



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS



JÚLIA PAULA LIMA DE ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS
ORIENTADO POR MODELAGEM MOLECULAR PARA REMOÇÃO
SELETIVA E DETECÇÃO DO CORANTE DIRECT YELLOW 50**

MOSSORÓ

2026

JÚLIA PAULA LIMA DE ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS
ORIENTADO POR MODELAGEM MOLECULAR PARA REMOÇÃO
SELETIVA E DETECÇÃO DO CORANTE DIRECT YELLOW 50**

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

Linha de Pesquisa: Síntese de nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados

Orientador: Prof. Dr. Sabir Khan – UFERSA.

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios - UFERSA.

MOSSORÓ

2026

© 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.

A Araújo, Júlia Paula Lima .
A658d Desenvolvimento de polímeros molecularmente
 impressos orientado por modelagem molecular para
 remoção seletiva e detecção do corante Direct
 Yellow 50 / Júlia Paula Lima Araújo. - 2026.
 94 f. : il.

 Orientador: Sabir Khan.
 Coorientador: Rafael Barbosa Rios.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2026.

 1. Adsorção seletiva. 2. Corantes têxteis. 3.
Polímeros inteligentes. 4. Química computacional.
5. Sensor eletroquímico. I. Khan, Sabir , orient.
II. Rios, Rafael Barbosa, co-orient. III. 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.

JÚLIA PAULA LIMA DE ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS
ORIENTADO POR MODELAGEM MOLECULAR PARA REMOÇÃO
SELETIVA E DETECÇÃO DO CORANTE DIRECT YELLOW 50**

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

Linha de Pesquisa: Síntese de nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados.

Defendida em: 25 / 02 / 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sabir Khan (UFERSA)
Presidente

Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios (UFERSA)
Membro Examinador

Prof. Dr. Sajjad Hussain (UFAM)
Membro Examinador

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força diária, pela calma nos momentos difíceis. Sem sua presença, nada disso teria sido possível.

À minha mãe, Jeaneide Paula de Lima, meu porto seguro e a maior inspiração que tenho. Obrigada por cada gesto de carinho, por cada palavra de incentivo e por acreditar em mim. Esta conquista é tão sua quanto minha.

Ao meu namorado, Hebert Torquato, agradeço a paciência, amor e compreensão nos momentos em que precisei me ausentar. Seu apoio tornou tudo mais leve.

Aos meus amigos de sempre, que acompanharam cada fase da minha vida, e aos que o mestrado trouxe para perto: Claelson Oliveira, Glória Leite e todos que dividiram comigo dias de estudo, discussões, risadas e desafios. Sou grata por cada um.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sabir Khan, pela orientação, confiança e por acreditar em mim, muitas vezes mais do que eu mesma. Agradeço pelas valiosas oportunidades de aprendizado, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, bem como pela dedicação e incentivo, que contribuíram de forma decisiva para o meu crescimento científico.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios, sou profundamente grata pela dedicação e pelo apoio constante, que tiveram papel essencial no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao grupo de pesquisa SENSIMAT, agradeço o acolhimento, pelas discussões que enriqueceram este estudo.

Agradeço ao Prof. Dr. Ademar Wong pela parceria e pelo apoio nos meus aprendizados em eletroquímica. Agradeço também ao Prof. Dr. Deiver Alessandro, cuja orientação e ensinamentos em modelagem têm sido fundamentais para o meu crescimento acadêmico.

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela estrutura, pelos ensinamentos e por me permitirem crescer como pesquisadora.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram com palavras, gestos, ensinamentos ou apoio. Cada contribuição teve um papel importante na realização deste trabalho e na minha formação pessoal e profissional.

RESUMO

Corantes sintéticos da indústria têxtil, como o Direct Yellow 50 (DY50), são reconhecidos como importantes poluentes aquáticos devido à sua alta estabilidade e baixa biodegradabilidade. Nesse contexto, este estudo teve como finalidade realizar a modelagem molecular com ênfase na seleção racional do monômero funcional, seguida da síntese, caracterização e aplicação de um Polímero Molecularmente Impresso (MIP) voltado à remoção seletiva do corante DY50 em meio aquoso, bem como sua integração em um sensor eletroquímico destinado à detecção analítica desse corante. Os cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT) indicaram a acrilamida como monômero de maior afinidade pelo analito, orientando a síntese do MIP com N,N'-metilenobisacrilamida como reticulante. As análises de caracterização confirmaram a formação da rede polimérica e evidenciaram diferenças estruturais entre o MIP e o Polímero Não Impresso (NIP). Nos ensaios de adsorção, o MIP apresentou remoção de 91% em pH 3, enquanto o NIP atingiu 23%. O modelo de pseudo-primeira ordem apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos. As isotermas foram mais bem descritas pelo modelo de Langmuir, confirmando o caráter de adsorção em monocamada previsto por esse modelo. A seletividade foi comprovada pelos valores de α , com 3,94 para o DY50 e < 1 para os corantes Vermelho Ácido 114, Amarelo Ácido 23 e Verde de Bromocresol, e pelos fatores β entre 1,92 e 7,70, evidenciando um reconhecimento molecular eficiente. Além disso, o material foi aplicado em amostras reais de água do Rio Piranhas (RN), apresentando recuperações satisfatórias e evidenciando a aplicabilidade do método em matriz ambiental. No desenvolvimento do sensor eletroquímico, o eletrodo MIP/CPE (Eletrodo de Pasta de Carbono) exibiu desempenho significativamente superior ao NIP/CPE. Em amostras reais de água de rio, coletadas nos rios Jacaré Pepira e Jacaré Guaçu (SP), o sensor MIP/CPE apresentou recuperações entre 90% e 110%, com excelente concordância com HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Desse modo, o MIP desenvolvido apresenta elevada afinidade, seletividade e capacidade analítica, sendo altamente promissor para processos de remoção e detecção do DY50 em sistemas aquosos.

Palavras-chave: Adsorção seletiva, corantes têxteis, Polímeros inteligentes, química computacional, sensor eletroquímico.

ABSTRACT

Synthetic dyes from the textile industry, such as Direct Yellow 50 (DY50), are recognized as important aquatic pollutants due to their high chemical stability and low biodegradability. In this context, this study aimed to perform molecular modeling with emphasis on the rational selection of the functional monomer, followed by the synthesis, characterization, and application of a Molecularly Imprinted Polymer (MIP) for the selective removal of the DY50 dye in aqueous media, as well as its integration into an electrochemical sensor for the analytical detection of this dye. Density Functional Theory (DFT) calculations indicated acrylamide as the monomer with the highest affinity for the analyte, guiding the synthesis of the MIP using N,N'-methylenebisacrylamide as the crosslinker. Characterization analyses confirmed the formation of the polymeric network and revealed structural differences between the MIP and the non-imprinted polymer (NIP). In the adsorption experiments, the MIP showed a removal efficiency of 91% at pH 3, whereas the NIP reached 23%. The pseudo-first-order model provided the best fit to the kinetic data. The adsorption isotherms were best described by the Langmuir model, confirming the monolayer adsorption behavior predicted by this model. Selectivity was demonstrated by the α values, with 3.94 for DY50 and < 1 for the dyes Acid Red 114, Acid Yellow 23, and Bromocresol Green, as well as by the β factors ranging from 1.92 to 7.70, indicating efficient molecular recognition. Furthermore, the material was applied to real water samples from the Piranhas River (RN, Brazil), showing satisfactory recoveries and demonstrating the applicability of the method in environmental matrices. In the development of the electrochemical sensor, the MIP/CPE electrode (Carbon Paste Electrode) exhibited significantly superior performance compared to the NIP/CPE. In real river water samples collected from the Jacaré Pepira and Jacaré Guaçu rivers (SP, Brazil), the MIP/CPE sensor showed recoveries between 90% and 110%, with excellent agreement with High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). Thus, the developed MIP presents high affinity, selectivity, and analytical capability, being highly promising for the removal and detection of DY50 in aqueous systems.

Keywords: selective adsorption, textile dyes, smart polymers, computational chemistry, voltametric sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do Direct Yellow 50.....	21
Figura 2 – Representação da síntese do (a) Polímero Molecularmente Impresso e (b) Polímero Não Impresso.	22
Figura 3 – Etapas de cinética de adsorção.....	28
Figura 4 – Fórmulas estruturais e comprimento de onda dos interferentes.....	45
Figura 5 – Representação esquemática da preparação dos eletrodos modificados de pasta de carbono (MIP/CPE e NIP/CPE) e do sistema eletroquímico utilizado.....	49
Figura 6 – Especificação do DY50 em função do pH, destacando a predominância da forma aniônica (-4).	51
Figura 7 – Estrutura do DY50 na forma aniônica (-4), com quatro grupos sulfonato desprotonados.	51
Figura 8 – Espectros vibracionais teórico corrigido e experimental do corante DY50.	52
Figura 9 – Espectros FTIR teóricos corrigidos dos monômeros funcionais.	53
Figura 10 – Diagrama do MEP do DY50, na fase gasosa, no nível teórico B3LYP/6-31+G(d,p).	54
Figura 11 – Diagramas de MEP dos monômeros funcionais: (a) acrilamida, (b) alilamida, (c) ácido acrílico e (d) ácido metacrílico, na fase gasosa, no nível teórico B3LYP/6-31+G(d,p).	55
Figura 12 – Determinação do pH_{PCZ} dos adsorventes MIP e NIP.	60
Figura 13 – Espectros vibracionais do MIP e NIP.....	60
Figura 14 – Imagens obtidas em ensaio com MEV do MIP (a e b) e NIP (c e d), respectivamente, com ampliações de 5.000x e 10.000x.....	62
Figura 15 – Curvas termogravimétricas das amostras de MIP e NIP.	63
Figura 16 – Espectros e curva analítica do corante DY50.	66
Figura 17 – Influência da massa do MIP e NIP na remoção da molécula alvo.....	67
Figura 18 – Influência do pH na remoção do DY50 por MIP e NIP.	68
Figura 19 – Evolução da cinética de adsorção do DY50 para os adsorventes MIP e NIP ($C_0 = 35 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, agitação = 160 rpm, $pH = 3$ e Tempo = 5 a 120 min).....	69
Figura 20 – Comparativo de remoção dos interferentes entre MIP e NIP (Concentração: 35 mg L^{-1} e $pH 3$).	72
Figura 21 – Isotermas de adsorção para o MIP e NIP com ajustes dos modelos de.....	75
Figura 22 – Relação de Van't Hoff para a adsorção do DY50 no MIP.....	78

Figura 23 - Regeneração e reuso do MIP e NIP.	82
Figura 24 – Estudo eletroquímico por CV dos diferentes eletrodos em presença de uma concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ DY 50. Condições de análise: 0,1 mol L ⁻¹ tampão fosfato (pH 7,0), velocidade de varredura: 50 mVs ⁻¹	83
Figura 25 – Estudo eletroquímico por SWV dos diferentes eletrodos em presença de uma concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ DY 50. Condições de análise: 0,1 mol L ⁻¹ tampão fosfato (pH 7,0), velocidade de varredura: 50 mVs ⁻¹	84
Figura 26 – Perfil de calibração SWV do MIP/CPE em diferentes concentrações de DY50 e curva de analítica.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados na obtenção do MIP e NIP e para os ensaios de adsorção.....	35
Tabela 2 – Parâmetros eletrônicos calculados para o analito DY50 e monômeros funcionais no estado isolado.....	56
Tabela 3 – Energia de interação (ΔE) entre o analito DY50 e diferentes monômeros funcionais nas fases gasosa e aquosa, obtida pelo método B3LYP/6-31+G(d,p).....	57
Tabela 4 – Energia de interação (ΔE) entre os monômeros estruturais e o analito DY50, nos ambientes de vácuo e água, obtida pelo método B3LYP/6-31+G(d,p).....	58
Tabela 5 – Composição elementar (CHNS) dos polímeros MIP e NIP.	64
Tabela 6 – Propriedades texturais dos adsorventes MIP e NIP obtidas por análise BET a partir da adsorção de N ₂ a 77 K.	65
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do DY50 para o adsorvente MIP e NIP, (T = 30 °C ($\pm 0,5$), agitação = 160 rpm, pH = 3 e Tempo = 5 a 120 min).	70
Tabela 8 – Fatores de impressão (α) e fatores de seletividade (β) obtidos para o DY50 e corantes interferentes.	73
Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados de adsorção para o MIP e NIP nas diferentes temperaturas.	74
Tabela 10 – Valores do fator de separação (RL) para a adsorção do corante DY50 nos materiais MIP e NIP nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.....	76
Tabela 11 – Comparação da capacidade de adsorção do corante DY50 em diferentes adsorventes.	77
Tabela 12 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante DY50 no MIP.....	77
Tabela 13 – Fator de impressão para a adsorção do DY50 em diferentes temperaturas.	79
Tabela 14 – Remoção do corante DY50 por MIP e NIP em amostra de água de rio Piranhas/RN.....	80
Tabela 15 – Percentual de recuperação (<i>recovery</i>) do corante DY50 em amostra de água de rio em diferentes concentrações e pHs.	81
Tabela 16 – Aplicação do sensor MIP/CPE em amostras de água dos rios Jacaré Pepira e Jacaré Guaçu (SP).....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido Acrílico
ACR	Acrilamida
ALILA	Alilamida
AMC	Ácido Metacrílico
AR114	Vermelho Ácido 114
AY23	Amarelo Ácido 23
BET	Brunauer–Emmett–Teller theory
BG	Verde de Bromocresol
CHNS	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
CPE	Eletrodo de Pasta de Carbono
CV	Voltametria Cíclica
DFT	Teoria Funcional da Densidade
DTG	Termogravimetria Derivada
DV51	Violeta Direto 51
DY50	Direct Yellow 50
EGDMA	Etilenoglicol Dimetacrilado
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
MEP	Mapa de Potencial Eletrostático
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Polímero Molecularmente Impresso
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NIP	Polímero Não-Impresso
NNMBA	N,N'-Metilenobisacrilamida
pHPCZ	pH do Ponto de Carga Zero
RhB	Rodamina B

SWV	Voltametria de Onda Quadrada
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVO	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivo específico.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Efluentes da indústria têxtil	19
3.1.1 Corantes.....	20
3.1.1.1 Amarelo direto 50 (Direct Yellow 50)	20
3.2 Polímero Molecularmente Impresso e Polímero Não Impresso.....	21
3.2.1 Métodos de síntese de MIP	22
3.3 Modelagem molecular aplicada ao MIP.....	24
3.3.1 Mecânica molecular	24
3.3.2 Mecânica quântica.....	25
3.3.3 Teoria Funcional da Densidade.....	25
3.3.4 Parâmetros computacionais.....	26
3.4 Adsorção.....	26
3.4.1 Cinética de adsorção.....	28
3.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	29
3.4.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	29
3.4.1.3 Modelo de difusão intrapartícula.....	30
3.4.1.4 Modelo de Avrami	30
3.4.1.5 Modelo de Elovich	30
3.4.2 Isotermas de adsorção	31
3.4.2.1 Modelo de Langmuir.....	31
3.4.2.2 Modelo de Freundlich	33
3.5 Termodinâmica de adsorção	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Materiais	35
4.2 Métodos	36
4.2.1 Simulação computacional	36
4.2.2 Síntese do MIP e NIP	38
4.2.3 Lavagem dos polímeros	38
4.2.4 Caracterização dos polímeros (MIP e NIP).....	39
4.2.4.1 pH do Ponto de Carga Zero.....	39

4.2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	39
4.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
4.2.4.4 Análise Termogravimétrica.....	40
4.2.4.5 Análise elementar (CHNS) dos polímeros MIP e NIP	40
4.2.4.6 Área superficial específica	41
4.2.5 Espectro de absorção do corante e curva de analítica	41
4.2.6 Ensaios de adsorção	42
4.2.6.1 Influência da massa do adsorvente.....	42
4.2.6.2 Efeito do pH da solução	42
4.2.6.3 Cinética de Adsorção	42
4.2.6.4.1 Critérios de seleção dos modelos	43
4.2.6.4 Seletividade do MIP e NIP	44
4.2.6.5 Isotermas de Adsorção	46
4.2.6.6 Estudo termodinâmico.....	47
4.2.6.7 Amostra real.....	47
4.2.6.8 Recuperação e reuso do MIP e NIP	48
4.2.7 Desenvolvimento do sensor eletroquímico	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Modelagem molecular.....	50
5.1.1 Comportamento ácido-base do analito em função do pH	50
5.1.2 Frequências vibracionais	52
5.1.3 Mapa de Potencial Eletrostático	54
5.1.4 Orbitais.....	56
5.1.5 Avaliação da energia de interação.....	57
5.1.5.1 Seleção do monômero funcional	57
5.1.5.2 Seleção do monômero estrutural	58
5.2 Caracterização dos polímeros MIP e NIP.....	59
5.2.1 pH do Ponto de Carga Zero.....	59
5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	60
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
5.2.4 Avaliação da estabilidade térmica.....	62
5.2.5 Análise elementar dos Polímeros MIP e NIP	63
5.2.6 Área superficial específica	65
5.3 Características espectrais do corante DY50 e curva analítica	66
5.4 Estudo de adsorção	67
5.4.1 Influência da massa do adsorvente.....	67

5.4.2 Efeito do pH da solução	68
5.4.3 Cinética de adsorção.....	69
5.4.4 Seletividade	71
5.4.5 Isoterma de adsorção	73
5.4.6 Estudo termodinâmico.....	77
5.4.7 Aplicação dos adsorventes em amostra real.....	79
5.4.8 Recuperação e reuso do MIP e NIP	81
5.5 Aplicação do MIP e NIP em sensor eletroquímico	82
6 CONCLUSÃO.....	87
7 REFERÊNCIA.....	89

1 INTRODUÇÃO

O avanço industrial tem intensificado a geração de efluentes complexos, ricos em compostos orgânicos e inorgânicos capazes de afetar diretamente o equilíbrio ambiental. Esse cenário tem despertado preocupação global, uma vez que a descarga inadequada de contaminantes pode comprometer ecossistemas inteiros e representar riscos significativos, como toxicidade e bioacumulação de poluentes (AL-TOHAMY et al., 2022; ARAGAW, 2024).

