	Fórmula estrutural	Qtd	Função
Verde de bromocresol		140,0 mg	Analito
persulfato de potássio (KPS)		270,0 mg	Indicador radicalar
etileno-glicol-dimetacrilato (EDGMA)		1mL	Monômero estrutural
Ácido Acrílico		0,01 mL	Monômero funcional
Álcool Metílico		70mL	Solvente porogênico
Ácido Acético		30mL	Solvente porogênico

O processo de filtragem do produto ocorre com o auxílio de um papel filtro para separar o produto sólido, resultado da formação do material, e o líquido fruto do produto utilizado na solubilização do material. Após filtragem, ocorre a etapa de secagem do material resultante, que consiste em colocar o material, ainda no interior do filtro e sobre uma placa de Petri, em uma estufa a uma temperatura de aproximadamente 40°C até que ele se torne totalmente sólido, esse processo dura entre 6 e 8 horas. Por fim, o polímero é

levado a um almofariz para que ocorra a sua maceração, com o auxílio de um pilão, com o objetivo de formação de um polímero em pó e assim acontecer a lavagem com maior facilidade.

Nesta etapa o polímero em pó é colocado em um papel filtro novo e este é vedado, com auxílio de uma fita isolante qualquer ou abraçadeira de nylon. Após isso, utiliza-se um béquer, assim como, uma solução que, a princípio é composta pelos solventes ácido acético e metanol, nas proporções 30/70mL, respectivamente, esse processo é realizado pelo período de 3 a 4 horas, em seguida, a solução é colocada em um recipiente plástico com tampa e levada para o descarte. Uma lavagem apenas com água destilada também é realizada, por um período (de tempo) semelhante.

Normalmente, somente uma lavagem não é suficiente para remover o analito das cavidades do MIP, assim, lavagens sucessivas são realizadas e, durante esse processo, realizam-se testes para verificar se o polímero já está “limpo” ou se é preciso realizar uma nova lavagem. Existem, ao menos, duas formas pelas quais é possível identificar que a limpeza está sendo feita, de maneira visual, uma vez que o corante tem uma coloração e com o decorrer das lavagens essa coloração vai se tornando menos saturada, mas também é feita uma curva de calibração com o material oriundo das lavagens, então, graficamente tem-se a confirmação da limpeza do material, como pode ser observado na Figura 6 abaixo:



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

De acordo com o gráfico lavagem 1, apesar de ter apresentado uma remoção acentuada, não foi suficiente para que todo o analito seja removido, desse modo, foram necessárias outras lavagens. As lavagens subsequentes apresentaram uma remoção inferior a primeira, somente a partir da lavagem 6 é que se tem resultados próximos de zero, sendo a lavagem 8 aquela que removeu todo o analito, conforme o valor nulo de absorbância no UV-VIS, e consequentemente, a conclusão de que o material está apto para testes. Vale ressaltar que as lavagens do material têm a duração de 3 horas em solução.

4.5 Caracterização dos polímeros

4.5.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A caracterização por MEV é uma técnica analítica amplamente utilizada para investigar a morfologia, topografia, composição e estrutura de materiais em escala micro e nanométrica. Pode ser usado em amostras condutivas e não condutivas, como os polímeros e as cerâmicas, pode ser aplicada em diferentes ramos da ciência e em ciência dos materiais é utilizada para análise de fraturas, porosidade, tamanho de grãos, caracterização de nanopartículas, compósitos e revestimentos. Apresenta vantagens como a alta definição (até $\sim 1\text{nm}$ em MEV-FEG), imagens 3D detalhadas, possibilidade de análise elementar (EDS) e mapeamento químico, no entanto, é um equipamento de alto custo, para materiais não condutivos ou biológicos a preparação pode ser demorada e as amostras devem ser estáveis em vácuo (Mortari, 2019; Silva, 2019).

A caracterização por MEV é essencial na síntese e análise de Polímeros Molecularmente Impressos (MIPs) e seus controles não impressos (NIPs), pois a partir de sua leitura é possível avaliar a morfologia e porosidade dos MIPs, assim como, a homogeneidade e agregação. Além disso, essa técnica permite otimizar a ferramenta do MIP comparando MIP e NIP para confirmar a impressão molecular e identificar defeitos estruturais (Mortari, 2019; Silva, 2019).

4.5.2 Caracterização por Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A Caracterização por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica amplamente utilizada para identificar e caracterizar materiais com base na absorção de radiação infravermelha. Essa técnica fornece informações sobre a composição química e a estrutura molecular de amostras sólidas, líquidas ou gasosas (Mortari, 2019).

A FTIR pode ser aplicada na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, amplamente utilizada para identificar grupos funcionais em moléculas; na caracterização de polímeros; na verificação da pureza de produtos químicos e farmacêuticos; na investigação de propriedades estruturais e composicionais de novos materiais, entre outros. Sendo uma poderosa e versátil técnica para a caracterização de materiais foi utilizada na caracterização de MIP e NIP do material estudado (Mortari, 2019).

4.5.3 Caracterização por Ponto de Carga Zero (PCZ ou Ph_{PCZ})

Determinação do Ponto de Carga Zero é um importante implemento para a caracterização do material, pois, esse ensaio é utilizado para indicar o comportamento do material de acordo com o pH do meio em que ele está inserido. O PCZ é “definido como o valor de pH o qual a carga de superfície líquida (interna e externa) é nula” (Barbosa & Zuniga, 2024). Portanto, “o valor de pH em que a adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-) é igual”, desse modo, o teste resulta no ponto de cruzamento entre as diferentes curvas eletrolíticas (Teixeira et al., 2017).

Para interpretação, é relevante ressaltar que “se o valor do pH da solução do corante for superior ao Ph_{PCZ} , significa que o somatório das cargas superficiais do adsorvente será negativo, o que favorece a adsorção de substâncias catiônicas”, de maneira semelhante, se o valor do Ph_{PCZ} for superior ao valor do pH do adsorvato, o somatório de cargas superficiais do adsorvente será positivo e isso irá favorecer a adsorção de substâncias aniônicas (de Souza et al., 2025).

4.6 Preparação de pH

Para a realização deste processo foram utilizados o MIP e o NIP anteriormente sintetizados, distribuídos em tubos de ensaio falcon de maneira triplicada, de acordo com o pH em diferentes condições (3, 5, 7 e 9). Essa análise é feita porque permite observar

como o material sofre influência do ambiente químico em sua capacidade de adsorção, ou seja, de que maneira as moléculas presentes na solução interagem entre si.

Em um balão volumétrico de vidro, uma solução padrão do corante VB foi preparada com concentração de 150ppm. Em tubos de ensaio falcon de 15mL foram distribuídas doses de 10mL da solução em triplicata para cada pH a ser habilitado e em seguida as amostras foram levadas para agitação por 2 horas, para que o equilíbrio da interação analito e polímeros fosse garantido.

Um pHmetro devidamente calibrado foi utilizado para realizar o ajuste do pH das soluções para os valores determinados. Assim, a redução do pH inicial (aproximadamente 7) foi realizada a partir da adição de 0,1 molar de ácido clorídrico (HCl) e para o aumento do pH foi adicionado à solução hidróxido de sódio (NaOH) igualmente 0,1 molar de solução. Após isso, as amostras foram centrifugadas a 4.000 rpm por 10 minutos com intuito de fazer a separação do sobrenadante dos polímeros.

Mediante a realização desse processo foi possível realizar uma avaliação sobre a capacidade de adsorção do MIP e do NIP e, assim, obter dados criteriosos sobre a seletividade e eficiência dos polímeros para diferentes condições.

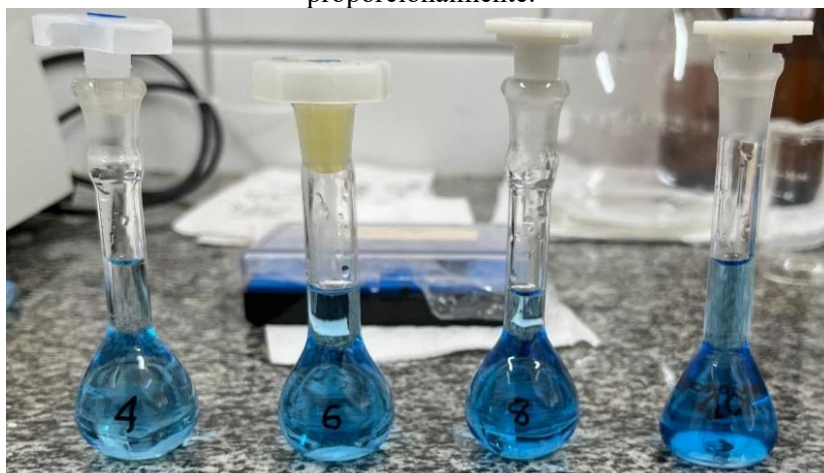
4.7 Obtenção da curva de calibração

De acordo com a literatura, existem dois comprimentos de onda que correspondem ao comportamento do VB, aquele na faixa de 400nm e o outro na faixa de 600nm (Abdulrahman e Qazzan, 2023; Araújo Silva, 2024). Com o objetivo de determinar o comprimento de onda correspondente à adsorção máxima do corante VB, foram realizadas medições embasadas na espectrofotometria UV-Vis na faixa de 400nm a 800nm. Para obter a curva de calibração do corante foi preparada uma solução com concentração de 50ppm utilizando o analito e água destilada, para o cálculo de diluição é usada a seguinte equação 4.1:

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (4.1)$$

A partir disso, foram feitas oito amostras contendo diferentes concentrações (de 2 a 16 ppm) da solução envolvendo o analito, como se pode observar na Figura 7.

Figura 7 - Amostras (4, 6, 8 e 10ppm) de solução de 50ppm do VB em água destilada diluída proporcionalmente.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Com os valores determinados a curva é possível identificar pico ou picos de maior absorvância em função do comprimento de onda e, a partir disso, determina-se o comprimento de onda padrão que será utilizado para todos os estudos.

4. 8 Estudo de massa

A realização do estudo de massa se deu como parte das investigações, que conta com outros parâmetros como, os efeitos do tempo, pH e outros fatores. Para o processo de adsorção, a quantidade de material adsorvente influencia significativamente na sua eficiência. Nesse sentido, o teste de massa foi conduzido com o objetivo de determinar a quantidade ideal do MIP para a adsorção do corante VB. A solução foi preparada com ajuste de pH determinado durante testes e foi realizada a pesagem do material nas quantidades de massas de 3mg, 6mg, 9mg, 12mg e 15mg para MIP e NIP.

