



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Alessandra Raquel Dantas

**Síntese e Caracterização de um Polímero Inteligente para Adsorção Seletiva do Corante
Rodamina B em Meios Aquosos**

MOSSORÓ/RN

2025

Alessandra Raquel Dantas

**Síntese e Caracterização de um Polímero Inteligente para Adsorção Seletiva do Corante
Rodamina B em Meios Aquosos**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para a obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de pesquisa: Síntese de Nanopartículas, Biopolímeros e Materiais Nanoestruturados.

Orientador: Prof. Dr. 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 tomar-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.

D192s Dantas, Alessandra Raquel.
Síntese e caracterização de um polímero
inteligente para adsorção seletiva do corante
Rodamina B em meios aquosos / Alessandra Raquel
Dantas. - 2025.
79 f. : il.

Orientador: Sabir Khan.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2025.

1. Adsorvente . 2. Polímero Molecularmente
Impresso. 3. Rodamina B. 4. Tratamento de
Efluentes. 5. Água de Rio. 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).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

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.

Alessandra Raquel Dantas

Síntese e Caracterização de um Polímero Inteligente para Adsorção Seletiva do Corante Rodamina B em Meios Aquosos

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para a obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de pesquisa: Síntese de Nanopartículas, Biopolímeros e Materiais Nanoestruturados.

Defendida em: 29/05/2025.

BANCA EXAMINADORA

Sabir Khan, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

Documento assinado digitalmente
 **SABIR KHAN**
Data: 27/08/2025 22:00:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Sajjad Hussain, Prof. Dr. (UFAM)
Membro examinador

Documento assinado digitalmente
 **SAJJAD HUSSAIN**
Data: 27/08/2025 23:47:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Júlio César Pereira Barbosa, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Documento assinado digitalmente
 **JULIO CESAR PEREIRA BARBOSA**
Data: 28/08/2025 08:01:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser meu guia e me ajudar a persistir.

Aos meus pais, Maria de Lourdes e Manoel Messias por me motivarem e vibrarem comigo a cada conquista.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sabir Khan por ter me dado todo o suporte necessário para realização da pesquisa. Agradeço por sua amizade, paciência, disponibilidade, compreensão, ajuda, incentivo e por acreditar em meu potencial.

Aos meus colegas de pós-graduação: Levi Bessa, Ycaro Maia, Karla Graziele e Glória Leite pela companhia ao longo da jornada acadêmica do Mestrado.

A todos do meu grupo de pesquisa SENSIMAT pelo apoio nesse trabalho, especialmente a Júlia Paula e Claelson Filho por suas contribuições perante a essa pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

A Paulo Sérgio Fernandes pelo suporte durante o desenvolvimento experimental e apoio técnico.

A todos os Professores e colaboradores do Programa de Pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM e a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA pelo incrível Programa implementado em nossa região e também por todo conhecimento que me permitiram obter.

Aos membros colaboradores da banca pela disponibilidade de tempo e contribuições para finalização desse trabalho.

ÉPIGRAFE

“Acredite que nenhum de nós já nasceu com jeito para super-herói. Nossos sonhos a gente é quem constrói. É vencendo os limites. Escalando as fortalezas. Conquistando o impossível pela fé. ”

(Jamily, “Conquistando o Impossível”).

RESUMO

A indústria de corantes têxteis movimentava grandemente a economia mundial. Boa parte dos corantes artificiais possuem características tóxicas ao ambiente e aos seres vivos. Através da utilização do Polímero Molecularmente Impresso (MIP), torna-se possível detectar e quantificar corantes. Esse material apresenta baixo custo, boa seletividade e longevidade. Este estudo propõe a síntese de MIP usando como molécula molde ou *template* o corante Rodamina B (RB), um poluente usado para tingir várias substâncias, possui propriedades cancerígenas e pode se tornar motivo de irritação e várias outras doenças, o que torna imprescindível sua redução nos sistemas aquosos. O material de controle denominado de Polímero Não Molecularmente Impresso (NIP) também foi sintetizado para a realização dos estudos comparativos. Ambos os polímeros foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TGA), análise de Área Superficial Específica (ASE) pelo Método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Foi realizada a curva de calibração para o corante Rodamina B através da análise de espectrofotometria de UV-Visível, obtendo limite de quantificação de 0,1377 ppm, limite de detecção de 0,0454 ppm e coeficiente de determinação $R^2 = 0,9998$, afim de se avaliar a adsorção quando diferentes fatores são variados. Assim, a máxima adsorção foi obtida com 12 mg de MIP, pH neutro, concentração da solução analítica em 3,5 ppm e um tempo de equilíbrio de 60 min. Foi realizado também o teste de reutilização do MIP e a avaliação da capacidade de adsorção em amostra de água de rio. O MIP demonstrou ser eficaz na remoção do corante RB com 95,71% de adsorção para a massa de 12 mg, em condições otimizadas, enquanto que para NIP esse percentual foi de apenas 18,58%. O material MIP demonstrou seletividade superior para o analito RB, removendo 82,07% deste corante, em comparação a outros cinco potenciais interferentes. A porcentagem de recuperação e o percentual de remoção na amostra real de água de Rio foram, respectivamente, 87,17% e 71,54%. Os estudos cinéticos e isotermas de adsorção foram aplicados aos dados experimentais dos testes de adsorção com MIP e NIP, sendo os modelos mais adequados o modelo cinético de pseudo segunda ordem e o modelo de isotermas de Freundlich, respectivamente. O MIP pode representar uma abordagem interessante e promissora para a determinação rápida e seletiva do corante Rodamina B dos efluentes industriais despejados em rios por oferecer vantagens significativas em termos de seletividade, durabilidade e reutilização.

Palavras-chave: Adsorvente; Polímero Molecularmente Impresso; Rodamina B; Tratamento de Efluentes; Água de Rio.

ABSTRACT

The textile dye industry significantly drives the global economy. Many artificial dyes are toxic to the environment and living beings. Using Molecularly Imprinted Polymer (MIP), it becomes possible to detect and quantify dyes. This material is low-cost, has good selectivity, and is long-lasting. This study proposes the synthesis of MIP using Rhodamine B (RB) as a template molecule. This pollutant, used to dye various substances, has carcinogenic properties and can cause irritation and other diseases, making its reduction in aqueous systems essential. A control material, called Non-Molecularly Imprinted Polymer (NIP), was also synthesized for comparative studies. Both polymers were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TGA), Specific Surface Area (SSA) analysis by the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method and Point of Zero Charge (PCZ). The calibration curve for the Rhodamine B dye was performed through UV-Visible spectrophotometry analysis, obtaining a limit of quantification of 0.1377 ppm, a limit of detection of 0.0454 ppm and a coefficient of determination $R^2 = 0.9998$, in order to evaluate the adsorption when different factors are varied. Thus, the maximum adsorption was obtained with 12 mg of MIP, neutral pH, concentration of the analytical solution at 3.5 ppm and an equilibration time of 60 min. The MIP reusability test and the adsorption capacity of a river water sample were also performed. The MIP demonstrated effective removal of the RB dye, with 95.71% adsorption for a 12 mg mass under optimized conditions, while for NIP this percentage was only 18.58%. The MIP material demonstrated superior selectivity for the RB analyte, removing 82.07% of this dye compared to five other potential interferents. The recovery percentage and removal percentage in the real river water sample were 87.17% and 71.54%, respectively. Kinetic and adsorption isotherm studies were applied to the experimental data from the MIP and NIP adsorption tests, with the most appropriate models being the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich isotherm model, respectively. MIP may represent an interesting and promising approach for the rapid and selective determination of Rhodamine B dye in industrial effluents discharged into rivers, as it offers significant advantages in terms of selectivity, durability, and reusability.

Keywords: Adsorbent; Molecularly Imprinted Polymer; Rhodamine B; Wastewater Treatment; River Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Distribuição das espécies e estruturas químicas da Rodamina B em função do pH.....	17
Figura 2	– Esquema dos fenômenos de absorção e adsorção.....	19
Figura 3	– Formas mais comuns de isotermas de adsorção.....	22
Figura 4	– Esquema de Síntese do Polímero Molecularmente impresso.....	28
Figura 5	– Síntese, filtração, secagem, maceração e lavagem dos polímeros.....	29
Figura 6	– Ciclo de lavagem do Polímero Molecularmente Impresso.....	31
Figura 7	– Etapas envolvidas nos testes de adsorção e preparação das curvas analíticas....	34
Figura 8	– Soluções de 0,5 a 4 ppm do corante Rodamina B analisadas no espectro do UV-Visível.....	35
Figura 9	– Teste de Massa dos polímeros.....	36
Figura 10	– Soluções de 0,5 a 4,0 ppm analisadas no UV-Vis a) Ácido vermelho 114, b) Brilliant Green, c) Violeta direto 51, d) Direct Yellow 50 e e) Reactive black...	39
Figura 11	– Soluções iniciais com os analitos Rodamina B, Violeta Direto 51 e Ácido Vermelho 114, da esquerda para direita, contendo os polímeros MIP e NIP, antes da etapa de agitação.....	40
Figura 12	– Monômero estrutural EGDMA.....	42
Figura 13	– FTIR do NIP.....	43
Figura 14	– FTIR do MIP.....	43
Figura 15	– FTIR do MIP e NIP.....	44
Figura 16	– Imagens do MEV para o MIP em 20, 25 e 40 kx.....	45
Figura 17	– Imagens do MEV para o NIP em 20, 25 e 40 kx.....	46
Figura 18	– Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ usando o método BET para MIP.....	48
Figura 19	– Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ usando o método BET para NIP.....	48
Figura 20	– Análise termogravimétrica para o Polímero Molecularmente Impresso.....	49
Figura 21	– Análise termogravimétrica para o Polímero Não Molecularmente Impresso....	50
Figura 22	– Teste de PCZ para o MIP e NIP.....	51
Figura 23	– Curva analítica para o corante Rodamina B.....	52
Figura 24	– Percentual de adsorção e quantidade adsorvida em miligramas por gramas de adsorvente em relação a massa de MIP.....	53
Figura 25	– Comparação da adsorção do MIP e NIP em percentual e quantidade adsorvida em miligramas por gramas.....	54

Figura 26	– Estudos em diferentes pHs da solução.....	55
Figura 27	– Quantidade adsorvida em miligramas por gramas de adsorvente em relação a variação no pH do MIP e NIP.....	56
Figura 28	– Amostras de NIP e MIP após centrifugação.....	57
Figura 29	– Equilíbrio de sorção para o MIP realizado em pH 7, massa de polímero de 12 mg e 4h de tempo de contato entre MIP e RB.....	57
Figura 30	– Equilíbrio de sorção para o NIP realizado em pH 7, massa de polímero de 12 mg e 4h de tempo de contato entre NIP e RB.....	58
Figura 31	– Tempo de equilíbrio (min) <i>versus</i> quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}) para o MIP.....	59
Figura 32	– Tempo de equilíbrio (min) <i>versus</i> quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}) para o NIP.....	59
Figura 33	– Antes e depois da interação por 60 minutos de tempo de equilíbrio entre o corante e o MIP.....	60
Figura 34	– Reutilização do Polímero Molecularmente Impresso.....	60
Figura 35	– Teste de reuso do MIP: percentual de adsorção e quantidade adsorvida em miligramas por gramas de MIP com massa de 12 mg de polímero.....	61
Figura 36	– Curva analítica para o corante Rodamina B.....	62
Figura 37	– Curva analítica para o corante Violeta Direto 51.....	62
Figura 38	– Curva analítica para o corante Ácido Vermelho 114.....	63
Figura 39	– Curva analítica para o corante Brilliant Green.....	63
Figura 40	– Curva analítica para o corante Reactive Black.....	64
Figura 41	– Curva analítica para o corante Direct Yellow 50.....	64
Figura 42	– Seletividade do MIP e NIP aos diferentes tipos de corantes.....	65
Figura 43	– Amostra de 10 mL de água de Rio contaminada com o corante Rodamina B a 3,5 mg/L em pH 7,15, após adsorção durante 4h pelo MIP e NIP, ambos a 12 mg, posterior a etapa de centrifugação.....	66
Figura 44	– Avaliação da capacidade de adsorção e percentual de remoção do MIP em amostra de água de Rio contaminada em Laboratório, na qual foi variada a concentração inicial da solução, pH da solução em 7,15 e massa de polímero de 12 mg.....	67
Figura 45	– Avaliação da capacidade de adsorção e percentual de remoção do NIP em amostra de água de Rio contaminada em Laboratório, na qual foi variada a	

	concentração inicial da solução, pH da solução em 7,15 e massa de polímero de 12 mg.....	68
Figura 46	– Modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich aplicados ao teste de concentração do adsorvente MIP com o analito RB.....	69
Figura 47	– Modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich aplicados ao teste de concentração do adsorvente NIP com o analito RB.....	70
Figura 48	– Modelos cinéticos aplicados ao estudo do tempo de interação do MIP com o adsorvato RB.....	73
Figura 49	– Modelos cinéticos aplicados ao estudo do tempo de interação do NIP com o adsorvato RB.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Área superficial BET e porosidade do MIP e NIP.....	47
Tabela 2	–	Limite de detecção e quantificação da curva analítica para o RB.....	52
Tabela 3	–	Comparação entre os modelos de Langmuir (Lg) e Freundlich (Fd) para o MIP.....	69
Tabela 4	–	Comparação entre os modelos de Langmuir (Lg) e Freundlich (Fd) para o NIP.....	70
Tabela 5	–	Comparação entre os modelos de cinética de adsorção para remoção da Rodamina B pela ação do MIP.....	71
Tabela 6	–	Critérios de Akaike aplicados aos modelos de cinética de adsorção da RB pelo MIP.....	72
Tabela 7		Comparação entre os modelos de cinética de adsorção para remoção da Rodamina B pela ação do NIP.....	74
Tabela 8		Critérios de Akaike aplicados aos modelos de cinética de adsorção da RB pelo NIP.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AR114	Ácido vermelho 114
ASE	Área Superficial Específica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BG	Brilliant Green
CPVSA	Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semi-Árido
DV51	Violeta direto 51
DY50	Direct Yellow 50
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Polímero Molecularmente Impresso
MM	Molécula Molde
NIP	Polímero Não Molecularmente Impresso
P.A.	Puro Para Análise
PCZ	Ponto de Carga Zero
RB	Rodamina B
RBC	Reactive black
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
TGA	Termogravimetria
UV-Vis	Espectrofotômetro de UV-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1. EFLUENTES INDUSTRIAIS	16
3.2. RODAMINA B	16
3.3. ADSORÇÃO	18
3.3.1. Adsorção física ou fisissorção	20
3.3.2. Adsorção química ou quimiosorção	20
3.3.3. Adsorção por troca iônica	20
3.3.4. Fatores que influenciam o processo de adsorção	21
3.4. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	21
3.4.1. Modelos de isotermas de adsorção	22
3.4.1.1. Modelo de Langmuir	23
3.4.1.2. Modelo de Freundlich	24
3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	24
3.5.1. Modelo de pseudo-primeira ordem	25
3.5.2. Modelo de Pseudo-seconda ordem	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	27
4.2. SÍNTESE DO MIP E NIP	27
4.3. LAVAGEM DO MIP E NIP	31
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS	32
4.5. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	33
4.6. OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA	34
4.7. TESTE DE MASSA DE POLÍMEROS	36
4.8. TESTE DE PH DA SOLUÇÃO	37
4.9. TESTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÃO	37
4.10. TESTE EM DIFERENTES TEMPOS DE INTERAÇÃO	38
4.11. TESTE DE SELETIVIDADE DOS POLÍMEROS	38
4.12. TESTE DE REUSO DO POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO	40
4.13. TESTE EM AMOSTRA REAL	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MIP E NIP POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	42

5.2	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44
5.3	CARACTERIZAÇÃO POR ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) E TERMOGRAVIMETRIA.....	47
5.4	CARACTERIZAÇÃO POR PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	50
5.5	CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ANALITO.....	51
5.6	ESTUDOS EM DIFERENTES MASSAS DE POLÍMEROS.....	53
5.7	ESTUDOS EM DIFERENTES pHs DA SOLUÇÃO.....	54
5.8	TESTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA SOLUÇÃO.....	56
5.9	TESTE EM DIFERENTES TEMPOS DE INTERAÇÃO.....	58
5.10	TESTE DE REUSO DO POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO.....	60
5.11	TESTE DE SELETIVIDADE DOS POLÍMEROS.....	61
5.12	TESTE EM AMOSTRA REAL.....	66
5.13	MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	68
5.14	MODELOS CINÉTICOS.....	71
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desponta como uma das maiores consumidoras de corantes sintéticos, movimentando economicamente US\$ 1 trilhão por ano, correspondendo a aproximadamente 7% do comércio global (OLADOYE *et al.*, 2024).

Desde muitos séculos, os corantes vêm sendo utilizados em todo planeta. Os corantes fornecem cor a vários materiais como têxteis, papéis e plásticos. Antigamente, eles eram extraídos de fontes naturais como plantas e insetos. A partir do surgimento dos corantes sintéticos houve prevalência de seu uso devido ao seu baixo custo e facilidade de produção em larga escala. É calculado que cerca de 280.000 toneladas por ano de corantes sintéticos foram descarregadas industrialmente no meio ambiente, resultando em uma quantidade significativa de descarte de águas residuais coloridas, contendo cerca de 10 a 20% dos corantes utilizados (DOMACENA; AQUINO; BALELA, 2020).

A Rodamina B (RB) pertence à família dos corantes xantenos, possui $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ como fórmula molecular, sua nomenclatura química pela IUPAC é cloreto de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xantenilideno]–dietilamônio e seu peso molecular é 479,02 g/mol. Esse corante é comumente aplicado em têxteis, alimentos, papel, plásticos, impressão, produtos farmacêuticos e em materiais a laser de corantes devido à sua alta estabilidade. É utilizado também em fogos de artifício, canetas esferográficas, folhas de carbono e tintas para carimbos. O corante RB é perigoso para animais e pessoas de diversas formas, provocando distúrbios de saúde como os respiratórios e de pele, além da irritação ocular. A implementação de medidas preventivas para evitar a poluição ambiental e economizar a água, a exemplo da purificação e reciclagem da água, é fundamental para garantir a disponibilidade de água limpa e pura para fins de beber e irrigar, sendo ambas uma necessidade global (WAGHCHAURE; ADOLE; JAGDALE, 2022). Diante desse cenário, a sua remoção de diversas fontes de água é essencial e fornece estímulo a diversos pesquisadores (WAGHCHAURE; ADOLE; JAGDALE, 2022; COSTA, 2020).

Nos últimos anos, tem sido proposta uma metodologia promissora e mais simples para extração, pré-concentração e posterior detecção de analitos. Trata-se dos Polímeros Molecularmente Impressos. Fundamentada na teoria de Pauling, a formação do MIP baseia-se na formação dos anticorpos. Essa síntese utiliza o analito de interesse, também conhecido de Molécula Molde (MM), para fazer a função do antígeno e o MIP tem a função de ser o anticorpo, pois ele forma um complexo ao redor do analito, ocorrendo então a modelagem do polímero (MORTARI, 2019).

A formação de cavidades seletivas à forma e o tamanho de um analito específico possibilita que os MIP's consigam ter ação semelhantes a sensores, por isso são considerados como anticorpos plásticos ou polímeros biomiméticos. Como características positivas dos Polímeros Molecularmente Impressos destacam-se a seletividade; síntese simples e rápida; resistência a ambientes ácidos ou alcalinos, pressão elevada e temperatura; durabilidade e baixo custo (MORTARI, 2019).

A etapa de síntese do MIP parte da interação do analito com o monômero funcional em meio a um solvente porogênico. Na segunda etapa o monômero estrutural é adicionado a mistura, seguido da inserção do iniciador radicalar. Essa síntese pode acontecer sob ou sem borbulhamento de nitrogênio, o qual é utilizado quando há oxigênio dissolvido no sistema. É importante destacar uma etapa fundamental do processo que é a lavagem do polímero após o processo de polimerização, através dela os sítios ativos ou as cavidades poliméricas seletivas tornam-se livres para ocupação pelo analito de interesse (MOHAJERI *et al*, 2011).

É de fundamental importância que os Polímeros Não Molecularmente Impressos, também sejam sintetizados para que os testes de adsorção possam ter coerência e possa ser confirmado o benefício da impressão molecular no polímero. Para a formação desses polímeros, todos os componentes da síntese de MIP são utilizados, mas com a diferença de não utilizar a molécula molde de impressão, ou seja, esse polímero não possuirá cavidades seletivas em teoria. A principal função desse material é a de ser o controle para estudos comparativos e de adsorção (CARO *et al.*, 2006).

Nessa perspectiva, o objetivo dessa pesquisa é a aplicação inteligente de um MIP específico para a adsorção do corante Rodamina B em água de rio contaminada por efluentes industriais por meio de ensaios em laboratório, desenvolvendo as etapas de síntese, caracterização polimérica, testes de adsorção e aplicação dos modelos isotérmicos e cinéticos de adsorção, os quais são amplamente difundidos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Explorar o potencial de aplicação de um Polímero Molecularmente Impresso específico para a remoção do corante Rodamina B de água de rio contaminada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar um Polímero Molecularmente Impresso e um Polímero Não Molecularmente Impresso;
- Caracterizar os polímeros através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura; Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier; Termogravimetria; análise de Área Superficial Específica pelo Método Brunauer, Emmett e Teller e Ponto de Carga Zero;
- Analisar os polímeros sintetizados no espectrofotômetro em condições de concentração, massa de polímero, tempo, pH, seletividade, reuso e amostra real;
- Avaliar a capacidade de adsorção seletiva do MIP comparada ao NIP;
- Aplicar os modelos da cinética de adsorção e os modelos das isotermas de adsorção aos dados experimentais;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. EFLUENTES INDUSTRIAIS

A implementação de medidas preventivas para evitar a poluição ambiental e economizar a água, a exemplo da purificação e reciclagem da água, é fundamental para garantir a disponibilidade de água limpa e pura para fins de beber e irrigar, sendo ambas uma necessidade global (WAGHCHAURE; ADOLE; JAGDALE, 2022).

Águas residuais não tratadas são fontes de várias substâncias químicas perigosas para os recursos hídricos naturais, elas são persistentes e difíceis de degradar por técnicas convencionais, afetam a flora e a fauna aquáticas, perturbando o ecossistema (CHIAM; PUNG; YEOH, 2020). Nesse cenário os corantes sintéticos, destacadamente os utilizados na indústria têxtil e de impressão, atraem expressiva atenção devido sua natureza tóxica (BADDOUH *et al.*, 2018).

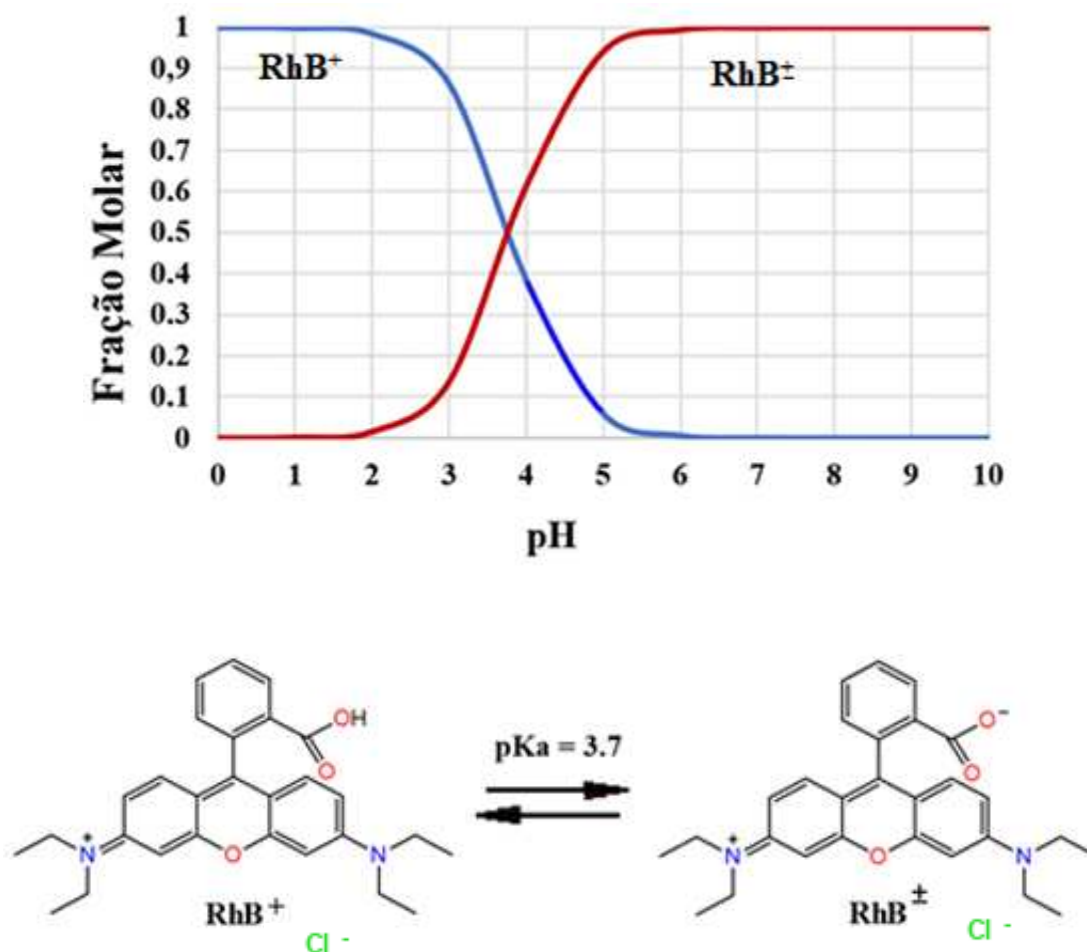
A industrialização crescendo rapidamente é um contribuinte significativo para a poluição da água. Além dos efluentes industriais as contaminações de fontes agrícolas, domésticas e clínicas impactam negativamente nas águas superficiais e subterrâneas. A indústria têxtil desponta como uma das maiores consumidoras de corantes sintéticos, movimentando economicamente US\$ 1 trilhão por ano, correspondendo a aproximadamente 7% do comércio global (OLADOYE *et al.*, 2024).