No setor têxtil, essa problemática é ainda mais evidente devido ao uso intensivo de corantes sintéticos, incluindo classes como corantes azos, diretos, ácidos, reativos e básicos, que apresentam elevada estabilidade estrutural e baixa biodegradabilidade. Estima-se que até 50% do corante aplicado durante o processo de tingimento não se fixe às fibras, sendo descartado diretamente nos efluentes (ISLAM et al., 2025).

Dessa forma, a presença contínua desses corantes nos ambientes aquáticos reduz a penetração de luz, altera parâmetros físico-químicos, como pH e demanda de oxigênio, e pode comprometer processos vitais, como a fotossíntese (KUMAR et al., 2025; O'NEILL et al., 1999; PERIYASAMY, 2024). Além dos impactos ecológicos, muitos corantes apresentam potencial mutagênico e carcinogênico, gerando riscos diretos aos seres humanos por meio do consumo de água contaminada ou pela bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (AL-TOHAMY et al., 2022).

Nesse contexto, o corante Direct Yellow 50 destaca-se como um contaminante de elevada preocupação ambiental. Trata-se de um corante direto pertencente à classe dos azos, caracterizado pela presença de dois grupos azo e quatro grupos sulfonato, que conferem alta solubilidade, estabilidade química e forte afinidade com fibras celulósicas (WAWRZKIEWICZ; POLSKA-ADACH, 2021). Essas mesmas características tornam o DY50 extremamente persistente no ambiente, dificultando sua degradação natural e favorecendo a formação de subprodutos tóxicos e potencialmente mutagênicos, capazes de afetar tanto organismos aquáticos quanto a saúde humana (ALABBAD; BASHIR; LIU, 2022).

Diante dessa problemática, o Polímero Molecularmente Impresso tem ganhado destaque por apresentar cavidades específicas capazes de reconhecer e adsorver seletivamente moléculas-alvo, resultantes da presença do analito durante a etapa de síntese (CORREIA et al., 2023; NGUYEN et al., 2024). Esses materiais se mostram promissores devido à sua elevada seletividade, estabilidade química e viabilidade

econômica em aplicações ambientais (PILETSKY et al., 2020). Como material de referência, utiliza-se o Polímero Não Impresso, sintetizado na ausência do analito molde, permitindo avaliar de forma objetiva o ganho de seletividade proporcionado pelo MIP (BEZERRA et al., 2022).

O desenvolvimento racional desses materiais tem sido cada vez mais apoiado pela modelagem molecular, a qual permite investigar teoricamente as interações entre o analito e diferentes monômeros funcionais. Abordagens baseadas na Teoria do Funcional da Densidade têm sido amplamente empregados para prever afinidades, identificar regiões de interação, estimar energias e selecionar monômeros com maior potencial de formar complexos estáveis (LIMA et al., 2025; LIU et al., 2021; NERES et al., 2025). Essa estratégia reduz custos experimentais, diminui o número de tentativas na síntese e contribui diretamente para aumentar a seletividade do polímero.

Além de sua aplicação na remoção do analito, os MIPs também têm sido utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos sensíveis e seletivos. Técnicas como Voltametria Cíclica (CV) e Voltametria de Onda Quadrada (SWV) permitem avaliar a resposta eletroquímica desses materiais, possibilitando sua utilização em análises rápidas, seletivas e de baixo custo. Dessa maneira, sensores modificados com MIPs podem apresentar desempenho comparável ao de métodos instrumentais consagrados, como a HPLC, o que reforça o potencial desses materiais para monitoramento ambiental (KHAN et al., 2019; MORTARI et al., 2021).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um MIP seletivo para o corante DY50, utilizando a modelagem molecular para orientar a escolha do monômero funcional, seguido das etapas de síntese, caracterização físico-química, estudos de adsorção, avaliação de seletividade, aplicação em amostra real e desenvolvimento de um sensor eletroquímico para detecção do analito.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um Polímero Molecularmente Impresso para o corante DY50, com seleção racional do monômero por modelagem molecular, seguido de síntese, caracterização, avaliação dos processos de adsorção e aplicação em sensor eletroquímico.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar estudos de modelagem molecular para investigar as interações entre o DY50 e diferentes monômeros funcionais, identificando aquele com maior afinidade e estabilidade para a etapa de síntese do MIP.
- Sintetizar o MIP e o NIP utilizando o monômero funcional e estrutural selecionado por modelagem molecular.
- Caracterizar estrutural e morfologicamente os polímeros MIP e NIP por meio de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análises térmicas (TG/DTG), determinação do pH Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), análise elementar (CHNS: Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre) e análises texturais, incluindo área superficial específica e porosidade.
- Investigar o desempenho de adsorção dos polímeros, avaliando: influência da massa do adsorvente, efeito do pH, cinética de adsorção, isothermas em diferentes temperaturas e termodinâmica do processo.
- Avaliar a seletividade do MIP frente a diferentes corantes estruturalmente distintos do DY50, determinando os fatores de impressão (α) e de seletividade (β).
- Aplicar os materiais em matriz real, verificando a eficiência de remoção do DY50 em amostras de água coletadas no Rio Piranhas (RN).
- Desenvolver e avaliar um sensor eletroquímico baseado em MIP, quanto à resposta voltamétrica, sensibilidade e potencial analítico, aplicando-o em amostras reais de água dos rios Jacaré-Pepira e Jacaré-Guaçu (SP) para avaliação do DY50 e comparação com a técnica de HPLC.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Efluentes da indústria têxtil

A indústria têxtil é uma das mais representativas no cenário industrial global e, ao mesmo tempo, uma das maiores geradoras de poluição hídrica. Esse setor é caracterizado pelo elevado consumo de água e pela utilização intensiva de produtos químicos, sobretudo corantes sintéticos, que são empregados nos processos de tingimento de fibras naturais e artificiais. Durante esses processos, uma fração significativa dos corantes não se fixa adequadamente às fibras e acaba sendo liberada nos efluentes, com estimativas que apontam perdas de até 50% do corante aplicado (ISLAM et al., 2025).

Os efluentes têxteis apresentam elevada carga orgânica e inorgânica, coloração intensa e pH variável, dificultando seu tratamento por métodos convencionais. Os corantes do tipo azo, os mais utilizados na indústria têxtil, apresentam elevada estabilidade química, resistência à fotodegradação e baixa biodegradabilidade, o que dificulta sua remoção por processos biológicos convencionais (DUTTA et al., 2024). Além disso, esses compostos e seus subprodutos podem ser tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos, representando riscos à saúde humana e ao equilíbrio dos ecossistemas aquáticos (AL-TOHAMY et al., 2022).

O lançamento de efluentes com corantes em águas superficiais não representa apenas uma mudança na cor da água. Ao influenciar a turbidez, ela reduz a capacidade da água de permitir que a luz do sol passe de forma eficaz, o que, por sua vez, leva à impossibilidade de fotossíntese ser realizada normalmente por organismos aquáticos e interrompe a harmonia de todo o corpo ecológico. O nível de oxigênio dissolvido também cai com o tempo, o que de fato ameaça a fauna aquática. Além disso, os corantes podem sofrer transformações químicas no ambiente, gerando compostos ainda mais tóxicos e persistentes (ARAGAW, 2024).

A dificuldade de degradação desses compostos e a sua constante presença nos efluentes industriais têm impulsionado a busca por tecnologias mais eficientes de tratamento, especialmente para lidar com a elevada toxicidade, estabilidade e complexidade estrutural dos corantes sintéticos (AL-TOHAMY et al., 2022; ISLAM et al., 2025).

3.1.1 Corantes

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados na indústria têxtil para o tingimento de fibras naturais e artificiais, devido à sua alta intensidade de cor, estabilidade química e custo relativamente baixo. Entre os diversos grupos utilizados, destacam-se os corantes azo, diretos, ácidos, reativos, dispersos e pré-metalizados, que são aplicados conforme o tipo de fibra e a técnica de tingimento empregada (DUTTA et al., 2024; ISLAM et al., 2025).

Os corantes azo formam a maior classe de corantes sintéticos e são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$) ligados a anéis aromáticos. Esse grupo é responsável pela coloração intensa e pela estabilidade estrutural dos compostos. Já os corantes diretos são solúveis em água e têm afinidade natural com fibras celulósicas, como o algodão, sendo amplamente utilizados devido à facilidade de aplicação sem necessidade de agentes de fixação (ISLAM et al., 2025).

Os corantes ácidos são utilizados principalmente em fibras proteicas, como lã e seda, e em fibras sintéticas como o nylon. São compostos aniônicos que se ligam às fibras por interações eletrostáticas. Os corantes reativos, por sua vez, formam ligações covalentes com as fibras durante o tingimento, o que lhes confere alta solidez à lavagem. Já os corantes dispersos são aplicados em fibras hidrofóbicas, como o poliéster, por meio de dispersões finas em meio aquoso, dada sua baixa solubilidade em água (AL-TOHAMY et al., 2022).

A escolha do tipo de corante depende não apenas da fibra a ser tingida, mas também das propriedades desejadas no produto final, como intensidade de cor, solidez à luz e à lavagem e resistência química. No entanto, muitos desses compostos apresentam elevada resistência à degradação, o que implica em sérios desafios no tratamento de efluentes têxteis (ARAGAW, 2024).

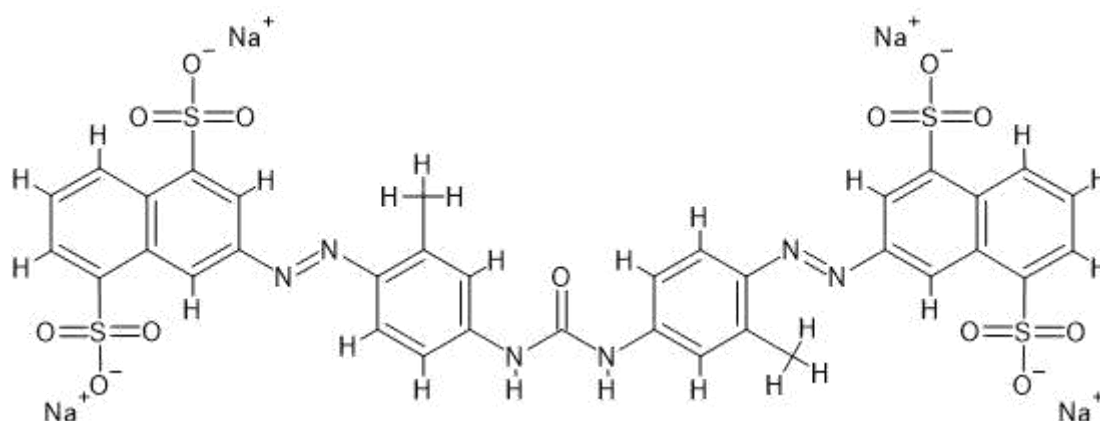
3.1.1.1 Amarelo direto 50 (Direct Yellow 50)

O corante Direct Yellow 50 (DY50), registrado sob o número CAS 3214-47-9, é um corante azo aniônico pertencente à classe dos corantes diretos, amplamente empregado na coloração de fibras celulósicas, especialmente o algodão, devido à sua alta solubilidade em meio aquoso, facilidade de aplicação e baixo custo (WAWRZKIEWICZ; POLSKA-ADACH, 2021). Sua estrutura molecular complexa, com fórmula química

$C_{35}H_{24}N_6Na_4O_{13}S_4$ e massa molar de aproximadamente $956,82 \text{ g mol}^{-1}$, é caracterizada pela presença de dois grupos azo ($-N=N-$) e quatro grupos sulfonato ($-SO_3^-$), que conferem elevada afinidade com superfícies hidrofílicas e contribuem para a sua intensa coloração amarela (ALABBAD; BASHIR; LIU, 2022; WONG et al., 2021).

A presença de grupos sulfonados faz com que o DY50 atue como um corante aniônico, promovendo interações eletrostáticas com superfícies carregadas positivamente, o que facilita sua fixação direta às fibras sem a necessidade de mordentes ou aditivos auxiliares (WAWRZKIEWICZ; POLSKA-ADACH, 2021). Porém, o DY50 é considerado um poluente de difícil degradação e potencialmente tóxico, podendo causar efeitos adversos à fotossíntese aquática, além de apresentar riscos mutagênicos e carcinogênicos. Por isso, métodos para sua remoção vêm sendo amplamente estudados (AKILLI et al., 2025; AZIZI et al., 2021). Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular do Direct Yellow 50.



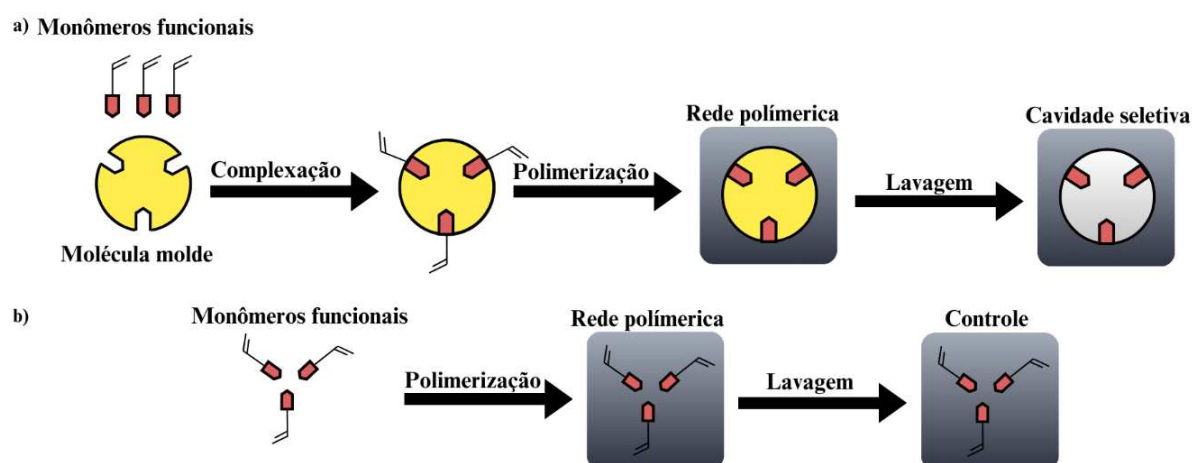
Fonte: autor, 2025.

3.2 Polímero Molecularmente Impresso e Polímero Não Impresso

O Polímero Molecularmente Impresso é um material sintético projetado para conter cavidades específicas, com forma, tamanho e propriedades químicas complementares a uma molécula-alvo conhecida como molde. Essas cavidades funcionam como sítios de reconhecimento seletivo, permitindo que o MIP reconheça e se associe preferencialmente ao analito para o qual foi desenvolvido (PILETSKY et al., 2020).

Durante a síntese do MIP, o processo se inicia com a interação entre o monômero funcional e a molécula molde, formando um complexo pré-polimérico. Em seguida, adiciona-se o agente de entrelaçamento e o iniciador de polimerização, que promovem a formação de uma rede polimérica tridimensional ao redor do molde. Após a polimerização, o molde é removido por meio de processos de lavagem ou extração, geralmente com solventes orgânicos, deixando no material cavidades específicas, que passam a funcionar como sítios seletivos de reconhecimento molecular (BEZERRA et al., 2022). Esse processo é representado esquematicamente na Figura 2a, que ilustra as principais etapas envolvidas na obtenção de um MIP.

Figura 2 – Representação da síntese do (a) Polímero Molecularmente Impresso e (b) Polímero Não Impresso.



Fonte: adaptado de [MORTARI et al., 2021].

Para fins de controle experimental e validação da seletividade, utiliza-se o NIP, sintetizado nas mesmas condições experimentais do MIP, porém na ausência da molécula molde, como mostra a Figura 2b. Por não conter cavidades específicas, o NIP permite avaliar a seletividade real do MIP, funcionando como referência para quantificar o reconhecimento específico e confirmar a eficácia da impressão molecular (BEZERRA et al., 2022; MELÉNDEZ-MARMOLEJO et al., 2022).