O preparo da solução se deu por meio da equação:

$$c = \frac{m}{v} \quad (4.2)$$

Onde,

C= 10mg/L;

v=1.000mL.

Portanto, a massa correspondente ao analito utilizado na solução é de $m = 0,01\text{g}$ para uma solução de 50ppm ou mL, determinada de acordo com a equação 4.2.

Após processo de pesagem, formulação da solução e agitação pelo tempo de 120 minutos, as amostras são centrifugadas por 5 minutos cada unidade e em seguida é feita a leitura no espectro. Mediante o comprimento de onda (615nm) e com o auxílio da Tabela 4 são utilizados os valores de concentração e absorbância equivalentes a 10mL e 0.574 respectivamente, determinados na curva de calibração (tópico 4.7). Assim, partir da equação abaixo é possível identificar os percentuais de adsorção para cada triplicata:

$$\text{Adsorção} = \frac{(\text{controle} - X)}{\text{controle}} \times 100 \quad (4.3)$$

Onde o controle equivale ao valor 0.574 correspondente à concentração de 10ppm e o X é a média para cada triplicata.

4.9 Estudo de cinética

O estudo de tempo ocorreu em triplicata da solução contendo valor de massa igual para MIP e NIP, como foi determinado no estudo de massa, quando foi obtido o valor 9mg de massa ótimo. Assim, para os testes de cinética a variável foi o tempo com intervalos de 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 90 minutos de agitação, após tais intervalos as amostras são levadas para centrifugação por 5 minutos, para assim, serem direcionadas ao espectro, para a obtenção de valores de absorbância os quais serão aplicados aos modelos cinéticos e assim determinar qual modelo melhor se encaixa ao material estudado.

4. 10 Estudo de Isotermas

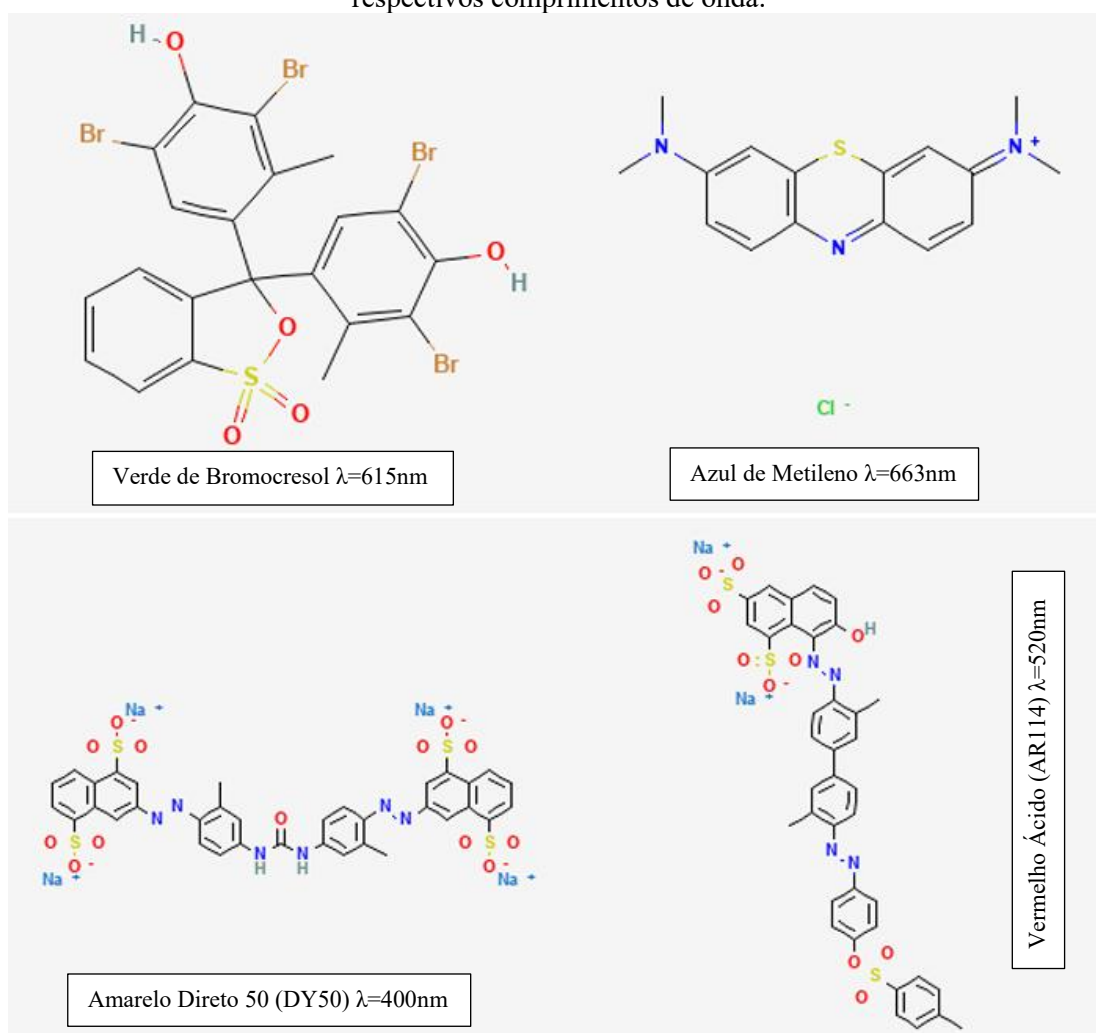
A metodologia empregada ao Estudo de Isotermas ocorreu semelhante aos demais estudos de Adsorção com amostras em triplicata com as constantes de massa (9mg), pH (5), concentração (10mL) e tempo (90min) determinadas nos estudos anteriores sendo a temperatura a variável associada ao teste. Desse modo, foram utilizadas três temperaturas diferentes aos quais os polímeros em solução foram submetidos, sendo elas: 27°C, 37°C e 47°C. Em Erlenmeyers de 125mL foram adicionadas a massa e a concentração

determinadas. Após isso, são direcionados ao Shaker onde foram ajustados a temperatura para as condições determinadas acima, a agitação de aproximadamente 160 rpm e o tempo de 90 minutos. Finalizada essa etapa é realizada a leitura das amostras no espectro e, obtidos os dados, esses valores são aplicados aos modelos de isoterma para determinar aquele de melhor encaixe aos dados experimentais.

4. 11 Estudo de seletividade

A avaliação da seletividade para análise do sensor proposto foi realizado utilizando três corantes diferentes, sendo eles: Vermelho Ácido 114 (AR114); Azul de Metileno (AM) e o Amarelo direto ou Direct Yellow 50 (DY50), como se pode observar na Figura 8.

Figura 8 - Fórmulas estruturais dos corantes empregados como interferentes e seus respectivos comprimentos de onda.



Fonte: [PubChem](#) (2025).

A escolha por tais corantes ocorre tanto por apresentarem estruturas parecidas, como estruturas diferenciadas. Para cada um deles foram preparadas soluções com as mesmas concentrações anteriormente utilizadas e, para cada um dos corantes foi avaliado seu comprimento de onda específico através do espectro.

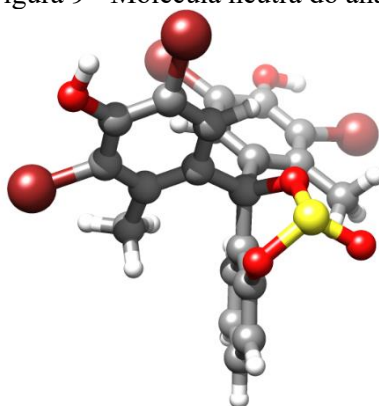
A seletividade é uma propriedade crítica que determina a eficácia dos MIPs. Assim, o estudo visa obter aquela molécula a qual o material apresente melhor seletividade, ou seja, aquela molécula com a qual o material melhor combina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelagem molecular

Foi realizada a otimização do analito a partir de simulação computacional onde foram obtidos os resultados para a molécula neutra e seus orbitais moleculares HOMO e LUMO. A Figura 9 é uma representação 3D da molécula do analito em sua forma neutra. A partir da imagem, é possível observar que a molécula apresenta uma estrutura formada por grupos funcionais com destaque para os grupos com ligações C=O, C-O e C=C.

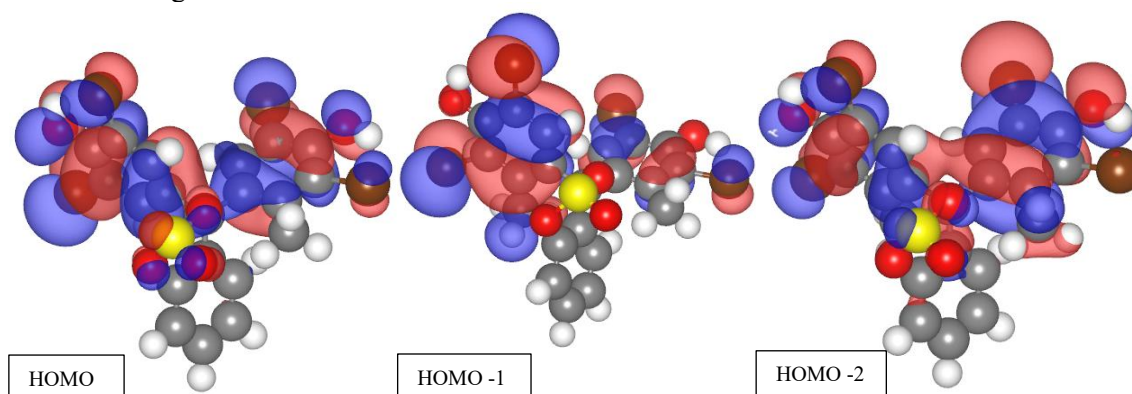
Figura 9 - Molécula neutra do analito.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A otimização do corante VB foi realizada utilizando o nível de teoria PBE+TS/light-tier2 e incorporando a correção PBE-TS permitindo descrever, adequadamente, as interações não covalentes predominantes para a molécula. No que compete aos orbitais moleculares, foram obtidos os resultados das Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Orbital molecular HOMO da molécula neutra do corante VB.