Os corantes são usados para fornecer cor a vários materiais como papéis, têxteis e plásticos. Antigamente, eles eram extraídos de fontes naturais como plantas e insetos. A partir do surgimento dos corantes sintéticos houve prevalência de seu uso, devido ao seu baixo custo e facilidade de produção em larga escala. É calculado que cerca de 280.000 toneladas por ano de corantes sintéticos foram descarregadas industrialmente no meio ambiente, resultando em uma quantidade significativa de descarte de águas residuais coloridas, contendo cerca de 10-20% dos corantes utilizados (DOMACENA; AQUINO; BALELA, 2020).

3.2. RODAMINA B

Batistela (2011) obteve os valores de pKa e Costa (2020) elaborou o diagrama exposto na Figura 1 que representa a distribuição das espécies da Rodamina em função do pH, evidenciando as estruturas químicas equivalentes.

Figura 1: Distribuição das espécies e estruturas químicas da Rodamina B em função do pH.



Fonte: Costa (2020).

O corante catiônico Rodamina B é classificado dentro da categoria de corante xanteno, tem destaque devido possuir as características de ser não biodegradável, neurotóxico, cancerígeno e irritativo ao sistema respiratório, em decorrência de sua estabilidade estrutural e indestrutibilidade. Esse corante é solúvel em água e anfotérico, suas propriedades fotofísicas distintas o tornam útil como um corante fluorescente traçador de água. O RB pode ser nocivo em concentrações de aproximadamente 1,0 mg/L, que são consideradas baixas. Ultimamente os processos de adsorção e oxidação avançada (POA) vem prendendo notável atenção por sua eficácia de remoção de RB de águas residuais, porém os comportamentos e mecanismos implícitos dessas técnicas permanecem ligeiramente entendidos. Nesse mesmo cenário, a eficácia de técnicas de adsorção e fotodegradação foi carregada através de pesquisas extensivas (OLADOYE *et al.*, 2024).

Em animais e humanos, o corante RB induz irritação gastrointestinal, vermelhidão da pele e pode ser tóxica quando inalada ou ingerida se frequentemente manuseada, resultando potencialmente em danos à tireoide e ao fígado (AL-GHEETHI *et al.*, 2022).

Estudo com em crustáceos, peixe-zebra (*Danio rerio*) e embriões de *Daphnia magna*, encontrou 50% de toxicidade a Rodamina B para essas espécies determinando a faixa de concentração letal e efetiva (CL50 e EC50) entre 14 e 24 mg/L. O padrão de qualidade de concentração máxima permitida (MAC-QS) para RB foi 140 µg/L, esse número baixo ressalta o grau de preocupação da presença da RB em águas residuais (SKJOLDING *et al.*, 2021).

A mitigação da presença de RB ou sua cor de águas residuais tem recebido foco significativo de pesquisadores e cientistas ambientais, impulsionando o desenvolvimento de várias técnicas de tratamento. Os métodos de captura de RB de acordo com a classe podem ser físicos, os quais estão a adsorção, coagulação e filtração; químicos, tais como o sistema Fenton, ozonização, oxidação assistida por catalisador e troca iônica; e por via biológica (OLADOYE *et al.*, 2024; LIM, *et al.*, 2017).

3.3. ADSORÇÃO

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas, sendo útil em vários setores industriais. A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, encontradas em quantidades traço, a exemplo dos metais tóxicos, BTEX, HPA's, ânions, entre outros, estimulou o desenvolvimento de tecnologias no intuito de removê-los dos resíduos líquidos e gasosos, uma vez que oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou por inefetividade dos métodos de tratamento físico-químicos. Nas últimas décadas, um dos métodos mais populares para esse fim que vem absorvendo espaço como um processo de separação e purificação é a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

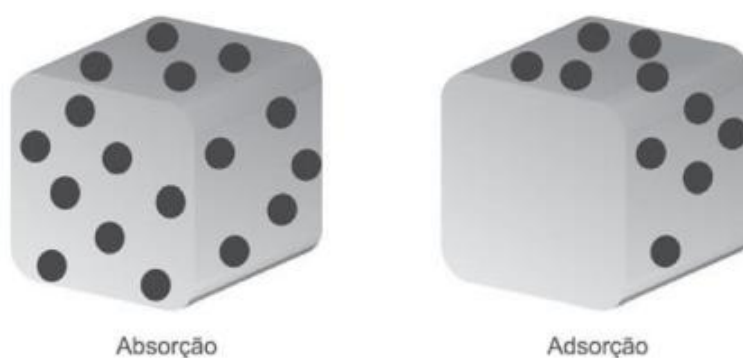
Na adsorção, o material que concentra certas substâncias na sua superfície é chamado de material adsorvente ou adsorbente, enquanto a substância que se fixa à sua superfície é denominada de adsorvato ou adsorbato. Esse processo acontece sob equilíbrio dinâmico entre as que adsorvem e as que são adsorvidas (MATOS, 2015).

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa utilizada para separar os componentes de uma mistura com base em sua afinidade por alguns deles. Nesse processo, os componentes presentes em fluidos líquidos ou gasosos migram para a superfície de um sólido adsorvente. Como a adsorção dos componentes ocorre sobre a superfície externa do material, quanto maior for essa área por unidade de massa, mais eficiente será o processo. Por essa razão, os adsorventes costumam ser sólidos com partículas porosas e/ou se apresentam finamente divididos. Precisamente os adsorventes são os materiais da interface na qual ocorre o acúmulo de substâncias, a interface pode ser do tipo gás-sólido, solução-sólido, solução-gás e solução-solução.

A alumina ativada, bauxita ativada, carvão ativado, resinas, gel de sílica, argilas, pastilhas deliquescentes e a peneira molecular estão dentre os adsorventes mais aplicados (MATOS, 2015).

Dentre as operações com transferência de massa também está a absorção que apresenta sistema semelhante ao da adsorção. Esses processos apresentam diferenças em relação ao comportamento das partículas do componente da mistura, na absorção, elas difundem-se e se distribuem por todo o volume da substância absorvente, enquanto na adsorção permanecem retidas apenas à superfície da substância adsorvente. De modo geral, o contrário dessas duas operações é a dessorção na qual os componentes saem de uma matriz ao invés de migrar para ela (MATOS, 2015).

Figura 2: Esquema dos fenômenos de absorção e adsorção.



Fonte: Matos (2015).

O mecanismo adotado, ou seja, a natureza das forças envolvidas, determina qual o tipo de adsorção. Diante disso, ela pode ser química, física ou por troca iônica. A adsorção comumente é necessária quando os métodos de destilação, extração e cristalização não são eficazes. Além disso, a adsorção geralmente é exotérmica, assim a quantidade de substância que os adsorventes conseguem acumular em sua superfície é reduzida com o aumento da temperatura do sistema (MATOS, 2015).

As velocidades de adsorção não são parâmetros confiáveis para diferenciar os tipos de adsorção. A adsorção física tende a ser rápida, embora possa se tornar mais lenta quando envolve a ocupação de estruturas porosas. Por outro lado, a adsorção química pode ocorrer rapidamente quando a energia de ativação é baixa ou inexistente, mas também pode ser um processo lento caso essa energia seja elevada (NASCIMENTO *et al*, 2020).

3.3.1. Adsorção física ou fisissorção

Na adsorção física, ou fisissorção, as partículas a serem separadas aderem à superfície do adsorvente por meio de interações moleculares fracas, como forças dipolo-dipolo e dipolo induzidas (forças de Van der Waals, similares às forças de coesão molecular) (MATOS, 2015).

A adsorção física é dita não localizada, pois acontece em toda a superfície adsorvente, A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica. Na termodinâmica para a fisissorção, o calor envolvido encontra-se normalmente abaixo de 10 kcal.mol^{-1} , ou seja, da ordem de uma condensação ou vaporização (NASCIMENTO *et al*, 2020).

As forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são superiores às forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido na fisissorção (CLAUDINO, 2003). Devido a ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e adsorvato, a fisissorção é reversível. Como ela é uma adsorção não localizada, a força de atração entre o componente do fluido e a superfície adsorvente é diminuída à medida que aumenta a formação de monocamadas sobrepostas nessa superfície (NASCIMENTO *et al*, 2020).

3.3.2. Adsorção química ou quimiosorção

A adsorção química, também conhecida como quimissorção, ligações são formadas entre os átomos ou moléculas das partículas que serão separadas e as partículas do material adsorvente (MATOS, 2015). Uma vez que as novas ligações resultam essencialmente da troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, as ligações químicas são expressivamente mais fortes em comparação a fisissorção. A adsorção química é altamente seletiva, porém não são todas as superfícies sólidas que possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, assim somente as moléculas presentes no fluido, que são capazes de se ligar ao sítio ativo, são adsorvidas. Como essa adsorção só pode ocorrer nos sítios ativos e em monocamada, ela é dita, então, localizada. A adsorção química pode ser de carácter irreversível, tendo o calor de adsorção na ordem do calor de reação, portanto, acima de 20 kcal.mol^{-1} (NASCIMENTO *et al*, 2020).

3.3.3. Adsorção por troca iônica

A adsorção por troca iônica é a outra classe de adsorção, ela acontece quando o adsorvente e o fluido realizam uma troca mútua de íons. Nessa operação, o adsorvente libera partículas

eletricamente carregadas (íons) para o fluido, enquanto este, simultaneamente, cede seus próprios íons para o adsorvente (MATOS, 2015).

3.3.4. Fatores que influenciam o processo de adsorção

Diversos fatores afetam o processo de adsorção, incluindo a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. A natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais são critérios que interferem na transferência de massa durante a adsorção (NASCIMENTO et al, 2020).

As características do adsorvente englobam sua densidade, área superficial e tamanho dos poros, a hidrofobicidade do material e os grupos funcionais existentes em sua superfície. Ao passo que a natureza do adsorvato é influenciada por fatores como polaridade, tamanho molecular, solubilidade e acidez ou basicidade. Além disso, as condições operacionais, como temperatura, pH e tipo de solvente, também desempenham um papel fundamental na adsorção (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; SEKAR et al, 2004).

3.4. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Na adsorção, as moléculas ou íons do adsorvato se deslocam do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que se atinja o equilíbrio, momento em que a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (C_e) está constante (NASCIMENTO *et al*, 2020).

A capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada quando o tempo de contato do adsorvato e adsorvente foi suficiente para o sistema atingir o estado de equilíbrio, ela indica a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente. Diante disso, fixando a massa de adsorvente (m) em um volume de solução (V) e variando as concentrações iniciais de adsorvato (C_o) experimentalmente, o gráfico envolvendo “ q_e ” versus “ C_e ” pode ser obtido. A relação “ q_e ” vs “ C_e ” é expressa matematicamente a partir da modelagem com as equações de isotermas. Resultante disso se tem o cálculo da capacidade máxima de adsorção de um adsorvente (COONEY, 1999).

Segundo Silva (2019), a quantificação do material adsorvido na superfície do adsorvente pode ser calculada conforme a Equação 1. Onde “ q_e ” é expressa em mg.g^{-1} ; “ C_o ” e “ C_e ” em mg.L^{-1} ; “ V ” em L e “ m ” em g.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

As principais equações de isothermas utilizadas nos estudos de adsorção são Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich. Os modelos de Langmuir e Freundlich por sua capacidade de descrever bem o comportamento dos dados experimentais e possuir apenas dois parâmetros tornam-se de mais fácil utilização (NASCIMENTO *et al*, 2020).

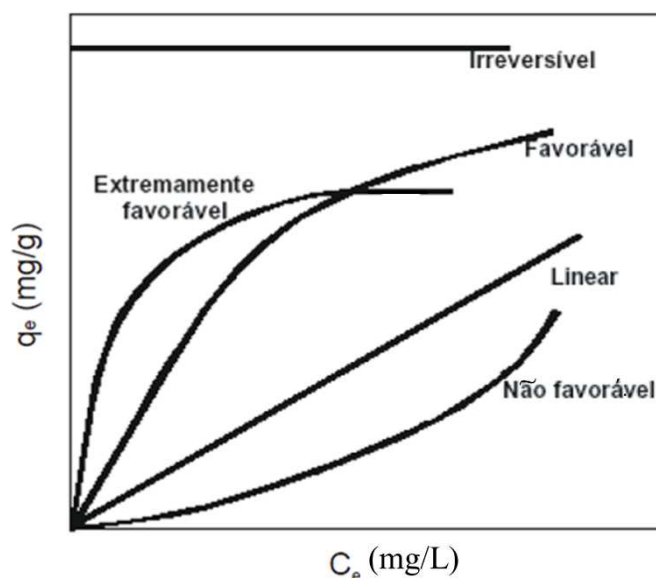
3.4.1. Modelos de isothermas de adsorção

As isothermas são diagramas representativos da variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, onde os experimentos foram conduzidos em temperatura constante (NASCIMENTO *et al*, 2020).

As formas mais comuns em que são representadas as isothermas de adsorção estão apresentadas na Figura 3. Elas fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, bem como descrevem como os íons do adsorbato interage com o adsorvente e torna possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (SILVA, 2019).

Na isoterma linear a concentração do soluto adsorvido no adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Já na isoterma favorável a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta mesmo em baixas concentrações de equilíbrio do adsorbato no fluido. Na isoterma irreversível, a concentração do soluto adsorvido no adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Já na isoterma desfavorável mostra baixa capacidade de remoção de soluto pelo adsorvente mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato no fluido (SILVA, 2019; NASCIMENTO *et al*, 2020).

Figura 3: Formas mais comuns de isothermas de adsorção.



Fonte: McCabe (1993).

3.4.1.1. Modelo de Langmuir

Langmuir (1916) admitiu que a adsorção máxima é alcançada quando as moléculas do adsorbato satura a monocamada da superfície do adsorvente. Os pressupostos das isotermas de Langmuir são (RUTHVEN, 1984):

- As moléculas do adsorbato aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados. Existindo um número definido de sítios;
- A adsorção acontece uniformemente na superfície do adsorvente, que é completamente homogênea e abarca números finito de sítios idênticos;
- Os sítios presentes na superfície do adsorvente têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada, ou seja, cada sítio adsorativo comporta uma molécula adsorvida.

A isoterma de Langmuir (1916) é representada pela equação 2:

$$q = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

Em que:

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

b : constante de Langmuir (L/mg);

Os parâmetros “ q_{max} ” e “ b ” podem ser obtidos linearizando a Equação de Langmuir, conforme a Equação 3. O gráfico de “ C_e/q_e ” em função de “ C_e ” terá como resultado uma linha reta obtida pelo método de ajuste linear por mínimos quadrados. A inclinação da reta será “ $1/q_{max}$ ” e a interceptação corresponderá a “ $1/(q_{max}b)$ ” (SILVA, 2019).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

O fator de separação ou fator de equilíbrio “RL” constata se a adsorção é favorável ou desfavorável, assim a forma da isoterma de adsorção pode ser prevista. O valor de “RL” é calculado

pela Equação 4. Se “ $RL > 1$ ” a isoterma é desfavorável; “ $RL = 1$ ” indica isoterma linear; “ $0 < RL < 1$ ” representa isoterma favorável e “ $RL = 0$ ” têm-se uma isoterma irreversível (SILVA, 2019).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

3.4.1.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (1906) considera o adsorvente como um sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção que por sua vez possuem diferentes energias adsorptivas. É um modelo empírico aplicado a sistemas não ideais, pioneiro em propor a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração dele no fluído. O modelo de Freundlich é uma distribuição exponencial de calores de adsorção que descreve a adsorção em multicamadas para sistemas heterogêneos. A equação da isoterma de Freundlich assume a forma não linearizada e linearizada conforme equações 5 e 6, respectivamente.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} C_e \quad (6)$$

Em que:

n : constante relacionada com a intensidade de adsorção;

k_f : constante relacionada com a capacidade de adsorção de Freundlich (mg/g)(L/mg)^{1/n}.

A partir da inclinação e da interceptação da reta do gráfico montado através dos dados experimentais expressos pela equação 6, é possível obter as constantes de Freundlich “ k_f ” e “ $1/n$ ”. O valor da constante de Freundlich “ n ” demonstra o grau de interação entre o adsorvato e o adsorvente, quanto menor o valor de “ n ”, maior é a interação entre eles (SILVA, 2019).

3.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção do adsorbato da fase fluida para o interior da partícula adsorvente em relação ao tempo. A compreensão do tempo necessário para

remover os contaminantes e da cinética de adsorção possibilita dimensionar sistemas apropriados de tratamentos de efluentes (SILVA, 2019).

A cinética de adsorção compreende três etapas: a transferência de massa externa que é o processo de transferências de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente; a difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros e por último a difusão na superfície que corresponde à difusão das moléculas completamente adsorvidas no decorrer da superfície do poro (INGLEZAKIS *et al.*, 2019).

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela agitação e pela concentração inicial do soluto que quando aumentada pode acelera-la. A segunda etapa na maioria dos casos é considerada a etapa determinante, principalmente quando se trata de adsorventes microporosos. Além disso, fatores como a temperatura, pH, força iônica, o tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros afetam a velocidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich são os mais difundidos nos estudos de adsorção. Por meio deles são conhecidos o mecanismo e as etapas controladoras do processo de adsorção, tais como a transferência de massa, difusão e reações químicas (SILVA, 2019).

Dentre os modelos aplicados nesse trabalho, os que são empregados com mais frequência são descritos a seguir.

3.5.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudo-primeira ordem, é baseado na capacidade dos sólidos, foi uma das primeiras equações desenvolvidas para os estudos de adsorção que apresentam soluto em solução líquida, sendo usada com frequência até os dias atuais. Para esse modelo a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao número de sítios de adsorção livres e as interações são reversíveis (SILVA, 2019). O modelo é exposto nas equações a seguir.

$$\frac{dq_{t'}}{dt'} = K_1(q_e - q_{t'}) \quad (7)$$

$$dq_{t'} = K_1(q_e - q_{t'})dt' \quad (8)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_{t'}}{(q_e - q_{t'})} = \int_0^t K_1 dt' \quad (9)$$

Em que:

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

q_t = quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Separando as variáveis da equação 7 e integrando a equação 9 para as condições de contorno $t'=0$ a $t'=t$ e $q_{t'}=0$ a $q_{t'}=qt$, obtêm-se a equação 10. Na qual, o valor de “ K_1 ” e “ q_e ” pode ser determinado pelo gráfico de “ $\ln(q_e - q_t)$ ” versus “ t ”.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (10)$$

3.5.2. Modelo de Pseudo-segunda ordem

Nesse modelo a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à quantidade de sítios ativos do adsorvente por ser um processo de quimissorção, assume-se, então, que o processo é controlado pela reação da interface líquido-sólido do adsorvente (SIMONIN, 2016).

Segundo Schwantes *et al.* (2016), para esse modelo ocorre troca ou doação de elétrons entre o adsorbato e adsorvente por meio de ligações químicas covalentes ou iônicas. Entretanto, nesse tipo de adsorção as trocas ocorrem especificamente nos centros ativos por uma única camada inicialmente, podendo ocorrer a formação de outras camadas por fisiossorção.

No modelo de pseudo segunda ordem a taxa de adsorção é diretamente relacionada ao quadrado do número de sítios livres, sendo representado a partir da Equação 11 (HO & MACKAY, 1999).

$$\frac{dq_{t'}}{dt'} = K_2(q_e - q_{t'})^2 \quad (11)$$

$$\int_0^{qt} \frac{dq_{t'}}{(q_e - q_{t'})^2} = \int_0^t K_2 dt' \quad (12)$$

Em que:

K_2 = constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

Separando as variáveis da equação 11, integrando e linearizando a equação 12 para as condições de contorno $t'=0$ a $t'=t$ e $q_{t'}=0$ a $q_{t'}=qt$, obtêm-se a equação 13. Na qual, o valor de “ K_2 ” e “ q_e ” podem ser determinados pelo gráfico de “ t/q_t ” versus “ t ”, onde a inclinação da reta é “ $1/q_e$ ” e o coeficiente linear é “ $1/(k_2 q_e^2)$ ”.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido majoritariamente no Laboratório de Síntese do Centro de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED), no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas do Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semi-Árido–CPVSA e Laboratório de Microscopia Eletrônica também do CPVSA. Todos esses laboratórios localizam-se na Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

O *software* Microsoft Excel 365 e o OriginPro Graphing & Analysis foram as ferramentas de cálculo e gráficas para análise dos dados experimentais.

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes e soluções utilizados para síntese dos polímeros e testes de adsorção foram o corante Rodamina B de fórmula molecular $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (Supelco P.A. $\geq 97,0\%$) como molécula molde ou *template*; ácido metacrílico (Sigma-Aldrich 99%) como monômero funcional; etileno-glicol-dimetacrilato “EGDMA” (Sigma-Aldrich 98%) como monômero estrutural; peroxidissulfato de potássio “KPS” (Sigma-Aldrich P.A./ACS 99%) como iniciador radicalar. O álcool etílico hidratado (Itajá 70° INPM) foi utilizado como solvente porogênico, assim como solvente de lavagem junto com o ácido acético glacial (Sigma-Aldrich ACS 99,7%). Os ajustes de pH foram realizados com ácido clorídrico (Neon 37% P.A./ACS) numa concentração de 0,1M e hidróxido de sódio na concentração 0,1M (Dinâmica P.A./ACS). Cloreto de sódio (Sciavicco P.A./ACS) na concentração de 0,05M foi utilizada para realização do teste de ponto de carga zero (PCZ). Todas as soluções foram preparadas com água destilada, exceto no teste em amostra real que a solução foi preparada com água do Rio Jaguaribe localizado na cidade de Russas no Ceará.

4.2. SÍNTESE DO MIP E NIP

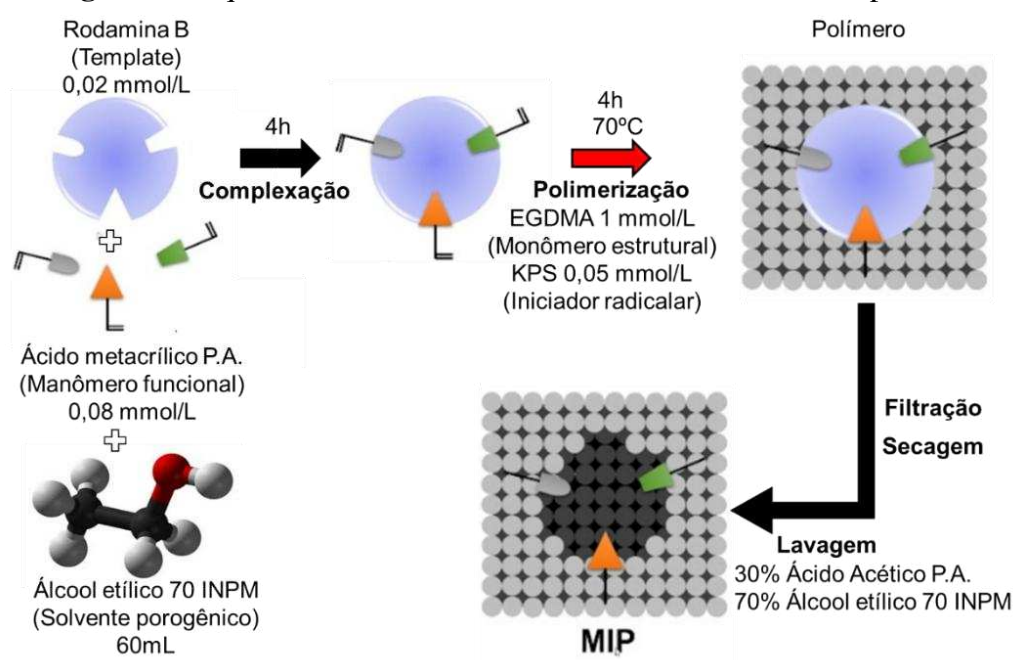
O Polímero Molecularmente Impresso foi sintetizado pelo método de precipitação, com base em estudos anteriores do grupo. O procedimento seguiu protocolos já estabelecidos. Conforme o trabalho de Quinto *et al* (2019), foi calculado a massa do analito/*template* (Rodamina B) numa concentração de 0,02 mmol/L e volume do monômero funcional (Ácido metacrílico) numa concentração de 0,08 mmol/L necessários para polimerização. Para o cálculo da massa de KPS (iniciador radicalar) foi considerado 0,05 mmol/L e 1 mmol/L para o volume de EGDMA (crosslinking com função ativadora/monômero estrutural). Para os cálculos dos compostos sólidos (Rodamina B e KPS) é necessário conhecer a massa molar, já para os compostos líquidos (Ácido

metacrílico e EGDMA) é necessário ter também a massa específica. As massas de reagentes foram pesadas na balança analítica de precisão (modelo AUW220 - SHIMADZU), a mesma também foi utilizada para as demais pesagens dos estudos desse trabalho.

A primeira etapa deste ensaio de polimerização consiste em adicionar o analito a 60 mL de álcool 70° INPM, contido em um Becker. Em seguida adiciona-se o monômero, deixando a mistura reagindo no agitador magnético (NOISIA LAB) por 4 horas. Após isso, as quantidades estequiométricas de EGDMA e KPS são adicionados a mistura, aciona-se o aquecimento do agitador para o controle da temperatura do sistema em 70° C. Após 30 min já se tem uma quantidade significativa de material formado, porém seguiu-se com o processo de precipitação por 4h visando obter maior massa de polímero formado. Após formação completa do material, o sistema passou por uma filtração comum e o material retido foi seco em estufa (modelo 402/D – Nova Ética). A próxima etapa foi a maceração desse material para se ter maior área de contato com a mistura de solvente utilizado no processo de lavagem que por sua vez tem como finalidade remover o analito (molécula molde) das cavidades do polímero. O ácido acético foi utilizado junto com o etanol (álcool etílico 70° INPM) nas proporções 3:7, respectivamente, para lavagem do MIP e NIP. Esse procedimento descrito é ilustrado e exposto nas Figuras 4 e 5.