3.2.1 Métodos de síntese de MIP

A síntese do MIP pode ser realizada por diferentes métodos de polimerização, sendo que a escolha do procedimento influencia diretamente na morfologia, área

superficial, acessibilidade aos sítios de reconhecimento e desempenho do material obtido. A natureza do molde, o tipo de monômero funcional, o agente de entrelaçamento e o solvente também exercem influência direta sobre a formação e acessibilidade das cavidades de reconhecimento (BEZERRA et al., 2022). Os métodos descritos na literatura são os seguintes:

- Polimerização em massa: é o método mais simples e um dos mais utilizados. Este método é caracterizado pela ausência de solventes. Fornece alta limpeza do polímero, mas pode resultar em materiais densos e de baixa porosidade, bem como torná-los difíceis de extrair do molde devido à compactação da matriz polimérica (BEZERRA et al., 2022; PILETSKY et al., 2020).
- Polimerização em suspensão: realizada em meio aquoso com surfactantes e agitação para formar esferas poliméricas de tamanho relativamente uniforme. Os materiais obtidos possuem maior área superficial e melhor acessibilidade aos sítios ativos, sendo apropriado para extração em fase sólida (BEZERRA et al., 2022).
- Polimerização em emulsão: possibilita formar partículas submicrométricas com área superficial maior e cinética de adsorção mais eficiente. No entanto, é necessária uma emulsificação e remoção dos agentes emulsificantes muito rigorosa (BEZERRA et al., 2022).
- Polimerização em precipitação: baseia-se em excesso de solvente, ocasionando sua precipitação durante a polimerização. Como resultado, partículas esféricas são produzidas com maior acessibilidade dos sítios impressos, porque esse tipo de método favorece aplicações de sistemas de adsorção seletiva (BEZERRA et al., 2022).
- Método sol-gel: é uma abordagem híbrida que faz uso de precursores inorgânicos como silicatos, permitindo formar redes tridimensionais de porosidade extremamente desejável e térmica estável. Essa forma de síntese é especialmente relevante para incorporação de MIP em sensores ópticos e dispositivos eletroquímicos (BEZERRA et al., 2022; MOHAMMAD MAYET et al., 2024).

3.3 Modelagem molecular aplicada ao MIP

A modelagem molecular destaca-se como uma ferramenta teórica no desenvolvimento de MIP, possibilitando a compreensão detalhada das interações intermoleculares entre os monômeros funcionais e a molécula molde. Essa abordagem permite não apenas prever a seletividade e eficiência do MIP, mas também otimizar suas condições de síntese com base em fundamentos físico-químicos sólidos. A construção racional de sítios de reconhecimento específicos torna-se, mais acessível com o suporte de métodos computacionais, que reduzem o tempo e os custos associados aos ensaios experimentais (GONÇALVES DE LIMA et al., 2025; LIU et al., 2021).

Diversas estratégias teóricas têm sido aplicadas à modelagem de MIP, dividindo-se principalmente em dois níveis principais: a Mecânica Molecular (MM) e a Mecânica Quântica (QM) (GONÇALVES DE LIMA et al., 2025).

3.3.1 Mecânica molecular

Na MM as moléculas são representadas como sistemas formados por átomos conectados por forças elásticas, utilizando funções de energia baseadas em parâmetros estruturais como comprimentos de ligação, ângulos e torções. Esses parâmetros podem ser ajustados com base nos dados experimentais ou cálculos de química quântica. Apesar de sua capacidade de otimizar estruturas complexas com milhares de átomos, esse método não considera o comportamento dos elétrons, o que limita sua precisão na simulação de reações químicas (LIU et al., 2021; SAJINI; MATHEW, 2021).

Diversos campos de força são empregados em MM para simulações envolvendo MIPs, como OPLS3, CHARMM, MMFF94, AMBER e MMFF94X. O OPLS3 se destaca pela precisão em moléculas pequenas, embora sua complexidade limite sua aplicação. O CHARMM e o AMBER são voltados para macromoléculas biológicas, enquanto o MMFF94 apresenta bom desempenho na modelagem de compostos orgânicos, sendo eficaz na representação de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio (LIU et al., 2021).

3.3.2 Mecânica quântica

A MQ oferece ferramentas fundamentais para investigar o comportamento eletrônico de moléculas. Entre os principais métodos estão os *ab initio*, que não utilizam parâmetros empíricos e apresentam alta precisão, e os métodos semiempíricos, que reduzem o tempo de cálculo ao incorporar dados experimentais, embora com menor exatidão (LIU et al., 2021). Ambos permitem explorar propriedades como orbitais, energia de interação e estabilidade estrutural.

Por outro lado, a DFT é bastante utilizada por equilibrar boa precisão com custo computacional acessível. Baseada na densidade eletrônica, ela permite estimar energias de ligação, prever estruturas moleculares e analisar interações intermoleculares (GONÇALVES DE LIMA et al., 2025; LIU et al., 2021; RAJAE; IZADYAR; HOUSAINDOKHT, 2023).

3.3.3 Teoria Funcional da Densidade

A DFT é amplamente utilizada em estudos de química computacional, especialmente em sistemas moleculares complexos. Trata-se de uma abordagem teórica bem estabelecida, usada para cálculos de estrutura eletrônica tanto na química quântica quanto na física da matéria condensada (NERES et al., 2025). Por meio da análise da densidade eletrônica, a DFT permite acessar uma grande variedade de informações precisas sobre sistemas moleculares em seu estado fundamental, com destaque para sua eficiência na predição de propriedades eletrônicas sem o alto custo computacional associado à função de onda (GONÇALVES DE LIMA et al., 2025; LIU et al., 2021; NERES et al., 2025; RAJAE; IZADYAR; HOUSAINDOKHT, 2023).

No desenvolvimento de MIP, a aplicação da DFT tem se mostrado particularmente valiosa. Essa técnica viabiliza a obtenção de parâmetros termodinâmicos, bem como a previsão das interações moleculares predominantes entre o analito e os monômeros na fase pré-polimerização (NERES et al., 2025). Essa abordagem permite calcular a energia de ligação entre a molécula molde e o monômero funcional, sendo que valores de energia mais negativos indicam interações intermoleculares mais fortes e, consequentemente, maior estabilidade do complexo formado. Isso reflete diretamente na eficiência do processo de *imprinting* e na seletividade do polímero final (LIU et al., 2021; NERES et al., 2025).

3.3.4 Parâmetros computacionais

As propriedades eletrônicas calculadas por DFT são essenciais para interpretar o comportamento dos sistemas modelados. Os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, indicam as regiões mais prováveis de doação e aceitação de elétrons, sendo úteis para prever os sítios de interação entre monômero e analito (NERES et al., 2025). Já o Mapa de Potencial Eletrostático (MEP) permite visualizar a distribuição de cargas sobre a superfície molecular, facilitando a identificação de possíveis interações eletrostáticas ou por ligação de hidrogênio (LIU et al., 2021). Por fim, as frequências vibracionais obtidas confirmam a estabilidade da estrutura otimizada e podem ser comparadas com espectros experimentais, como os obtidos por FTIR, reforçando a correlação entre teoria e prática (LIU et al., 2021; RAJAEI; IZADYAR; HOUSAINDOKHT, 2023).

A precisão dos resultados obtidos por DFT depende fortemente da seleção do funcional de troca e correlação e da base de cálculo. Os funcionais são aproximações matemáticas que determinam como as interações eletrônicas serão tratadas. O funcional híbrido B3LYP, tem sido amplamente empregado na modelagem de interações em sistemas moleculares, como os envolvidos na formulação de MIPs (NERES et al., 2025). Já as bases de cálculo definem os conjuntos de funções utilizadas para representar os orbitais moleculares. Em paralelo, bases de cálculo como 6-31+G(d,p), def2-SVP ou def2-TZVP são reconhecidas por sua capacidade de representar adequadamente ligações de hidrogênio e efeitos de solvatação, elementos essenciais na simulação realista desses sistemas (GONÇALVES DE LIMA et al., 2025; NERES et al., 2025).

3.4 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que acontece na interface de duas fases: a sólida, conhecida como adsorvente, e a líquida ou gasosa, conhecida como adsorvato. Neste procedimento, átomos, íons ou moléculas são retidas na superfície do sólido, permitindo a separação do componente desejado. Por suas características de eficiência, simplicidade e baixo custo operacional, a adsorção é amplamente aplicada no tratamento de efluentes, especialmente na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (NASCIMENTO et al., 2020).

Conforme a natureza das forças operantes, a adsorção pode ser classificada em duas classes: física e química, sendo denominadas fisissorção e quimissorção,

respectivamente. Na fisissorção, o adsorvato se liga ao adsorvente por meio de interações fracas, como as forças de van der Waals, permitindo, em geral, a formação de múltiplas camadas na superfície. Já a quimissorção envolve interações mais intensas, com formação de ligações químicas específicas, frequentemente irreversíveis, que ocorrem tipicamente em uma única camada (DUTTA et al., 2024; NASCIMENTO et al., 2020).

Ademais, a eficiência do fenômeno está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas do adsorvente, como área superficial, distribuição de poros e presença de grupos funcionais ativos, além de parâmetros do sistema, como pH da solução, temperatura, tempo de contato e concentração inicial do contaminante. Materiais como carvão ativado, argilas modificadas, zeólitas e MIPs destacam-se por sua alta porosidade e seletividade, sendo amplamente utilizados em processos de adsorção (AL-TOHAMY et al., 2022; ISLAM et al., 2025).

A fim de quantificar o desempenho do processo, dois parâmetros fundamentais são utilizados: a quantidade adsorvida e a porcentagem de remoção (BENJELLOUN et al., 2021; NASCIMENTO et al., 2020; VEGA; DÍAZ-FAES; BARRIOCANAL, 2024). A quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente pode ser calculada pela equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Em que: q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_0 a concentração da solução inicial (mg L^{-1}), C_e a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g).

Além disso, a eficiência da remoção do contaminante pode ser expressa pela porcentagem de remoção (%R), obtida pela seguinte expressão:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

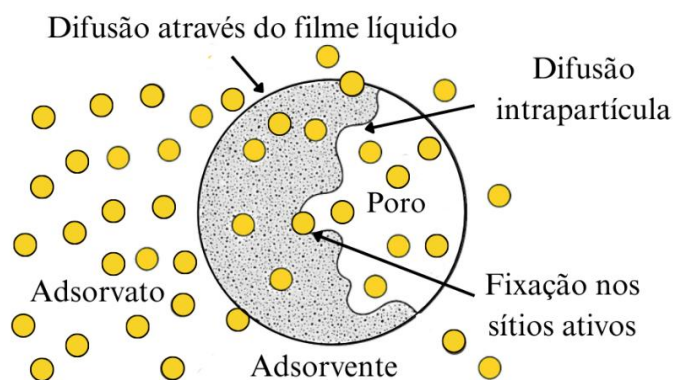
Essas equações são fundamentais tanto para a avaliação do desempenho do sistema quanto para o ajuste de modelos cinéticos e isotérmicos.

3.4.1 Cinética de adsorção

Compreender como se dá o processo de adsorção ao decorrer do tempo é fundamental para medir o rendimento de um sistema de remoção. A cinética de adsorção, nesse contexto, nos ajuda a entender não apenas quanto do adsorvato será retido, mas também com que velocidade isso acontece. Essa análise é essencial para o dimensionamento de sistemas de tratamento e para a escolha de condições operacionais mais eficientes (DUTTA et al., 2024; NASCIMENTO et al., 2020).

De forma geral, a adsorção ocorre em etapas sucessivas. Primeiro, as moléculas do adsorvato se aproximam da superfície externa do adsorvente, atravessando uma fina camada líquida, etapa conhecida como difusão em filme. Em seguida, elas penetram nos poros do material, em um processo chamado de difusão intrapartícula, até finalmente se fixarem nos sítios ativos da superfície, onde a retenção definitiva ocorre (ISLAM et al., 2025; WANG; GUO, 2022). Essas etapas estão representadas na Figura 3, que ilustra visualmente o caminho percorrido pelas moléculas até serem completamente adsorvidas.

Figura 3 – Etapas de cinética de adsorção.



Fonte: autor, 2025.

Vários modelos cinéticos têm sido utilizados para descrever e compreender esse processo, incluindo os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula e Avrami. Cada um considera uma possível etapa como sendo a limitante do processo, e sua aplicação permite não só entender o mecanismo predominante, mas também estimar parâmetros importantes para prever o comportamento do sistema (AL-TOHAMY et al., 2022; BULLEN et al., 2021; DEBORD et al., 2022; WONG et al., 2021).

3.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren, é um dos mais antigos aplicados à cinética de adsorção. Ele assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio. A equação é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Integrando, obtém-se a forma não linear:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo t , q_e a quantidade no equilíbrio, e k_1 a constante da pseudo-primeira ordem (min^{-1}) (NASCIMENTO et al., 2020; WANG; GUO, 2022).

3.4.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Esse modelo foi proposto por Ho e McKay e é amplamente utilizado para descrever processos de adsorção em que a etapa controladora está associada a uma interação química entre o adsorvente e o adsorvato (BULLEN et al., 2021; HO; MCKAY, 1999). A fórmula é:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

A forma integrada resulta em:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

Em que k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.4.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

Este modelo, proposto por Weber e Morris, leva em conta que a taxa de adsorção pode ser restringida pela difusão do adsorvato dentro dos poros do adsorvente. A equação é:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (7)$$

No qual k_{id} representa a constante de difusão intrapartícula e C está associada à espessura da camada limite. O único mecanismo considerado é a difusão intrapartícula quando o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ é linear e passa pela origem. Se isso não acontece, outros mecanismos estão funcionando ao mesmo tempo (WANG; GUO, 2022).

3.4.1.4 Modelo de Avrami

O modelo de Avrami, originalmente concebido para explicar processos de cristalização, tem sido modificado para retratar a adsorção que envolve múltiplos mecanismos ao mesmo tempo. A sua fórmula é:

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_{av}t^n}\right) \quad (8)$$

Onde k_{av} é a constante da cinética de Avrami e n é o expoente relacionado ao mecanismo do processo. Esse modelo se destaca por sua flexibilidade e tem sido útil na interpretação de dados experimentais complexos (DEBORD et al., 2022).

3.4.1.5 Modelo de Elovich

Esse modelo foi inicialmente desenvolvido para descrever a quimissorção de gases sobre superfícies sólidas, mas ao longo do tempo, tem sido amplamente adaptado para representar sistemas líquidos (DEBORD et al., 2022). Sua formulação parte do princípio de que a taxa de adsorção diminui exponencialmente com o tempo, à medida que os sítios mais energéticos vão sendo ocupados. A equação diferencial que expressa esse comportamento é:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (9)$$

No qual α representa a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e β está associada à energia de ativação e à heterogeneidade da superfície. Ao integrar essa equação, obtém-se a forma:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha \beta t) \quad (10)$$

Essa expressão tem sido aplicada para ajustar dados experimentais em sistemas de adsorção onde há forte variação na natureza dos sítios disponíveis (DEBORD et al., 2022; NASCIMENTO et al., 2020).

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção ajudam a compreender o equilíbrio entre as fases líquida e sólida em processos de adsorção. Elas representam a quantidade de adsorvato retida pelo adsorvente por unidade de massa, dependendo da concentração do soluto restante na solução, com a temperatura mantida constante. Essa relação é representada por modelos matemáticos que se ajustam a dados experimentais e fornecem parâmetros importantes, como a quantidade máxima de adsorção e a afinidade entre adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020).

No entanto, cada modelo apresenta pressupostos específicos, como homogeneidade da superfície, formação de monocamada ou interações entre moléculas adsorvidas, os quais não se aplica a todos os sistemas. Portanto, a escolha do modelo de isoterma depende das características do processo estudado (NASCIMENTO et al., 2020).

3.4.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir demonstra que a adsorção ocorre em um número limitado de sítios ativos, onde cada molécula de adsorvato ocupa um único sítio, sem interação entre as moléculas adsorvidas. Esse modelo é adequado para sistemas de adsorção em monocamada, onde a superfície do adsorvente é uniforme e não existe interação

significativa entre as moléculas adsorvidas (NASCIMENTO et al., 2020; PEREIRA et al., 2023).

A equação é dada por:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

Em que q_e representa a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), e C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}).

Para determinar os parâmetros $q_{\max}$ e K_L , pode-se linearizar a equação de Langmuir, como podemos ver na equação 12:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (12)$$

Nessa forma linearizada, o gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e fornece uma reta onde a inclinação está relacionada com $\frac{1}{q_{\max} K_L}$ e o intercepto com $\frac{1}{q_{\max}}$. Esses parâmetros podem ser calculados por meio da análise dos gráficos obtidos a partir dos dados experimentais de adsorção em equilíbrio.

Também tem o fator de separação, conhecido como fator de equilíbrio R_L , que ajuda a identificar se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável. O valor de R_L pode ser determinado pela equação 13:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (13)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}), e K_L é a constante de Langmuir.