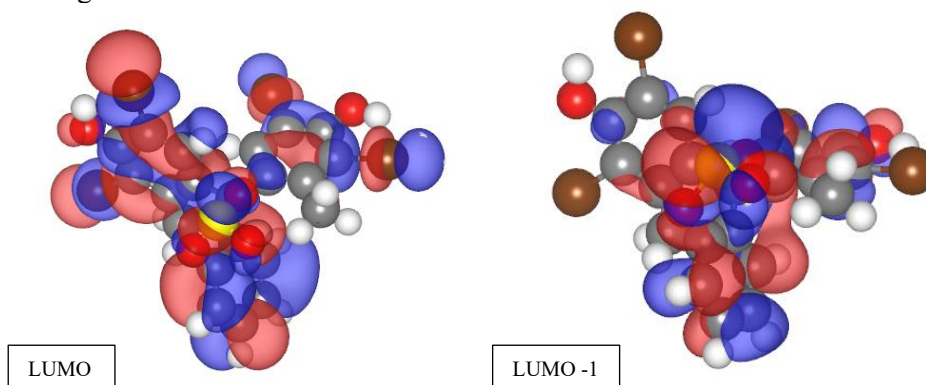


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A densidade eletrônica presente no orbital HOMO (Figura 10) está concentrada principalmente no anel aromático e nos grupos doadores elétrons, o que sugere papel importante dos grupos carbonílicos e hidroxilas em interações químicas. O nível mais alto ocupado (HOMO) é encontrado em -6,69 eV.

O LUMO (Figura 11) apresenta maior densidade nas regiões onde a molécula pode aceitar elétrons, com a presença de lóbulos amplamente distribuídos e mais distantes dos núcleos, seu nível mais baixo desocupado (LUMO) está situado em -1,43 eV.

Figura 11 - Orbital molecular LUMO da molécula neutra do corante VB.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O cálculo das propriedades eletrônicas do VB revelou um gap (diferença de energia entre o nível mais alto ocupado e o nível mais baixo desocupado) HOMO-LUMO resultando em um intervalo energético total de 5,26 eV, que pode ser obtida a partir da equação 5.1:

$$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Onde:

E_{HOMO} : energia do orbital molecular ocupado de maior energia;

E_{LUMO} : energia do orbital molecular desocupado de menor energia;

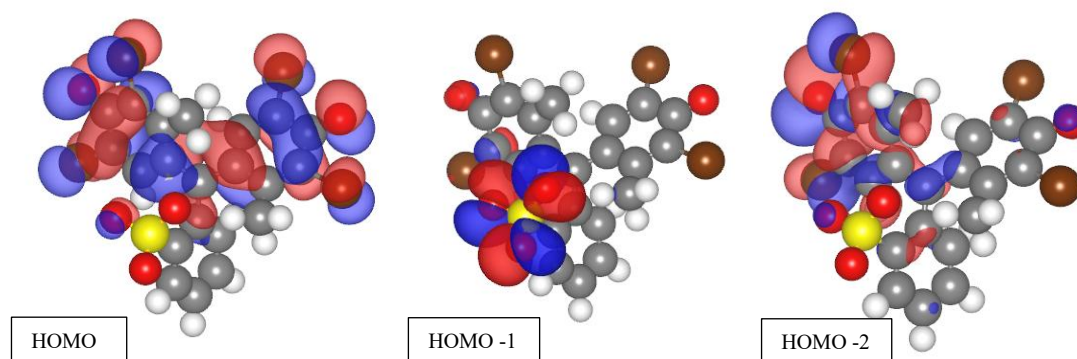
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$: diferença de energia entre os orbitais.

Logo, para a molécula neutra temos um GAP de:

$$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = -1,43 - (-6,69) = 5,26$$

Este valor indica um caráter eletrônico associado a elevada estabilidade e baixa reatividade química da espécie. A diferença de energia percebida reflete a separação entre os estados de fronteira e fornece subsídios para avaliar o comportamento eletrônico do sistema. Os orbitais moleculares HOMO-LUMO da molécula em seu estado aniônico também foram calculados. E estão representados nas Figuras 12 e 13. Observe:

Figura 12 - Orbital molecular HOMO da molécula do corante VB em seu estado aniônico.

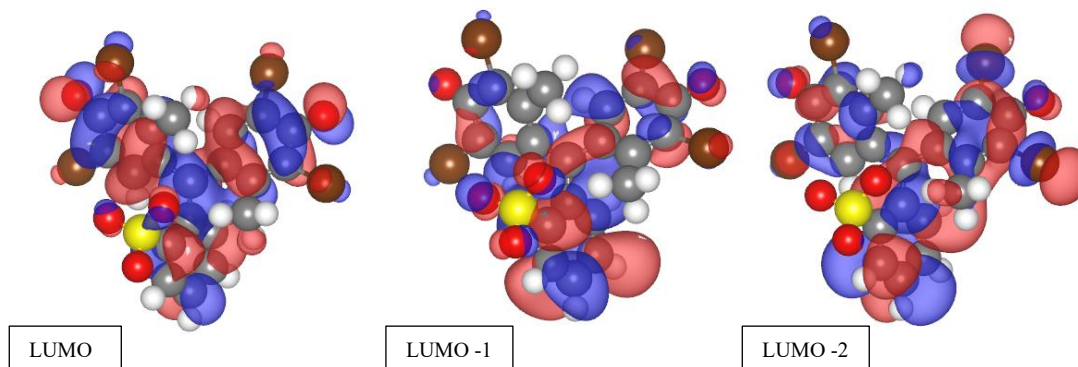


Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A geometria espacial da molécula evidencia a organização dos grupos funcionais e a conformação estrutural. As regiões translúcidas vermelhas e azuis apresentam os orbitais HOMO de maior relevância na reatividade e nota-se distribuição significativa da densidade eletrônica, especialmente nas ligações C=C, anéis aromáticos ligados à doação de elétrons. Além disso, tendo o nível mais alto ocupado encontrado em -0,257 eV.

O LUMO, por sua vez, tem nas regiões translúcidas vermelhas e azuis (Figura 13) densidade eletrônica concentrada especialmente próximas a oxigênios de dupla ligação e altamente eletronegativos que atraem densidade eletrônica, sendo grupos carbonílicos (C=O). Seu nível mais alto desocupado (LUMO) resultando em 2,453 eV.

Figura 13 - Orbital molecular LUMO da molécula do corante VB em seu estado aniônico.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

O cálculo das propriedades eletrônicas H-L revelou um gap com intervalo energético com valor de 2,45 eV. Este valor indica que a molécula está mais polarizável e quimicamente reativa. Em comparação ao estado neutro, o estado aniônico apresenta um valor de gap menor (Tabela 4), o que representa maior facilidade de promover elétrons do estado fundamental para os estados excitados, tornando a molécula mais reativa.

Tabela 4 - Comparativo do gap da molécula VB em estado neutro e estado aniônico.

ESTADO NEUTRO			ESTADO ANIÔNICO		
HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)
-6,69	-1,43	5,26	-0,26	2,20	2,45

É válido ressaltar que esse cálculo considera como gap elevado aquele que apresenta o valor mais negativo. Efetivamente isso significa que o gap 5,26 do estado neutro exige mais energia para a transição eletrônica do que o gap do estado aniônico, que reduz drasticamente pela adição do elétron. A análise da diminuição gap de 5,26 para 2,45 eV significa que a molécula sofre uma mudança eletrônica significativa (Li et al., 2018; Wang et al., 2022).

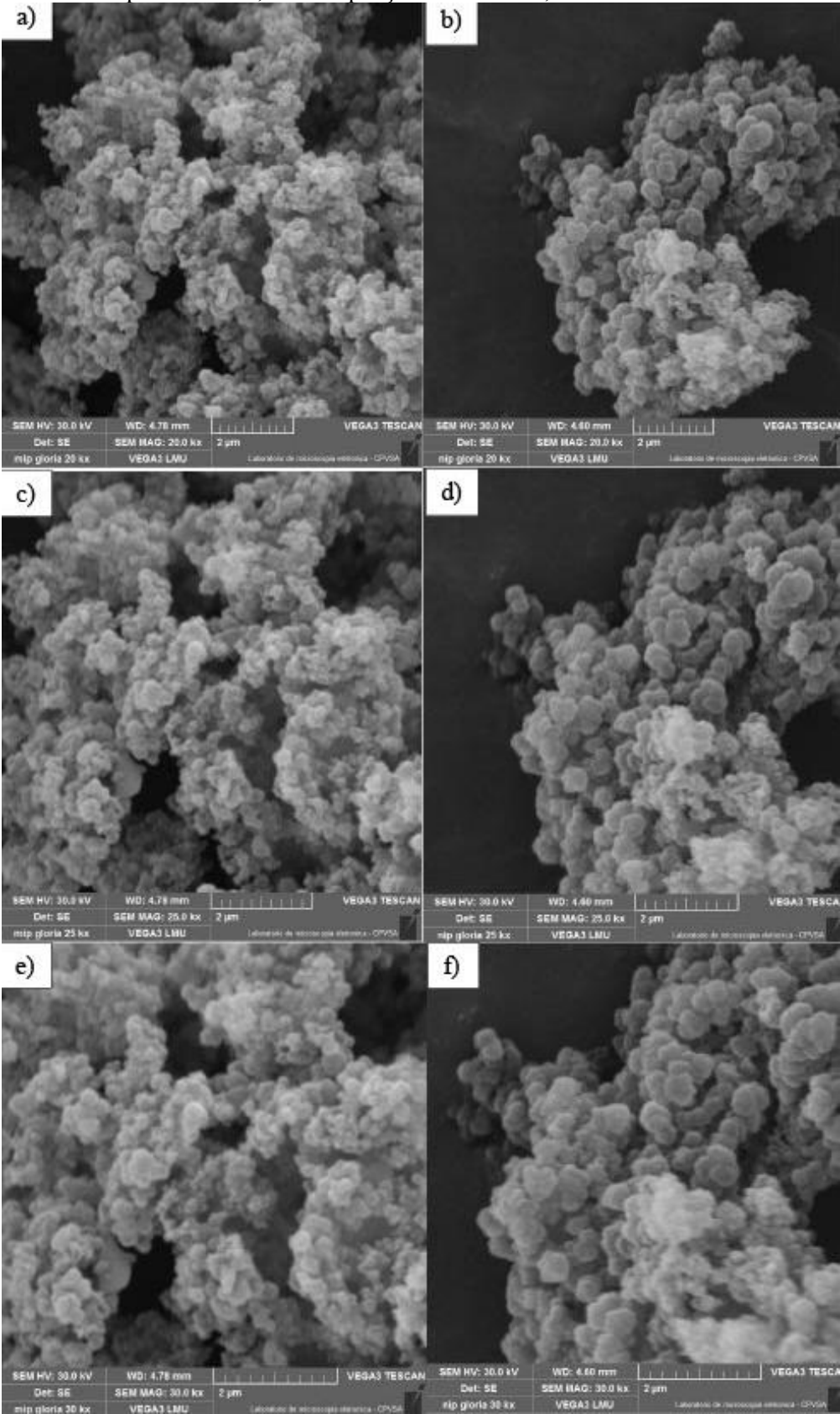
No contexto de corantes, sobretudo, para o corante estudado (VB), esse resultado está relacionado a mudança de coloração em função do pH, evidenciando que, ao receber um elétron, a molécula se torna mais reativa. Além disso, a diminuição do intervalo energético beneficia mudanças eletrônicas, admitindo maior interação com o meio e maior polarizabilidade, fenômeno usualmente associado a técnicas como a de adsorção (Ibrahim et al., 2024).