Na formação do NIP todas essas etapas foram seguidas, com a diferença de que não ocorre a interação com a molécula molde, assim a primeira etapa na qual o analito reage com o monômero e o solvente porogênico por 4 horas não acontece.

Figura 4: Esquema de Síntese do Polímero Molecularmente Impresso.



Fonte: Adaptado de Foguel (2015).

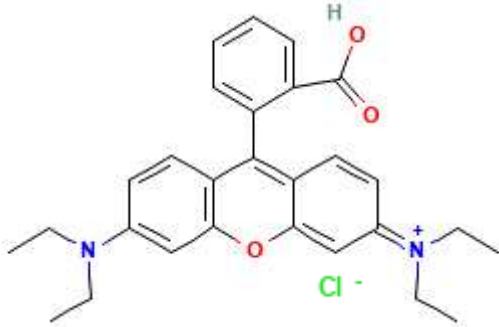
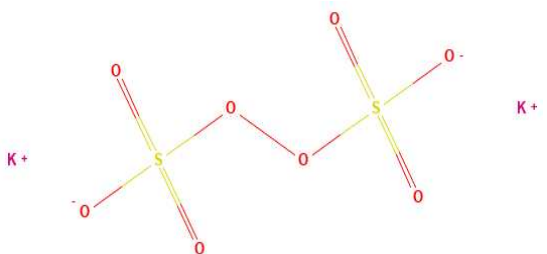
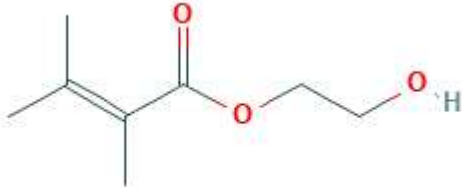
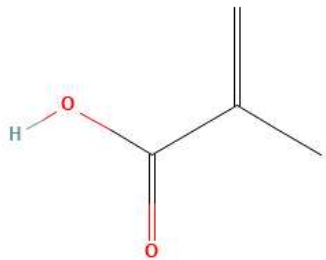
Figura 5– Síntese, filtração, secagem, maceração e lavagem dos polímeros.



Fonte: Autoria própria (2025).

O Quadro 1 abaixo fornece informações importantes sobre os componentes utilizados na síntese dos polímeros MIP e NIP.

Quadro 1: Fórmulas estruturais e peso molecular do analito, iniciador radicalar, monômero estrutural, monômero funcional e solvente porogênico da síntese dos polímeros.

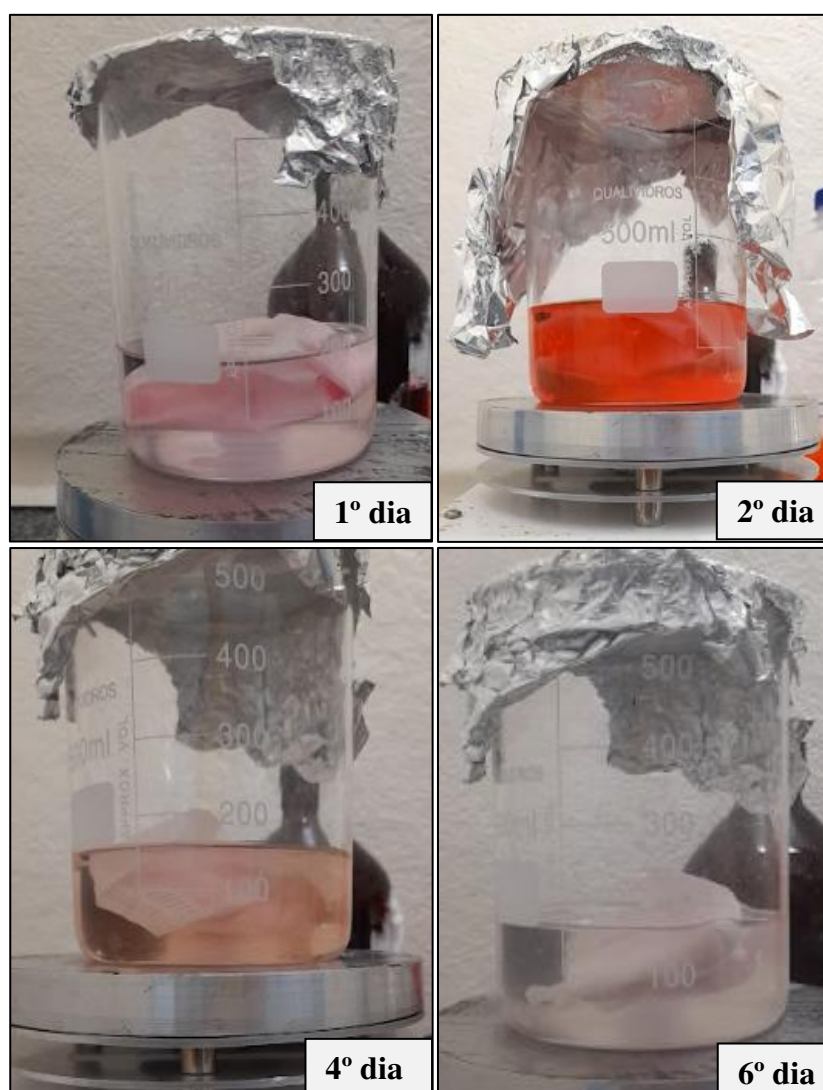
Componente	Fórmula Estrutural	Peso Molecular (g/mol)	Função
Rodamina B (RB)		479,00	Analito
Peroxidissulfato de potássio (KPS)		270,33	Iniciador radicalar
Etileno-glicol-dimetacrilato (EGDMA)		158,19	Monômero estrutural
Ácido metacrílico		86,09	Monômero funcional
Álcool etílico		46,07	Solvente porogênico

Fonte: National Center for Biotechnology Information (2025).

4.3. LAVAGEM DO MIP E NIP

A lavagem do MIP e NIP foi realizada com ácido acético e álcool etílico hidratado 70° INPM nas proporções de 30 mL de ácido para 70 mL do álcool. A troca do solvente ocorreu a cada 4h no primeiro dia e a cada 12h nos dias seguintes, totalizando 10 dias de lavagem. O final da lavagem foi indicado pela ausência de pico de absorbância no espectrofotômetro de UV-Visível (modelo Cary 60 UV-Vis – AGILENT), também evidente pela falta de coloração no solvente de lavagem para o MIP. Para o material de controle NIP não há coloração na solução de lavagem, porém ele foi lavado igualmente ao MIP visando comparações representativas. Ambos os polímeros foram lavados com água destilada por 12 horas para neutralização do pH, havendo a troca dessa água a cada 2h. A linha do tempo das etapas de lavagem é exposta na Figura 6.

Figura 6 – Ciclo de lavagem do Polímero Molecularmente Impresso.



Fonte: Autora própria (2025).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

Os polímeros foram sintetizados, lavados, macerados, secos e caracterizados por MEV e PCZ, além disso foram avaliados por FTIR, ASE pelo método BET e TGA.

A morfologia, aparência física e a caracterização da superfície dos polímeros foram observadas por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (modelo VEGA3 LM – TESCAN) do CPVSA que gerou duas imagens em cada resolução de 20, 25, 40 kx (mil vezes) para o MIP e NIP.

Na análise de ponto de carga zero utilizou-se 12 mg de polímeros e adicionou-se a um tubo falcon contendo 15 mL da solução de NaCl 0,05 M em diferentes pH iniciais: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10, totalizando 27 tubos com MIP e 27 com NIP. Assim, com o auxílio do pHmetro (modelo LOGEN SCIENTIFIC 22) e agitador magnético no CPVSA, os ajustes dos pH determinados no estudo foram feitos adicionando HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L na solução de NaCl 0,05 mol/L. Os conjuntos (Solução NaCl + polímeros) permaneceram em agitação constante em um Agitador de Wagner (modelo TE-160 – TECNAL) à temperatura ambiente por 24h. Após essa etapa, os pH finais das soluções foram medidos. Foi possível, então, criar um gráfico com o pH final versus pH inicial.

Além disso, os polímeros e analito foram caracterizados por área superficial específica; análise termogravimétrica de variação mássica em relação à variação de temperatura através do Analisador Térmico Simultâneo (modelo STA 6000 – LABCONTROL) e análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (Modelo Alpha II, BRUKER) que revela os principais comprimentos de onda tanto para o MIP quanto para o NIP, todas conduzidas no Grupo de Pesquisa Tecnologia de Materiais para Remediação Ambiental (TecMARA), Faculdade de Ciências, Universidade Nacional de Engenharia do Lima no Peru.

A obtenção da área superficial dos polímeros sintetizados foi realizada pelo Método de BET com o Analisador de área superficial e porosidade (modelo GEMINI-VII 2390 t - MICROMERITICS). Inicialmente, pesou-se cerca de 5 mg de cada polímero para o processo de degaseificação em gás hélio a uma temperatura de 120 °C durante 2 h. Após essa etapa inicial, é necessário pesar novamente o material para então proceder com a análise realizada em gás nitrogênio (99%, Praxair) a uma temperatura de -196 °C durante 3h. Essa análise fornece muitos dados de caracterização dos polímeros, tais como área superficial específica, tamanho de poros, tamanho médio dos poros, volume de poros, curvas de adsorção, dessorção, dentre outros.

4.5. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Inicialmente foi necessário realizar a curva calibração para o corante Rodamina B usando a análise de espectrofotometria de UV-Visível, afim de se obter as absorbâncias máximas em relação aos comprimentos de onda, quando variou-se a concentração da solução desse analito. O gráfico dessa curva é gerado pela concentração da solução *versus* absorbância máxima. Utilizando o software Microsoft Excel 365 é possível obter a equação de regressão linear. De posse dessa equação, pode-se descobrir a concentração de qualquer solução desse analito dentro do range de concentrações aplicados para a construção da curva.

Os estudos de religação do analito RB aos adsorventes MIP e NIP, ou seja, os estudos de adsorção, foram realizados em triplicata. Assim, a adsorção foi avaliada a partir da variação de diferentes fatores tais como a massa de polímeros, pH da solução analítica, concentração da solução analítica, tempo de interação entre polímeros e solução analítica e seletividade dos polímeros à Rodamina B. Nos testes de seletividade dos polímeros ao analito RB, a interação deles com outros cinco corantes distintos foi analisada. Nesses testes também foram construídas as curvas de calibração de cada corante para se obter a equação de regressão linear e ser possível determinar o valor da concentração final após a interação dos polímeros com esses corantes. Os resultados obtidos no teste de concentração e tempo foram utilizados, respectivamente, para aplicação dos modelos de isoterma da adsorção e dos modelos de cinética da adsorção dos materiais poliméricos sintetizados ao corante Rodamina B. Os modelos isotérmicos aplicados foram os de Langmuir e Freundlich e os modelos cinéticos foram os de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, todos eles foram avaliados pela análise estatística dos critérios de Akaike (1978).

O procedimento adotado para cada um desses testes é descrito com mais detalhes nos próximos tópicos, porém, de modo geral, uma massa conhecida do adsorvente (m) foi adicionada à 10 mL (V) de uma solução de Rodamina B com concentração inicial de 2,5 ou 3,5 ppm (C_0) conhecidas e colocados sob agitação para interação. Quando o tempo de interação foi suficiente para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) puderam ser determinadas. Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, o adsorvente foi separado da solução através do uso da Centrífuga Excelsa II (modelo 206 BL – FANEM) e a solução sobrenadante foi analisada no UV-Vis e coletado o valor da absorbância máxima. De posse desse número e da equação de regressão linear aplicada a curva de calibração do analito RB pôde-se descobrir a concentração de equilíbrio da solução resultante da interação do polímero e a Rodamina B. Já para obter valores de

q_e , foi realizado um balanço de massa em que a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, em termos matemáticos a fórmula do cálculo de q_e está exposto na Equação 1 do tópico 3.4. A Figura 7 ilustra os procedimentos experimentais adotados.

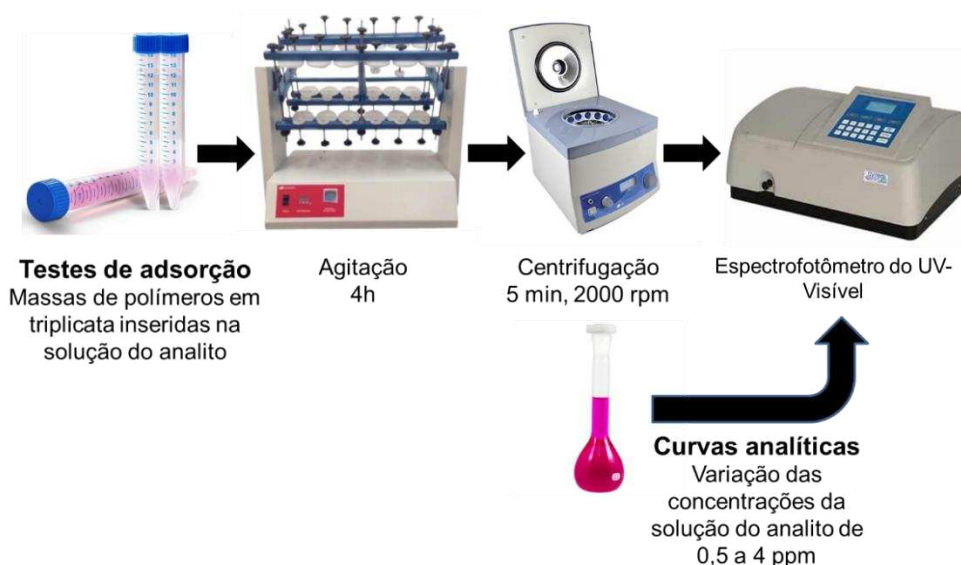
A quantidade adsorvida do corante RB e o percentual de remoção foram calculados pelas Equações 1 (tópico 3.4) e pela equação 14. Também foi calculado o desvio padrão dos resultados das análises em triplicata e os mesmos foram utilizados na barra de erros dos gráficos elaborados para cada teste.

$$R\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (14)$$

Em que, $R\%$ é o percentual de remoção do corante (%);

No caso do teste de tempo e na cinética de adsorção $C_e = C_t$, sendo a concentração final da solução (mg/L) após o tempo de agitação.

Figura 7: Etapas envolvidas nos testes de adsorção e preparação das curvas analíticas.



Fonte: Autoria própria (2025).

4.6. OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Para obtenção da curva analítica do corante Rodamina B oito amostras foram analisadas no espectrofotômetro de UV-Visível (UV-Vis). Para chegar-se a uma curva com absorbâncias abaixo de 1, variou-se as concentrações de 0,5 a 4 ppm com 8 pontos, os valores de absorbâncias mostraram-se na faixa de 0 a 1 e o ajuste dos pontos a reta obteve o valor de R^2 maximizado.

Figura 8 – Soluções de 0,5 a 4 ppm do corante Rodamina B analisadas no espectro do UV-Vis.



Fonte: Autoria própria (2025).

A confiabilidade de método analítico em relação a um analito necessita ser garantida por meio da etapa de validação da metodologia. Isso é conseguido através da determinação de parâmetros que fornecem respaldo para que ela possa ser utilizada para o uso pretendido. Dentre os parâmetros de validação comumente empregados encontram-se o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). Os limites de detecção e quantificação expressam a menor quantidade do analito capaz de ser detectado, porém não necessariamente quantificado, com segurança e determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Estes parâmetros podem ser expressos com base em dados da curva analítica, em especial o seu coeficiente angular (BRASIL, 2017).

A confirmação da confiabilidade do método de quantificação foi dada conforme determinações previstas na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº166 de 2017, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). O limite de quantificação foi calculado multiplicando a relação entre o desvio padrão absoluto (σ) das replicatas do menor ponto das curvas e o coeficiente angular (α) da curva analítica por dez vezes. Já o limite de detecção foi obtido como sendo a terça parte do valor obtido para LQ (BRASIL, 2017). As equações 15 e 16 correspondem a fórmula de obtenção desses cálculos.

$$LD = \frac{3,3 \times \sigma}{IC} \quad (15)$$

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{IC} \quad (16)$$

Onde: IC é a inclinação da curva de calibração, σ é o desvio padrão.

4.7. TESTE DE MASSA DE POLÍMEROS

A partir da curva de calibração para o analito Rodamina B, a atuação dos polímeros foi avaliada através da análise da solução resultante da interação entre eles e o analito por espectroscopia UV-Visível, em condições de variação da massa de polímeros.

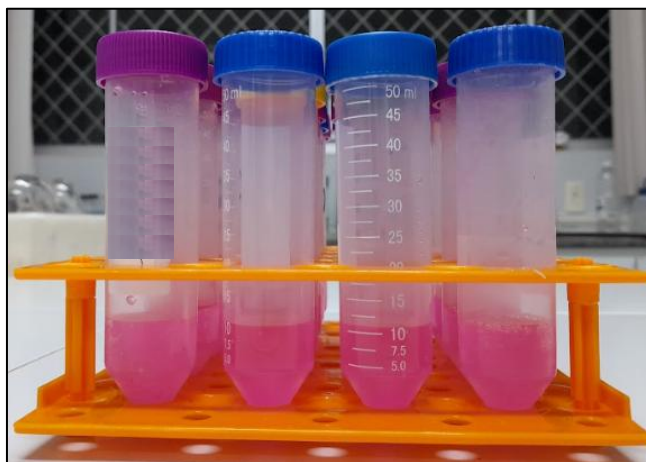
Assim, foram preparadas seis amostras em triplicatas com diferentes massas de MIP inseridas na solução de 3,5 ppm, uma vez que a mesma é a concentração de melhor adsorção, conforme exposto no item 5.8. As massas de MIP utilizadas foram 6, 8, 10, 12, 14 e 16 mg.

Para a realização do teste, as massas de polímero foram inseridas nos tubos falcon, o qual neles já estavam contidas as soluções de Rodamina B (adsorvato) na concentração de 3,5 ppm e pH 7. Em seguida, eles foram levados para o agitador tipo Wagner por 4h. Após interação, a mistura foi centrifugada para separação do sólido resultante (MIP + adsorvato) e posterior análise da solução no espectrofotômetro do UV-Visível.

Um segundo teste de massa foi realizado, dessa vez para comparar os polímeros MIP e NIP, utilizando as melhores condições de interação dos demais testes na massa de 8 e 12 mg. A solução analítica teve concentração ajustada para 3,5 ppm e pH em 7, sendo o tempo de interação entre polímeros e solução de 4h. Seguindo os demais procedimentos de ensaio posteriores, conforme exposto no parágrafo acima, para se obter os valores de absorbâncias máximas e calcular o impacto na adsorção.

Figura 9 – Teste de Massa dos polímeros: diferentes massas de MIP na solução de 3,5 ppm e pH

7.



Fonte: Autoria própria (2025).

4.8. TESTE DE PH DA SOLUÇÃO

A partir da curva de calibração para o analito Rodamina B, a atuação dos polímeros foi avaliada através da análise da solução resultante da interação entre eles e o analito por espectroscopia UV-Visível, em condições de variação de pH na concentração de 2,5 ppm por ter sido a concentração intermediária da curva de calibração do analito. No teste no qual foi variado o pH, a massa de MIP e NIP foi fixada em 10 mg, por ser a segunda massa de maior adsorção para o MIP.

A triplicata desses estudos de religação, interação do corante com os polímeros, aconteceu em diferentes pHs, utilizando a água como solvente. Realizou-se várias análises de religação utilizando os pHs de 3, 5, 7, 9 e 11.

Para realização do teste de pH foram produzidas 500mL da solução de 2,5 ppm. Para o ajuste dos cinco tratamentos de pH da solução de 2,5 ppm foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio a 0,1M.

Para a realização do teste, as massas foram inseridas nos tubos falcon, no qual neles foram inseridas as soluções de Rodamina B (adsorvato), totalizando 15 tubos para o MIP e 15 tubos para o NIP. Para cada pH foi feito amostras controles, sem a presença dos polímeros. Em seguida, todos os tubos foram levados para o agitador tipo Wagner por 4h. Após interação, a mistura foi centrifugada para separação do sólido resultante (MIP ou NIP + adsorvato) e posterior análise da solução no espectrofotômetro do UV-Visível.

4.9. TESTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÃO

As análises de religação, em diferentes concentrações da solução de corante e água destilada, foram realizadas em pH 7 e massa polímeros de 12 mg, uma vez que esses representaram os melhores resultados dos testes de variação do pH e massa de polímeros. Após atingir o equilíbrio, a solução resultante foi analisada por espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis).

As variações de concentração seguiram os seguintes valores 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 ppm. Os seis tratamentos foram realizados em triplicata, totalizando 18 tubos falcon para cada polímero. Para realização desses testes foram preparadas 100 mL de solução em cada concentração.

Para a realização do teste, foram inseridas 10 mL das soluções de Rodamina B (adsorvato) nas diferentes concentrações às massas previamente pesadas contidas nos tubos falcon. Para cada concentração foi feito amostras controles, sem a presença dos polímeros. Em seguida, todos os tubos foram levados para o agitador tipo Wagner por 4h. Após interação, a mistura foi centrifugada

para separação do sólido resultante (MIP ou NIP + adsorvato) e posterior análise da solução no espectrofotômetro do UV-Visível.

4.10. TESTE EM DIFERENTES TEMPOS DE INTERAÇÃO

As análises de religação, em diferentes tempos de interação entre os polímeros e a solução de corante e água destilada a 2,5 ppm, foram realizadas em pH 7 e massa polímeros de 12 mg, uma vez que esses representaram os melhores resultados dos testes de variação do pH e massa de polímeros.

As variações de tempo seguiram os seguintes valores 10; 20; 30; 60, 90, 120 e 150 min. As sete condições de tempo foram realizadas em triplicata, totalizando 21 tubos falcon para cada polímero. Para a realização desses testes foram preparadas 500 mL de solução e ajustado o pH em 7.

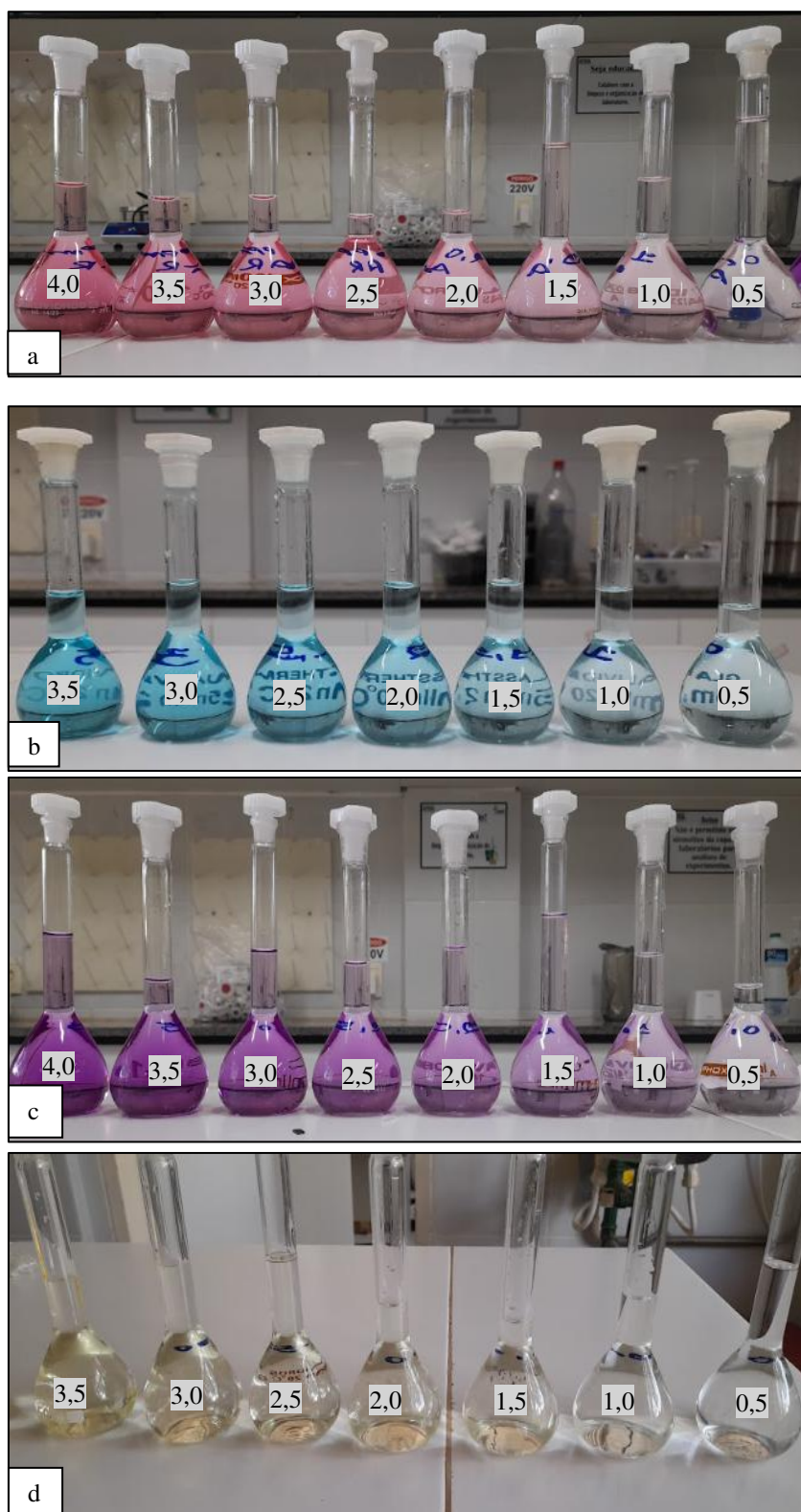
Para a realização do teste, foram inseridas 10 mL das soluções de Rodamina B (adsorvato) às massas previamente pesadas contidas nos tubos falcon. Para cada condição foi feito amostras controles, sem a presença dos polímeros. Em seguida, todos os tubos foram levados para o agitador tipo Wagner. Após interação, a mistura foi centrifugada para separação do sólido resultante (MIP ou NIP + adsorvato) e posterior análise da solução no espectrofotômetro do UV-Visível.