Esse cálculo é essencial para avaliar se a adsorção será favorável ou desfavorável, além de indicar a forma da isoterma de adsorção. O fator R_L permite categorizar o mecanismo de adsorção da seguinte maneira: desfavorável quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$, e irreversível quando $R_L = 0$ (WANG; GUO, 2020).

Esses parâmetros ajudam a classificar o processo, fornecendo informações sobre a eficiência da adsorção.

3.4.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é frequentemente usado para descrever a adsorção em superfícies com diferentes características, onde os sítios de adsorção apresentam energias variadas e não se restringem a uma monocamada. A adsorção neste modelo ocorre de forma multimodal, ou seja, em várias camadas, com a capacidade de adsorção diminuindo com o aumento da concentração de adsorvato (NASCIMENTO et al., 2020). A equação é dada por:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (14)$$

Neste caso, q_e representa a quantidade de adsorvato adsorvido (mg g^{-1}), K_f é a constante de Freundlich, que reflete a capacidade de adsorção, n é um parâmetro empírico que indica a intensidade da adsorção, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}) (NASCIMENTO et al., 2020).

Quando o valor de $1 < n < 10$, isso sugere que o processo de adsorção é favorável (WANG; GUO, 2020). Para entender melhor a relação entre essas variáveis, a equação de Freundlich pode ser linearizada, conforme a Equação 15:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

Quando é plotada graficamente, ela resulta em uma linha reta, em que o intercepto representa a $\log K_F$ e a inclinação é dada por $\frac{1}{n}$. Isso possibilita a determinação dos parâmetros K_F e n sejam determinados a partir de um gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$, o que facilita a análise da eficiência da adsorção e da natureza do processo (NASCIMENTO et al., 2020; PEREIRA et al., 2023).

3.5 Termodinâmica de adsorção

A avaliação termodinâmica de processos de adsorção fornece informações essenciais sobre a natureza das interações entre adsorvato e adsorvente, bem como sobre

a espontaneidade, o caráter endotérmico ou exotérmico e o grau de desordem envolvido no sistema. Os parâmetros mais determinados são a energia livre de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°), os quais podem ser obtidos a partir de constantes de equilíbrio (CHEN; DA; MA, 2021). A variação de energia livre de Gibbs é determinada utilizando a equação abaixo:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (16)$$

Em que K_e é a constante de equilíbrio adimensional obtida dos modelos isotérmicos, R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin (CHEN; DA; MA, 2021). Em geral, valores negativos de ΔG° indicam que o mecanismo de adsorção acontece de forma espontânea. Quanto maior a negatividade de ΔG° , mais favorável é o processo (CHEN; DA; MA, 2021; SALVESTRINI; AMBROSONE; KOPINKE, 2022). A relação entre os parâmetros termodinâmicos pode ser expressa pela seguinte expressão matemática:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (17)$$

Nesse sentido, a realização das isotermas em diferentes temperaturas permite utilizar os valores das constantes obtidas para construir o gráfico de $\ln K_e$ versus $\frac{1}{T}$. Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser determinados com base na inclinação e no intercepto da reta (SAHMOUNE, 2019; SALVESTRINI; AMBROSONE; KOPINKE, 2022). A equação de Van't Hoff, mostrada a seguir, é derivada da combinação entre as Equações 16 e 17:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (18)$$

Desse modo, a variação de entalpia, quando positiva, o processo é endotérmico, ou seja, favorecido pelo aumento da temperatura. Por outro lado, valores negativos de ΔH° caracterizam um processo exotérmico, comumente observado em adsorções físicas (LIMA; GOMES; TRAN, 2020). Já a variação de entropia está associada à variação da ordem entre as fases sólida e líquida: valores negativos indicam uma diminuição na aleatoriedade na superfície do adsorvente, enquanto valores positivos podem sugerir alterações estruturais no sistema adsorvato-adsorvente, como a liberação de moléculas de água (DEĞERMENCI et al., 2019).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes químicos empregados na síntese do Polímero Molecularmente Impresso e do Polímero Não Impresso, bem como nos ensaios de adsorção e nos estudos eletroquímicos, estão descritos na Tabela 1, juntamente com suas respectivas funções.

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados na obtenção do MIP e NIP e para os ensaios de adsorção.

Reagente	Fórmula Química	Função	Fornecedor
Amarelo Direto 50 (DY 50, ≥98%)	$C_{35}H_{24}N_6Na_4O_{13}S_4$	Molécula molde	Sigma-Aldrich®
Acrilamida (AA, ≥99%)	C_3H_5NO	Monômero funcional	Sigma-Aldrich®
N,N'-metilenebis(acrilamida) (NNMBA ≥98%)	$C_7H_{10}N_2O_2$	Monômero estrutural	Sigma-Aldrich®
Persulfato de potássio (KPS, ≥99%)	$K_2S_2O_8$	Iniciador de polimerização	Sigma-Aldrich®
Água destilada (grau analítico)	H_2O	Solvente	-
Hidróxido de amônio (28–30%)	NH_4OH	Solvente de lavagem	Neon®
Água deionizada (grau analítico)	-	Solvente	-
Amarelo Ácido 23 (AY23, ≥96%)	$C_{16}H_{12}N_4NaO_9S_2$	Estudo de seletividade	Sigma-Aldrich®
Vermelho Ácido 114 (AR114, ≥ 96%)	$C_{37}H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$	Estudo de seletividade	Sigma-Aldrich®
Verde Brilhante (BG, ≥ 97%)	$C_{27}H_{33}N_2HO_4S$	Estudo de seletividade	Sigma-Aldrich®
Violeta direto 51 (DV51, ≥ 98%)	$C_{32}H_{27}N_5Na_2O_8S_2$	Estudo de seletividade	Sigma-Aldrich®
Rodamina B (RhB, ≥95%)	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Estudo de seletividade	Sigma-Aldrich®
Ácido clorídrico (HCl, 37%)	HCl	Controle de pH nas soluções	Neon®
Cloreto de potássio (KCl, ≥99%)	KCL	eletrólito suporte	Neon®
Hidróxido de sódio (NaOH, ≥97%)	NaOH	Controle de pH nas soluções	Neon®

Fonte: autor, 2025.

Os equipamentos e materiais empregados nos experimentos estão listados a seguir:

- Agitadores magnéticos com aquecimento (modelo GT/AMB20L – GLOBAL TRADE TECHNOLOGY);
- Balança analítica de precisão (modelo AY220 – SHIMADZU);
- Estufa com circulação e renovação de ar (modelo TE-394/1 – TECNAL);
- pHmetro DEL LAB (modelo DL-PH);
- Incubadora TECNAL (modelo TE-420);
- Centrífuga EDUTEC (modelo EEQ-9004/B);
- Espectrômetro UV-Vis (modelo UV-340G);
- Filtro de seringa PTFE FO 25 mm, 0,45 μm ;
- Dessecador;
- Vidrarias de uso geral (béqueres, erlenmeyers, balões, almofarizes, etc.);
- Seringa descartável – 10 mL;
- Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT-30 (Metrohm, Países Baixos);
- Eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl);
- Contraeletrodo de platina (1,0 cm $\times$ 1,0 mm);
- Corpo de Teflon com contato elétrico de platina;
- Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) Shimadzu 20A;
- Detector UV SPD-20A;
- Coluna C18 (250 $\times$ 4,6 mm; 5 μm ; 100 Å; Kinetex, Phenomenex, EUA);
- Software LabSolutions (Shimadzu).

4.2 Métodos

4.2.1 Simulação computacional

A modelagem molecular foi conduzida com a finalidade de investigar as interações entre o DY50 e diferentes monômeros funcionais, visando selecionar aquele com maior afinidade e compreender os mecanismos de reconhecimento molecular envolvidos na formação do polímero impresso. Para isso, foram avaliados quatro monômeros funcionais amplamente utilizados na literatura: acrilamida (ACR), ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (AMC) e alilamida (ALILA). Além desses, também foram incluídos dois monômeros estruturais comumente empregados na reticulação da

matriz polimérica: Etilenoglicol Dimetacrilato (EGDMA) e N,N'-metilenobisacrilamida (NN).

A metodologia adotada neste trabalho seguiu, com adaptações, o método descrito por Gonçalves de Lima et al. (2025). Inicialmente, as estruturas moleculares individuais foram otimizadas no software *Materials Studio*, por meio do módulo *Forcite*. Em seguida, os complexos entre os monômeros e o analito foram construídos utilizando o módulo *Adsorption*, responsável pela geração das geometrias iniciais. Os cálculos foram conduzidos no nível *ultrafine*, empregando o campo de força Universal, o que permitiu simular diferentes modos de interação não covalente. Foram geradas aproximadamente 1.106 configurações possíveis, das quais foram selecionadas, para análise quântica posterior, aquelas com menor energia potencial.

As geometrias individuais e os complexos foram então submetidos a cálculos de química quântica no software *Gaussian 09*, com aplicação da DFT, utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31+G(d,p). Foi realizada a otimização geométrica seguida do cálculo de frequência vibracional, com o objetivo de assegurar que as estruturas correspondessem a estados de mínima energia.

As frequências vibracionais teóricas foram corrigidas com o auxílio do software Multiwfn pela aplicação de um fator de escala de 0,9614, recomendado na literatura para cálculos DFT/B3LYP com a base 6-31G(d) (ZAPATA TRUJILLO; MCKEMMISH, 2022). No presente trabalho, esse fator foi estendido ao nível B3LYP/6-31+G(d,p), considerando a proximidade entre os conjuntos de base, como uma aproximação metodológica. Essa correção visa minimizar a superestimação sistemática das frequências harmônicas característica desse nível de teoria.

Também foram calculados o MEP e os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) em fase gasosa. Os cálculos de energia de interação foram conduzidos tanto no vácuo quanto em meio aquoso, por meio do modelo de solvente implícito IEFPCM (água), permitindo avaliar a influência do meio nas interações entre analito e monômeros. A energia de interação entre o analito e os monômeros foi calculada pela equação:

$$\Delta E = E_{\text{complexo}} - (E_{\text{molde}} + E_{\text{monômero}}) \quad (19)$$

Essa equação permite identificar o complexo mais favorável para interação com o analito, a partir do cálculo da energia total do sistema e da subtração das energias

individuais do analito e dos monômeros envolvidos (GONÇALVES DE LIMA et al., 2025).

4.2.2 Síntese do MIP e NIP

Para a síntese do MIP, inicialmente 0,02 mmol do corante DY50 foram dissolvidos em 50 mL de água em uma proveta de vidro, sob agitação magnética. Em seguida, foram adicionados 0,08 mmol do monômero funcional acrilamida, mantendo-se a mistura sob agitação por 2 h, a fim de favorecer a formação do complexo pré-polimerização entre o monômero e a molécula molde.

Após esse período, a temperatura do sistema foi elevada até 80 °C, quando então foram adicionados 4 mmol do agente reticulante N,N'-metilenobisacrilamida e 0,050 mmol de KPS, utilizado como iniciador radicalar. A polimerização foi conduzida em sistema fechado, com o recipiente devidamente vedado com papel alumínio, e mantida em banho-maria sob agitação constante a 80 °C por 2 h.

Finalizada a reação, o polímero obtido foi seco em estufa a 70 °C por 6 h. Posteriormente, o material foi macerado em almofariz e peneirado, obtendo-se um pó homogêneo. O NIP foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento, porém na ausência da molécula molde.

4.2.3 Lavagem dos polímeros

A lavagem dos polímeros foi realizada utilizando uma solução composta por 20% (v/v) de hidróxido de amônio e 80% (v/v) de água destilada, em um volume total de 100 mL. O processo foi conduzido sob aquecimento a 50 °C por 3 h, em sistema fechado, com o recipiente devidamente vedado com papel alumínio, a fim de minimizar a volatilização do hidróxido de amônio e garantir a eficiência do processo de extração.

Após a lavagem, os polímeros foram enxaguados com água deionizada. O procedimento foi repetido até a completa remoção da molécula molde, sendo realizados sete ciclos de lavagem ao longo de três dias, cuja ausência foi confirmada por espectroscopia UV-Vis, garantindo a eficácia do processo de extração.

4.2.4 Caracterização dos polímeros (MIP e NIP)

4.2.4.1 pH do Ponto de Carga Zero

O pH_{PCZ} corresponde ao pH no qual as concentrações de cátions e ânions na superfície do adsorvente se equilibram, resultando em uma carga superficial nula. Para sua determinação, os ensaios foram conduzidos em triplicata, adicionando-se 20 mg de adsorvente a 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol L⁻¹, sob diferentes valores de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 1,0 mol L⁻¹. As amostras foram mantidas sob agitação constante a 160 rpm, à temperatura ambiente (30 °C ± 0,5), por 24 horas, até o equilíbrio.

Em seguida, o pH final das soluções foram medidos e a variação entre os valores inicial e final foi calculada. A partir desses dados, construiu-se a curva de ΔpH em função do pH inicial, a qual permitiu determinar o valor do pH_{PCZ} por interpolação linear, através da seguinte equação matemática:

$$pH_{pcz} = pH_1 + \left(\frac{0 - \Delta pH_1}{\Delta pH_2 - \Delta pH_1} \right) \cdot (pH_2 - pH_1) \quad (20)$$

Em que, pH_1 e pH_2 são os valores do pH inicial e a ΔpH_1 e ΔpH_2 são as variações de pH associadas a esses pontos, sendo uma negativa e a outra positiva.

4.2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A FTIR tem como objetivo analisar a estrutura de moléculas individuais ou a composição de misturas moleculares, por meio da absorção de radiação infravermelha em faixas de número de onda características (cm⁻¹), que correspondem às energias vibracionais das ligações dos grupos funcionais presentes. As medições foram realizadas utilizando o equipamento Cary 630 da Agilent, com módulo ATR, no laboratório do Núcleo de Pesquisa em Economia de Baixo Carbono (NPCO₂).

4.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV foi utilizada para a análise morfológica dos polímeros, permitindo a observação de micro e nanoestruturas com alta resolução e aspecto tridimensional. As análises foram realizadas no Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semiárido (CPVSA), no Laboratório de Microscopia Eletrônica, utilizando o microscópio Tescan, modelo Vega3.

4.2.4.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e a variação de massa dos polímeros MIP e NIP em função do aumento de temperatura. As medições foram conduzidas em atmosfera inerte utilizando um Analisador Térmico Simultâneo STA 6000, permitindo o monitoramento de perda de massa (TGA) e sua derivada (DTG). A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, iniciando-se a partir de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com amostras acondicionadas em cadinho cerâmico, sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 20 mL min^{-1} .

Os experimentos foram realizados no Grupo de Pesquisa Tecnologia de Materiais para Remediação Ambiental (TecMARA), vinculado à Faculdade de Ciências da Universidade Nacional de Engenharia (UNI), em Lima, Peru. Essa caracterização visou compreender os eventos térmicos associados à decomposição térmica dos materiais, contribuindo para a avaliação de sua estabilidade e adequação em aplicações ambientais.

4.2.4.5 Análise elementar (CHNS) dos polímeros MIP e NIP

A análise elementar foi empregada com o objetivo de complementar a caracterização dos polímeros MIP e NIP, permitindo avaliar a incorporação dos reagentes orgânicos na matriz polimérica e, principalmente, investigar a presença de resquícios do corante DY50 após a etapa de lavagem. Entre os reagentes utilizados na síntese, apenas o DY50 e o iniciador KPS contêm enxofre em sua composição.

Dessa forma, a comparação do teor de enxofre entre o MIP e o NIP pode permitir avaliar indiretamente a retenção do molde na matriz polimérica, uma vez que o KPS foi empregado nas mesmas condições em ambas as sínteses, enquanto o DY50 estava presente apenas na preparação do MIP. Em conjunto com a análise espectroscópica por

UV-Vis, conduzida após sucessivas lavagens com solução de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, a análise elementar foi utilizada como técnica complementar para avaliar a eficiência da extração do molde.

4.2.4.6 Área superficial específica

A área superficial específica das amostras foi determinada por meio de análises de adsorção física de nitrogênio, utilizando um analisador de área superficial Gemini VII 2390. As medições foram conduzidas considerando uma pressão de saturação de 760 mmHg. Para o ensaio, empregou-se uma massa de amostra de 0,1043 g, com volume de espaço livre de 0,0353 cm^3 e densidade assumida de 1,000 g cm^{-3} .

O tempo estabelecido para o equilíbrio do sistema foi de 5 s, enquanto a evacuação ocorreu a uma taxa de 1000 mmHg min^{-1} . A área superficial específica foi calculada a partir do método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), amplamente utilizado para a caracterização textural de materiais sólidos.

4.2.5 Espectro de absorção do corante e curva de analítica

Para determinar experimentalmente o comprimento de onda de máxima absorbância do analito DY50 e construir a curva de analítica, foi realizada uma varredura no espectrofotômetro UV-Vis na faixa de 300 a 800 nm. Para isso, preparou-se uma solução mãe de 50 mg L^{-1} em pH 3, a partir da qual foram feitas diluições para obter soluções com concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 mg L^{-1} . Os espectros obtidos permitiram identificar o comprimento de onda e, consequentemente, estabelecer a curva de calibração.