5.2 Caracterização dos polímeros

5.2.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizado o estudo da morfologia de MIP e NIP cujo objetivo é fornecer as características físicas das partículas do polímero. Desse modo, o ensaio foi realizado para amostras com diferentes níveis de ampliações e os valores relacionados são: 25.000, 30.000 e 40.000x. Na Figura 14, as imagens revelam a morfologia do material em escala nanométrica ou micrométrica.

Figura 14 - Imagens obtidas em ensaio com MEV do MIP (a, c, e) e NIP (b, d, f), respectivamente, com ampliações de 20.000x, 25.000x e 30.000x.



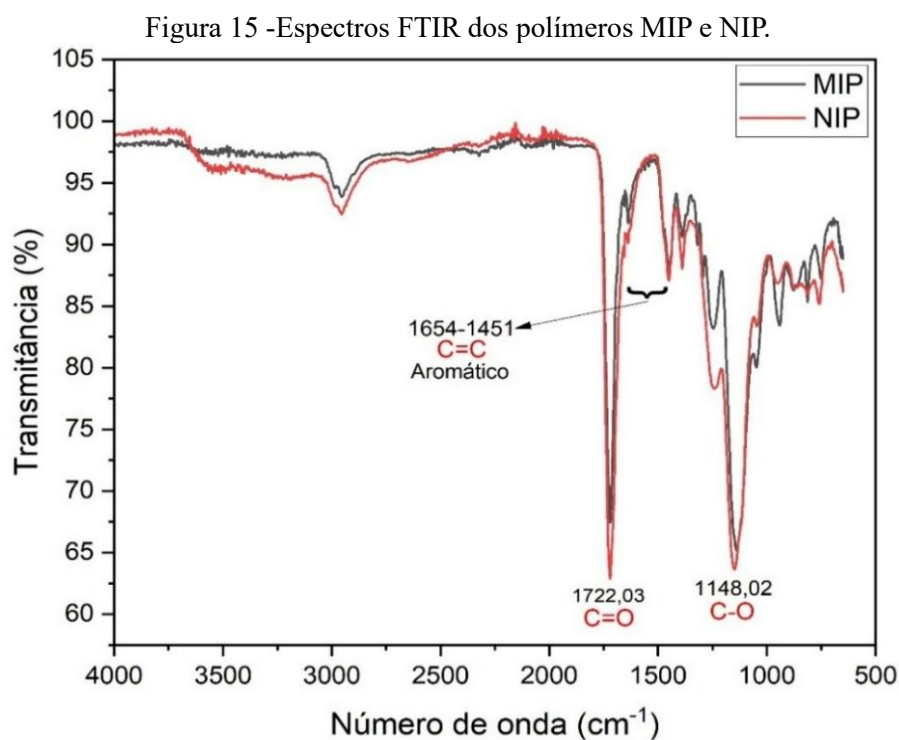
Fonte – Elaborado pela autora (2025).

Em relação ao MIP sua morfologia revela uma estrutura granular com partículas aglomeradas, a superfície visível apresenta rugosidade, o que é característico dos MIPs, pois, aumenta a área superficial e, com isso, favorece a adsorção ou o reconhecimento molecular. Observa-se, também, a presença de regiões mais escuras entre os aglomerados, as quais estão associadas à presença de poros e cavidades na matriz polimérica, formados durante a remoção da molécula molde, resultando em uma estrutura porosa não uniforme.

Comparando as imagens NIP com a MIP, nota-se que o NIP, devido à ausência do analito no processo de síntese, apresenta uma estrutura granulada, mais compacta, homogênea e com uma menor quantidade de poros e cavidades visíveis. Essa diferença na morfologia, comprova que o processo de impressão molecular é importante para a formação de uma maior quantidade de poros e cavidades, e é um indicativo de uma maior área superficial específica do MIP em relação ao NIP.

5.2.2 Caracterização por Infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

A caracterização por Infravermelho foi realizada com porção do MIP e NIP do material sintetizado e apresentou os seguintes resultados que podem ser observados no Figura 15:



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A análise dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos polímeros MIP e NIP é apresentada na Figura 15. Os dois espectros evidenciam a presença das principais bandas características da matriz polimérica e apenas diferenças discretas são observadas.

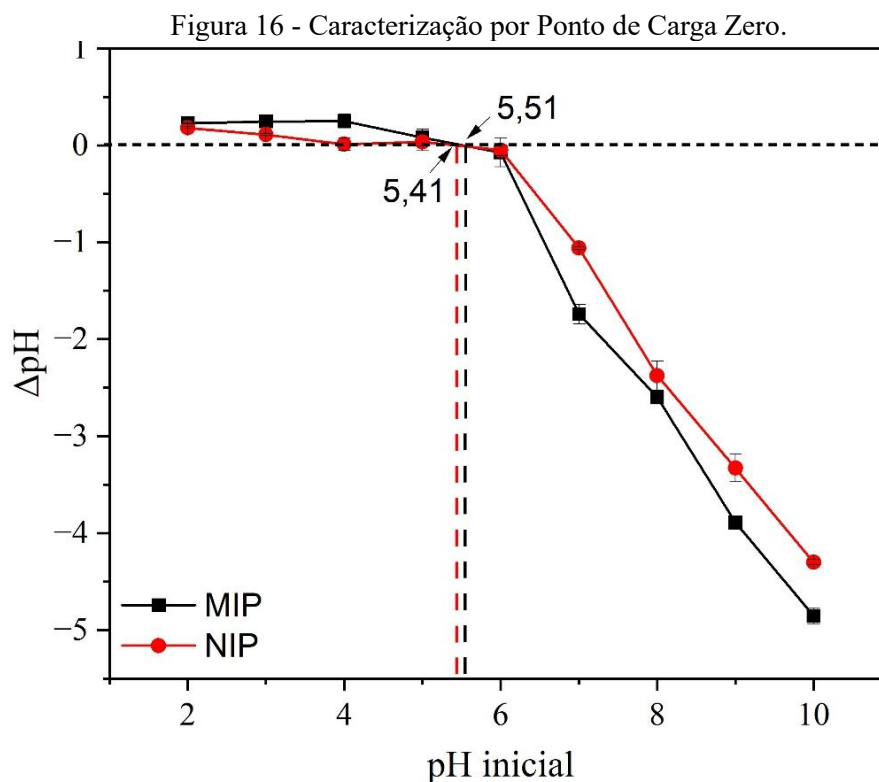
Os picos de adsorção das curvas MIP e NIP se apresentam em regiões específicas do espectro e indicam a presença de grupos funcionais, com bandas em destaque. A banda situada em $1722,03\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao grupo funcional carbonila mediante o estiramento C=O; na região das bandas $16540\text{-}1451\text{ cm}^{-1}$ há a formação dos grupos funcionais aromáticos com estiramento C=C e; a banda situada em $1148,02\text{ cm}^{-1}$ que pertence aos grupos funcionais éteres, álcoois com estiramento C-O.

As duas bandas C=O e C-O, em específico, apresentam maior intensidade no espectro devido à presença do monômero estrutural (EDGMA) que compõe a base da formação dos polímeros e cuja estrutura apresenta o grupo funcional éster. Desse modo, a presença do EDGMA evidencia a realização da polimerização. Outra evidencia está na menor intensidade apresentada na banda dos grupos funcionais aromáticos C=C, essa diminuição se deve ao fato da dupla ligação ser quebrada quando o indicador radicalar é inserido na síntese para dar início a polimerização.

Portanto, com base na análise dos espectros de MIP e NIP, é possível concluir que o processo de impressão molecular foi eficaz, evidenciando a presença de grupos funcionais característicos da matriz polimérica. Além disso, observa-se que as intensidades de transmitância nas amostras MIP e NIP apresentam pequenas variações, as quais podem ser atribuídas à interação do analito com o polímero durante a síntese do MIP. Uma vez que o analito é o componente responsável pela formação da cavidade impressa deixada a partir de sua remoção, indicando a formação bem-sucedida dos sítios de reconhecimento específicos, comprovando a eficiência da síntese do material.

5.2.3 Caracterização por Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O teste realizado para a caracterização do material quanto ao pH_{PCZ} encontrou os resultados apresentados na Figura 16.