4.11. TESTE DE SELETIVIDADE DOS POLÍMEROS

As análises de religação, entre os polímeros (MIP e NIP) e diferentes soluções de corantes a 3,5 ppm, foram realizadas em pH 7 e massa polímeros de 12 mg, uma vez que esses representaram os melhores resultados dos testes de variação do pH, massa de polímeros e de concentração. Os corantes utilizados foram Rodamina B, Ácido vermelho 114, Brilliant Green, Violeta direto 51, Direct Yellow 50 e Reactive black.

O teste de seletividade é iniciado quando se obtém a curva analítica dos diferentes analitos. Oito amostras foram analisadas no espectro do UV-Visível para cada analito, sendo que a curva para a Rodamina B, analito de interesse dessa pesquisa já havia sido previamente obtida no início desta pesquisa. Assim, seguiu-se para os outros corantes a mesma quantidade e concentrações das soluções da curva obtida para a Rodamina B. Desse modo, variou-se de 0,5 a 4 ppm com 8 pontos. Visou-se obter os valores de absorbâncias na faixa de 0 a 1 e ajuste dos pontos a reta com R^2 maximizado para ambos os corantes.

Figura 10 – Soluções de 0,5 a 4,0 ppm analisadas no UV-Vis para os corantes a) Ácido vermelho 114, b) Brilliant Green, c) Violeta direto 51, d) Direct Yellow 50 e e) Reactive black.



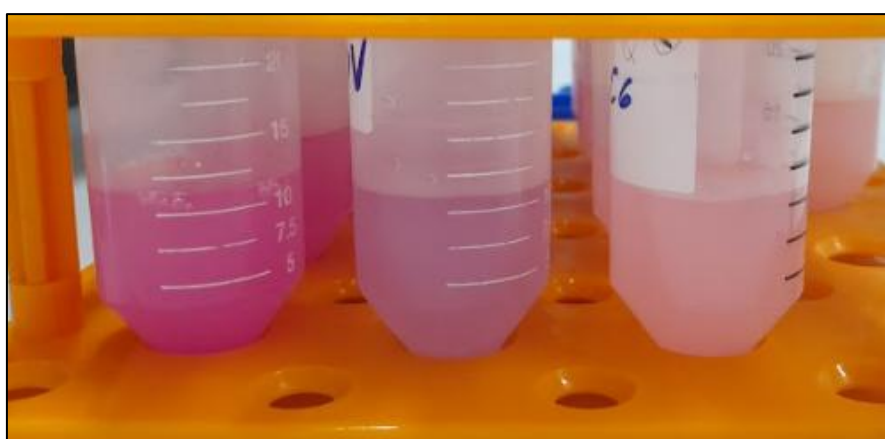


Fonte: Autoria própria (2025).

As diferentes soluções de corantes foram realizadas em triplicata, totalizando 18 tubos falcon para cada polímero. Para a realização desses testes foram preparadas soluções concentradas de cada corante a 100 ppm, em 100 mL, e em seguida realizadas as devidas diluições para 3,5 ppm.

Para a realização do teste, foram inseridas 10 mL de cada diferente solução às massas previamente pesadas contidas nos tubos falcon. Para cada analito foi feito amostras controles, sem a presença dos polímeros. Em seguida, todos os tubos foram levados para o agitador tipo Wagner. Após interação de 4h, a mistura foi centrifugada para separação do sólido resultante (polímero + adsorvato) e posterior análise da solução no espectrofotômetro do UV-Visível.

Figura 11 – Soluções iniciais com os analitos Rodamina B, Violeta Direto 51 e Ácido Vermelho 114, da esquerda para direita, contendo os polímeros MIP e NIP antes da etapa de agitação.



Fonte: Autoria própria (2025).

4.12. TESTE DE REUSO DO POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO

Os polímeros utilizados no teste de massa foram reutilizados, assim foram removidos da solução residual por meio de filtração, passando pela secagem e pelo mesmo ciclo de lavagem dos

polímeros originais. O teste de reuso do polímero molecularmente impresso foi realizado em triplicata, no qual 12 mg do polímero foram colocadas sob agitação por 4h junto com 10 mL de solução de Rodamina B a 3,5 ppm e pH 7 dentro de tubos falcon. Foram feitas amostras controle, sem a presença do polímero para leitura no UV-Vis. Após interação no agitador tipo Wagner, a mistura foi centrifugada para separação do sólido resultante (MIP + adsorvato), retirou-se do contato com a solução e a mesma foi analisada no espectrofotômetro de UV-Vis.

4.13. TESTE EM AMOSTRA REAL

A adsorção do MIP foi avaliada em uma amostra de água do Rio Jaguaribe, localizado na cidade de Russas no Ceará. Para isso, a água de Rio ausente do corante Rodamina B foi contaminada com esse poluente em laboratório e colocada em contato com os polímeros para avaliação da religação do MIP a Rodamina B em uma amostra real. O teste foi realizado em triplicata para o MIP e NIP em 10 mL de solução de Rodamina B, no qual as concentrações iniciais foram variadas sendo iguais a 1,5 mg/L, 2,5 mg/L e 3,5 mg/L, a massa de polímero utilizada foi 12 mg e o tempo de interação de 4h. O pH da solução real foi conferido e estava em 7,15. Após a interação das massas de polímeros com as soluções no agitador tipo Wagner, a mistura foi centrifugada, retirou-se os polímeros do contato com a solução e a mesma foi lida no UV-Vis.

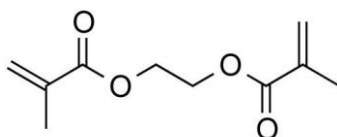
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos dos ensaios da adsorção do corante RB pela aplicação dos MIP e NIP como adsorvente. Os resultados incluem as técnicas de caracterização, os estudos de adsorção, aplicação dos modelos isotérmicos e cinéticos de adsorção.

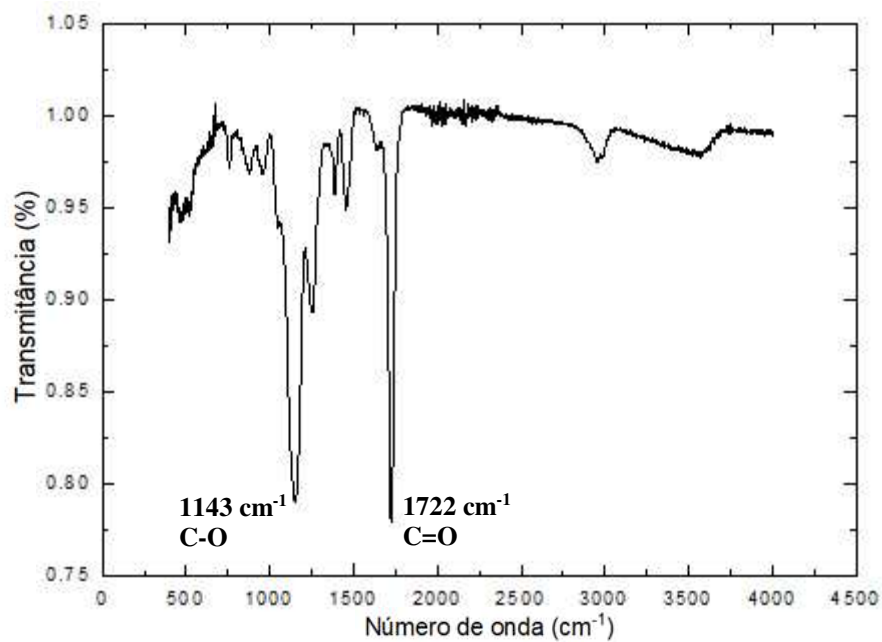
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MIP E NIP POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

O espectro FTIR apresentado na Figura 15 denota os principais comprimentos de onda tanto para o MIP quanto para o NIP. Para ambos os polímeros existe a banda em destaque 1722 cm^{-1} , que é referente ao grupo éster, mais especificamente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$. Há ainda a banda 1143 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}-\text{O}$, também do grupo éster. Esses polímeros são compostos principalmente do monômero estrutural EGDMA, conforme Figura 12, majoritariamente composto do grupo funcional éster, o que explica as pequenas bandas no espectro do MIP e NIP, no qual o fato de ser bandas menores evidencia a polimerização (MORTARI, 2019).

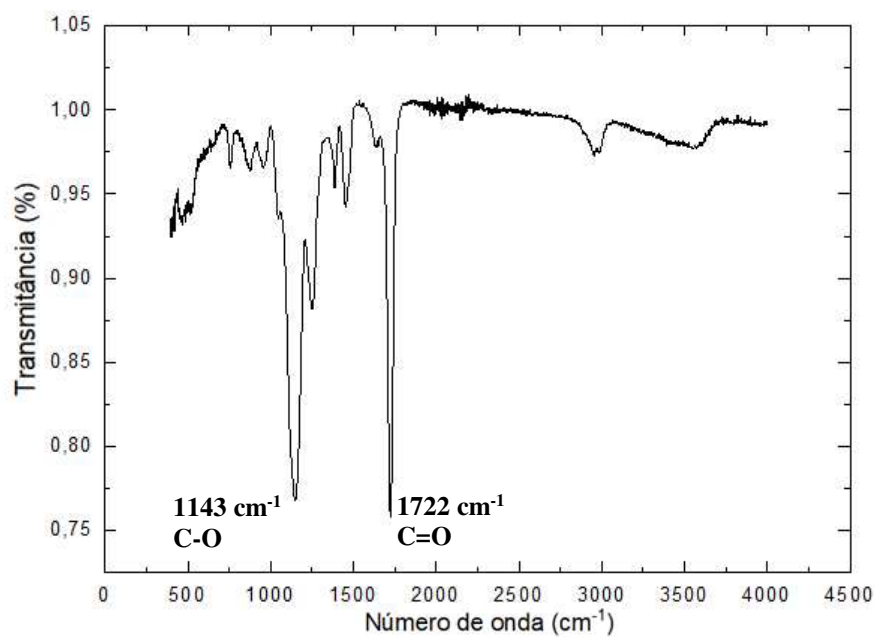
Figura 12 – Monômero estrutural EGDMA.



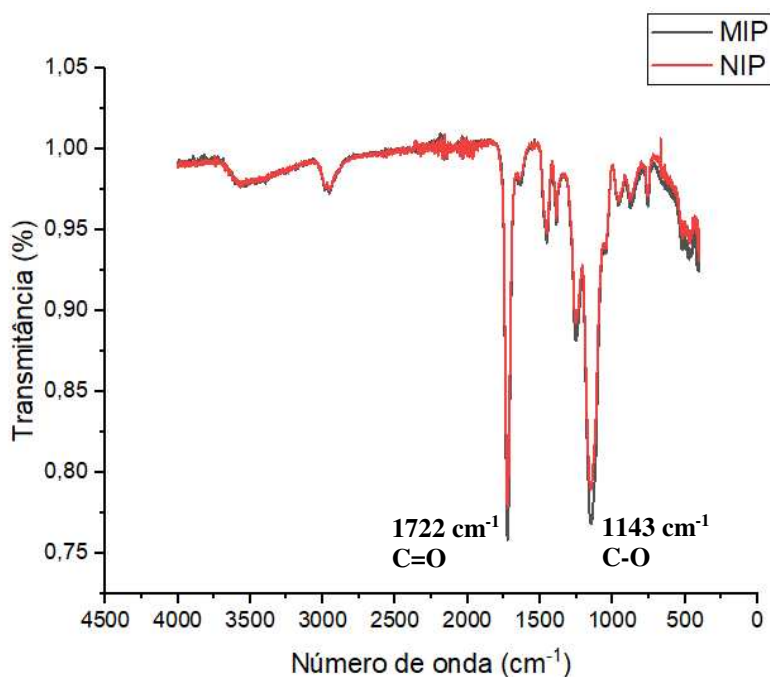
Fonte: Mortari (2019).

Figura 13 – FTIR do NIP.

Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 14 – FTIR do MIP.

Fonte: Autoria própria (2025).

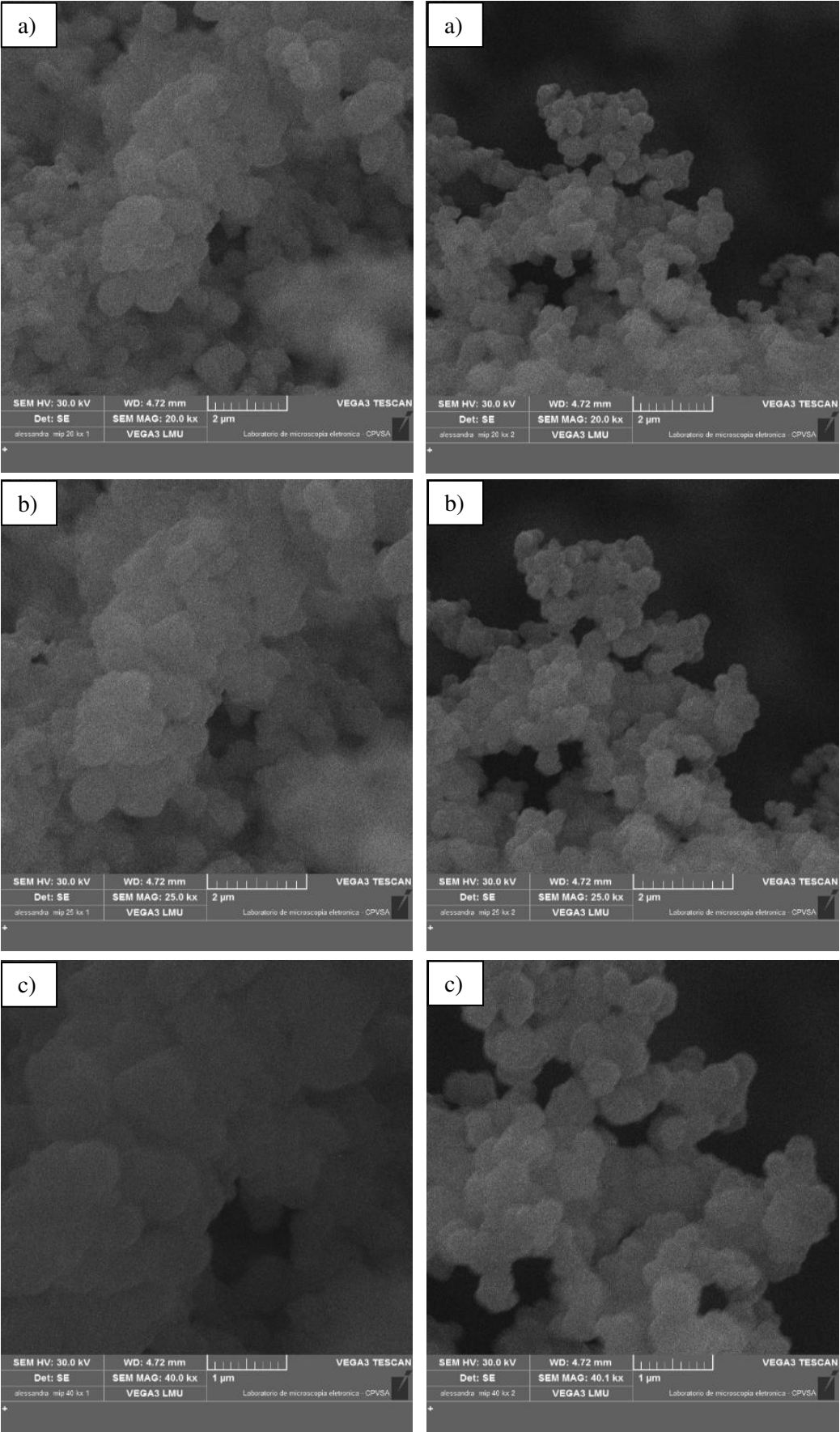
Figura 15 – FTIR do MIP e NIP.

Fonte: Autoria própria (2025).

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

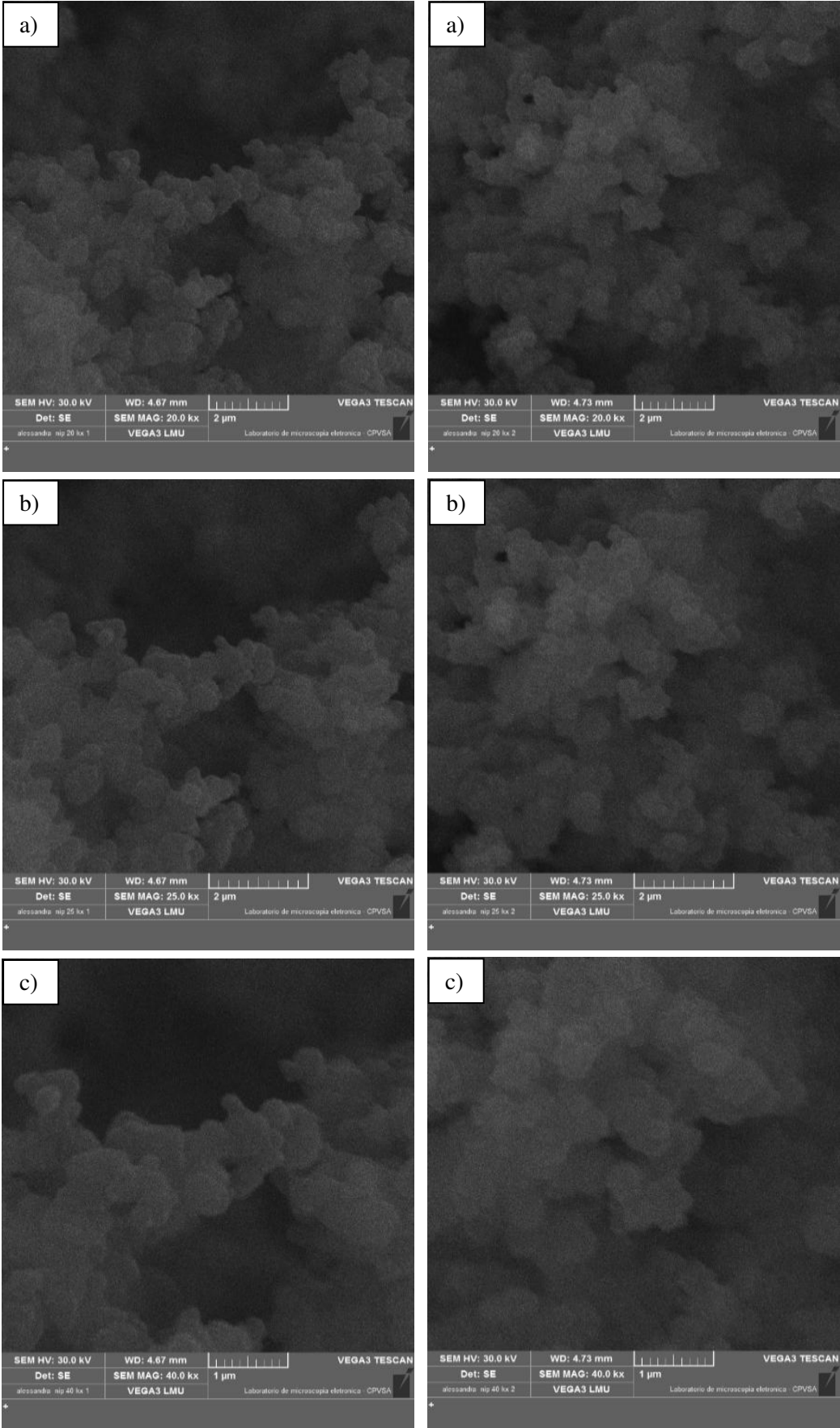
As imagens mostradas a seguir apresentaram a morfologia, aparência física, do MIP e do NIP, demonstrando suas diferenças. Observou-se que o MIP é composto por partículas maiores, mais uniformes, rugosas, mais esféricas e com maior volume de poros, esses fatores facilitam a transferência entre a fase sólida e analito favorecendo o processo de adsorção (SEGATELLI *et al.*, 2010). Enquanto o NIP possui partículas menores, baixa rugosidade, mais aglomeradas e sem esfericidade definida. A melhor morfologia do MIP comparado ao NIP, advém da impressão molecular no MIP, que deixam as cavidades seletivas mais acessíveis ao analito impresso.

Figura 16 – Imagens do MEV para o MIP em a) 20 kx, b) 25 kx e c) 40 kx.



Fonte: Autoria Própria (2025).

Figura 17 – Imagens do MEV para o NIP em a) 20 kx, b) 25 kx e c) 40 kx.



Fonte: Autoria Própria (2025).

5.3 CARACTERIZAÇÃO POR ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) E TERMOGRAVIMETRIA

Amostras dos polímeros sintetizados e lavados foram devidamente montadas e encaminhadas para os ensaios de caracterização por área superficial específica (BET) e análise termogravimétrica em laboratório externo no Peru. O objetivo foi obter dados de tamanho, uniformidade/porosidade do material e a variação mássica em relação à variação de temperatura para ter as curvas de degradação térmica, respectivamente.

A análise BET para adsorventes tem sua relevância pois fornece a área, volume total e distribuição de tamanho de poros. Estas características de porosidade e área superficial determinam a seletividade de uma adsorvente, além de ser importante para o controle de qualidade de adsorventes industriais e no desenvolvimento de processos de separação.

A taxa de adsorção é influenciada pela porosidade, volume de poros e área superficial específicos, distribuição do tamanho dos poros, além dos grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente e da natureza desse material (DOMINGUES, 2005).

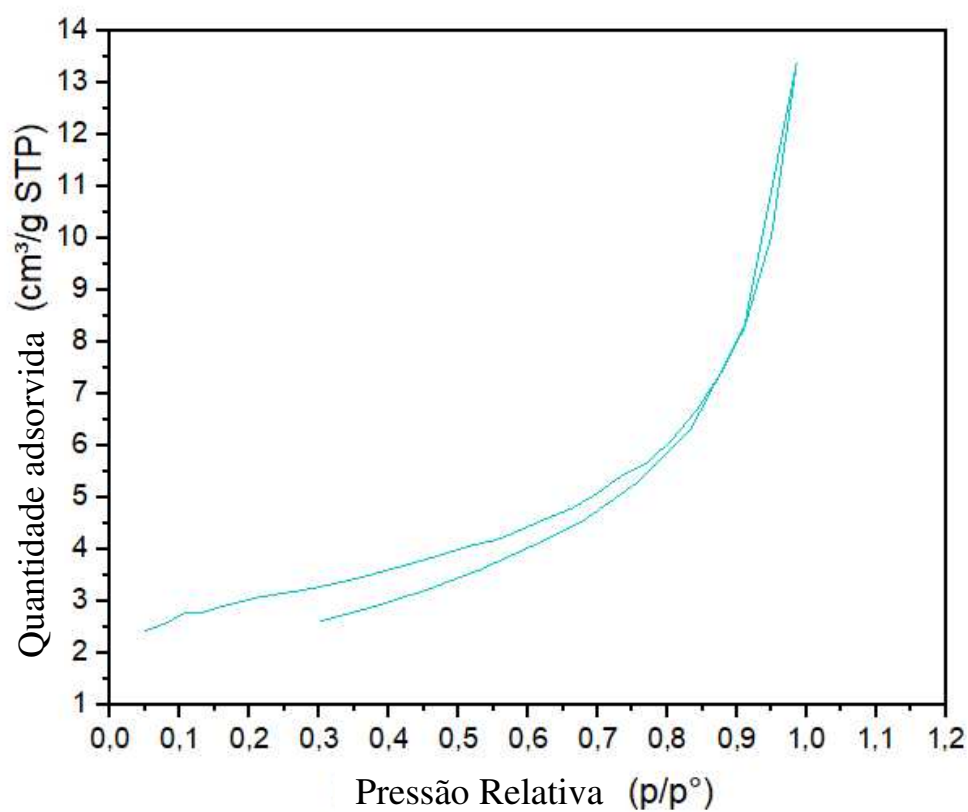
As isotermas BET dos MIP e NIP são do tipo IV característica de sólidos mesoporosos de acordo com a Figura 18 e 19, respectivamente, possuindo histerese do tipo H3. A Tabela 1 mostra que a área superficial BET do MIP e NIP são próximas. Os MIPs apresentaram maior superfície mesoporosa, por outro lado para os dois tipos de polímeros os diâmetros de poros estão entre 2 nm e 50 nm, o que os classifica como mesoporos segundo a IUPAC.

Tabela 1. Área superficial BET e porosidade do MIP e NIP.