Além disso, a partir desses dados, foi possível estimar o limite de quantificação (LOQ) e o limite de detecção (LOD), calculados pelas equações $\text{LOQ} = 10 \times \text{SD}/m$ e $\text{LOD} = 3 \times \text{SD}/m$, respectivamente. Em que, SD representa o desvio padrão das medições do branco e m corresponde à sensibilidade analítica, ou seja, à inclinação da curva de calibração (MORTARI et al., 2021).

4.2.6 Ensaios de adsorção

4.2.6.1 Influência da massa do adsorvente

Para avaliar a influência da massa do adsorvente, foram utilizados erlenmeyers de 125 mL, nos quais as massas de MIP e NIP foram pesadas previamente, variando entre 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg. Em seguida, adicionou-se 20 mL da solução com concentração de 35 mg L^{-1} e as amostras foram colocadas na Incubadora Shaker, onde permaneceram por 120 minutos, com agitação a 160 rpm e temperatura de $(30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5)$. Esses testes foram realizados em triplicata.

Após o tempo estipulado, as amostras foram retiradas e centrifugadas por 5 minutos a 2000 rpm. Posteriormente, as amostras foram coletadas com auxílio de uma seringa e filtro com abertura de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, e transferidas para um béquer de 25 mL. Após isso, as amostras foram analisadas no UV-VIS.

4.2.6.2 Efeito do pH da solução

Para esse estudo, os testes foram realizados em triplicata, utilizando 20 mg de MIP e NIP. Os adsorventes foram adicionados a erlenmeyers de 125 mL contendo 20 mL da solução do analito (concentração 35 mg L^{-1}), previamente ajustada para pH 3, 5, 7, 9 e 11, por meio de soluções de HCl e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

As amostras foram submetidas à agitação em um shaker, a 160 rpm e $(30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5)$, por 120 minutos. Após esse período, as soluções foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos, filtradas com auxílio de filtros de seringa de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e coletadas em béqueres de 25 mL. Por fim, as amostras foram transferidas para cubetas e analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS.

4.2.6.3 Cinética de Adsorção

Para a realização do estudo cinético, foram selecionados diferentes tempos de análise: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 minutos. Os ensaios foram conduzidos utilizando o método de banho finito, sob temperatura controlada $(30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5)$, e agitação constante de 160 rpm. A massa utilizada foi de 20 mg, e o volume de 20 mL da solução. A concentração inicial da solução foi fixada em 35 mg L^{-1} , com pH 3.

Em cada um dos tempos predefinidos, alíquotas foram coletadas e transferidas para tubos Falcon. Esses tubos foram então centrifugados por 5 minutos em 2000 rpm para separação de partículas. Após a centrifugação, as amostras foram filtradas utilizando seringas com filtro de 0,45 µm de abertura, garantindo a remoção de partículas em suspensão. Por fim, as amostras filtradas foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis para determinação da concentração final.

A quantidade adsorvida (q_t) foi calculada para cada intervalo e monitorada até que se observasse sua estabilização. O tempo de equilíbrio foi definido como o ponto em que as variações de q_t se tornaram desprezíveis entre medições consecutivas.

A modelagem cinética foi realizada utilizando o software Excel® para aplicação de métodos de regressão linear e ajuste não linear pelo método dos mínimos quadrados. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami, Elovich e difusão intrapartícula, amplamente empregados na descrição de processos de adsorção. Adicionalmente, o software Origin 8.5 foi utilizado para a elaboração e apresentação dos gráficos.

4.2.6.4.1 Critérios de seleção dos modelos

Diversos métodos são utilizados para a seleção de modelos, sendo fundamental equilibrar a qualidade do ajuste com a complexidade do modelo, de modo a evitar o risco de sobreajuste (*overfitting*). Um dos critérios utilizados é o Critério de Informação de Akaike (AIC), que compara diferentes modelos, levando em consideração tanto o ajuste dos dados quanto o número de parâmetros ajustados (CAVANAUGH; NEATH, 2019).

O AIC pode ser calculado por meio da seguinte expressão:

$$AIC = n \cdot \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2k \quad (23)$$

Em que, n é o número de observações, SSE é a soma dos quadrados dos erros, K é o número de parâmetros ajustados (DOS SANTOS SOUZA et al., 2025). Quando se trabalha com amostras pequenas, é mais adequado usar a versão ajustada do critério, denominada AICc.

$$AICc = AIC + \frac{2k(k+1)}{n - k - 1} \quad (24)$$

O menor valor de AIC ou AICc indica o modelo mais eficiente, combinando bom ajuste com menor complexidade (DOS SANTOS SOUZA et al., 2025). Além disso, o AIC também permite estimar a probabilidade relativa de adequação de cada modelo dentro do conjunto analisado, por meio do cálculo do peso de Akaike (w_i) (PORTET, 2020). Esse peso é calculado com base nas diferenças Δ_i entre os valores de AIC dos modelos comparados. A equação utilizada é:

$$W_i = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta_i}{2}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{\Delta_i}{2}\right)} \quad (25)$$

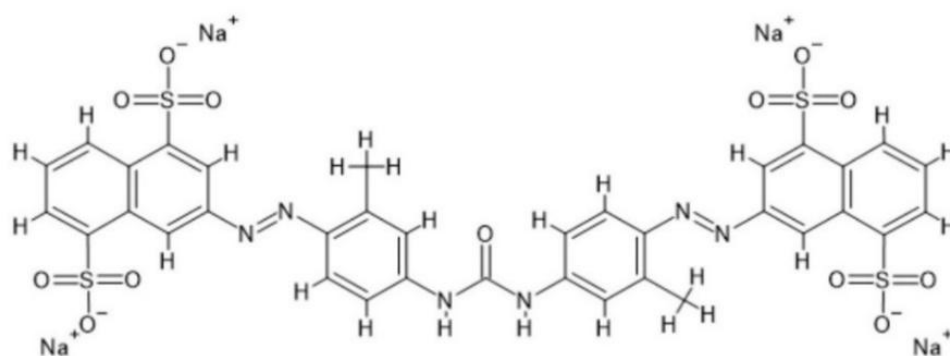
Modelos com valores de $W_i > 0,9$ são considerados os mais prováveis de representarem corretamente o comportamento observado, enquanto valores mais baixos indicam menor adequação (PORTET, 2020).

4.2.6.4 Seletividade do MIP e NIP

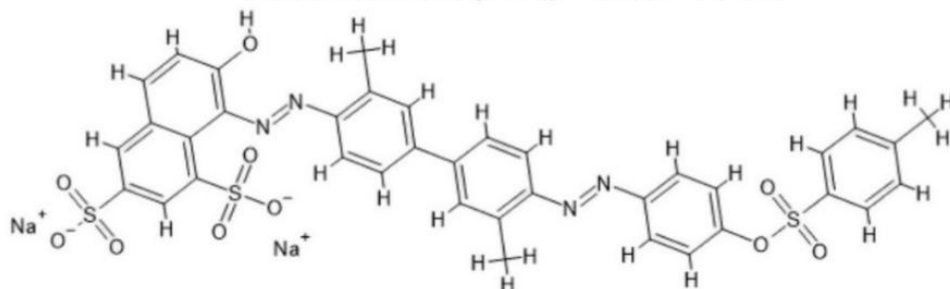
Ao ser realizada a otimização dos parâmetros do sistema estudado, a seguinte etapa de estudo foi a análise da seletividade do MIP e NIP. Com isso, fez-se necessário selecionar 5 corantes, sendo eles: Amarelo Ácido 23 (AY23), Rodamina B (RhB), Vermelho Ácido 114 (AR114), Violeta direto 51 (DV51) e Verde Brilhante (BG), cuja fórmulas estruturais são apresentadas na Figura 4.

Para cada um desses corantes, foram preparadas soluções com as mesmas concentrações utilizadas em experimentos anteriores (35 mg L^{-1}), utilizando água deionizada, e pH 3. Em seguida, foram geradas as curvas de calibração e determinado o comprimento de onda de absorção de cada corante por espectrofotometria UV-Vis. Foram pesadas 20 mg de MIP e NIP, que foram transferidos para erlenmeyers. A seguir, adicionaram-se 20 mL de cada solução de corante. Os testes foram realizados em triplicata. As amostras foram agitadas a 160 rpm e mantidas a 30°C por 2 horas. Logo, as amostras foram centrifugadas e filtradas. Em seguida, as leituras foram realizadas no UV-Vis.

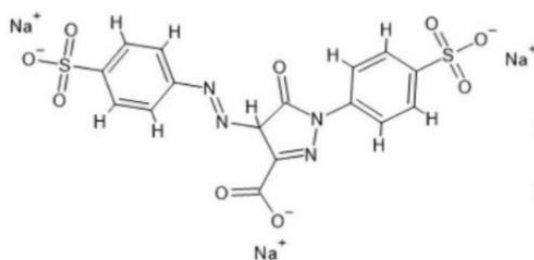
Figura 4 – Fórmulas estruturais e comprimento de onda dos interferentes.



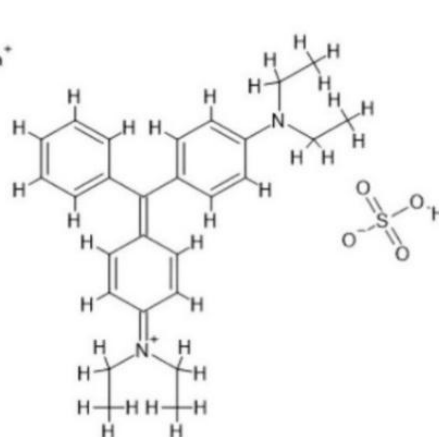
Amarelo direto 50 (DY50) - $\lambda_{\text{máx}} = 400 \text{ nm}$



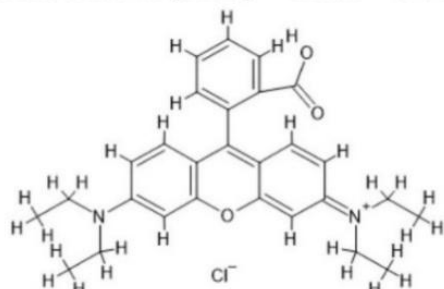
Vermelho ácido 114 (AR114) - $\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$



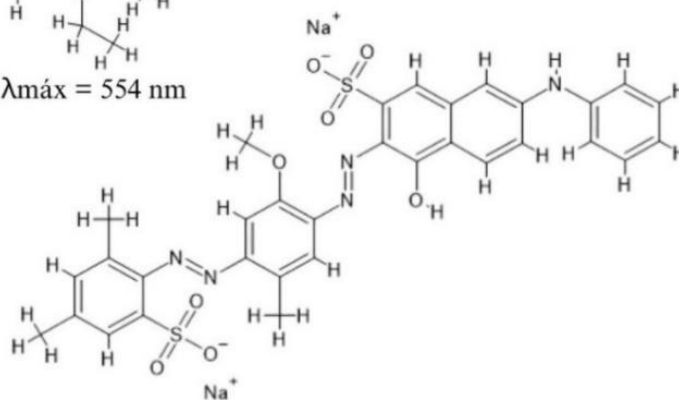
Amarelo ácido 23 (AY23) - $\lambda_{\text{máx}} = 430 \text{ nm}$



Verde Brilhante (BG) - $\lambda_{\text{máx}} = 625 \text{ nm}$



Rodamina B (RhB) - $\lambda_{\text{máx}} = 554 \text{ nm}$



Violeta direto 51 (DV51) - $\lambda_{\text{máx}} = 545 \text{ nm}$

Fonte: autor, 2025.

Com os dados obtidos nos experimentos, foi possível avaliar a seletividade do polímero molecularmente impresso. Com base nesses resultados, calcularam-se dois parâmetros: o fator de impressão molecular (α), que representa a razão entre a porcentagem de remoção do corante pelo MIP em relação ao NIP, e o fator de seletividade (β), que expressa a capacidade do MIP de distinguir o analito-alvo frente a compostos interferentes (MORTARI et al., 2021).

Esses parâmetros foram calculados conforme equações adaptadas da literatura de Mortari et al. (2021).

$$\alpha = \frac{\Delta\%R (MIP)}{\Delta\%R (NIP)} \quad (21)$$

$$\beta = \frac{\Delta\%R (MIP)_{DY50}}{\Delta\%R (MIP)_{INTERF}} \quad (22)$$

4.2.6.5 Isotermas de Adsorção

Para a realização deste estudo, foram adotadas as condições ótimas de massa de adsorvente, pH e tempo de equilíbrio, previamente determinadas nos estudos preliminares. Foram utilizadas concentrações iniciais de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L⁻¹. As isotermas de adsorção foram conduzidas em três diferentes temperaturas: 30, 40 e 50 °C. Ao final do tempo de equilíbrio, as amostras foram coletadas, submetidas à centrifugação e filtradas, sendo posteriormente analisadas por espectrofotometria UV-Vis.

Os dados experimentais obtidos nos estudos de isotermas de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, com o objetivo de descrever o comportamento de adsorção do corante DY50 sobre os adsorventes. A avaliação do desempenho dos modelos foi realizada por meio do coeficiente de determinação (R^2), do Critério de Informação de Akaike (AIC) e do peso de Akaike (W_i).

O critério de Akaike foi aplicado considerando o compromisso entre qualidade de ajuste e complexidade do modelo. O modelo com menor AIC e maior peso de Akaike foi considerado o mais adequado, sendo o coeficiente de determinação utilizado como parâmetro complementar. Os ajustes matemáticos e as análises estatísticas foram realizados utilizando os softwares Excel e Origin.

4.2.6.6 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico do processo de adsorção do DY50 foi realizado a partir dos dados obtidos nas isotermas de adsorção conduzidas em diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C), convertidas para temperatura absoluta (K). Os parâmetros termodinâmicos padrão de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia foram determinadas com o objetivo de avaliar a espontaneidade, a natureza energética e o grau de desordem associado ao processo de adsorção.

A constante de equilíbrio do processo de adsorção (K) foi obtida a partir dos dados experimentais, e os valores de ΔG° foram calculados utilizando a constante dos gases ideais ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e a temperatura absoluta, conforme a relação termodinâmica entre energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio. Os parâmetros ΔH° e ΔS° foram determinados a partir da equação de van't Hoff, por meio da análise da variação da constante de equilíbrio em função da temperatura. Os cálculos e os ajustes lineares foram realizados utilizando os softwares Excel e Origin.

4.2.6.7 Amostra real

Para a realização dos ensaios com amostra real, a água do Rio Piranhas foi coletada no dia 29 de maio, às 9h20min, no município de Carnaubais/RN. A coleta foi realizada de forma pontual, em ponto representativo do corpo hídrico, evitando-se regiões com acúmulo visível de material particulado, espuma ou sedimentos. A amostra foi coletada abaixo da lâmina superficial da água, minimizando possíveis interferências associadas a contaminantes superficiais. A água coletada foi acondicionada em recipiente previamente limpo, com capacidade de 2 L, e armazenada sob refrigeração até a realização dos experimentos.

No ensaio, foram adicionadas concentrações padrão do DY50 à amostra de água, nas concentrações de 15, 25 e 35 mg L⁻¹, e ajustadas aos pHs 3 e 7. As massas dos adsorventes foram pesadas e colocadas em contato com 20 mL das soluções contaminadas. Os testes foram realizados em triplicata. As amostras foram então submetidas à agitação em shaker por 2 horas, a 30 °C e 160 rpm. Após isso, as soluções foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos, filtradas com filtros de 0,45 µm e, em seguida, analisadas por espectrofotometria UV-Vis.

Para avaliar o desempenho dos adsorventes nas amostras reais, foi calculada a porcentagem de recuperação (%R), adaptada de Mortari et al. (2021). Determinada conforme a Equação 26:

$$\text{Porcentagem de recuperação} = \left(\frac{Abs_{amostra\ real}}{Abs_{curva\ analítica}} \right) \times 100 \quad (26)$$

Valores inferiores a 100% indicam menor eficiência de remoção na matriz real, enquanto valores superiores sugerem maior interação do analito com o adsorvente (MORTARI et al., 2021).

4.2.6.8 Recuperação e reuso do MIP e NIP

Para avaliar a capacidade de regeneração e reuso dos adsorventes, foram realizados estudos sequenciais de adsorção. Para isso, 20 mg de MIP e NIP foram pesados e colocados em contato com 20 mL de solução do DY50, na concentração de 35 mg L⁻¹, em erlenmeyers. Os experimentos foram conduzidos em triplicata. As amostras foram submetidas à agitação mecânica a 160 rpm, a uma temperatura constante de 30 °C. Ao final de cada ciclo, as soluções foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos e, em seguida, filtradas utilizando filtros de 0,45 µm. Aliquotas das amostras foram coletadas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis.

Após a análise, os polímeros foram submetidos a um processo de lavagem visando a remoção do analito, o que foi confirmado por nova análise no UV-Vis. Concluída a regeneração, os adsorventes foram reutilizados. O procedimento foi repetido por dois ciclos consecutivos de adsorção, lavagem e reutilização, a fim de avaliar o desempenho e a estabilidade dos materiais.