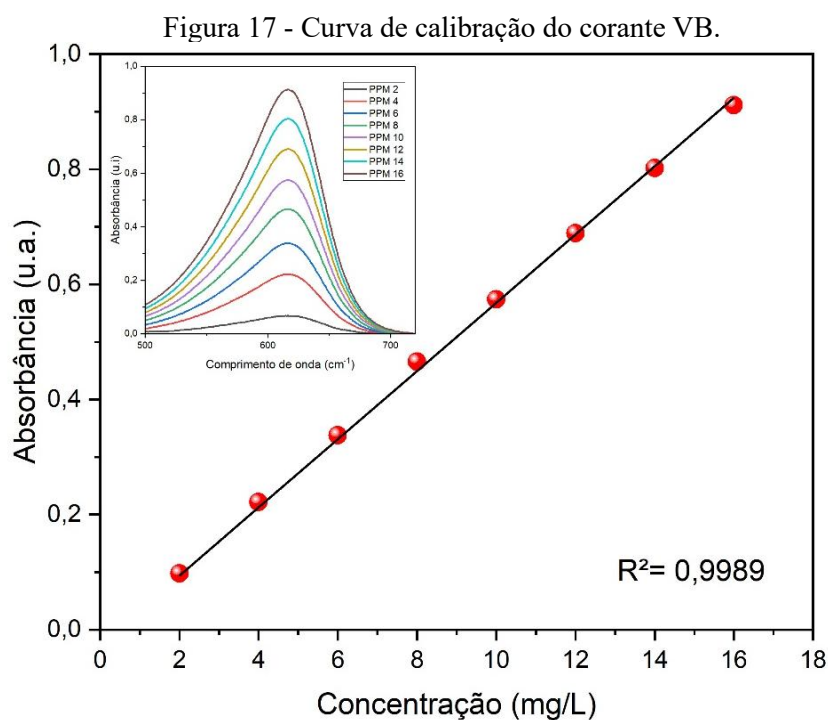
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Em relação ao ponto de carga zero, de acordo com a Figura 16, é possível concluir que: Do ponto zero (5,51) aos valores à sua esquerda, os valores do adsorvente (MIP) são positivos, ou seja, a carga nesse intervalo é positiva, o que caracteriza o comportamento típico de um corante aniônico, uma vez que, em contato com a água a superfície do material comporta-se negativamente. Então, do pH 2 ao ponto zero, pH_{PCZ} 5,51, o MIP irá adsorver melhor. Já do pH_{PCZ} 5,51 em diante, os valores de pH são negativos, podendo acontecer a repulsão de elétrons, pois, tanto o corante quanto a carga da superfície do material vão estar negativos. A curva do NIP se comporta de maneira semelhante à do MIP, observada pequena diminuição no valor do pH_{PCZ} para 5,41.

5.3 Curva de Calibração do corante Verde de Bromocresol

A técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é bastante utilizada para realização de análise quantitativa devido à sua alta sensibilidade e seletividade. Assim, a partir de seu uso, foi possível determinar o comprimento de onda adequado para o estudo, mas também determinar a concentração do VB em solução a partir da curva de calibração que mede a relação de absorbância por concentração, onde

a absorbância mínima e máxima, assim como, os valores de concentração estão presentes na Figura 17 abaixo:



A Figura 17 também apresenta o recorte do intervalo dos picos anteriormente e contém os valores de absorbância correspondentes às concentrações da solução utilizadas. A Tabela 4 apresenta os respectivos valores da relação concentração x absorbância com os quais o gráfico foi construído:

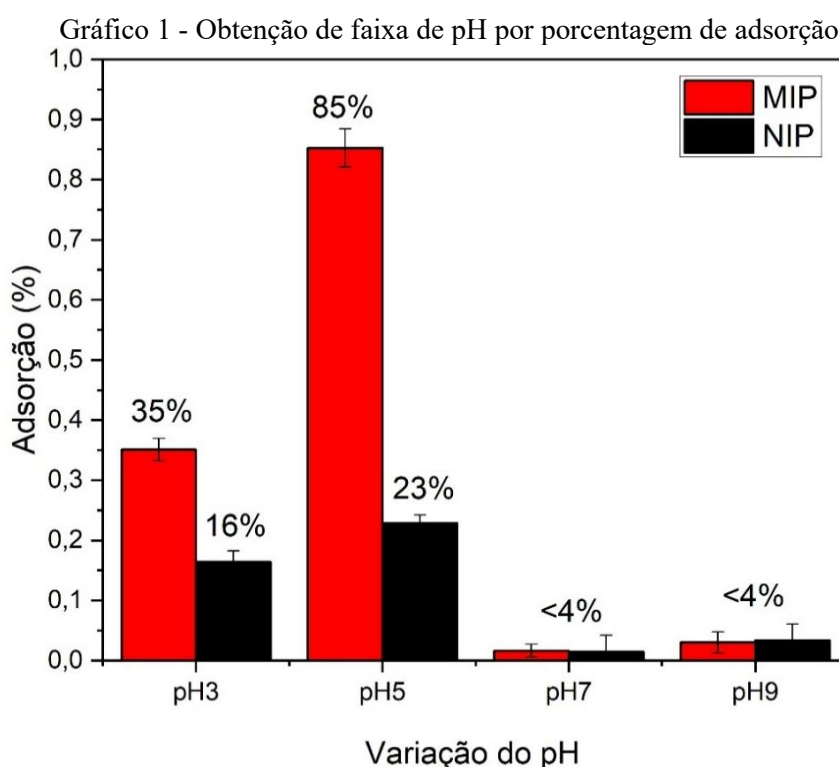
Tabela 5 - Concentração x Absorbância.	
Concentração (mg/L)	Absorbância (u.a)
2	0,098
4	0,222
6	0,338
8	0,466
10	0,574
12	0,689
14	0,802
16	0,911

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Desse modo, para a menor concentração 2 ppm a absorvância equivalente foi de 0,098 e para a maior concentração 16 ppm a absorvância obtida foi 0,911. Logo, para o valor máximo de absorvância (1) permitido concentrações maiores que 16 ppm não são adequadas, pois, ultrapassam o limite.

5.4 Análise de pH

De acordo com o teste de pH realizado nas diferentes condições de pH (3, 5, 7 e 9) foram obtidos os resultados apresentados no Gráfico 1 a seguir.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

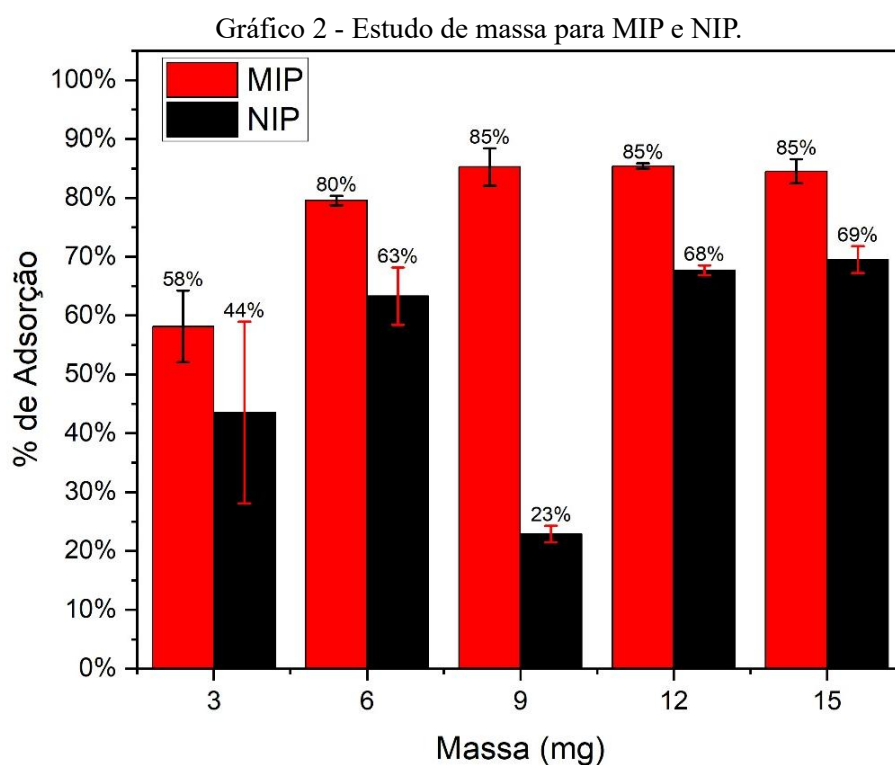
Mediante a aplicação da equação de % de adsorção (5.3.2) para as condições de pH, é possível concluir que o estudo apresenta resultado que condiz com a literatura e evidencia a faixa de pH para a qual o corante VB é eficiente. Logo, para o pH3 os valores percentuais de adsorção obtidos para MIP e NIP foram, respectivamente, 35% e 16%. No entanto, o pH5 foi aquele que apresentou os melhores valores de percentual de adsorção, 85% e 23% para MIP e NIP, sendo assim, aquele a ser adotado. Para os pH7 e pH9 os valores obtidos foram inferiores a 4% e, portanto, desconsiderados.

Ao analisar o dado experimental, é possível afirmar que o resultado corresponde ao esperado e apresenta um material onde o pH5 é aquele com maior desempenho estando

dentro da faixa de viragem do pH do analito (3,8 a 5,4). Isso significa dizer que, dentre os pHs aos quais o material foi submetido, seu comportamento correspondeu ao esperado para o corante VB, inclusive quando submetido aos pH 7 e 9, onde o material apresentou os menores valores, corroborando o fato de que, o corante não tem boa atuação quando fora da faixa de viragem do seu pH (Inácio, 2023; Galaviz, 2024).

5.5 Estudo de Massa

Para o estudo de massa foram realizados testes com diferentes valores de massa de MIP e NIP com o intuito de obter o valor ótimo para a massa de material a ser utilizada nos estudos de adsorção. Sendo assim, mediante a aplicação das equações foram alcançados os seguintes dados presentes no Gráfico 2:



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

De acordo com o Gráfico 2, a massa de 9mg obteve os melhores resultados apresentando um percentual de adsorção de 83% para o MIP e 23% para o NIP o que corresponde ao esperado nesse tipo de estudo.

5.6 Estudo de Cinética (Tempo)

O estudo de adsorção do corante verde de bromocresol em função do tempo, foi realizado para o adsorvente com massa 9mg e concentração de 10m.L⁻¹. O modelo cinético foi escolhido com base no coeficiente de regressão linear dos coeficientes de correlação dos valores R² e comparado ao peso de Akaike (wi). Os gráficos lineares para esses modelos e todos os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos gráficos dos modelos de ajustes experimentais e de maneira complementar, os critérios de seleção nas Tabelas 6 e 7 (Silva, 2019, p. 61).

Assim o modelo que melhor representa o mecanismo de adsorção para MIP e NIP pelo peso de Akaike foi o modelo de pseudo segunda ordem. Observe os Figuras 18 e 19:

Figura 18 - Mecanismo de adsorção do MIP em função do tempo.