Polímero	Área Superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área Microporosa t-Plot ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área Mesoporosa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Largura média do poro de adsorção - 4V/A por BET (nm)
NIP	10,1024	3,3929	6,7095	8,20541
MIP	10,8411	1,7542	9,0869	6,92138

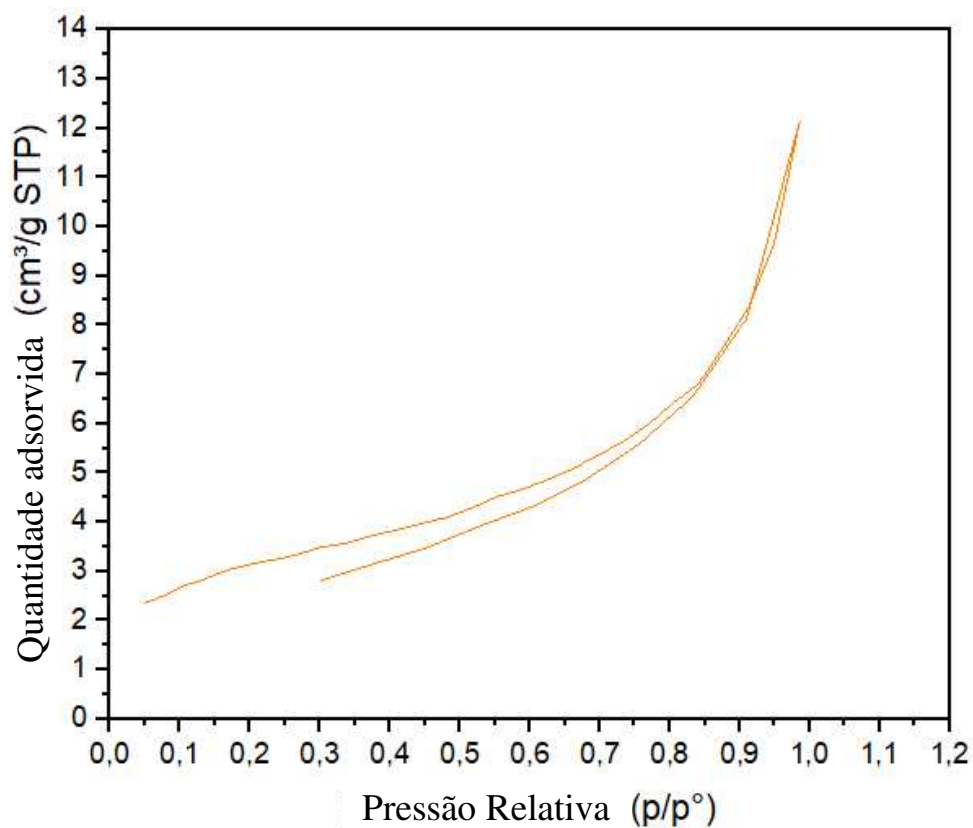
Fonte: Autoria Própria (2025).

Figura 18 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ usando o método BET para MIP.



Fonte: Autora própria (2025).

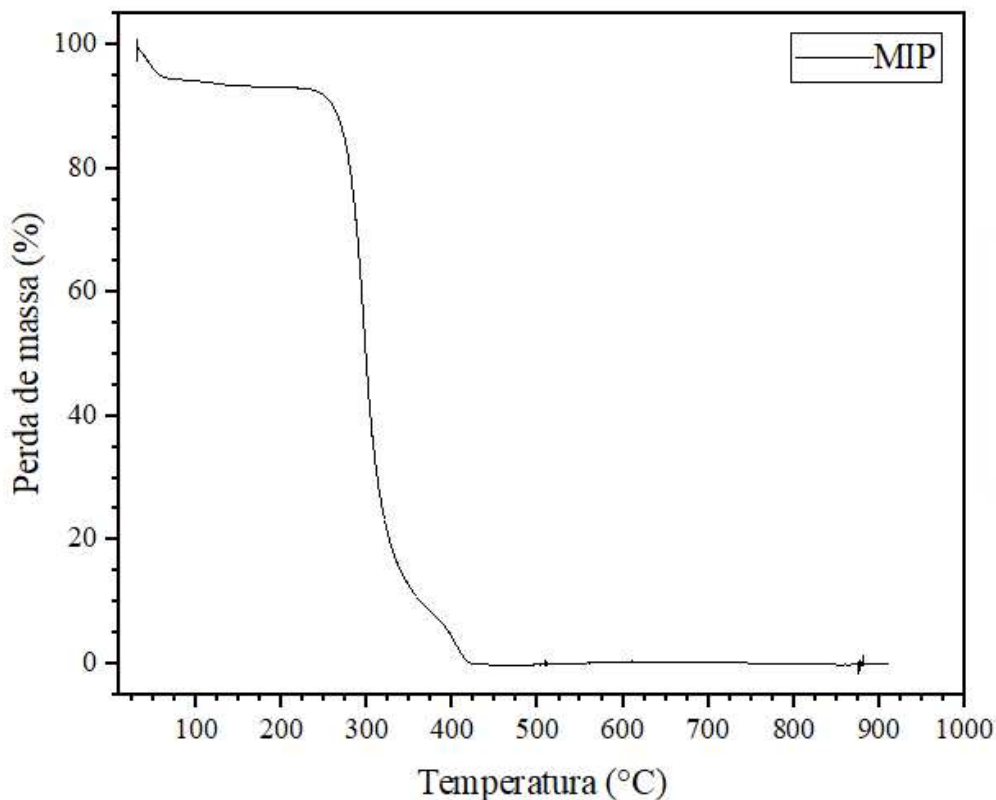
Figura 19 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ usando o método BET para NIP.



Fonte: Autora própria (2025).

A análise termogravimétrica para o Polímero Molecularmente Impresso é exposta abaixo, através dela é possível perceber a presença de dois eventos térmicos, uma vez que o primeiro evento corresponde apenas aos elementos voláteis, não sendo considerado como evento do polímero.

Figura 20 – Análise termogravimétrica para o Polímero Molecularmente Impresso.

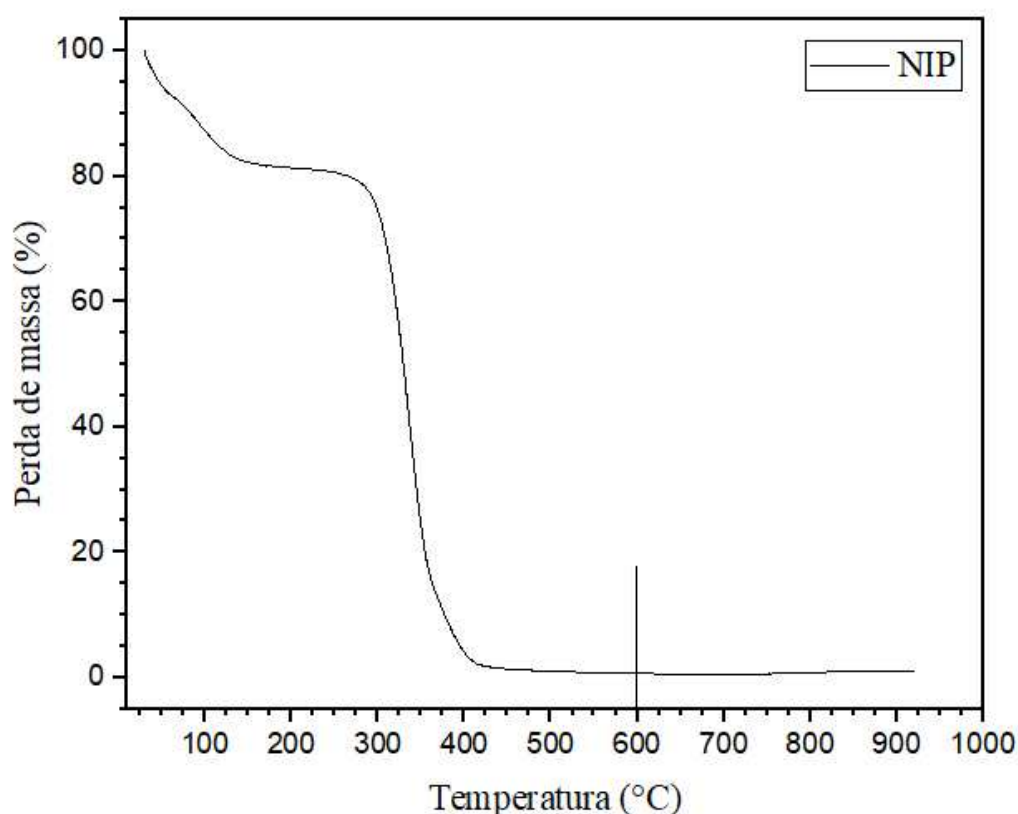


Fonte: Autoria própria (2025).

A Análise Termogravimétrica para o Polímero Não Molecularmente Impresso é exposta abaixo, através dela é possível perceber a presença de um evento térmico, uma vez que o primeiro evento corresponde apenas aos elementos voláteis, não sendo considerado como evento do polímero.

Diante dos resultados é possível perceber que a degradação do material só acontece a partir de aproximadamente 250 °C para ambos os polímeros, sendo, portanto, a temperatura a partir da qual já é possível haver desintegração das cavidades seletivas do MIP.

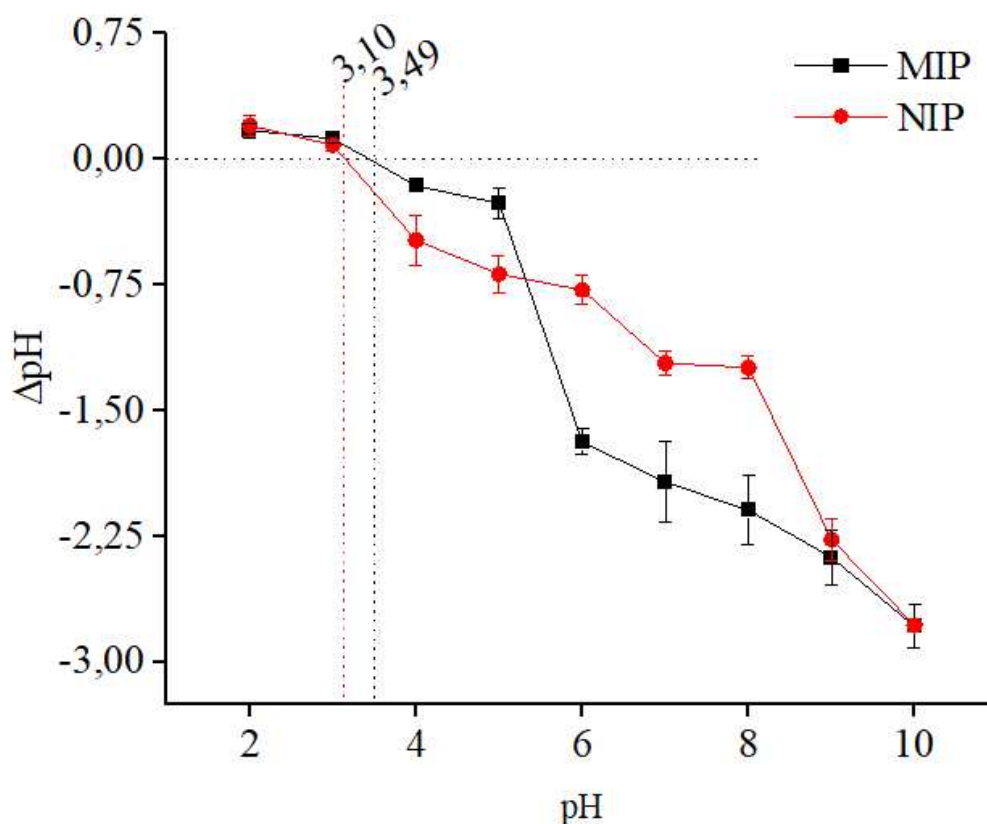
Figura 21 – Análise termogravimétrica para o Polímero Não Molecularmente Impresso.



Fonte: Autoria própria (2025).

5.4 CARACTERIZAÇÃO POR PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O resultado da caracterização é exposto na Figura 22. Desse modo, abaixo do pH 3,49 o polímero molecularmente impresso estará carregado positivamente e acima desse valor ele estará carregado negativamente. Abaixo do pH 3,10 o polímero não molecularmente impresso estará carregado positivamente e acima desse valor ele estará carregado negativamente. Essa caracterização é de extrema importância, pois indica o valor do pH que a superfície do material é neutra, ou seja, o pH é constante. Também indica a tendência de formação de cargas de superfície.

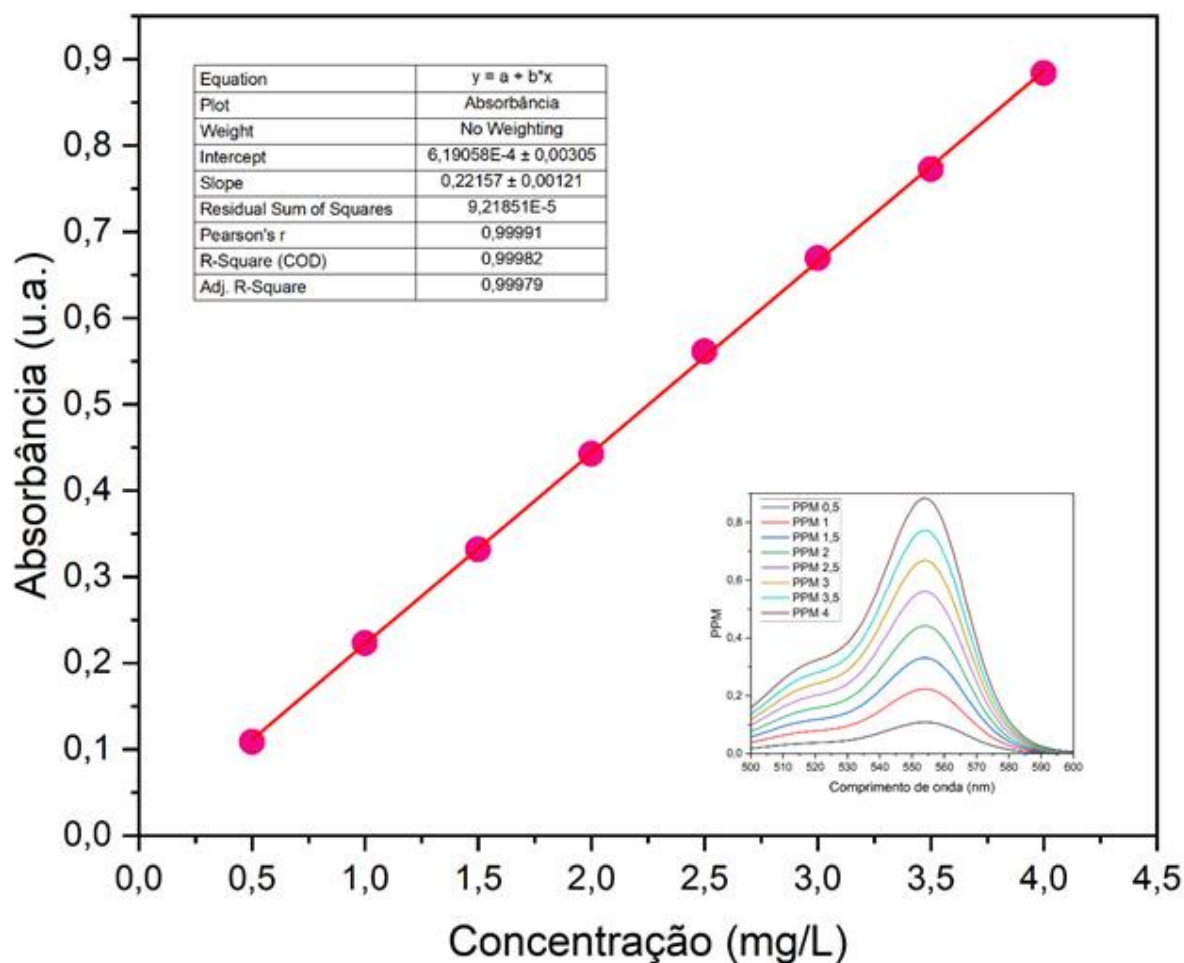
Figura 22 - Teste de PCZ para o MIP e NIP.

Fonte: Autoria própria (2025).

5.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ANALITO

Com o objetivo de identificar o comprimento de onda correspondente à máxima absorção da Rodamina B, foram realizadas análises por espectrofotometria UV-Vis, considerando a faixa de 400 a 800 nm. O espectro de absorção obtido, apresentado na Figura 23, revela que o maior valor de absorbância ocorre em 554 nm.

A curva analítica obtida para o corante Rodamina B é exposta abaixo, a mesma apresentou ótima linearidade, com regressão $R^2 = 0,9998$. A partir dessa curva o valor de 3,5 ppm foi escolhida para realização dos testes, pois devido ser um valor intermediário na curva serão obtidas absorbâncias entre 0 e 1, dificilmente tendendo a esses limites.

Figura 23 – Curva analítica para o corante Rodamina B.

Fonte: Autoria Própria (2025).

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) da curva analítica do RB são respectivamente 0,1377 ppm e 0,0454 ppm, expostos na Tabela 2. Desse modo, pode-se afirmar que os limites obtidos atendem às necessidades de análise requeridas.

Tabela 2. Limite de detecção e quantificação da curva analítica para o RB.

Desvio Padrão (σ)	inclinação da curva de calibração (IC)	Limite de quantificação (ppm)	Limite de detecção (ppm)
0,00305	0,2216	0,1377	0,0454

Fonte: Autoria própria (2025).

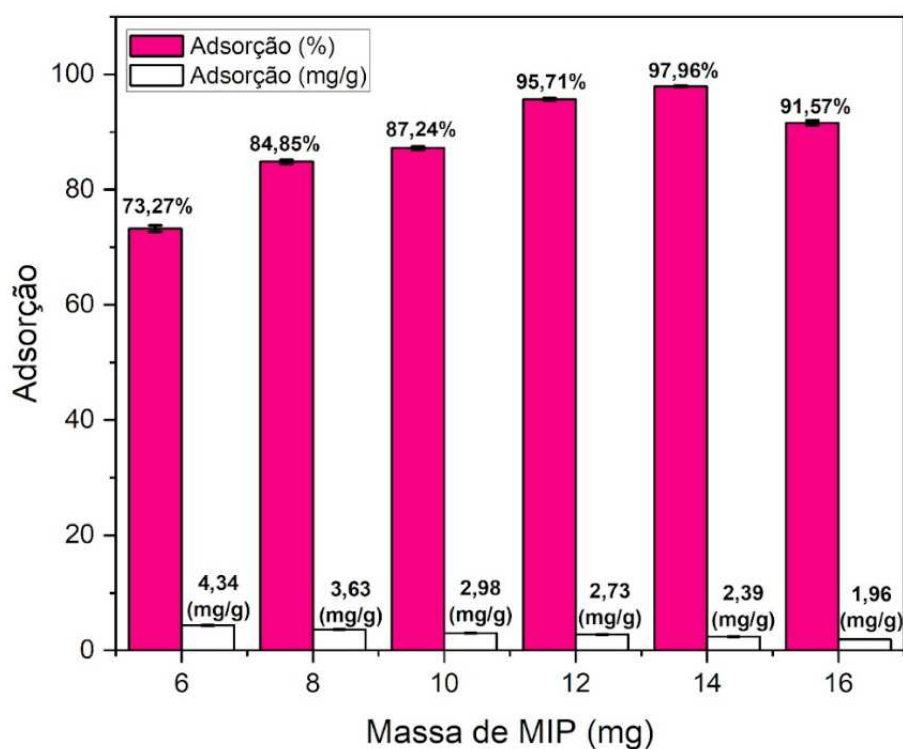
5.6 ESTUDOS EM DIFERENTES MASSAS DE POLÍMEROS

Os resultados obtidos no teste de massa, onde as massas de 6, 8, 10, 12, 14 e 16 mg de MIP e NIP foram adicionadas a solução de 3,5 ppm e pH de 7, são expostos nas Figuras 24 para o MIP e 25 comparando o MIP e NIP, nos quais foram inseridos os desvios padrão na barra de erro.

Diante do exposto, as massas de 12 e 14 mg obtiveram percentual de adsorção maior que 90% e as menores relações da quantidade adsorvida por gramas de adsorvente, havendo uma diferença de 0,9 mg/g em relação a massa de 8 mg que obteve a melhor relação.

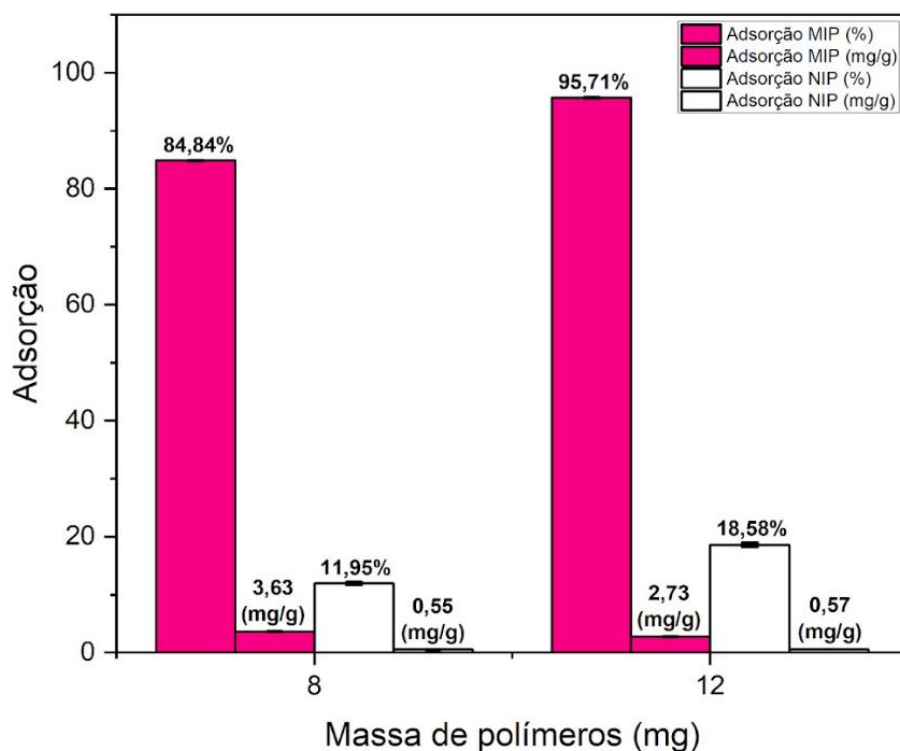
Diante disso, a massa que obteve melhor resultado quando se consideram maior percentual de absorção com maior quantidade adsorvida de analito em miligramas por gramas de polímero foi a de 12 mg, sendo definida então como a massa utilizada para os futuros testes.

Figura 24– Percentual de adsorção e quantidade adsorvida em miligramas por gramas de adsorvente em relação a massa de MIP.



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 25 – Comparação da adsorção do MIP e NIP em percentual e quantidade adsorvida em miligramas por gramas.

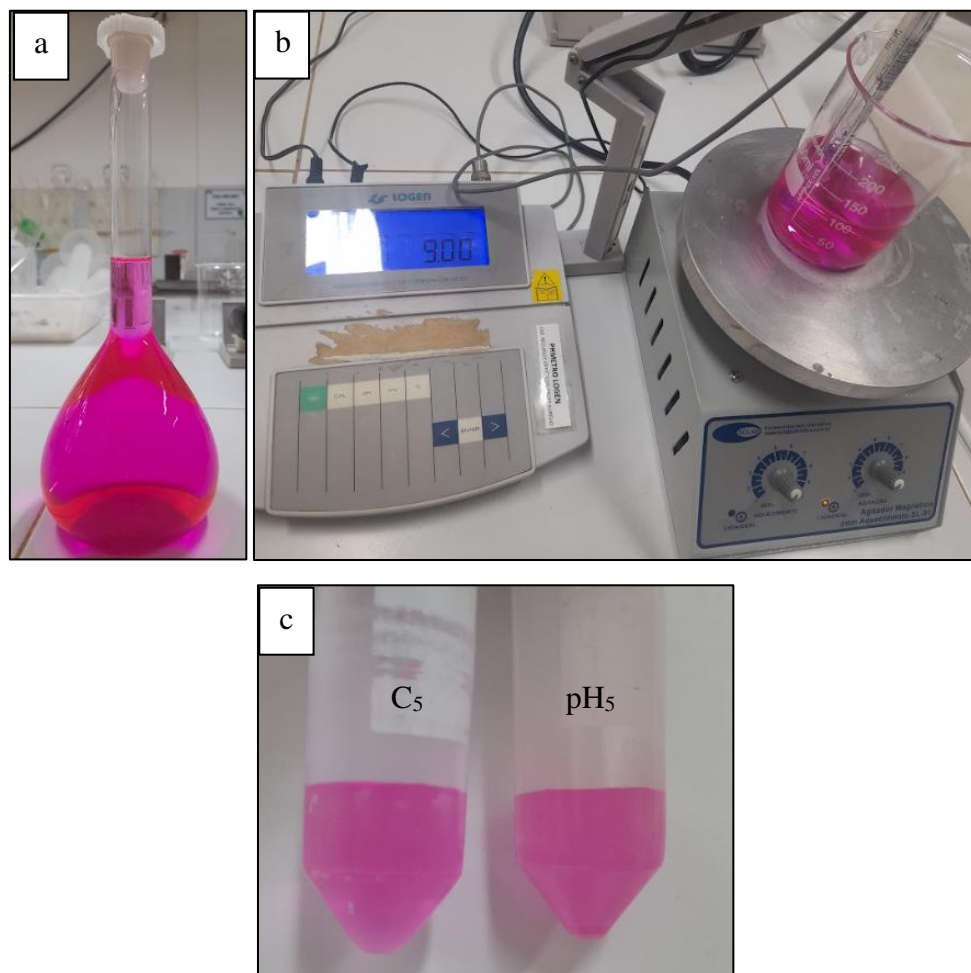


Fonte: Autoria própria (2025).

5.7 ESTUDOS EM DIFERENTES pHs DA SOLUÇÃO

A análise experimental no qual o pH da solução de 2,5 ppm de Rodamina B em água destilada assumiu valores de 3, 5, 7, 9 e 11 com a massa de MIP fixada em 10 mg, tem suas especificidades demonstradas na Figura 26 abaixo. Durante a medição do pH da solução inicial (Figura 26.a) foi obtido um pH de 5, essa medida primária serviu não só como um dos tratamentos como foi a base da correção necessária com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,1 M para se chegar aos demais pHs.