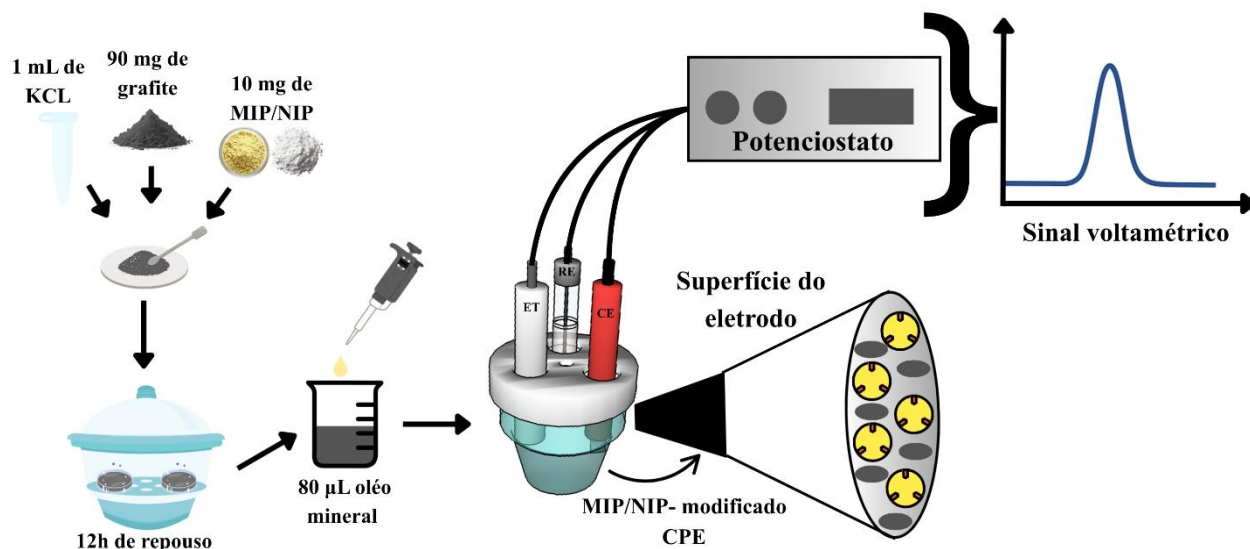
4.2.7 Desenvolvimento do sensor eletroquímico

O desenvolvimento do sensor eletroquímico seletivo para o DY50 foi realizado com base na metodologia descrita por Khan et al. (2019), com as devidas adaptações para o sistema estudado. O procedimento consistiu na preparação de um eletrodo de pasta de carbono modificado com MIP e NIP. Inicialmente, 90 mg de pó de grafite foram

homogeneizados com 10 mg do polímero (MIP ou NIP) e 1 mL de KCl, em vidro relógio com auxílio de uma espátula até a formação de uma pasta uniforme e bem distribuída.

Em seguida, a mistura foi mantida em repouso por 12 horas à temperatura ambiente, favorecendo a completa remoção de umidade. Após esse período, 80 μ L de óleo mineral foram adicionados de forma gradual, até a obtenção de uma pasta coesa e homogênea. O material resultante foi compactado na cavidade de um corpo de Teflon (1,5 mm de diâmetro interno e 1 mm de profundidade), contendo um disco de platina utilizado como contato elétrico. Dessa forma, foram obtidos os eletrodos MIP/CPE e NIP/CPE (Carbon Paste Electrode), os quais foram armazenados em dessecador até o momento das análises eletroquímicas, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática da preparação dos eletrodos modificados de pasta de carbono (MIP/CPE e NIP/CPE) e do sistema eletroquímico utilizado.



Fonte: autor, 2025.

As medições eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30 Autolab (Países Baixos), controlado pelo software Nova 2.2. O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi inicialmente avaliado por CV, em solução contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de DY50, utilizando tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) como eletrólito de suporte e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Posteriormente, o desempenho analítico e a resposta voltamétrica dos sensores foram estudados por SWV, empregando solução de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de DY50 sob as mesmas condições de meio (tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0) e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

As análises por SWV foram conduzidas nas condições otimizadas de frequência de 15 Hz, amplitude de 50 mV, incremento de potencial de 5 mV, potencial de pré-concentração de 0,30 V e tempo de adsorção de 120 s. Após cada análise, a superfície do eletrodo era cuidadosamente polida e lavada com água destilada, assegurando a reprodutibilidade e estabilidade das respostas obtidas.

A curva analítica foi obtida a partir da análise de soluções contendo diferentes concentrações do corante DY50, variando de $2,50 \times 10^{-7}$ a $3,80 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, preparadas em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0), sob as condições previamente otimizadas. As medidas foram realizadas por SWV, registrando-se a corrente de pico correspondente a cada concentração.

Com a finalidade de validar as respostas eletroquímicas obtidas, foram realizadas análises complementares por HPLC em amostras de água coletadas nos rios Jacaré-Pepira e Jacaré-Guaçu, localizados no estado de São Paulo (SP), utilizando um sistema Shimadzu 20A, equipado com detector UV SPD-20A e coluna C18 (250 × 4,6 mm; 5 µm; 100 Å; Kinetex, Phenomenex, Torrance, CA, EUA). As separações cromatográficas foram conduzidas empregando ácido fórmico a 1% e acetonitrila (60:40, v/v) como fase móvel, sob fluxo de 0,8 mL min⁻¹, com volume de injeção de 20 µL e detecção a 400 nm, correspondente ao comprimento de onda máximo de absorção do corante DY50. As análises por SWV também foram aplicadas às amostras de água dos referidos rios, sob as condições previamente otimizadas.

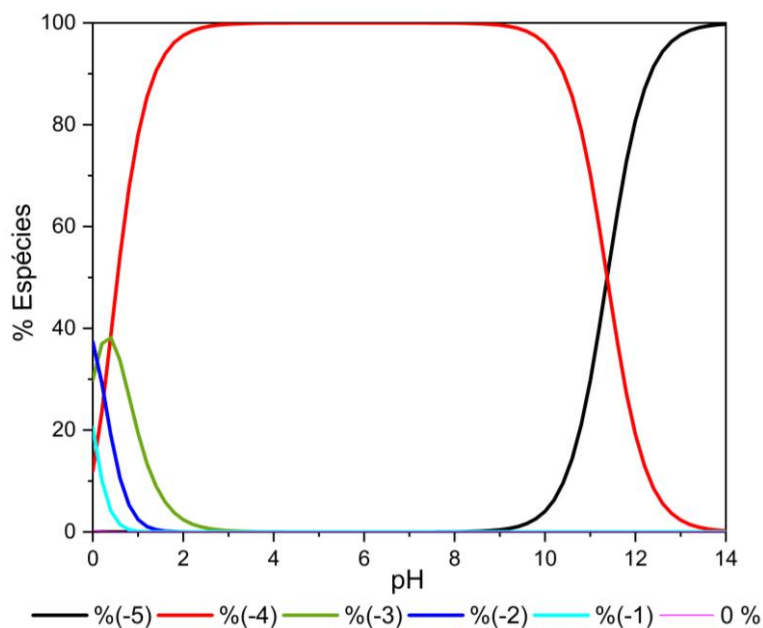
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelagem molecular

5.1.1 Comportamento ácido-base do analito em função do pH

Com a finalidade de compreender o comportamento do DY50 em diferentes faixas de pH, foi realizada uma análise de especiação utilizando o software *MarvinSketch*. A Figura 6 apresenta o perfil de distribuição percentual das diferentes espécies iônicas do corante, com cargas variando de 0 a -5, em função do pH.

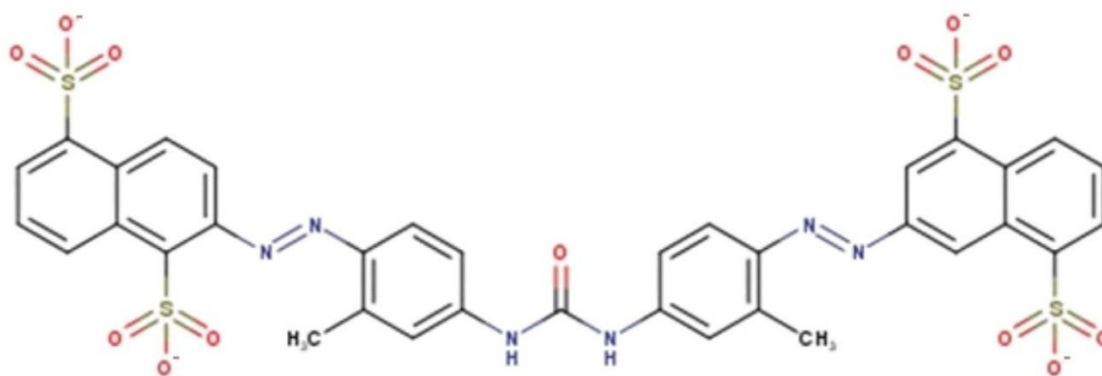
Figura 6 – Especificação do DY50 em função do pH, destacando a predominância da forma aniônica (-4).



Fonte: autor, 2025.

Percebe-se que, na faixa de pH entre aproximadamente 2 e 10, a espécie predominante é de carga -4, como mostra a linha vermelha, atingindo 100% de ocorrência. Essa elevada carga negativa é explicada pela presença de quatro grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) na estrutura da molécula, os quais se encontram dissociados nessa ampla faixa de pH. A Figura 7 apresenta a fórmula estrutural do analito com indicação das cargas negativas.

Figura 7 – Estrutura do DY50 na forma aniônica (-4), com quatro grupos sulfonato desprotonados.



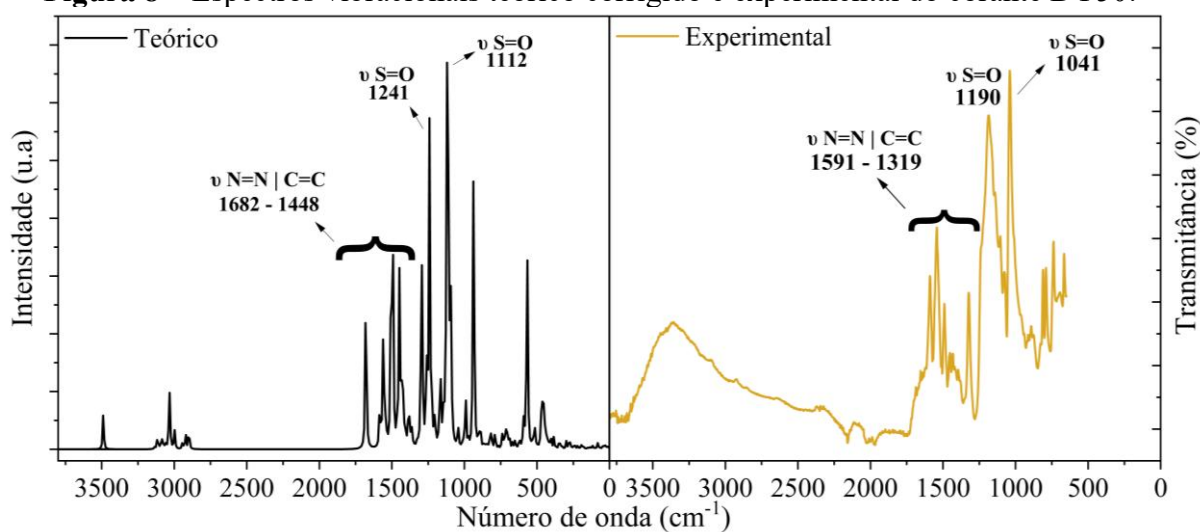
Fonte: autor, 2025.

Desse modo, considerando a predominância da forma aniônica do analito, os cálculos teóricos subsequentes foram realizados utilizando essa estrutura.

5.1.2 Frequências vibracionais

A análise de frequências vibracionais é uma etapa essencial na modelagem molecular, pois permite identificar os modos normais de vibração da molécula e relacioná-los aos grupos funcionais presentes, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Espectros vibracionais teórico corrigido e experimental do corante DY50.



Fonte: autor, 2025.

Os espectros do DY50 mostram boa correspondência entre as regiões mais intensas, reforçando a confiabilidade do modelo proposto. No espectro experimental, observa-se um sinal em 1041 cm^{-1} , atribuído ao estiramento do grupo sulfonato (S=O), e outro em 1190 cm^{-1} , também compatível com essa vibração, confirmando a presença dos grupos SO_3^- (PAVIA, [s.d.]). No espectro teórico, essas vibrações aparecem em 1112 e 1241 cm^{-1} , igualmente associadas ao estiramento do grupo S=O (PAVIA, [s.d.]).

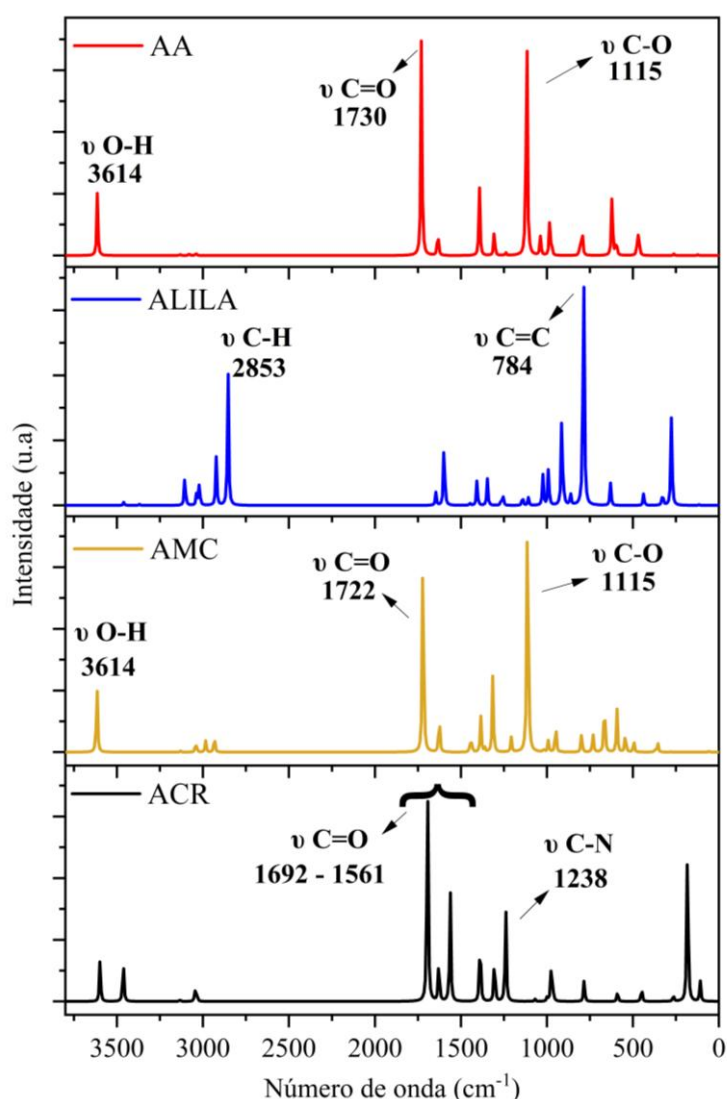
Já a região entre 1591 e 1319 cm^{-1} (experimental) e 1682 a 1448 cm^{-1} (teórico) pode ser relacionada às vibrações das ligações duplas C=C dos anéis aromáticos e das ligações azo (N=N), características estruturais marcantes do corante (LEULESCU et al., 2021). A correspondência entre os espectros, aliada à ausência de frequências imaginárias no cálculo, confirma que a estrutura está em um ponto de energia mínima.

Ressalta-se que as intensidades apresentadas no espectro teórico correspondem a intensidades IR calculadas, expressas em unidades arbitrárias e relacionadas à variação

do momento dipolar molecular durante as vibrações normais. Por sua vez, o espectro experimental é expresso em termos de transmitância, sendo influenciado por fatores experimentais como preparo da amostra e condições de aquisição. Dessa forma, a comparação entre os espectros foi realizada de maneira qualitativa, priorizando a correspondência das regiões espectrais e a atribuição vibracional, e não a comparação quantitativa das intensidades relativas.

Já a Figura 9 apresenta os espectros FTIR teóricos dos monômeros funcionais após aplicação do fator de correção.

Figura 9 – Espectros FTIR teóricos corrigidos dos monômeros funcionais.



Fonte: autor, 2025.