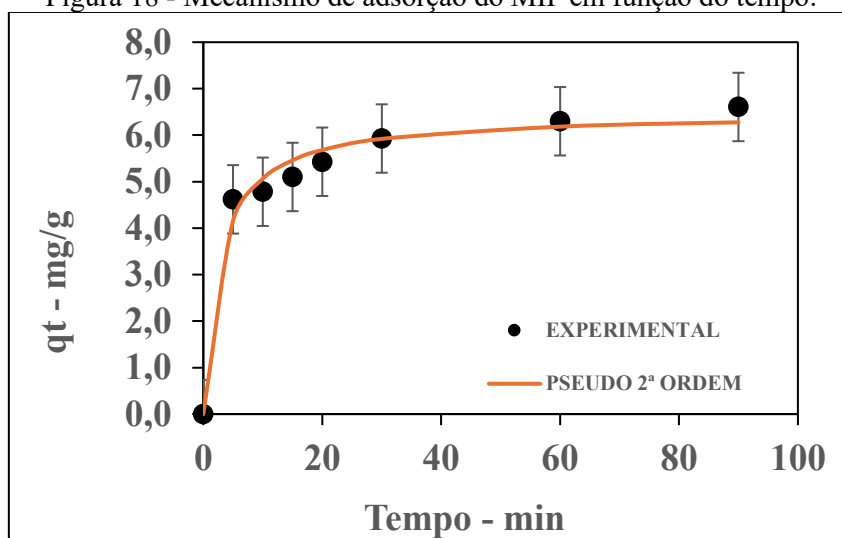
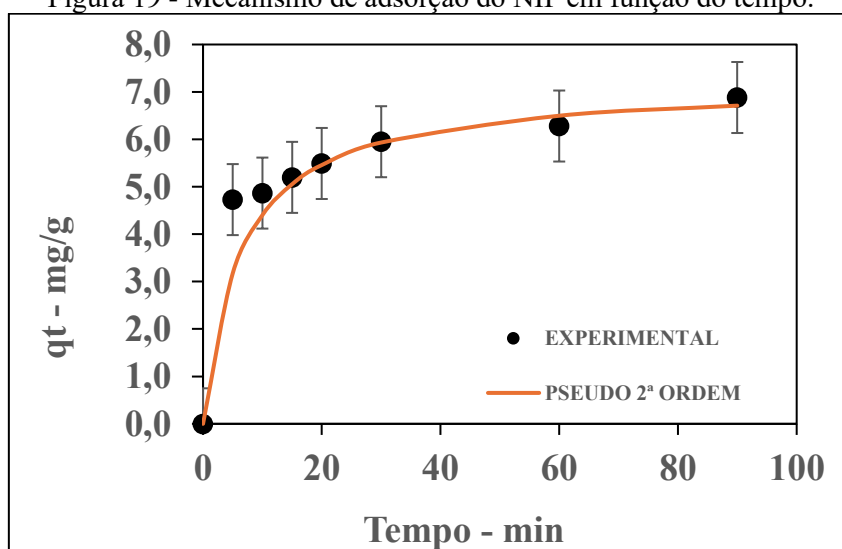


Figura 19 - Mecanismo de adsorção do NIP em função do tempo.



Fonte – Elaborado pela autora (2025).

Tabela 6 - Modelos cinéticos aplicados à adsorção do corante (MIP).

Modelo cinético	Critérios de seleção				
	R ²	R ² _{aj}	AIC	AICc	wi
PSEUDO 1 ^a ORDEM	0,4371	0,2119	-4,91	-2,51	0,0089
PSEUDO 2 ^a ORDEM	0,8264	0,7570	-14,32	-11,92	0,9906

Tabela 7 - Modelos cinéticos aplicados à adsorção do corante (NIP).

Modelo cinético	Critérios de seleção				
	R ²	R ² _{aj}	AIC	AICc	wi
PSEUDO 1 ^a ORDEM	0,9497	0,9245	-19,07	-16,07	0,0449
PSEUDO 2 ^a ORDEM	0,9790	0,9685	-25,18	-22,18	0,9549

Com base nas Tabelas 6 e 7 foi possível identificar que o modelo de Pseudo 2^a ordem foi aquele de melhor ajuste aos dados experimentais, de acordo com o critério de Akaike, cujos valores 0,9906 e 0,9549 (99,06% e 95,49%) resultam em um bom ajuste para o polímero, para MIP e NIP, respectivamente, quando aplicado a esse modelo. Em comparação ao modelo de melhor ajuste, o modelo de Pseudo 1^a Ordem, por exemplo, obteve um valor de apenas 0,89% para o MIP e 4,49% para o NIP. Os demais modelos, à semelhança do modelo de Pseudo 1^a Ordem, obtiveram valores percentuais significativamente baixos, evidenciando o bom ajuste do modelo de Pseudo 2^a Ordem.

Este resultado sugere que a etapa limitante do processo de adsorção de VB em MIP pode estar associada a mecanismos de quimissorção, nos quais ocorre o compartilhamento ou a troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato.

5.7 Estudo de Isotermas

O estudo das Isotermas, utilizando os parâmetros de massa, pH, tempo e concentração definidos nos estudos de adsorção anteriores, foi realizado nas temperaturas de 27, 37 e 47 °C, como exemplificados na Tabela 8 e nas Figuras 20 a 22, respectivamente.

Tabela 8 - Modelos isotérmicos aplicados às diferentes temperaturas

Modelo Isotérmico	Parâmetros do Modelo	Temperatura °C		
		27°C	37°C	47°C
LANGMUIR	R ²	-6,063	-24,704	-304,63
	R ² _{aj}	-7,240	-28,988	-355,56
	DPR	0,271	0,204	0,845
	X ²	1,779	1,470	3,181
	AIC	-6,442	-8,732	2,655
	AICc	-4,042	-6,332	5,055
	Wi	0,9291	0,9806	0,8463
	R ²	-12,441	-67,574	-467,13
FREUNDLICH	R ² _{aj}	-14,681	-79,003	-545,16
	DPR	0,516	0,543	1,295
	X ²	1,843	2,281	4,946
	AIC	-1,294	-0,882	6,066
	AICc	1,106	1,518	8,466
	Wi	0,0709	0,0194	0,1537

Com intuito de avaliar qual modelo melhor se aplica ao estudo, o critério de avaliação principal é o peso de Akaike (wi), cujo intuito é determinar qual amostra tem a maior probabilidade de descrever os fenômenos de adsorção no equilíbrio para o corante VB. Os resultados dos ajustes para as temperaturas de 27, 37 e 47°C concluem que o modelo matemático de Langmuir foi aquele que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, como pode ser visto nas Figuras 20 a 22.

Figura 20 - Isoterma de adsorção para a temperatura 27°C.

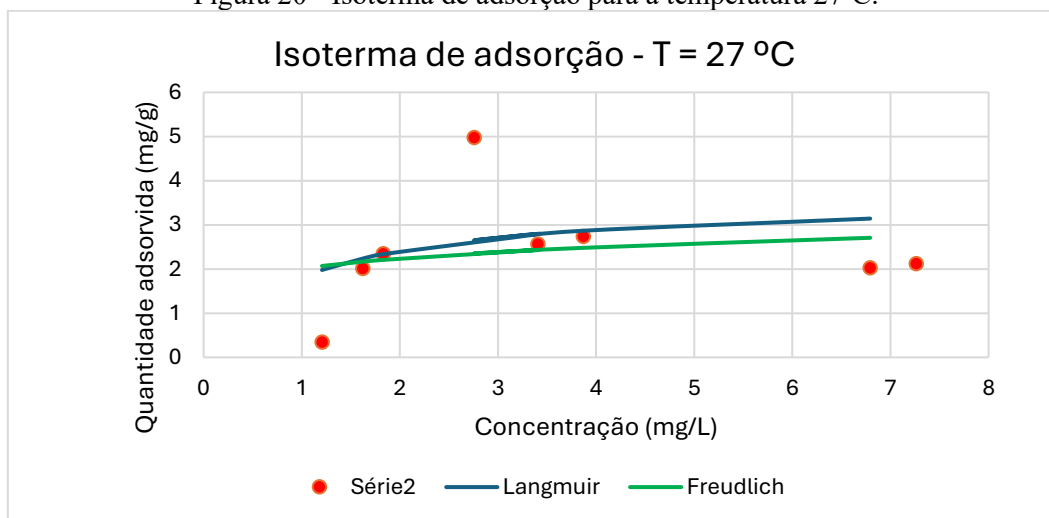


Figura 21 - Isoterma de adsorção para a temperatura 37°C.

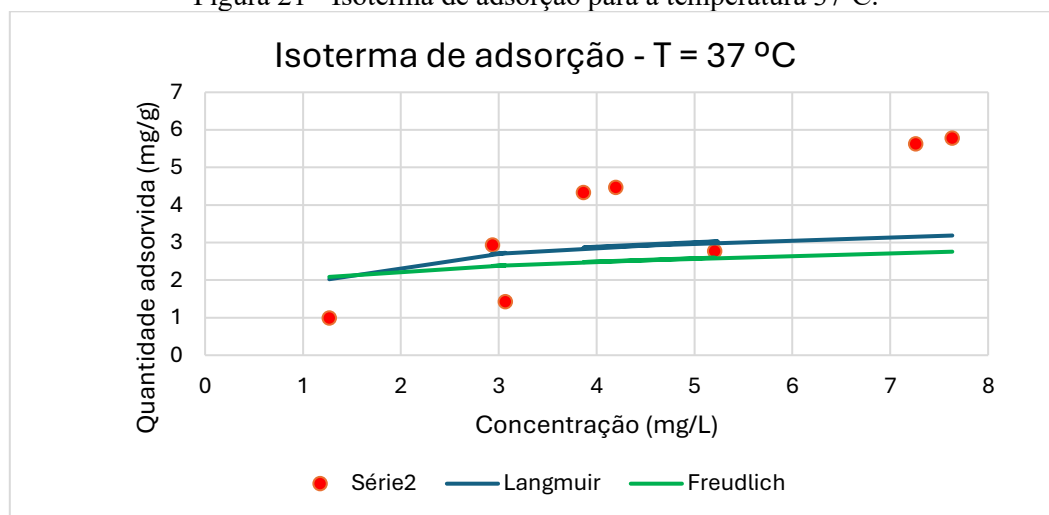
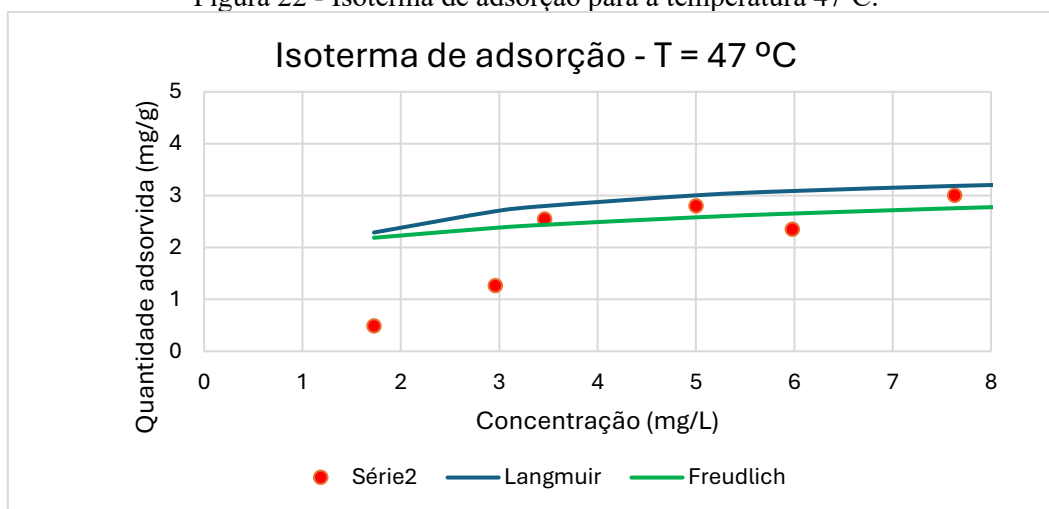