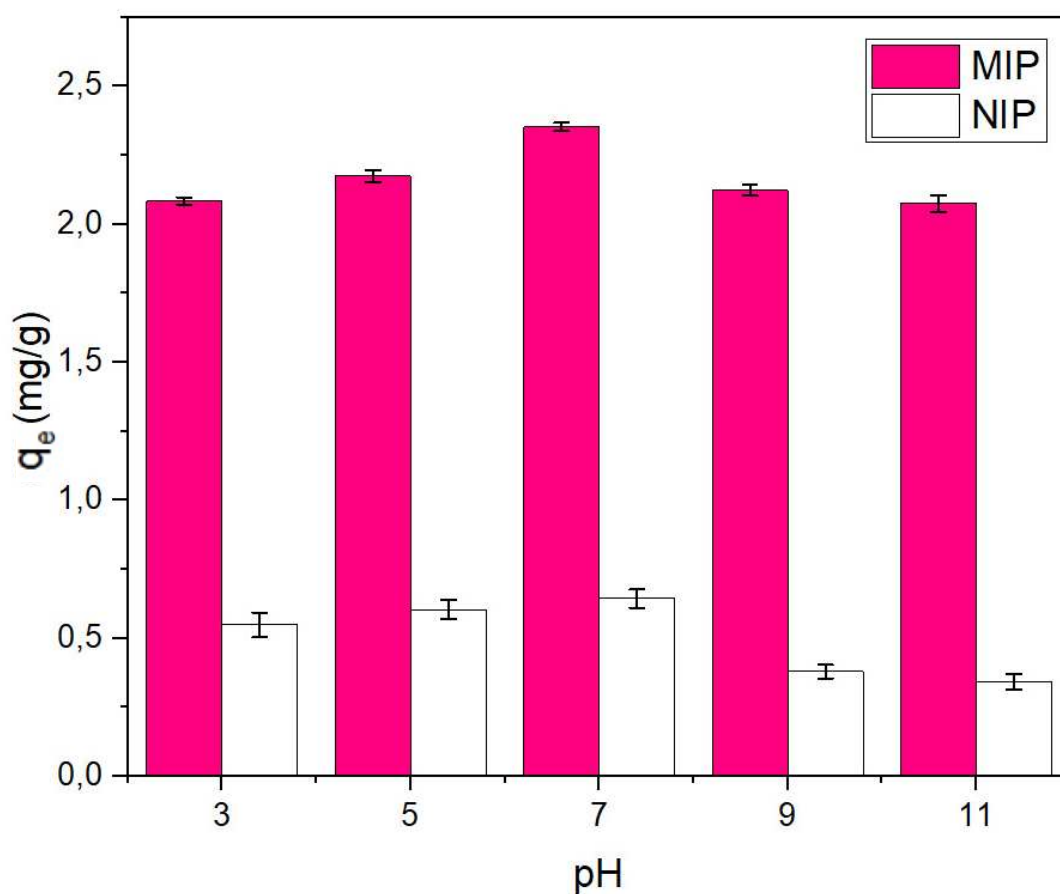
Figura 26 – Estudos em diferentes pHs da solução: a) Solução de Rodamina B; b) Correção do pH da solução com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,1 M; c) Amostra controle e amostra com MIP após agitação por 4h.



Fonte: Autoria Própria (2025).

Os estudos de pH revelaram que para os polímeros o pH de maior absorção, com maior quantidade adsorvida de analito em miligramas por gramas de polímero foi o 7, conforme Figura 27.

Figura 27– Quantidade adsorvida em miligramas por gramas de adsorvente em relação a variação no pH do MIP e NIP.



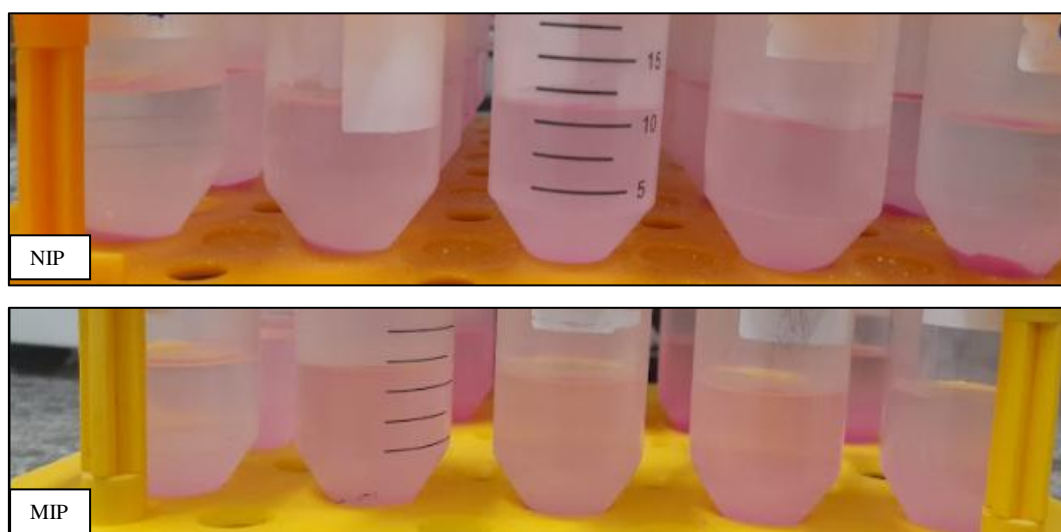
Fonte: Autoria própria (2025).

5.8 TESTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA SOLUÇÃO

A capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, ou seja, o tempo de contato do adsorvato e adsorvente foi suficiente para que o soluto migrasse da fase líquida para a superfície do adsorvente ao ponto da concentração de soluto na fase líquida (C_e) permanecer constante. Diante disso, fixando a massa de adsorvente e variando as concentrações iniciais de adsorvato experimentalmente, o gráfico envolvendo q_e versus C_e podem ser obtidos. A relação q_e vs C_e é expressa matematicamente a partir da modelagem com as equações de isotermas, como resultado se tem o cálculo da capacidade máxima de adsorção de um adsorvente (COONEY, 1999).

Através da Figura 28 pode-se perceber visivelmente o resultado da adsorção entre o uso de MIP e NIP para as variações de concentrações.

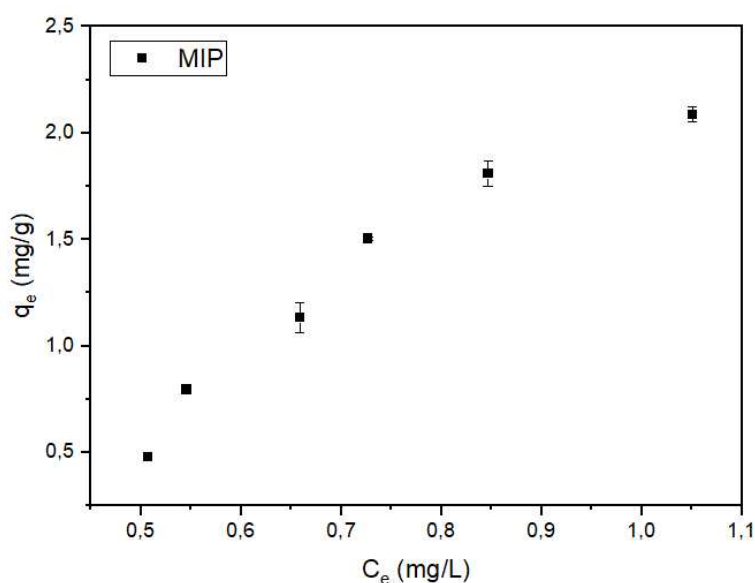
Figura 28 – Amostras de NIP e MIP após centrifugação.



Fonte: Autoria Própria (2025).

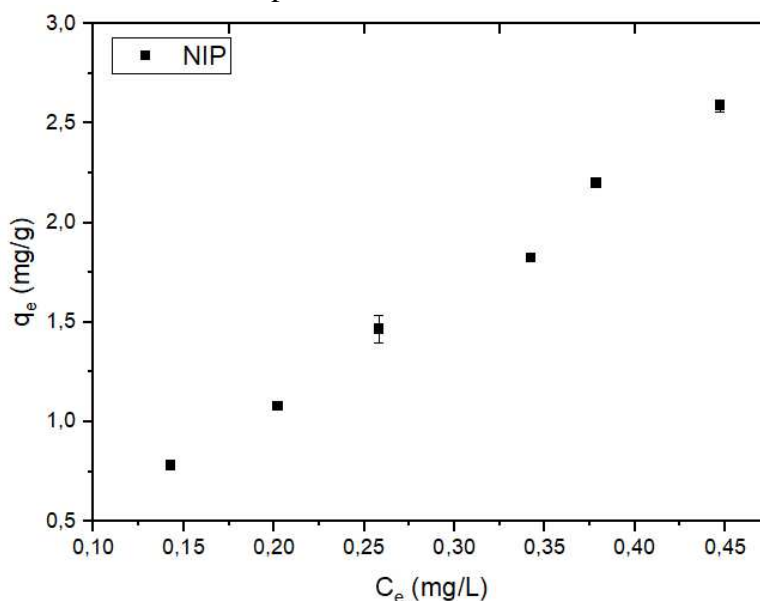
As Figuras 29 e 30 representam o estudo de equilíbrio de sorção para os polímeros MIP e NIP, no qual q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}) de equilíbrio e C_e é a concentração de soluto de equilíbrio, (mg.L^{-1}). Percebeu-se que com o aumento da concentração há uma maior quantidade adsorvida de analito em miligramas por gramas de polímero, formando o perfil do equilíbrio de sorção abaixo para cada polímero. Assim, a concentração de 3,5 ppm foi, para ambos os polímeros, aquela que resultou em uma maior adsorção.

Figura 29 – Equilíbrio de sorção para o MIP realizado em pH 7, massa de polímero de 12 mg e 4h de tempo de contato entre MIP e RB.



Fonte: Autoria Própria (2025).

Figura 30 – Equilíbrio de sorção para o NIP realizado em pH 7, massa de polímero de 12 mg e 4h de tempo de contato entre NIP e RB.



Fonte: Autoria Própria (2025).

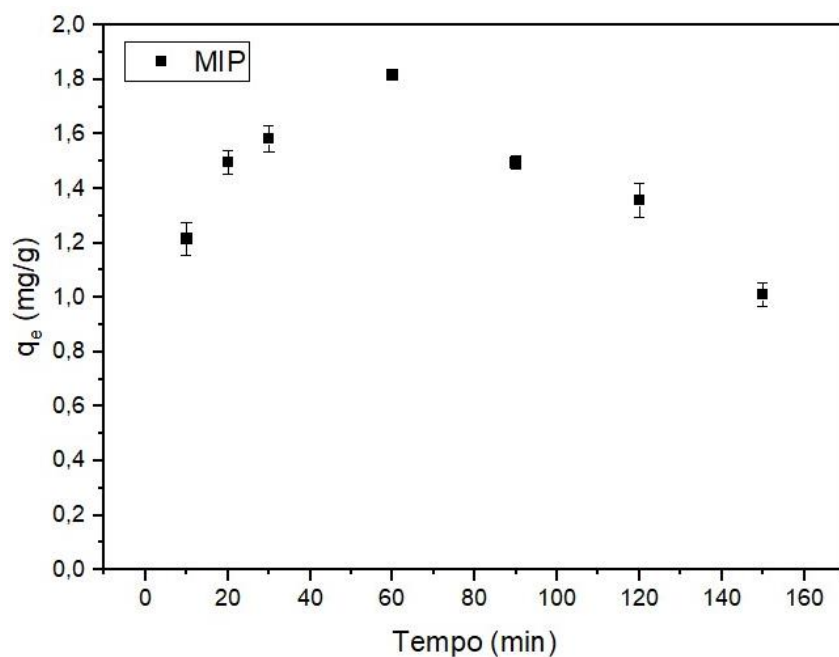
5.9 TESTE EM DIFERENTES TEMPOS DE INTERAÇÃO

O tempo de contato é um fator relevante porque indica o comportamento cinético da adsorção para determinado adsorvente em determinada concentração inicial do adsorvato.

No geral, os estudos de religação foram feitos onde uma solução do corante interagia com o polímero por 4 horas, desta vez, serão feitas análises em tempos diferentes, com uma concentração fixa de 2,5 ppm, pH em 7 e massa de polímero em 12 mg. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 31 e 32.

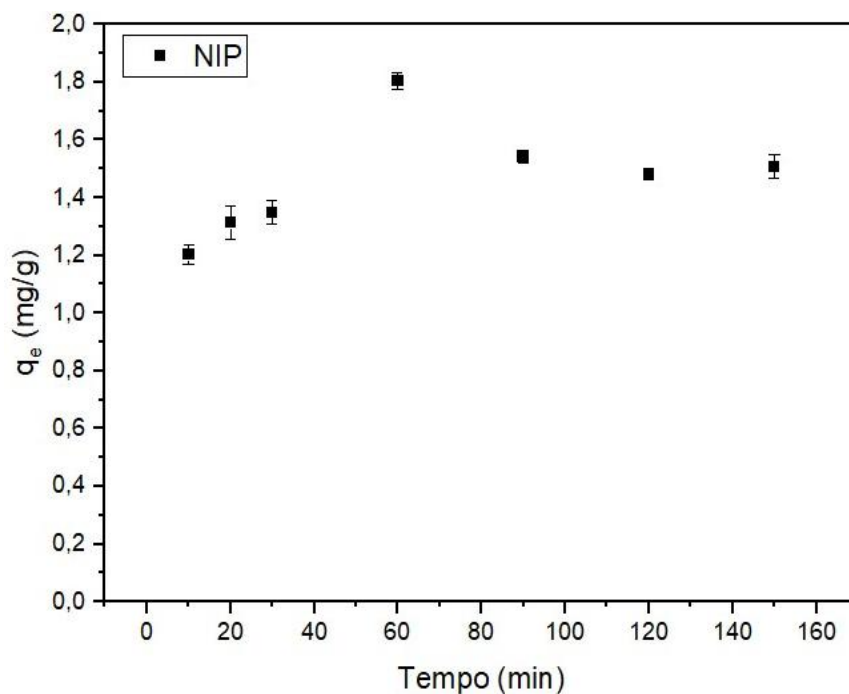
Diante das curvas obtidas o melhor tempo de religação do corante com os polímeros é 60 minutos.

Figura 31 – Tempo de equilíbrio (min) *versus* quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}) para o MIP.



Fonte: Autoria Própria (2025).

Figura 32 – Tempo de equilíbrio (min) *versus* quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}) para o NIP.



Fonte: Autoria Própria (2025).

A Figura 33 representa a amostra antes e depois da interação de 60 minutos entre o corante e o MIP. Visivelmente percebe-se a ação positiva do polímero molecularmente impresso.

Figura 33 – Antes e depois da interação por 60 minutos de tempo de equilíbrio entre o corante e o MIP.

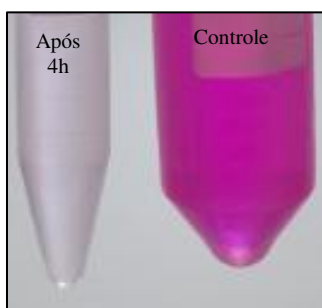


Fonte: Autoria Própria (2025).

5.10 TESTE DE REUSO DO POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO

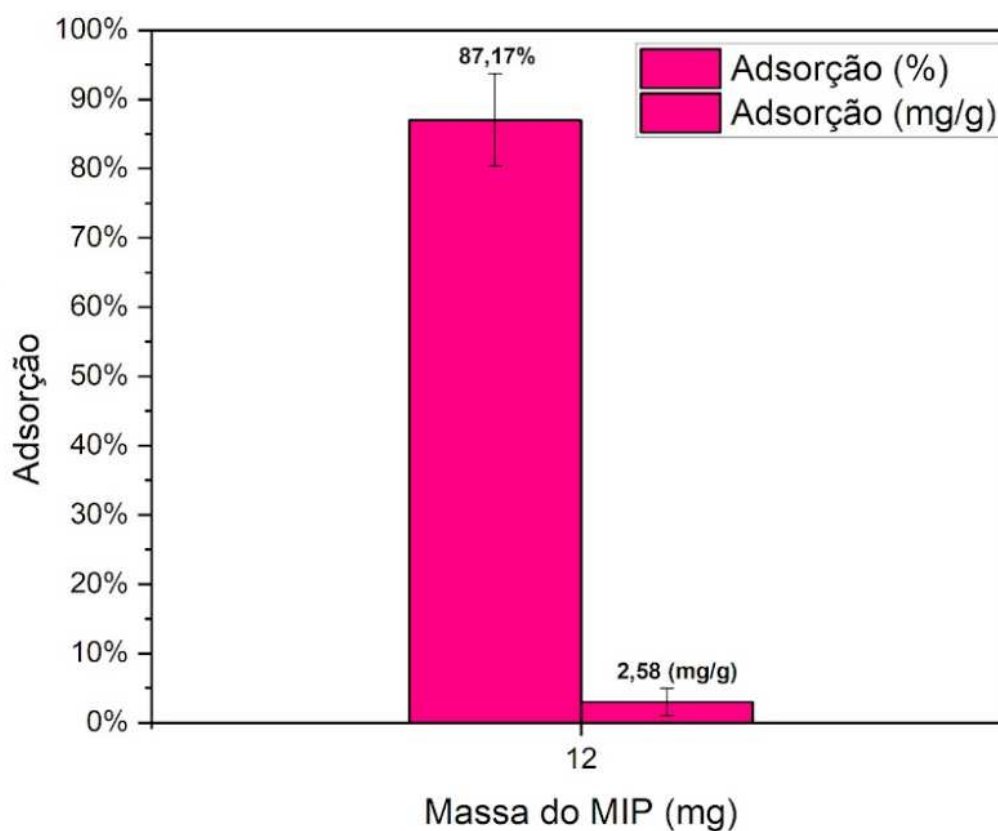
Os resultados obtidos no teste de reuso são expostos na Figura 35. Diante desse estudo, pode-se afirmar que a adsorção teve uma redução em termos percentuais de 8,54%, correspondente a 0,15 mg/g. Porém 87,17% do corante foi adsorvido pelo polímero molecularmente impresso quando este foi reutilizado, indicando que o polímero pode ser regenerado. Conforme resultado exposto na Figura 34, percebe-se que o MIP reutilizado possui alta capacidade de adsorção.

Figura 34 – Reutilização do Polímero Molecularmente Impresso.



Fonte: Autoria Própria (2025).

Figura 35– Teste de reuso do MIP: percentual de adsorção e quantidade adsorvida em miligramas por gramas de MIP com massa de 12 mg de polímero.



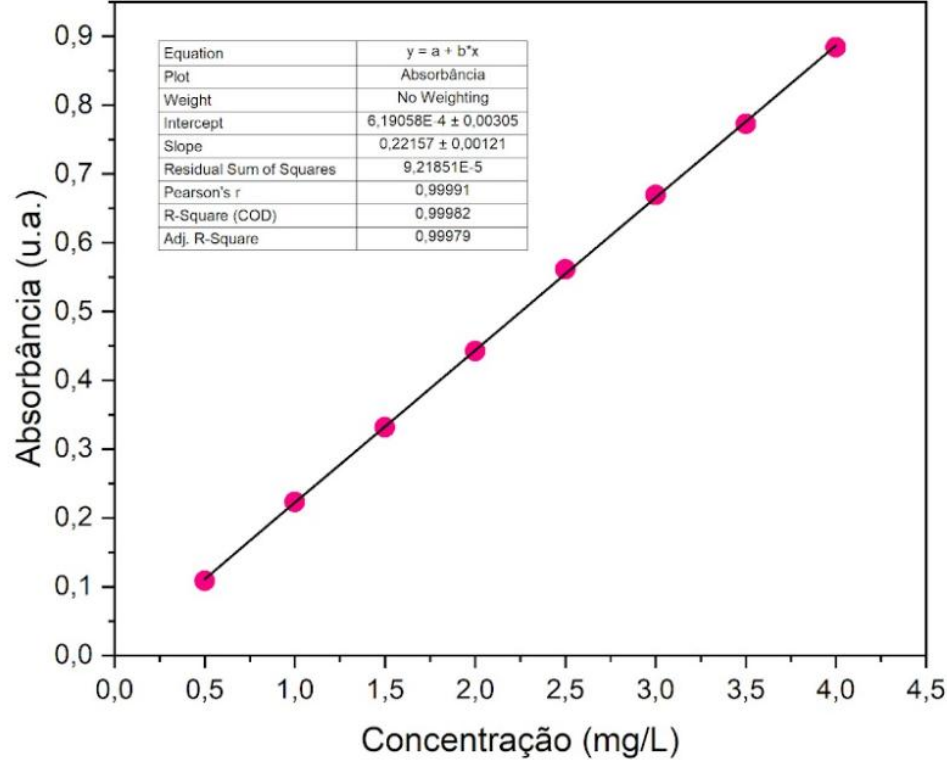
Fonte: Autoria própria (2025).

5.11 TESTE DE SELETIVIDADE DOS POLÍMEROS

Tendo as condições de uso do polímero otimizadas, foi estudada sua seletividade para a Rodamina B. Para realizar esses estudos, foram selecionados cinco outros corantes diferentes: Ácido vermelho 114 (AR114), Brilliant Green (BG), Violeta direto 51 (DV51), Direct Yellow 50 (DY50) e Reactive black (RBC).

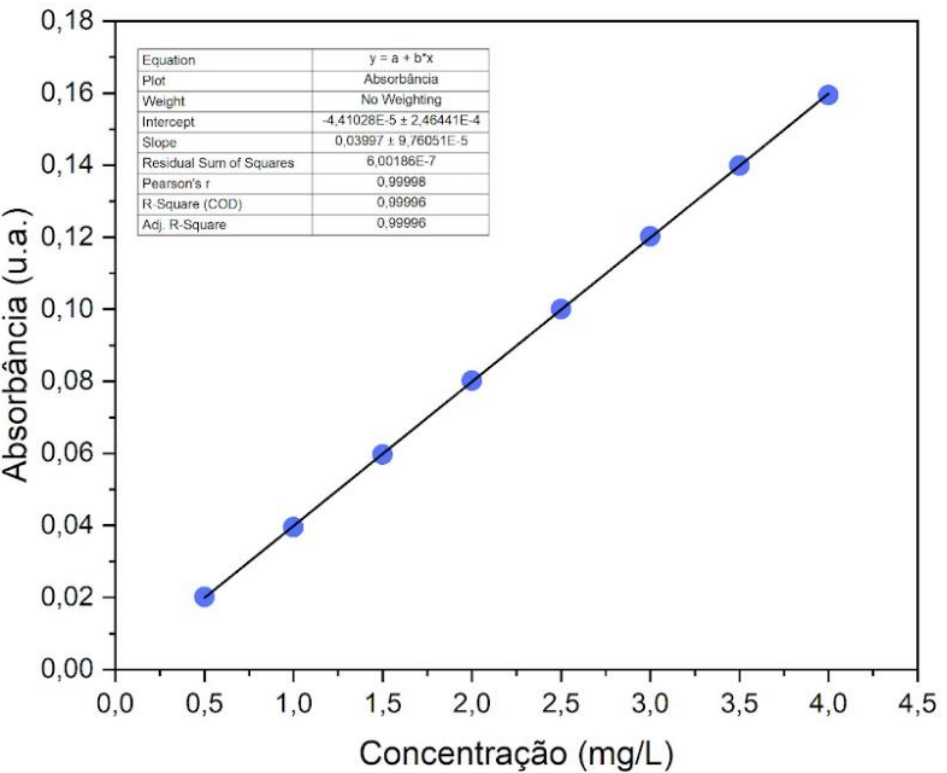
A relação da concentração de cada corante e absorbâncias são expostas da Figura 36 a 41. As curvas analíticas foram obtidas variando a concentração de 0,5 ppm a 4 ppm.

Figura 36 – Curva analítica para o corante Rodamina B.



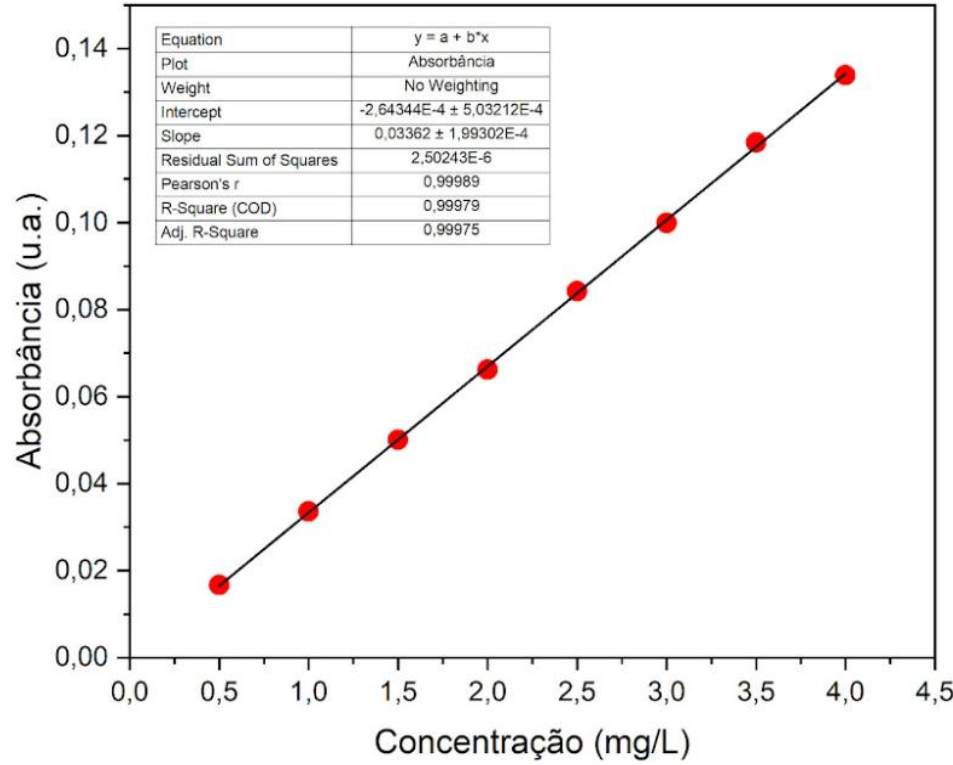
Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 37 – Curva analítica para o corante Violeta Direto 51.