Para o AA, observa-se uma banda intensa em 1730 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento do grupo carbonila (C=O), além de uma banda em 1115 cm^{-1}

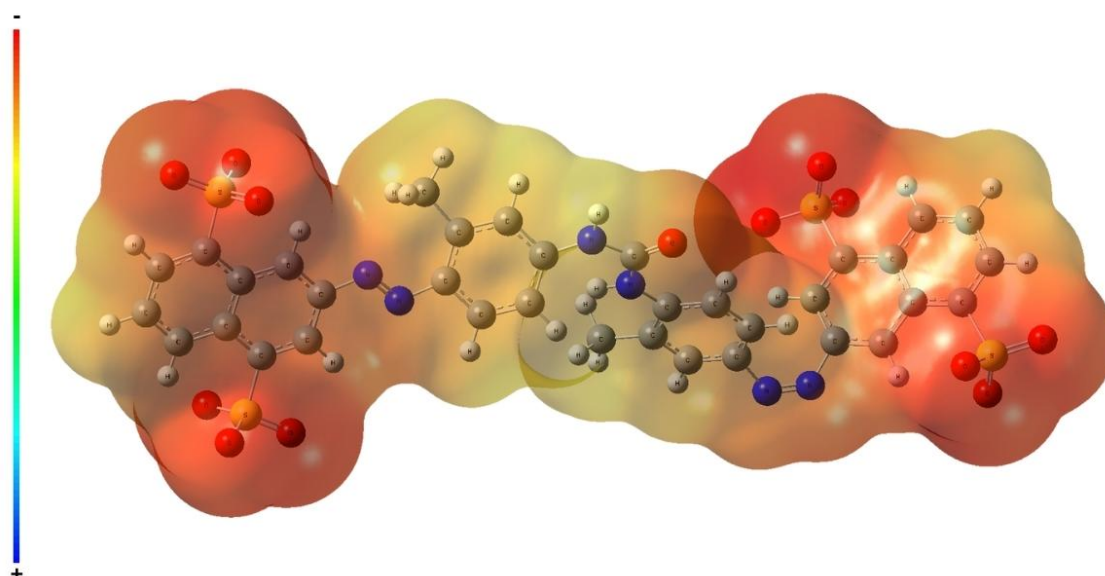
atribuída à vibração C–O. A presença do grupo hidroxila (O–H) também é confirmada pela banda larga em 3614 cm^{-1} (PAVIA, [s.d.]).

No caso da ALILA, destaca-se uma banda em 2853 cm^{-1} associada ao estiramento C–H, além de uma banda em 784 cm^{-1} , compatível com a vibração fora do plano de C=C, típica de sistemas insaturados. Para a AMC, observa-se padrão semelhante ao do AA, com bandas características de C=O em 1722 cm^{-1} , C–O em 1115 cm^{-1} e O–H em 3614 cm^{-1} , o que confirma a integridade estrutural do monômero (PAVIA, [s.d.]). Por fim, o ACR apresenta bandas de estiramento C=O entre 1692 e 1561 cm^{-1} , além de uma banda em 1238 cm^{-1} atribuída à vibração C–N (PAVIA, [s.d.]). Esses resultados confirmam que os monômeros se encontram em configurações energeticamente estáveis, com geometrias otimizadas e modos vibracionais compatíveis com suas respectivas estruturas químicas.

5.1.3 Mapa de Potencial Eletrostático

O MEP permite a visualização da distribuição de cargas na superfície da molécula, sendo uma ferramenta valiosa para prever regiões nucleofílicas e eletrofílicas, além de mostrar possíveis interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Na Figura 10 é apresentado o diagrama do MEP da molécula do DY50.

Figura 10 – Diagrama do MEP do DY50, na fase gasosa, no nível teórico B3LYP/6-31+G(d,p).

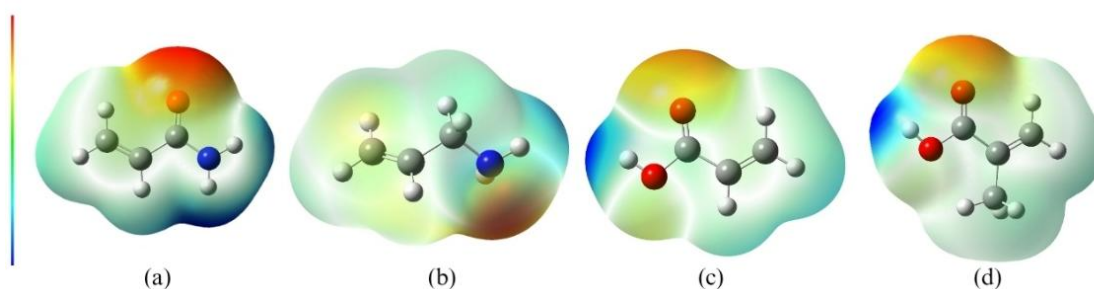


Fonte: autor, 2025.

Na Figura 10, as regiões em vermelho indicam áreas de maior densidade eletrônica, ou seja, potencial negativo, com tendência a atuar como aceitadoras de prótons ou a participar de interações eletrostáticas com grupos positivos. Essas áreas concentram-se principalmente ao redor dos átomos de oxigênio dos grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$), que são altamente eletronegativos e comumente envolvidos em ligações de hidrogênio.

Além disso, a presença de regiões em amarelo-esverdeado, correspondentes a potenciais eletrostáticos intermediários, enquanto não são detectadas regiões com potencial fortemente positivo, indicando que a molécula do analito atua predominantemente como aceitadora de prótons, em vez de doadora. Dessa forma, torna-se fundamental avaliar os monômeros funcionais quanto à presença de regiões eletrofílicas capazes de interagir com esses sítios, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Diagramas de MEP dos monômeros funcionais: (a) acrilamida, (b) alilamida, (c) ácido acrílico e (d) ácido metacrílico, na fase gasosa, no nível teórico B3LYP/6-31+G(d,p).



Fonte: autor, 2025.

Assim, busca-se monômeros com potencial positivo local para interações com os grupos sulfonato do analito. Na Figura 11, são mostrados os MEPs para os monômeros ACR, ALILA, AA E AMC. Todos os monômeros analisados apresentam regiões azuladas associadas a hidrogênios fortemente eletropositivos, presentes principalmente em grupos amida ($-\text{NH}_2$), no caso da ACR E ALILA, e da hidroxila do grupo carboxílico ($-\text{COOH}$), nos AA e AMC, indicando uma capacidade significativa de doação de prótons. Essa característica favorece a formação de ligações de hidrogênio direcionadas com os átomos de oxigênio carregados negativamente do analito.

5.1.4 Orbitais

As propriedades eletrônicas das espécies estudadas foram avaliadas a partir dos orbitais de fronteira, considerando-se exclusivamente o primeiro orbital molecular ocupado (HOMO) e o primeiro desocupado (LUMO) de cada molécula, uma vez que esse par governa a reatividade e a estabilidade eletrônica. A partir desses níveis, calcularam-se o GAP e o potencial químico (μ), como mostra na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros eletrônicos calculados para o analito DY50 e monômeros funcionais no estado isolado.

Molécula	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ϵ GAP (eV)	Potencial químico (μ)
DY50	-0,213	-0,097	0,116	-0,204
ACR	-0,266	-0,053	0,214	-0,293
AA	-0,295	-0,069	0,226	-0,330
AMC	-0,279	-0,065	0,215	-0,312
ALILA	-0,246	-0,009	0,237	-0,251

Fonte: autor, 2025.

A análise dos orbitais de fronteira mostrou que o analito DY50 apresentou o menor valor de GAP de 0,1157 eV, o que reflete maior reatividade eletrônica e maior facilidade em participar de processos de transferência de carga. Entre os monômeros, AA e ALILA apresentaram os maiores valores de GAP, indicando maior estabilidade quando isolados. Por outro lado, os valores de potencial químico (μ), variando de $-0,204$ a $-0,330$ eV, revelam diferenças na tendência de doação ou aceitação de elétrons. Nesse aspecto, monômeros com μ mais negativos, como AA, ACR e AMC, tendem a atuar como melhores aceptadores, interagindo preferencialmente com regiões ricas em densidade eletrônica do DY50.

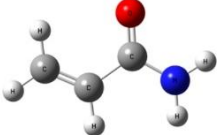
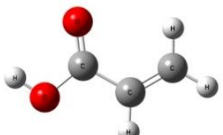
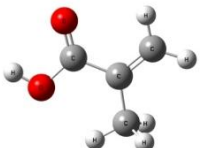
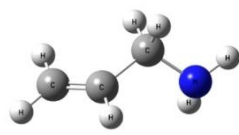
O ACR, destacou-se por apresentar um GAP intermediário e um valor de μ compatível com o analito. Além dele, os monômeros AMC e AA também apresentaram características eletrônicas favoráveis, sobretudo pelos valores mais negativos de μ , que favorecem a aceitação de densidade eletrônica do DY50. Dessa forma, ACR, AMC e AA configuram-se como os monômeros com maior probabilidade de estabelecer interações estáveis e seletivas com o corante.

5.1.5 Avaliação da energia de interação

5.1.5.1 Seleção do monômero funcional

A escolha do monômero funcional ideal para sistemas de MIP, depende do equilíbrio entre afinidade suficiente para formar um complexo estável com o analito na etapa de pré-polimerização e uma interação moderada o bastante para permitir sua liberação eficiente durante a etapa de extração. Nesse estudo, o analito DY50, foi modelado em complexos 1:1 com diferentes monômeros funcionais. A ACR apresentou a energia de interação mais negativa no vácuo, como mostra na Tabela 3, indicando forte capacidade de interação com os grupos sulfonato do analito, sem apresentar repulsão eletrostática, o que é favorável para sistemas de impressão molecular.

Tabela 3 – Energia de interação (ΔE) entre o analito DY50 e diferentes monômeros funcionais nas fases gasosa e aquosa, obtida pelo método B3LYP/6-31+G(d,p).

Monômero funcional	Geometria otimizada	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	
		Vácuo	Água
ACR		-96,12	-16,79
AA		-71,92	-36,06
AMC		-81,22	-28,21
ALILA		-43,54	-1,44

Fonte: autor, 2025.

Em meio aquoso, entretanto, observa-se uma queda significativa na energia de interação do complexo com ACR, o que revela uma característica essencial: a capacidade de formar interações específicas, mas não excessivamente fortes, o que permite a

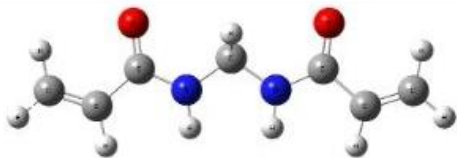
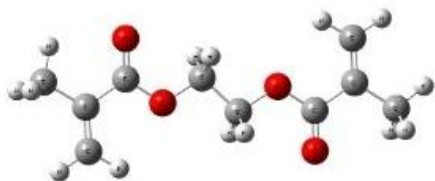
posterior remoção eficiente do analito dos sítios impressos. Essa característica permite um equilíbrio ideal entre a formação estável do complexo na fase de pré-polimerização e a eficiente liberação do analito na fase de lavagem, o que é essencial para o desempenho experimental do MIP (MUÑOZ et al., 2024).

Assim, embora outros monômeros como o AA e a AMC também apresentem valores de ΔE expressivos, a ACR se destaca por sua neutralidade, flexibilidade conformacional e capacidade de formar múltiplas ligações de hidrogênio específicas. Esses fatores, aliados ao custo computacional reduzido da modelagem 1:1 adotada neste estudo, reforçam a escolha da acrilamida como o monômero funcional mais promissor para a impressão seletiva do corante DY50.

5.1.5.2 Seleção do monômero estrutural

Na Tabela 4, observa-se que, entre os monômeros estruturais avaliados, o NNMBA apresentou os valores mais negativos de energia de interação com o corante DY50, tanto no vácuo, quanto em meio aquoso, quando comparado ao EGDMA. Embora o papel desses monômeros não seja o reconhecimento específico do analito, essa interação significativa é compatível com sua função como agente de reticulação, uma vez que a forte afinidade contribui para a formação de uma matriz polimérica tridimensional mais estável.

Tabela 4 – Energia de interação (ΔE) entre os monômeros estruturais e o analito DY50, nos ambientes de vácuo e água, obtida pelo método B3LYP/6-31+G(d,p).

Monômero estrutural	Geometria otimizada	ΔE (kJ·mol ⁻¹)	
		Vácuo	Água
NNMBA		-138,216	-34,362
EGDMA		-71,322	-10,011

Fonte: autor, 2025.

Esse comportamento está alinhado com o observado por SOUSA; BARBOSA, (2009), que relataram que agentes reticulantes com maior energia de interação favorecem a robustez da rede polimérica, aumentando a resistência mecânica e a integridade estrutural do MIP. Assim, a escolha do NNMBA como monômero estrutural neste estudo se justifica não apenas pela sua ampla utilização em sistemas baseados em ACR, mas também por sua capacidade de formar uma matriz coesa, o que é fundamental para garantir a estabilidade dos sítios impressos ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção.

5.2 Caracterização dos polímeros MIP e NIP

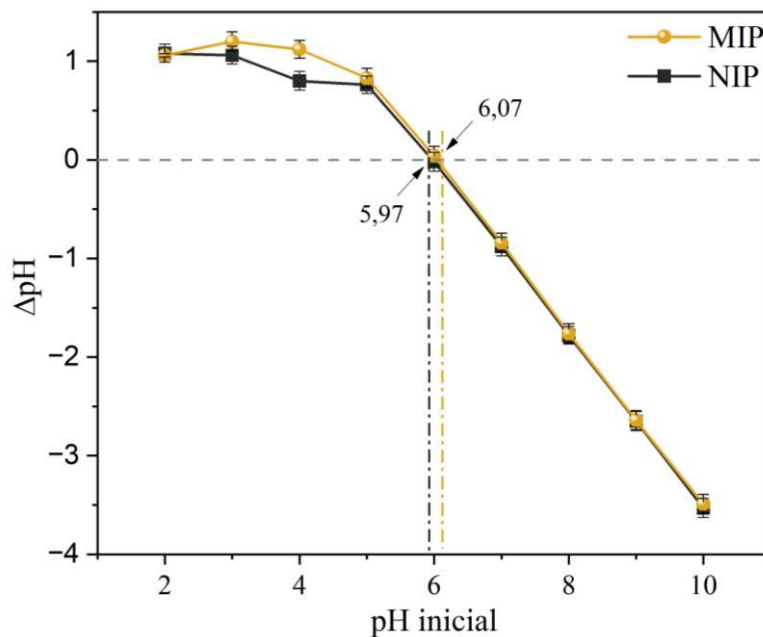
5.2.1 pH do Ponto de Carga Zero

O pH_{PCZ} corresponde ao valor de pH no qual a superfície de um material sólido não apresenta carga líquida, ou seja, há equilíbrio entre cargas positivas e negativas. Esse parâmetro é essencial para compreender como o pH da solução influencia a carga superficial do adsorvente, permitindo prever a tendência de adsorção de espécies catiônicas ou aniônicas (KHADIR et al., 2021).

Quando o pH da solução está maior do que o pH_{PCZ} , a superfície do adsorvente tende a se carregar negativamente, favorecendo a atração de íons com carga positiva. Em contrapartida, em valores de pH menor ao pH_{PCZ} , predominam cargas positivas na superfície, favorecendo a interação com espécies aniônicas (KHADIR et al., 2021; MBARKI et al., 2022; ROSSMEISL, 2023). Dessa maneira, ao identificar o pH do pH_{PCZ} , pode-se determinar se o polímero apresenta comportamento catiônico ou aniônico.

Conforme pode ser observado na Figura 12, os valores de pH_{PCZ} determinados foram de 5,97 para o NIP e 6,07 para o MIP. Esses resultados indicam que, em pH inferiores ao pH_{PCZ} (ou seja, $pH < 6$), a superfície dos adsorventes encontra-se carregada positivamente, favorecendo a adsorção do corante DY50, que possui caráter aniônico. Por outro lado, em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} ($pH > 6$), a superfície dos materiais tende a adquirir carga negativa, o que pode provocar repulsão eletrostática com os ânions do corante, diminuindo a eficiência de remoção. Dessa forma, observa-se que a adsorção do DY50 por MIP e NIP é favorecida em meio ácido, principalmente em pH abaixo de 6.

Figura 12 – Determinação do pH_{PCZ} dos adsorventes MIP e NIP.

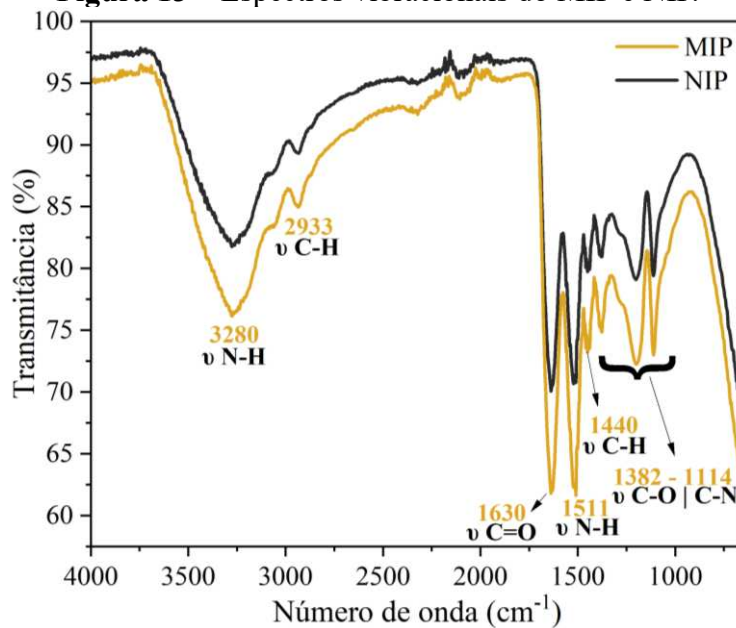


Fonte: autor, 2025.