Figura 22 - Isoterma de adsorção para a temperatura 47°C.

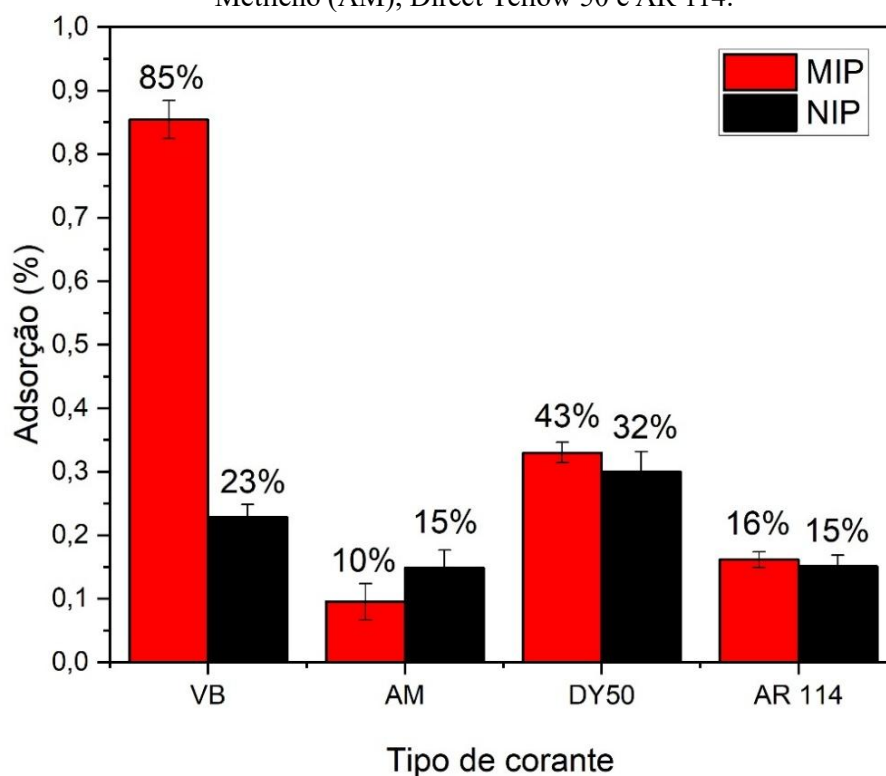


A isoterma de Langmuir conjectura um processo de adsorção do tipo monocamada onde há a presença de sítios ativos com contornos homogêneos. De acordo com a Tabela 8, o modelo de Langmuir para as temperaturas (27, 37 e 47°C) relacionadas apresentou um W_i com valores de 0,9291, 0,9806 e 0,8463, respectivamente, enquanto o modelo de Freundlich apresentou os valores de 0,0709, 0,0194 e 0,1537, de maneira respectiva. Em dados percentuais, o modelo de Langmuir obteve altos valores com os percentuais de 92, 98 e 84% sendo aquele que obteve os melhores resultados de ajustes aos dados experimentais para o corante Verde de Bromocresol.

5.8 Estudo de Seletividade

Da realização do estudo de seletividade para o qual foram utilizados três corantes diferentes associados ao analito estudado, é possível observar, a partir do Gráfico 3, alguns resultados interessantes. Observe:

Gráfico 3 - Estudo de seletividade com os corantes: Verde de Bromocresol (VB), Azul de Metileno (AM), Direct Yellow 50 e AR 114.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Como o esperado os valores de MIP e NIP para o analito estudado (VB) obtiveram os maiores valores sendo 85% e 22%, respectivamente. Também é evidente que o corante AM foi aquele que apresentou menor percentual de adsorção quando associado ao VB tendo, inclusive, um valor de MIP (10%) inferior ao de NIP (15%), o que sugere a baixa seletividade entre eles. O AR114 apresentou valores de MIP (16%) e NIP (15%) semelhantes, porém igualmente baixos. Já o DY50 apresenta um percentual mais elevado do que os demais, sendo eles, MIP (43%) e NIP (32%).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Da realização do estudo e a partir dos testes e caracterização se pode concluir que, de maneira geral, os resultados obtidos indicam um desempenho satisfatório em todas as etapas do estudo.

A simulação computacional revelou regiões distintas de potencial, confirmando a presença de áreas favoráveis à interação monômeros-analitos especialmente quando associadas a grupos funcionais de doação ou aceitação de elétrons, reforçando o entendimento do mecanismo de interação. Em relação ao gap ou intervalo energético a diminuição do estado neutro para o estado aniônico evidencia que a molécula se torna mais reativa ao receber elétrons. Isso está diretamente relacionado à mudança de coloração em função do pH.

A caracterização por FTIR evidencia a presença de grupos funcionais específicos para obter uma impressão molecular bem definida. A caracterização por MEV, por sua vez, mostrou que o MIP apresenta uma morfologia e porosidade mais adequadas para a adsorção quando comparado ao NIP, por ser aquele que contém, em sua síntese, a molécula molde. O estudo do Ponto de Carga Zero valores compatíveis ao comportamento esperado para o material, confirmando sua adequação ao estudo.

A curva de calibração comprovou linearidade adequada estando condizente com o que indica a literatura, portanto, possuindo base confiável para as análises. Os estudos de massa, tempo e pH apontaram as condições experimentais ideais para otimização da eficiência de adsorção e o teste de seletividade comprovou a maior afinidade do analito.

Os resultados mostraram que a eficiência do material é fortemente influenciada pelas condições de pH e apresenta desempenho satisfatório quando em pH experimental, em contrapartida, no pH neutro ou seja, no pH natural da água, seu desempenho reduziu drasticamente, confirmando que a eficiência do sistema está associada ao ajuste de pH para a faixa de atuação do corante.

Portanto, os resultados confirmam que tanto as técnicas de caracterização quanto os estudos experimentais aplicados foram bem-sucedidos, validando a aplicação do MIP para o sistema investigado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULRAHMAN, Sameer AM; QAZZAN, Jalal Ali Mohammed. SENSITIVE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRIPROLIDINE HYDROCHLORIDE DRUG IN THE CAPSULES VIA ION PAIR COMPLEX FORMATION. **Química Nova**, v. 46, n. 9, p. 860-866, 2023. Disponível em: [AR2022-0337.pdf](#). Acesso em: 23 abr. 2025.
- AGUIAR, R. L. O uso da espectroscopia vibracional na avaliação de impressões digitais: uma prova de conceito. p. 1–363046–3049, 2021. Disponível em: <file:///C:/Users/ingry/Downloads/2021_RaulLopesAguiar_tcc%20(1).pdf>. Acesso em: 15 dez. 2024.
- ALJUBIRI, Salha M. et al. Use of Euphorbia balsamifera Extract in Precursor Fabrication of Silver Nanoparticles for Efficient Removal of Bromocresol Green and Bromophenol Blue Toxic Dyes. **Molecules**, v. 28, n. 9, p. 3934, 2023. Disponível em: [Use of Euphorbia balsamifera Extract in Precursor Fabrication of Silver Nanoparticles for Efficient Removal of Bromocresol Green and Bromophenol Blue Toxic Dyes - Consensus](#). Acesso em: 08 abr. 2025.
- AQUINO, Mateus; BORGES, Willian MS. Uma revisão da Teoria do Funcional de Densidade (TFD): métodos e aplicação em agentes de contraste. **Revista Processos Químicos**, v. 15, n. 29, 2021. Disponível em: [Uma revisão da Teoria do Funcional de Densidade \(TFD\): métodos e aplicação em agentes de contraste | Revista Processos Químicos](#). Acesso em: 08 mai. 2025.
- ARAÚJO SILVA, Kessi Jhony de; DA SILVA SOUZA, Layanny Samara; MOURA, Karine Oliveira. Remoção dos corantes alaranjado de metila e verde de bromocresol de soluções aquosas por meio da adsorção em carvão ativado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 10, n. 2, p. 17104-17104, 2024. Disponível em: [Removal of methyl orange and bromocresol green dyes from aqueous solutions through adsorption on activated carbon | The Journal of Engineering and Exact Sciences](#). Acesso em: 02 jan. 2025.
- BANC, Roxana et al. Yellow and red synthetic food dyes and potential health hazards: A Mini review. **Bull. Univ. Agric. Sci. Vet. Med. Cluj-Napoca. Food Sci. Technol**, v. 81, p. 1-17, 2024. Disponível em: [Yellow and Red Synthetic Food Dyes and Potential Health Hazards: A Mini Review | Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology](#). Acesso em: 11 abr. 2025.
- BARBOSA, Mariana Carvalho; ZUNIGA, Abraham Damian Giraldo. Análise do ponto de carga zero e espectroscopia de infravermelho de um carvão ativado proveniente de bagaço de malte. **Research, Society and Development**, v. 13, n. 8, p. e13113846706-e13113846706, 2024. Disponível em: [Zero charge point analysis and infrared spectroscopy of an activated carbon from malt bagasse | Research, Society and Development](#). Acesso em: 22 mai. 2025.
- BARNETT, Jennifer C. Synthetic organic dyes, 1856–1901: an introductory literature review of their use and related issues in textile conservation. **Studies in Conservation**,

v. 52, n. sup1, p. 67-77, 2007. Disponível em: [Synthetic organic dyes, 1856–1901: an introductory literature review of their use and related issues](#). Acesso em: 15 abr. 2025.