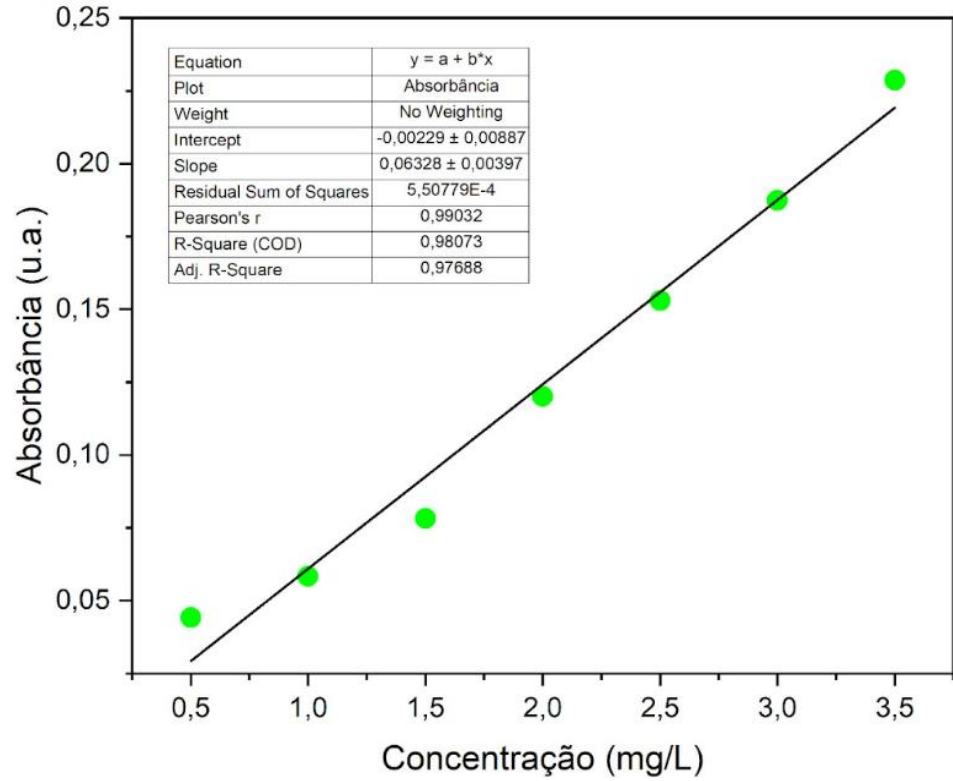
Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 38 – Curva analítica para o corante Ácido Vermelho 114.

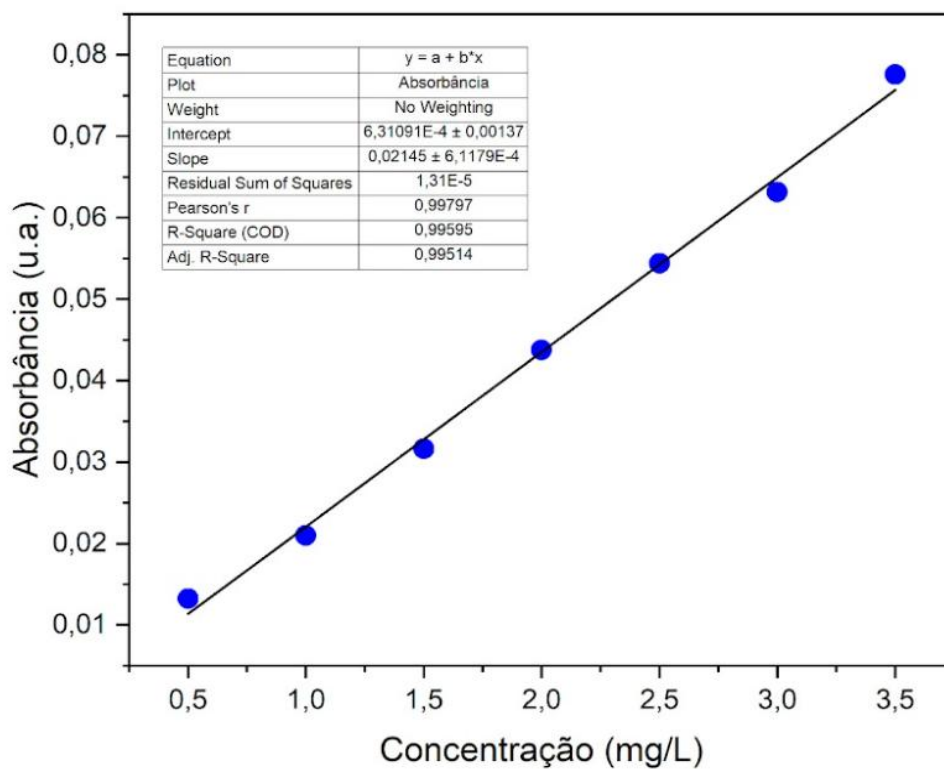
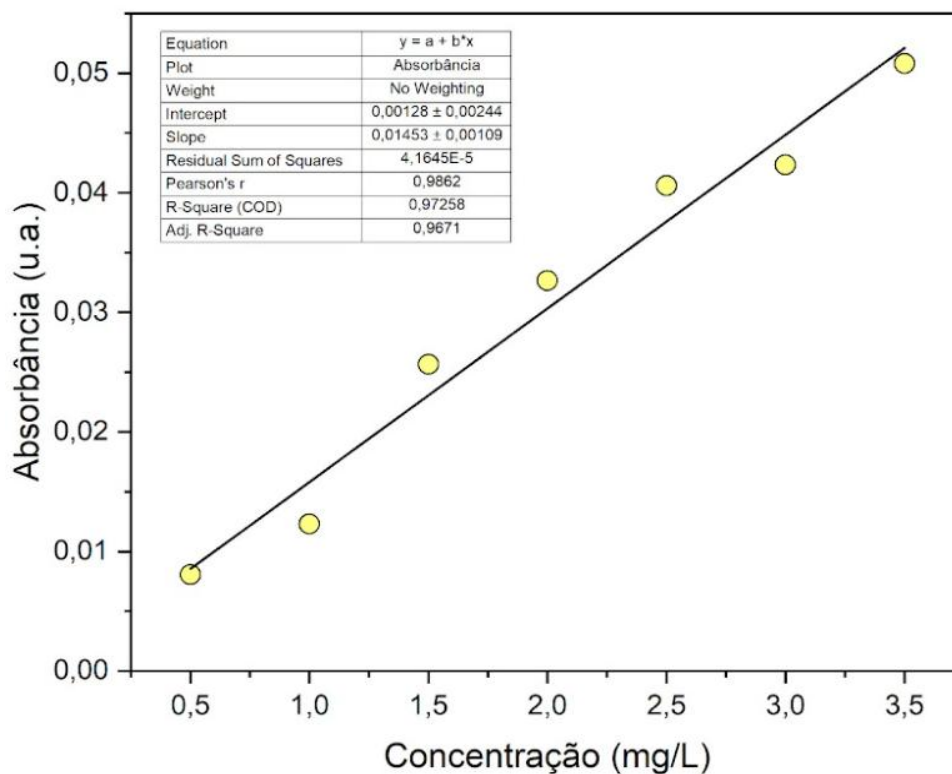


Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 39 – Curva analítica para o corante Brilliant Green.

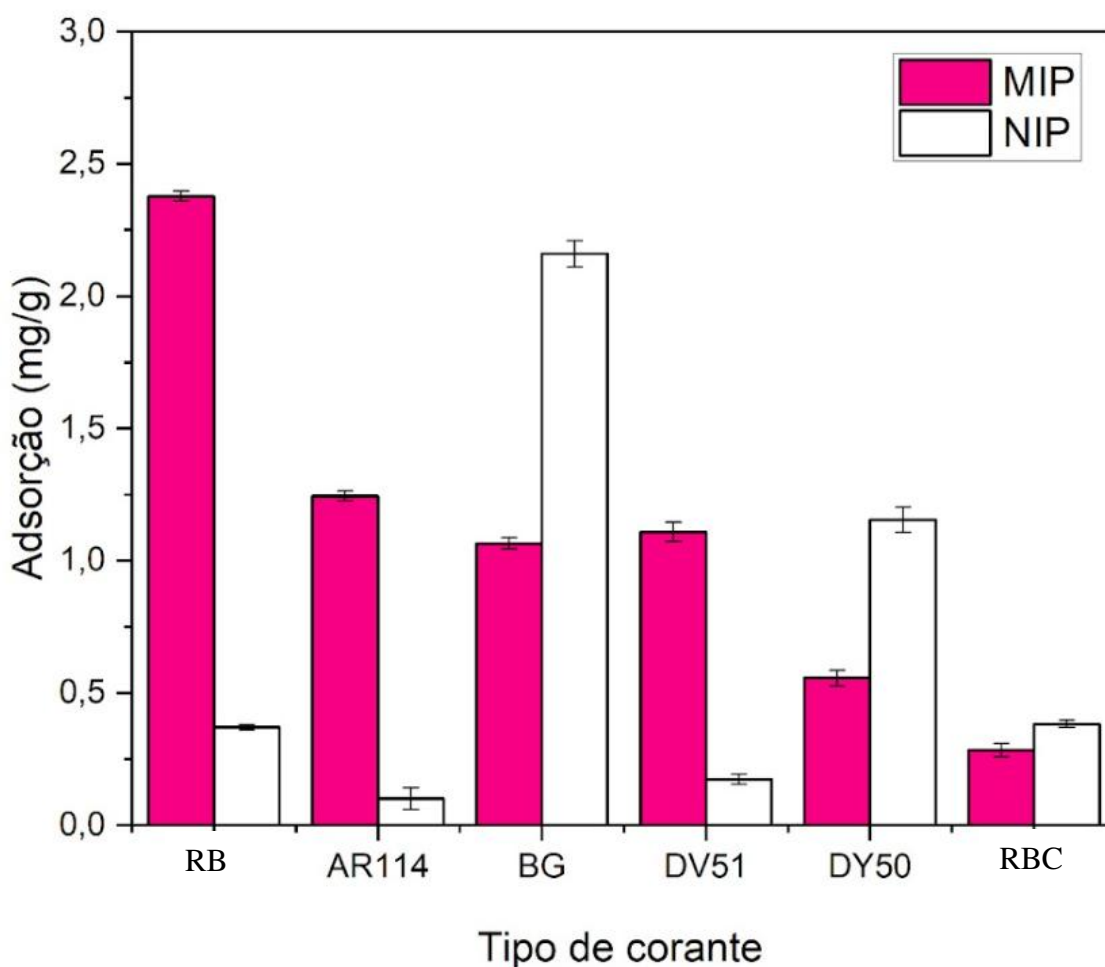


Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 40 – Curva analítica para o corante Reactive Black.**Fonte:** Autoria própria (2025).**Figura 41** – Curva analítica para o corante Direct Yellow 50.**Fonte:** Autoria própria (2025).

Os resultados dos testes de seletividade são expostos abaixo. Na Figura 42, é possível perceber que o MIP apresentou maior seletividade para o corante Rodamina B, enquanto que o NIP foi mais seletivo ao corante BG. O MIP apresentou determinada adsorção com relação ao corante AR114 e DV51, porém muito distante da seletividade que alcançou para a Rodamina B, no qual adsorveu em média 82,07% desse corante. Para o corante Brilliant Green ambos os polímeros o absorveram, mas é possível notar a seletividade do MIP a Rodamina B, pois ele adsorveu em média apenas 35,72% do corante BG. Para o corante DY50 e Reactive Black o MIP apresentou baixa seletividade e o NIP apresentou maior seletividade de 18,67% para o DY50 e apenas 9,13% para o Reactive Black, mesmo assim esses números são considerados baixos perante a relevante seletividade do MIP ao analito Rodamina B.

Figura 42 – Seletividade do MIP e NIP aos diferentes tipos de corantes.

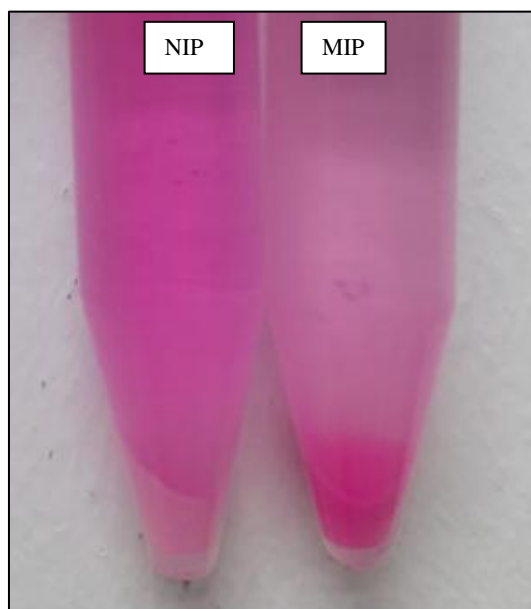


Fonte: Autoria Própria (2025).

5.12 TESTE EM AMOSTRA REAL

O teste de amostra real, utilizando água do Rio Jaguaribe da cidade de Russas no Ceará, trouxe resultados positivos em termos do percentual de remoção do corante Rodamina B. Com base na Figura 43, que mostra a condição da amostra após a etapa de centrifugação, é possível notar visivelmente a diferença na adsorção entre os dois polímeros, sendo notório a coloração menos intensa na região superior do tubo falcon para o MIP, ou seja, o sólido na região inferior foi capaz de remover maior quantidade da molécula de Rodamina B.

Figura 43 – Amostra de 10 mL de água de Rio contaminada com o corante Rodamina B a 3,5 mg/L em pH 7,15, após adsorção durante 4h pelo MIP e NIP, ambos a 12 mg, posterior a etapa de centrifugação.

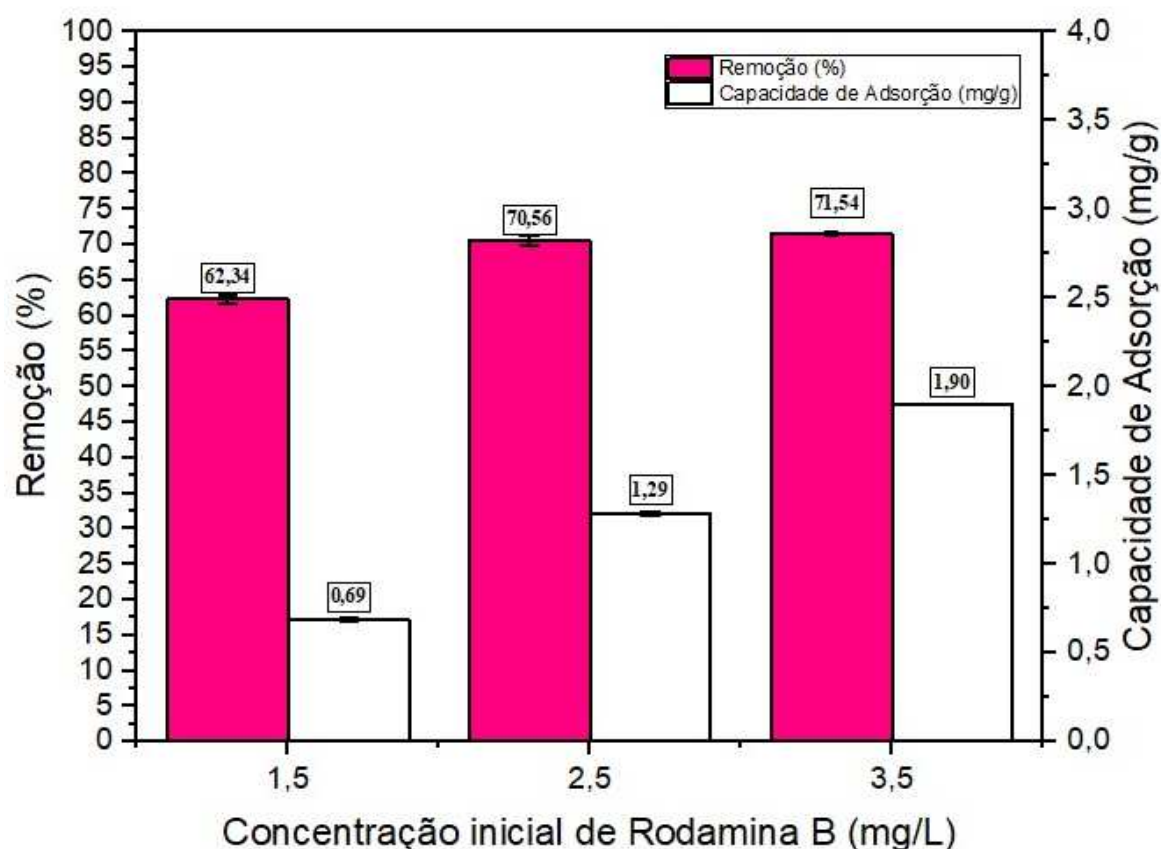


Fonte: Autoria Própria (2025).

Os dados numéricos obtidos revelam que tanto a capacidade de adsorção quanto o percentual de remoção aumentaram com o aumento da concentração inicial da solução para ambos os polímeros, conforme Figura 44 e 45. Esse fato revela que na maior concentração de RB analisada na água do Rio, de 3,5 mg/L, o MIP teve uma capacidade de adsorção de 1,9 mg/g, que corresponde a uma remoção 71,54%. A concentração inicial de 3,5 mg/L foi a que representou melhor desempenho em termos de adsorção com a água destilada, removendo 95,71% e sendo capaz de adsorver 2,73 mg de Rodamina B por gramas de adsorvente, conforme exposto anteriormente no tópico 5.6, em condições semelhantes ao teste com amostra real. Diante disso, mesmo com

resultados inferiores ao teste com água destilada, o MIP foi capaz de remover significativamente a Rodamina B em amostra real de água de Rio, conforme Figura 44.

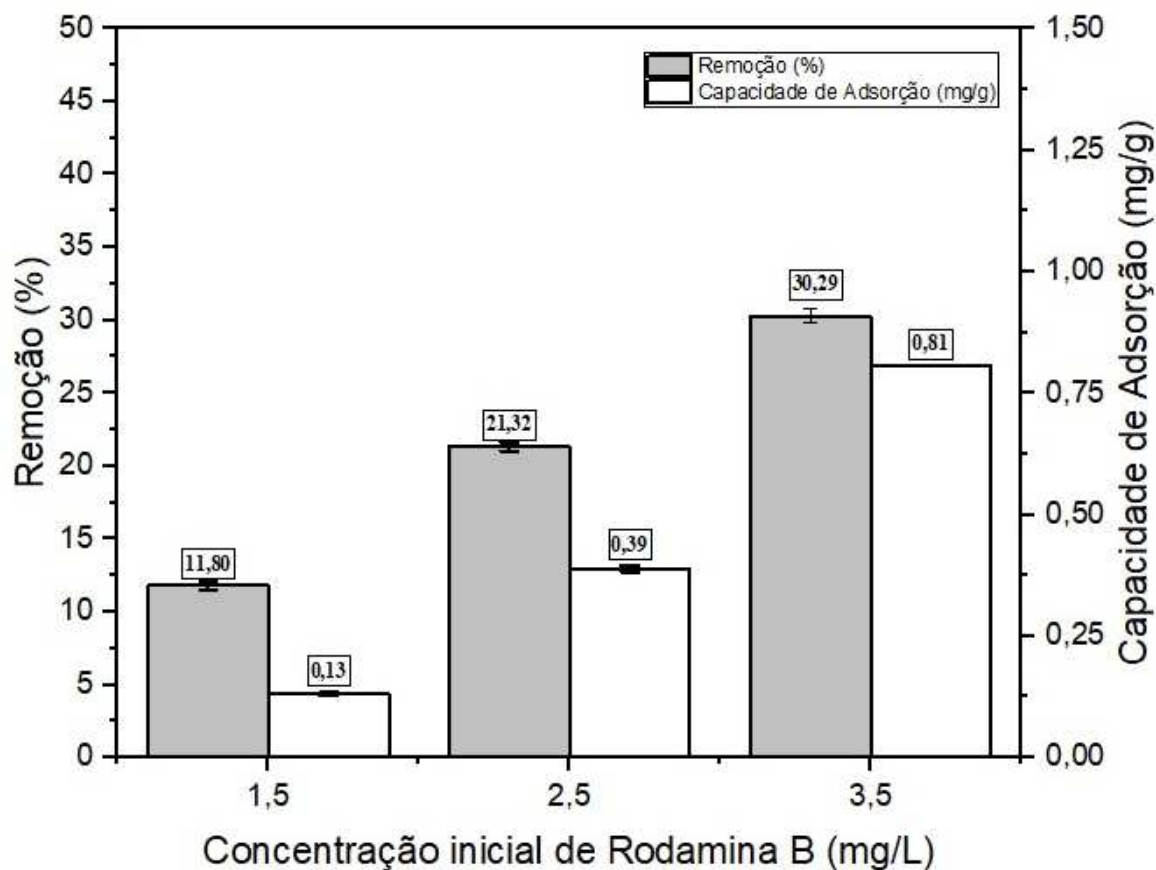
Figura 44 – Avaliação da capacidade de adsorção e percentual de remoção do MIP em amostra de água de Rio contaminada em Laboratório, na qual foi variada a concentração inicial da solução, pH da solução em 7,15 e massa de polímero de 12 mg.



Fonte: Autoria Própria (2025).

Na maior concentração de RB analisada na água do Rio, de 3,5 mg/L, exposta na Figura 45, o NIP teve uma capacidade de adsorção de 0,81 mg/g, que corresponde a uma remoção de apenas 30,29%, o que evidencia a importância da impressão molecular do MIP também para o caso de amostras reais.

Figura 45 – Avaliação da capacidade de adsorção e percentual de remoção do NIP em amostra de água de Rio contaminada em Laboratório, na qual foi variada a concentração inicial da solução, pH da solução em 7,15 e massa de polímero de 12 mg.



Fonte: Autoria Própria (2025).

5.13 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

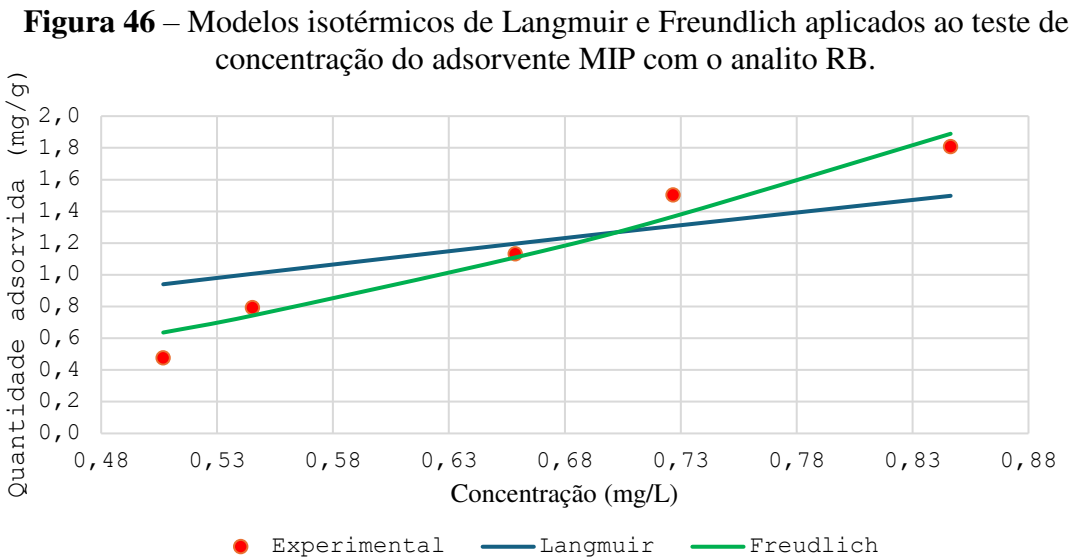
Os resultados obtidos no teste de concentração do tópico 5.8 foram modelados e aplicados aos modelos de Langmuir (Lg) e Freundlich (Fd) tanto para o MIP quanto para o NIP, visando determinar a partir dos critérios de Akaike (1978) qual o modelo que mais se adequa aos dados experimentais.

Tabela 3. Comparação entre os modelos de Langmuir (Lg) e Freundlich (Fd) para o MIP.

	SOMA QUAD. RES.	DESV. PAD. RES.	COEF. RE- GRESSÃO	QUI- QUA- DRA DO	CRITÉRIOS DE AKAIKE					
MODELO	SQR	DPR	R ² (T)	R ² _{aj}	X ²	AIC	AICc	Δ	EXP(- 1/2Δ)	wl
Langmuir	0,400	0,133	0,649	0,533	0,371	-6,080	-0,080	10,017	0,007	0,007
Freundlich	0,054	0,018	0,953	0,937	0,061	-16,098	-10,098	0	1	0,9934
"Melhor Valor"	0,054	0,018	0,953	0,937	0,061	-16,098	-10,098	SOMA 1,0067		
Posição	2	2	2	2	2	2	2			
Melhor Modelo	Fd	Fd	Fd	Fd	Fd	Fd	Fd			

Fonte: Autoria Própria (2025).

O modelo isotérmico que mais se adequou para o polímero molecularmente impresso foi o de Freundlich, $k_F=2,691 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ e $n=0,471$, pois exibiu peso de Akaike mais alto com $Wl=0,9934$ e maior coeficiente de determinação $R^2=0,953$. O gráfico da isoterma de adsorção está exposto na Figura abaixo, ele mostra a relação entre os dados experimentais e o modelo.