BEZERRA, Lorena Cristina Rodrigues et al. Polímeros molecularmente impressos: um referencial teórico. In: Educação e Pesquisa em Química. Editora Científica Digital, 2022. P. 157-176. Disponível em: [220308026.pdf](#). Acesso em: 26 dez. 2024.

BURKE, K. Perspective on density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 136(15). 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4704546>.

CANCHANA T. KAVIYA, P. R. M. D. K. N. E. c. d. S. S. S. Investigação computacional sa interação solvente (td-dft, mep, homo-lumo), estudos de função de onda e estudos de acoplamento molecular de 3-(1-(3-(5((1-metilpiperidin-4-il)pirimidin-2-il)-6-oxo-1,6-dihidropiridazin-3-il)benzonitrila)). Elsevier, p. 1–13, 2023.

DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química nova**, v. 34, p. 764-770, 2011. Disponível em: scielo.br/j/qn/a/Vy8jxLSSjsfTkvXZRkbg4fQ/?format=pdf&lang=pt. Acesso em: 11 jun 2025.

DE SOUZA, Joalis Barbalho et al. Removal of Methylene Blue Dye in Aqueous Solution Using Chemically Modified Mimosa Caesalpiniiifolia Bark. **Chemistry Africa**, p. 1-10, 2025. Disponível em: [Removal of Methylene Blue Dye in Aqueous Solution Using Chemically Modified Mimosa Caesalpiniiifolia Bark | Chemistry Africa](#). Acesso em: 16 abr. 2025.

FERREIRA, Letícia Timoteo; DOS SANTOS ALMEIDA, Samora Machel; COELHO, Filipe Alves. CÁLCULO DE ADSORÇÃO ATRAVÉS DE PLANILHA EM EXCEL ADSORPTION CALCULATIONS WITH EXCEL WORKSHEETS. 2020. Disponível em: [INSTRUÇÕES PARA PUBLICAÇÃO NOS ANAIS DO CONEM 2006 \(Times New Roman, negrito, tamanho 14\)](#). Acesso em: 21 fev. 2025.

FIEDLER, L., Shah, K., Bussmann, M., & Cangi, A. (2022). Deep dive into machine learning density functional theory for materials science and chemistry. *Physical Review Materials*, 6(4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.040301>

FOGUEL, M. V. **Detecção e quantificação de corantes de importância ambiental empregando sensores químicos baseados em fibras ópticas e polímeros molecularmente impressos. 2015. 188 f.** 2015. Disponível em: [Detecção e quantificação de corantes de importância ambiental empregando sensores químicos baseados em fibras ópticas e polímeros molecularmente impressos](#). Acesso em: 10 mar. 2025.

GALAVIZ, Marco Arturo Arciniega; AYALA, Efraín Cortes. Remoción del colorante verde de bromocresol presente en agua utilizando el sistema fenton. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. e70322-e70322, 2024. Disponível em: [Remoción del colorante verde de bromocresol presente en agua](#)

utilizando el sistema fenton | Brazilian Journal of Animal and Environmental Research. Acesso em: 06 jan. 2025.

GONÇALVES, M. A., & Borges, W. M. S. *Uma Revisão da Teoria do Funcional de Densidade (TFD): Métodos e Aplicação em Agentes de Contraste*. V. 15, n 29, 2021. Disponível em: [Uma_revisao_da_Teoria_do_Funcional_de_Densidade_TF.pdf](#).

GRIFFIHS, D. J. *Mecânica Quântica*. [S.l.]: Editora Pearson Universidades, 2011.
INÁCIO, Dayane Karine et al. Desenvolvimento de um dispositivo microfluídico a base de papel empregando um sensor RGB. 2023. Disponível em: [Repositório Institucional - Universidade Federal de Uberlândia: Desenvolvimento de um dispositivo microfluídico a base de papel empregando um sensor RGB](#). Acesso em: 12 jan. 2025.

HAFNER, J., Wolverton, C., & Ceder, G. (2006). Designing DFT Calculations for Materials Science Toward Computational Materials Design: The Impact of Density Functional Theory on Materials Research. In *MRS BULLETIN • VOLUME* (Vol. 31). Disponível em: www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/.

IBRAHIM, Shaimaa M. et al. New combined experimental and DFT studies for adsorption of sole Azo-dye or binary cationic dyes from aqueous solution. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 14756, 2024. Disponível em: [New combined experimental and DFT studies for adsorption of sole Azo-dye or binary cationic dyes from aqueous solution | Scientific Reports](#). Acesso em: 19, ago. 2025.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of hazardous materials**, v. 367, p. 224-245, 2019. Disponível em: [Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations - ScienceDirect](#). Acesso em: 06 abr. 2025.

KHAN, S. et al. The DNA threat probing of some chromophores using UV/VIS spectroscopy. *World J Biol Biotechnol* 8 (2): 19–22 [em linha]. 2023. Disponível em: [The DNA threat probing of some chromophores using UV/VIS spectroscopy - Consensus](#). Acesso em: 08 abr. 2025.

LI, Hao et al. Functional group effects on the HOMO–LUMO gap of g-C₃N₄. **Nanomaterials**, v. 8, n. 8, p. 589, 2018. Disponível em: [Functional Group Effects on the HOMO–LUMO Gap of g-C₃N₄](#). Acesso em: 19, ago. 2025.

LIU, Jian et al. Profiling by HPLC-DAD-MSD reveals a 2500-year history of the use of natural dyes in Northwest China. **Dyes and Pigments**, v. 187, p. 109143, 2021. Disponível em: [Profiling by HPLC-DAD-MSD reveals a 2500-year history of the use of natural dyes in Northwest China - ScienceDirect](#). Acesso: 20, mar. 2025.

MANZOOR, J.; SHARMA, M. Impact of textile dyes on human health and environment. 162–169 [em linha]. 2019. Disponível em: [Impact of Textile Dyes on Human Health and Environment - Consensus](#). Acesso em: 11 abr. 2025.

MERA BENAVIDES, David Alejandro; MERA BENAVIDES, Adriana Consuelo. Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromocresol. **Revista Lasallista de investigación**, v. 8, n. 1, p. 28-41, 2011. Disponível em: [vol 8 n1 -.indd](#). Acesso em: 28 jan. 2025.

MORTARI, Bianca. Desenvolvimento, otimização e aplicação de sensor biomimético com tradução óptica seletivo ao corante verde ácido 16. 2019. Disponível em: [Desenvolvimento, otimização e aplicação de sensor biomimético com tradução óptica seletivo ao corante verde ácido 16](#). Acesso em: 16 dez. 2024.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020. Disponível em: [Repositório Institucional UFC: Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais](#). Acesso em: 05 de abr. 2025.

OLADOYE, P. O. et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential technologies for elimination from (waste) water. Results in Engineering, 100678 [em linha]. 2022. Disponível em: [Methylene blue dye: Toxicity and potential technologies for elimination from \(waste\)water - Consensus](#). Acesso em: 9 abr. 2025.

OSUNTOKUN, Jejenija; ONWUDIWE, Damian C.; EBENSO, Eno E. Aqueous extract of broccoli mediated synthesis of CaO nanoparticles and its application in the photocatalytic degradation of bromocresol green. **IET nanobiotechnology**, v. 12, n. 7, p. 888-894, 2018. Disponível em: [Aqueous extract of broccoli mediated synthesis of CaO nanoparticles and its application in the photocatalytic degradation of bromocresol green - Osuntokun - 2018 - IET Nanobiotechnology - Wiley Online Library](#). Acesso em: 16 abr. 2025.

SANTOS, V. P. Espectro vibracional do iodo na região do visível: Uma alternativa ao uso da espectroscopia raman. Revista Eletrônica de Química, v. 6, p. 898–910, 2014. Disponível em: [Espectro Vibracional do Iodo na Região do Visível: Uma Alternativa ao Uso da Espectroscopia RAMAN | Revista Virtual de Química](#). Acesso em: 19 jan. 2025.

SILVA, Alfredo José Ferreira da. Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio. 2019. Disponível em: [Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio](#). Acesso em: 07 abr. 2025.

SILVA, Simone Keily Costa. Remoção do corante têxtil ci reactive blue 203 utilizando casca de manihot esculenta crantz como adsorvente. 2019. Disponível em: [Remoção do corante têxtil c.i. reactive blue 203 utilizando casca de manihot esculenta crantz como adsorvente](#). Acesso em: 09 abr. 2025.

SIMONIN, Jean-Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016. Disponível em: [On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics - ScienceDirect](#). Acesso em: 05 abr. 2025.

SOUSA NETO, V. O. et al. Coconut bagasse treated by thiourea/ ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. *Bioresources*. v. 7, n. 2, p. 1504-1524, 2012. Disponível em: [\(PDF\) Bio Res 07 2 1504 Neto CHGBAFN Bagasse Thiourea Cd Remov 2181](#). Acesso em: 05 de abr. 2025.

SOUZA, Nilda Kenupp. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar. 2013. 116 f.** 2013. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)—Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. Disponível em: [Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar](#). Acesso em: 11 jun 2025.

TORRICO, Silvana Natali. Estudio espectrofotométrico de la interacción entre el verde de bromocresol y alcaloides. 2023. Disponível em: [RIUNNE FACENA AC Torrico SN.pdf](#). Acesso em: 28 jan. 2025.

WANG, Haibo; DONG, Caixia; YANG, Jucai. Theoretical Insights into the Geometrical Evolution, Photoelectron Spectra, and Vibrational Properties of $YGe_n-(n=6-20)$ Anions: From Y-Linked to Y-Encapsulated Structures. *ACS omega*, v. 7, n. 41, p. 36330-36342, 2022.