Fonte: Autoria Própria (2025).

O modelo isotérmico que mais se adequou para o polímero não molecularmente impresso foi o de Freundlich, $k_F=5,941 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ e $n=0,949$, pois exibiu peso de Akaike mais alto com $Wl = 0,627$ e maior coeficiente de determinação $R^2=0,988$, conforme a Tabela 4.

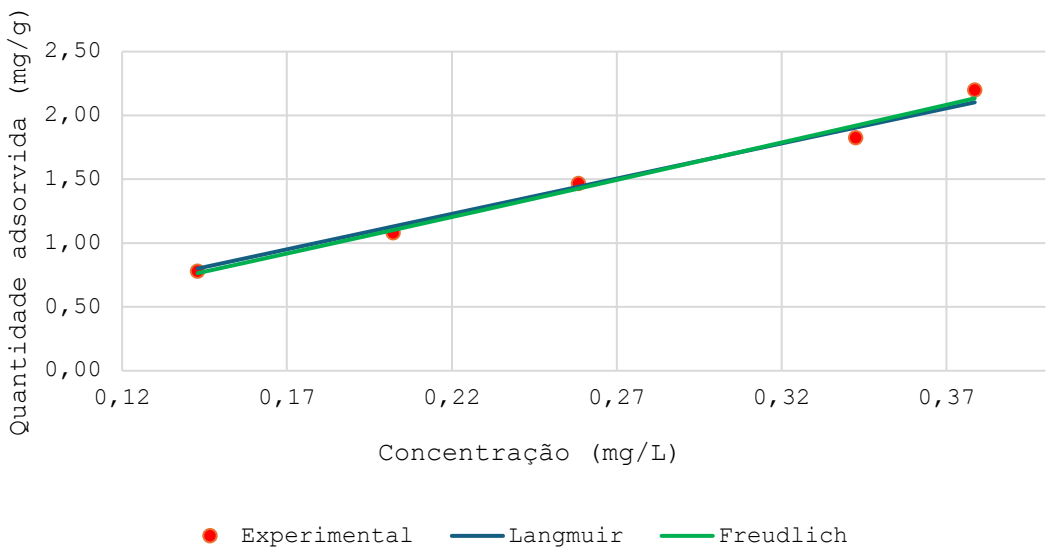
Tabela 4. Comparação entre os modelos de Langmuir (Lg) e Freundlich (Fd) para o NIP.

	SOMA QUAD. RES.	DESV. PAD. RES.	COEF. RE- GRESSÃO		QUI- QUA- DRA DO	CRITÉRIOS DE AKAIKE				
MODELO	SQR	DPR	R ² (T)	R ² _{aj}	X ²	AIC	AICc	Δ	EXP(- 1/2Δ)	wl
Langmuir	0,02	0,01	0,985	0,98	0,01	-21,31	-15,31	1,04	0,60	0,373
Freundlich	0,02	0,01	0,988	0,98	0,01	-22,35	-16,35	0,00	1,00	0,627
"Melhor Valor"	0,02	0,01	0,988	0,98	0,01	-22,35	-16,35	SOMA	1,5951	
Posição	2	2	2	2	2	2	2			
"Melhor Modelo"	Fd	Fd	Fd	Fd	Fd	Fd	Fd			

Fonte: Aatoria Própria (2025).

O gráfico da isoterma de adsorção está exposto na Figura abaixo, ele mostra a relação entre os dados experimentais e os modelos aplicados.

Figura 47 – Modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich aplicados ao teste de concentração do adsorvente NIP com o analito RB.



Fonte: Aatoria Própria (2025).

O modelo isotérmico de Freundlich (1906) foi o de melhor ajuste aos dados experimentais de ambos os testes de concentração dos adsorventes, assim segundo as suposições e critérios desse modelo, o MIP e NIP são sólidos heterogêneos e a adsorção acontece em multicamadas.

5.14 MODELOS CINÉTICOS

Os resultados obtidos no teste de tempo do tópico 5.9 foram modelados e aplicados aos modelos cinéticos de Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, visando determinar a partir dos critérios de Akaike (1978) qual o modelo que mais se adequa aos dados experimentais da cinética de adsorção do corante Rodamina B pelos adsorventes MIP e NIP.

Tabela 5. Comparação entre os modelos de cinética de adsorção para remoção da Rodamina B pela ação do MIP.

	SOMA QUAD. DESV.	DESV. PAD. RES.	COEF. REGRESSÃO		QUI-QUA- DRADO
MODELO	SQD	DPR	R ² (T)	R ² _{aj} (T)	c ²
PSEUDO 1 ^a ORDEM	0,021	0,007	0,936	0,894	0,115
PSEUDO 2 ^a ORDEM	0,003	0,001	0,991	0,985	0,146
DIF INTRAP	0,267	0,089	0,176	-0,373	0,168
ELOVICH	0,107	0,036	0,671	0,452	0,143
AVRAMI	0,021	0,010	0,936	0,841	0,115
"Melhor valor"	0,003	0,001	0,991	0,985	0,115
POSIÇÃO	2	2	2	2	1
"Melhor mo- delo"	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 1 ^a ORDEM

Fonte: Autoria Própria (2025).

Tabela 6. Critérios de Akaike aplicados aos modelos de cinética de adsorção da RB pelo MIP.

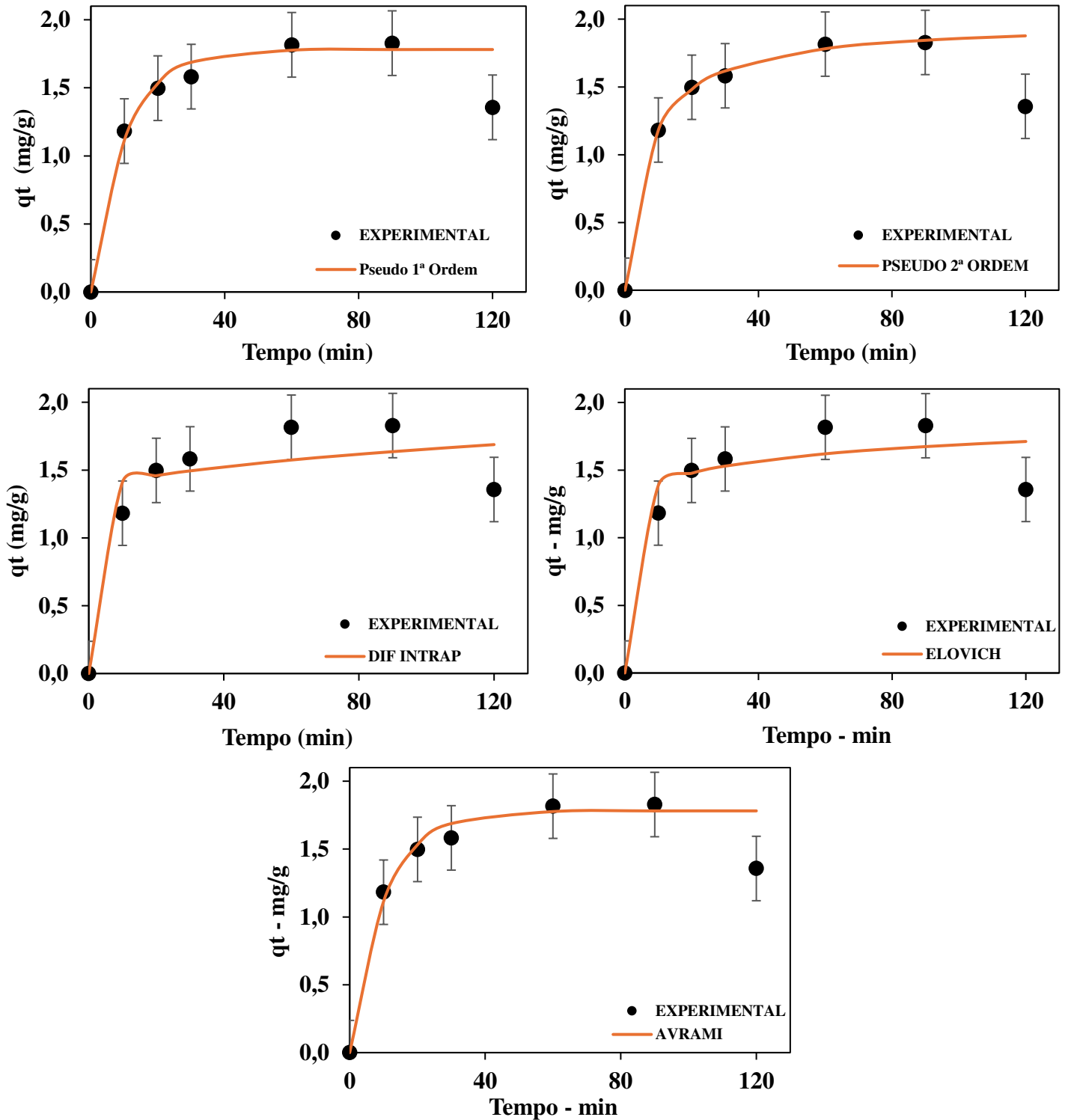
MODELO	AIC	AICc	Di	EXP(-1/2Di)	wi
PSEUDO 1ª OR-DEM	-27,590	-23,590	11,708	0,003	0,003
PSEUDO 2ª OR-DEM	-39,299	-35,299	0,000	1,000	0,997
DIF INTRAP	-12,236	-8,236	27,062	0,000	0,000
ELOVICH	-17,750	-13,750	21,548	0,000	0,000
AVRAMI	-23,864	-11,864	23,434	0,000	0,000
"Melhor valor"	-39,299	-35,299	SOMA = 1,0029		
POSIÇÃO	2	2			
"Melhor modelo"	PSEUDO 2ª ORDEM	PSEUDO 2ª ORDEM			

Fonte: Autoria Própria (2025).

O peso de Akaike (w_i) determina qual dos modelos possui maior probabilidade de descrever adequadamente o mecanismo da adsorção. Diante dos dados expostos nas tabelas 5 e 6, o modelo de pseudo-2ª ordem possui maior w_i , equivalente a 0,997, tendo também o maior valor do coeficiente de regressão linear de 0,991. Os parâmetros desse modelo foram $q_e = 1,983 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e a constante da taxa de pseudo-segunda ordem igual a $0,074 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Diante disso, esse é o modelo que melhor descreve os dados experimentais.

Os gráficos de tempo *versus* quantidade adsorvida dos modelos aplicados para representar os dados experimentais do teste cinético (teste de tempo) são expostos abaixo, os mesmos visam refletir a adsorção do Polímero Molecularmente Impresso para com o analito RB.

Figura 48 – Modelos cinéticos aplicados ao estudo do tempo de interação do MIP com o adsorvato RB.



Fonte: Autoria Própria (2025).

Tabela 7. Comparação entre os modelos de cinética de adsorção para remoção da Rodamina B pela ação do NIP.

	SOMA QUAD. DESV.	DESV. PAD. RES.	COEF. REGRESSÃO		QUI-QUA- DRADO
MODELO	SQD	DPR	R ² (T)	R ² _{aj} (T)	c ²
PSEUDO 1 ^a ORDEM	0,097	0,032	0,520	0,199	0,071
PSEUDO 2 ^a ORDEM	0,064	0,021	0,686	0,477	0,058
DIF INTRAP	0,112	0,037	0,445	0,074	0,075
ELOVICH	0,129	0,043	0,364	-0,060	0,090
AVRAMI	0,098	0,049	0,517	-0,207	0,073
"Melhor valor"	0,064	0,021	0,686	0,477	0,058
POSIÇÃO	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
"Melhor mo- delo"	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 2 ^a ORDEM	PSEUDO 2 ^a ORDEM

Fonte: Autoria Própria (2025).

Tabela 8. Critérios de Akaike aplicados aos modelos de cinética de adsorção da Rodamina B pelo NIP.

MODELO	AIC	AICc	Di	EXP(-1/2Di)	wi
PSEUDO 1ª OR-DEM	-18,304	-14,304	2,554	0,279	0,176
PSEUDO 2ª OR-DEM	-20,858	-16,858	0,000	1,000	0,633
DIF INTRAP	-17,433	-13,433	3,424	0,180	0,114
ELOVICH	-16,620	-12,620	4,237	0,120	0,076
AVRAMI	-14,548	-2,548	14,310	0,001	0,000
"Melhor valor"	-20,858	-16,858	SOMA =	1,580	
POSIÇÃO	2,000	2,000			
"Melhor modelo"	PSEUDO 2ª ORDEM	PSEUDO 2ª ORDEM			

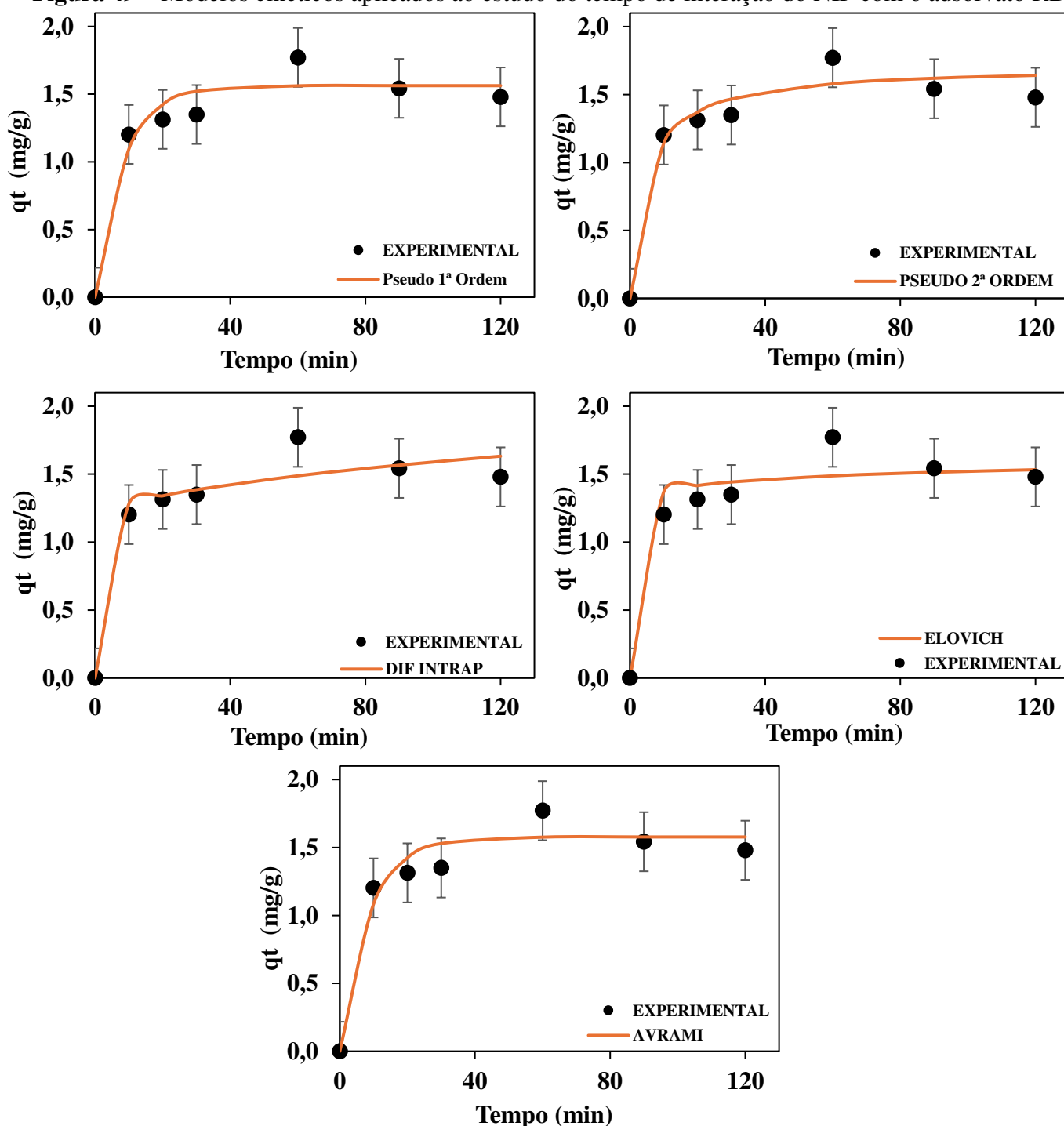
Fonte: Autoria Própria (2025).

Diante dos resultados de aplicação dos modelos cinéticos para o Polímero Não Molecularmente Impresso das Tabelas 7 e 8, seguindo o peso de Akaike (wi) de quanto maior e próximo de 1 melhor é o ajuste, dentre os modelos aplicados o que tem maior probabilidade de descrever adequadamente o mecanismo da adsorção é o de pseudo-2^a ordem. Este possui wi equivalente a 0,633 e coeficiente de determinação R²= 0,686. Os parâmetros desse modelo foram q_e= 1,709 mg·g⁻¹ e a constante da taxa de pseudo-segunda ordem igual a 0,118 g.mg⁻¹.min⁻¹. Sendo assim, esse é o modelo que melhor descreve os dados experimentais.

O modelo de pseudo-2ª ordem ajustou-se melhor aos dois estudos, por isso o controle do mecanismo de adsorção se dá pela reação da interface líquido-sólido (quimissorção) do MIP e NIP e a capacidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de seus sítios ativos.

Os gráficos de tempo *versus* quantidade adsorvida dos modelos aplicados para representar os dados experimentais do teste cinético (teste de tempo) são expostos abaixo, estes visam refletir a adsorção do Polímero Não Molecularmente Impresso (NIP) para com o analito RB.

Figura 49 – Modelos cinéticos aplicados ao estudo do tempo de interação do NIP com o adsorvato RB.



Fonte: Autoria Própria (2025).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Polímero Molecularmente Impresso (MIP) sintetizado demonstrou ser eficaz na remoção do corante Rodamina B, com 95,71% de adsorção para a massa de 12 mg que obteve a melhor performance, enquanto que para o Polímero Não Molecularmente impresso (NIP) esse percentual foi de apenas 18,58%. Um ponto a se destacar na pesquisa é que o MIP teve excelente atuação em pH neutro e temperatura ambiente. Além disso, o MIP apresentou ótimo percentual de recuperação de 87,17% e seletividade ao corante Rodamina B de 82,07%. O MIP foi capaz de remover significativamente a Rodamina B em amostra real de água de Rio, tendo uma capacidade de adsorção de 1,9 mg/g que corresponde a uma remoção 71,54% do corante Rodamina B.

O modelo isotérmico de Freundlich (1906) foi o de melhor ajuste aos dados experimentais de ambos os testes de concentração dos adsorventes, assim segundo as suposições e critérios desse modelo, o MIP e NIP são sólidos heterogêneos e a adsorção acontece em multicamadas.

A aplicação dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais do teste de tempo demonstrou que o modelo de pseudo-2ª ordem foi o de melhor ajuste para ambos os polímeros em estudo, assim pode-se concluir que o mecanismo de adsorção é controlado pela reação da interface líquido-sólido do adsorvente (quimissorção) e a capacidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos do MIP e NIP.

Diante disso, os resultados comprovam a viabilidade e a eficácia do Polímero Molecularmente Impresso como adsorvente seletivo, demonstrando ter potencial inédito de aplicação em amostras reais de rios para remoção do corante Rodamina B advindos de efluentes industriais.

Trabalhos futuros podem ser realizados para remover esse analito em amostras reais de água de rios usando a análise HPLC e UV-Visível, visando a comparação dessas duas técnicas analíticas. Outra linha de atuação possível é a realização dos estudos termodinâmicos aliados à análise computacional das interações entre os reagentes utilizados na síntese dos polímeros, testando a interação da Rodamina B com outros monômeros funcionais. A recuperação eficiente do MIP e a separação rápida do analito-alvo em ambientes aquosos pode ser alavanca com a utilização do MIP Magnético, tendo em vista a facilidade de manipulação e separação das nanopartículas magnéticas, assim estudos futuros podem levar em consideração a síntese do polímero sintetizado nesse trabalho com a utilização de nanopartículas magnéticas.

REFERÊNCIAS

AKAIKE, H. A Bayesian Extension of the Minimum AIC Procedure of Autoregressive Model Fitting. *Biometrika*. **Oxford University Press on behalf of Biometrika Trust**, v. 66, n. 2, p. 237-242, 1979.

AL-GHEETHI, Adel Ali; AZHAR, Qasdina Marsya; KUMAR, Ponnusamy Senthil; YUSUF, Abdiadim Abdirizak; AL-BURIAHI, Abdullah Khaled; MOHAMED, Radin Maya Saphira Radin; AL-SHAIBANI, Muhanna Mohammed. Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 287, p. 132080, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132080>.

BADDOUH, A. *et al.* Descoloração eletroquímica do corante Rodamina B: Influência do material do ânodo, concentração de cloreto e densidade de corrente. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2041-2047, abr. 2018.

BATISTELA, Vagner Roberto et al. pKa determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-Vis spectrophotometric data. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 79, n. 5, p. 889-897, 2011.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Resolução RDC nº 166**, de 24 de julho de 2017. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – (ANVISA). Brasília, DF, 2017.

CARO, E.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; GORMACK, P. A. G.; SHERRINGTON, D. C. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 143-154. 2006.

CHIAM, S-L; PUNG, S-Y; YEOH, F-Y. Desenvolvimentos recentes em fotocatalisadores baseados em MnO₂ para remoção de corantes orgânicos: uma revisão. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 6, p. 5759-5778, jan. 2020.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, M. S. M. de A. **Estudo de Fotodegradação de Corantes Xantênicos Utilizando os Sistemas UV/TiO₂ e UV/S₂O₈**. 2020. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

DOMACENA, A. M. G.; AQUINO, C. L. E.; BALELA, M. D. L. Degradação foto-Fenton de laranja de metila usando hematita (α -Fe₂O₃) de várias morfologias. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 248-254, 2020.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, (2005).

FOGUEL, M.V. **Presentation of the Doctoral Thesis**, IQ/UNESP – Araraquara, 2015.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

HE, C.; LONG, Y.; PAN, J.; LI, K.; LIU, F. Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, n. 2, p. 133–150, 3 Oct. 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources. Conservation and Recycling*, v. 25, n. 3-4, p. 171-193, 1999.

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, n. 5, p. 224-245, 2019.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. **The mechanism of the reaction.** **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, abr./jun. 1916.

LIM, L. B. L.; PRIYANTHA, N.; FANG, X. Y.; ZAIDI, N. A. H. Mohamad. Artocarpus odoratissimus peel as a potential adsorbent in environmental remediation to remove toxic Rhodamine B dye. **JMES**, v. 8, p. 494-502, 2017.

MATOS, Simone Pires de. **Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos**. Rio de Janeiro: Érica, 2015. E-book.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C E HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**. 5^a ed. Ed. McGraw Hill, p. 810-821, 1993

MOHAJERI, S. A.; KARIMI, G.; AGHAMOHAMMADIAN, J.; KHANSARI, M. R. Clozapine Recognition via Molecularly Imprinted Polymers; Bulk Polymerization versus Precipitation Method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 3, p. 3590-3595. 12 Apr. 2011.

MORTARI, Bianca. **DESENVOLVIMENTO, OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SENSOR BIOMIMÉTICO COM TRADUÇÃO ÓPTICA SELETIVO AO CORANTE VERDE ÁCIDO 16**. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Unesp, Araraquara.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2020. 306 p. (Estudos da pós-graduação).

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Summary para CID 6694, CID 24412, CID 22712971, CID 4093, CID 702**. 2025.

OLADOYE, P. O. *et al.* Avanços nas tecnologias de adsorção e fotodegradação para tratamento de águas residuais com corante Rodamina B: fundamentos, aplicações e direções futuras. **Green Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 440-460, dez. 2024.

QUINTO, Miguel Luna; KHAN, Sabir; PICASSO, Gino; SOTOMAYOR, Maria del Pilar Taboada. Synthesis, characterization, and evaluation of a selective molecularly imprinted polymer for quantification of the textile dye acid violet 19 in real water samples. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 384, p. 121374, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121374>.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAAD, Hajira Tahir, **Muhammad. Photocatalysis: Fundamental Processes and Applications**. In Interface Science and Technology, 2021.

SANTOS, W. J. R.; LIMA, P. R.; TARLEY, C. R. T.; KUBOTA, L. T. **Synthesis, characterition and kinetics of catalytically active molecularly imprinted polymers for the selective recognition of 4-aminopheno**. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 20 (5), p. 820-825, 2019.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR., A.C.; COELHO, G.F., CAMPAGNOLO, M. A., DRAGUNSKI, D.C, TARLEY, C.R.T., MIOLA, A. Jr., LEISMANN, E.A.V. Modificações químicas da casca de mandioca como material adsorvente para íons metálicos de águas residuais. **Journal of Chemistry**, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/3694174>.

SEGATELLI, M. G. *et al.* Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole). **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 6, p. 325–333, 2010.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, (2004.)

SIMONIN, J. P. 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, 15 set. 2016.

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. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SKJOLDING, L.M., JØRGENSEN, L.v.G., DYHR, K.S., KÖPPL, C.J., MCKNIGHT, U.S., BAUER-GOTTWEIN, P., MAYER, P., BJERG, P.L., BAUN, A. Avaliação da toxicidade aquática e segurança ambiental dos compostos traçadores Rodamina B e Rodamina WT. **Water Research.**, v. 197, 117109, 2021.

WAGHCHAURE, R. H.; ADOLE, V. A.; JAGDALE, B. S. Degradação fotocatalítica de corantes azul de metileno, rodamina B, laranja de metila e preto de eriocromo T por nanocatalisadores de ZnO modificados: Uma revisão concisa. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, 109764, set. 2022.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Chemical adsorption. Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Gosford, New South Wales: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.