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR tem o intuito de identificar os grupos funcionais esperados nos polímeros MIP e NIP, confirmando a incorporação dos monômeros utilizados na síntese. Como mostra a Figura 13.

Figura 13 – Espectros vibracionais do MIP e NIP.



Fonte: autor, 2025.

Desse modo, pode-se perceber que ambos os materiais apresentam uma banda ampla em 3280 cm^{-1} , atribuída ao estiramento N–H das amidas, característica da acrilamida e da N,N'-metilenobisacrilamida. O pico em 2933 cm^{-1} corresponde ao estiramento C–H alifático dos grupos metileno (BORGES et al., 2024).

A banda intensa em 1630 cm^{-1} está associada ao estiramento da carbonila (C=O) das amidas, enquanto a banda em 1511 cm^{-1} pode ser atribuída à flexão N–H. O pico em 1440 cm^{-1} refere-se à flexão de C–H, e a região entre 1382 e 1114 cm^{-1} é atribuída a estiramentos C–O e C–N, comuns em estruturas amida e éster, além de possíveis contribuições de grupos sulfatados residuais do iniciador KPS (BORGES et al., 2024).

Dessa forma, verifica-se que os espectros de FTIR do MIP e do NIP são bastante semelhantes, indicando a presença dos mesmos grupos funcionais e apresentando a mesma matriz polimérica.

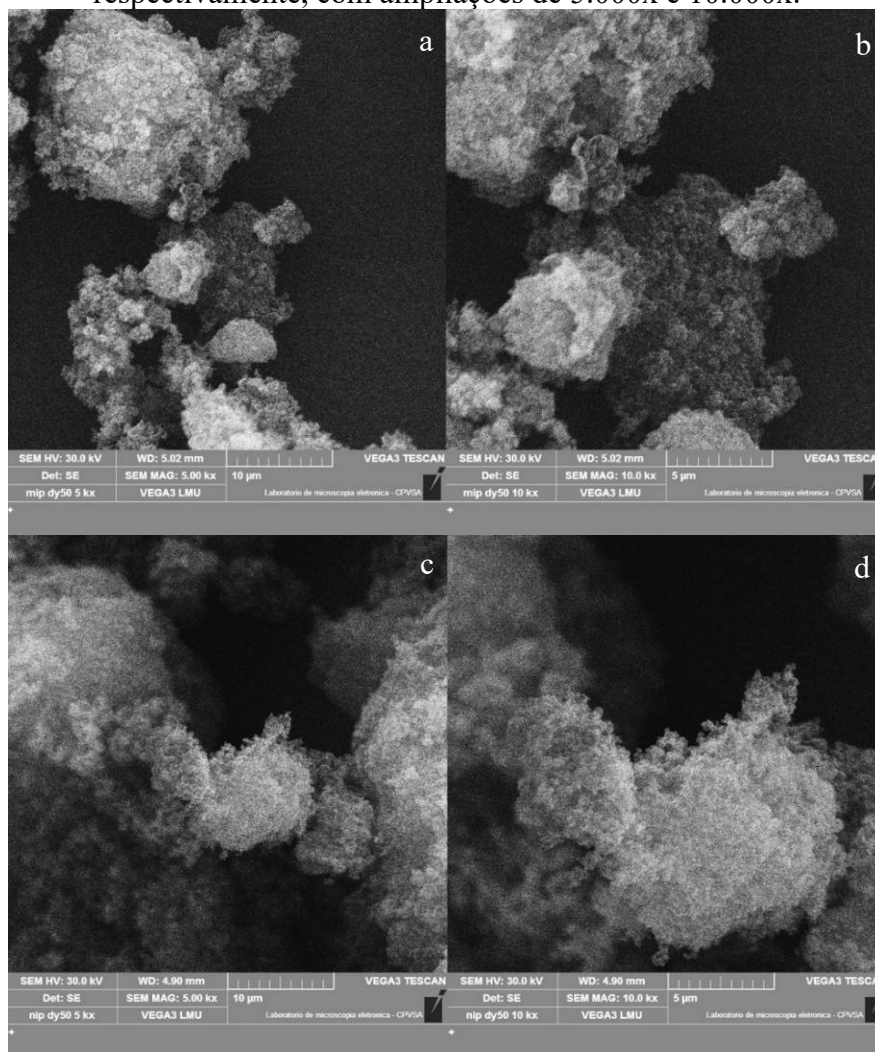
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica por MEV permitiu observar diferenças significativas entre MIP e o NIP, evidenciando a influência do processo de impressão molecular na estrutura final dos materiais.

Nas micrografias do MIP (Figura 14, a e b), nota-se a presença de partículas com morfologia regular e distribuição relativamente uniforme, apresentando aglomerados bem definidos e superfície porosa. Essa textura indica a formação de cavidades e sítios de reconhecimento na matriz polimérica, resultantes da remoção do analito após a polimerização. A presença desses poros é essencial para favorecer a difusão do corante DY50 e aumentar a área superficial disponível para adsorção seletiva, características coerentes com as descritas na literatura para MIPs sintetizados com o objetivo de interagir com moléculas orgânicas (Fu et al., 2025).

Por outro lado, as micrografias do NIP (Figura 14, c e d) mostram uma superfície mais compacta e homogênea, com menor porosidade e ausência de cavidades definidas. Essa morfologia mais densa e contínua está associada ao processo de polimerização realizado sem a presença da molécula molde, o que leva à formação de uma estrutura menos organizada e de menor área superficial. A ausência de sítios específicos tende a dificultar a difusão do corante e reduzir a eficiência de adsorção, comportamento frequentemente relatado para polímeros não impressos (Zeb Shakeel, 2023).

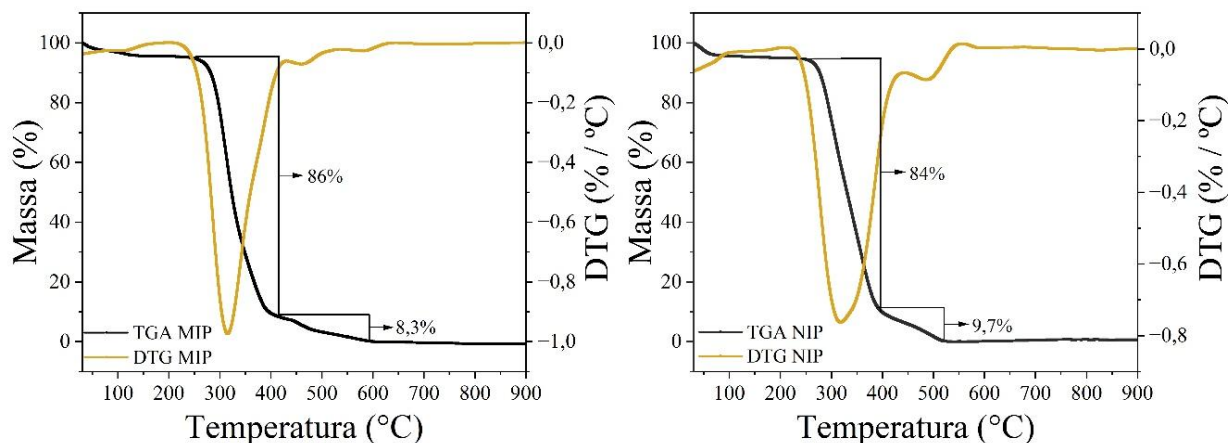
Figura 14 – Imagens obtidas em ensaio com MEV do MIP (a e b) e NIP (c e d), respectivamente, com ampliações de 5.000x e 10.000x.



Fonte: autor, 2025.

5.2.4 Avaliação da estabilidade térmica

A análise TGA/DTG permite identificar a estabilidade térmica dos polímeros e os principais eventos de degradação ao longo do aquecimento, como ilustra na Figura 15. Nos resultados obtidos para o MIP e o NIP, observa-se inicialmente que até cerca de 300°C não ocorre perda de massa expressiva para nenhum dos materiais, evidenciando boa estabilidade térmica nessa região.

Figura 15 – Curvas termogravimétricas das amostras de MIP e NIP.

Fonte: autor, 2025.

A partir de 300 °C inicia-se a etapa de degradação mais intensa, caracterizada por uma redução brusca de massa entre 300 e 450 °C. Nessa faixa, o MIP apresenta uma perda de aproximadamente 86%, enquanto o NIP apresenta cerca de 84%, valores que indicam decomposição das cadeias poliméricas. A semelhança entre os perfis confirma que a presença de cavidades específicas no MIP não altera significativamente o comportamento térmico global do material (ESPINOZA-TORRES et al., 2023; RUIZ-C et al., 2024).

Após a principal etapa de decomposição, permanece uma fração residual de 8,3% para o MIP e 9,7% para o NIP, provavelmente relacionada à formação de resíduos carbonizados ou estruturas mais recalcitrantes à degradação térmica. De modo geral, os resultados demonstram que MIP e NIP apresentam estabilidade térmica semelhante, reforçando que a impressão molecular interfere em propriedades estruturais e químicas, mas não compromete a resistência térmica dos materiais.

5.2.5 Análise elementar dos Polímeros MIP e NIP

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise elementar de C, H, N e S obtidos para os polímeros MIP e NIP. Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio são semelhantes para ambos os materiais, indicando que a composição global da matriz polimérica também é semelhante. Esse comportamento é coerente com o fato de os dois polímeros terem sido sintetizados com o mesmo monômero funcional (acrilamida) e o mesmo agente reticulante (N,N'-metilenobisacrilamida), sob condições idênticas de polimerização, diferindo apenas pela presença do corante DY50 como molécula molde na etapa de síntese do MIP.

Tabela 5 – Composição elementar (CHNS) dos polímeros MIP e NIP.

Amostra	%C	%H	%N	%S
MIP	39,336 ± 0,08	6,582 ± 0,22	13,067 ± 0,10	0,000 ± 0,00
NIP	38,410 ± 0,03	6,170 ± 0,18	13,263 ± 0,09	0,018 ± 0,01

Fonte: autor, 2025.

Considerando que apenas o corante DY50 e o iniciador persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) contribuem com enxofre para o sistema, e que o iniciador foi utilizado nas mesmas quantidades nas sínteses de MIP e NIP, diferenças no teor de S entre os polímeros poderiam, em princípio, estar associadas à retenção do corante na matriz impressa.

No entanto, o enxofre não foi detectado em nenhuma das amostras, indicando que sua concentração residual se encontra abaixo do limite de detecção do método analítico. Cabe destacar que a ausência de enxofre detectável é coerente tanto com a baixa fração de iniciador utilizada na síntese quanto com sua remoção durante as etapas de purificação. O persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) representa aproximadamente 2% da massa total do sistema, sendo que o enxofre corresponde a cerca de 24% da massa desse composto.

Dessa forma, mesmo na hipótese de retenção parcial do iniciador após a síntese, o teor esperado de enxofre seria da ordem de frações de porcentagem, podendo situar-se abaixo do limite de detecção do método. Além disso, durante a polimerização, o iniciador pode se decompor formando espécies iônicas solúveis, como íons sulfato, que tendem a ser removidas nas etapas de lavagem, contribuindo para a redução adicional do teor de enxofre residual.

Nesse contexto, a ausência de enxofre detectável indica que o corante foi efetivamente removido durante as etapas de purificação. No caso do iniciador, essa ausência pode estar associada tanto à sua decomposição durante a polimerização, com formação de espécies solúveis, quanto à baixa fração utilizada na síntese, o que pode resultar em teores residuais abaixo do limite de detecção do método. De forma semelhante, a ausência de enxofre no MIP indica que não há retenção significativa de DY50 na matriz polimérica após o processo de extração do molde.

Essa interpretação está em concordância com a estratégia de lavagens sucessivas com solução de hidróxido de amônio e com o monitoramento da remoção do analito por espectroscopia UV-Vis, que já havia indicado a ausência de DY50 no filtrado ao final do processo. Dessa forma, a análise elementar reforça a eficácia da etapa de extração do molde e sugere que as cavidades formadas no MIP permaneceram desocupadas após a

purificação, ficando disponíveis para interação com a molécula alvo nos ensaios posteriores.

5.2.6 Área superficial específica

A caracterização textural dos adsorventes MIP e NIP foi realizada por meio da análise de adsorção de N_2 utilizando o método BET, com o objetivo de avaliar a influência do processo de impressão molecular sobre a área superficial e a estrutura porosa dos materiais. Esses parâmetros são fundamentais para compreender o desempenho adsorativo, uma vez que a área superficial e a porosidade influenciam diretamente a disponibilidade de sítios ativos e a difusão do analito até as cavidades seletivas.

A Tabela 6 evidencia diferenças significativas entre as propriedades texturais dos adsorventes MIP e NIP. Observa-se que o MIP apresenta área superficial específica de $57,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor consideravelmente superior ao observado para o NIP, $35,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, indicando um aumento expressivo da superfície disponível para interação com o adsorvato após o processo de impressão molecular.

Tabela 6 – Propriedades texturais dos adsorventes MIP e NIP obtidas por análise BET a partir da adsorção de N_2 a 77 K.

Propriedades dos adsorventes	MIP	NIP
Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	57,21	35,72
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,181	0,099
Tamanho do poro (nm)	12,85	11,77
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,0002	0,0009

Fonte: autor, 2025.

Em relação ao volume total de poros, o MIP também apresenta valor mais elevado de $0,181 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ quando comparado ao NIP ($0,099 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), evidenciando que o material impresso possui uma estrutura mais aberta e maior capacidade de acomodação de moléculas adsorvidas. Esse aumento do volume poroso é coerente com a formação de cavidades durante a etapa de impressão, as quais contribuem para a ampliação da porosidade total do material.

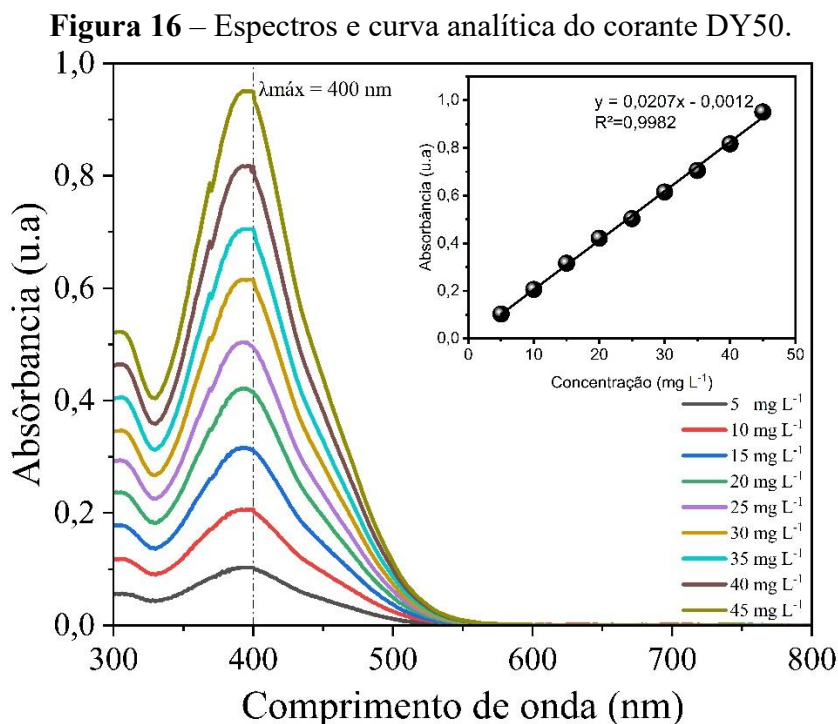
Quanto ao tamanho médio de poros, ambos os adsorventes apresentam valores situados na faixa mesoporosa, com diâmetros médios de 12,85 nm para o MIP e 11,77 nm para o NIP. Essa similaridade indica que o processo de impressão molecular não altera

drasticamente a faixa de porosidade, mas promove ajustes estruturais que favorecem a acessibilidade aos sítios ativos, especialmente no MIP.

Por fim, os volumes de microporos são baixos para ambos os materiais, sendo $0,0002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o MIP e $0,0009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o NIP. Esses valores indicam que a contribuição da microporosidade é pouco significativa e que o processo de adsorção ocorre predominantemente em mesoporos. Considerando que o MIP apresenta maior volume total de poros em comparação ao NIP, bem como menor contribuição de microporos, pode-se inferir uma maior fração de meso e macroporos nesse material. Essa característica favorece a difusão do corante até as cavidades de reconhecimento, contribuindo para a maior eficiência observada na adsorção do DY50.

5.3 Características espectrais do corante DY50 e curva analítica

O espectro obtido, representado na Figura 16, evidencia um pico de absorvância em 400 nm, indicando esse valor como o correspondente à absorção máxima do corante.



Fonte: autor, 2025.

Com base na identificação do comprimento de onda de máxima absorção, prosseguiu-se com a construção da curva analítica, conforme também apresentado na Figura 16. Resultando na equação $y = 0,0207x - 0,0012$, com um coeficiente de

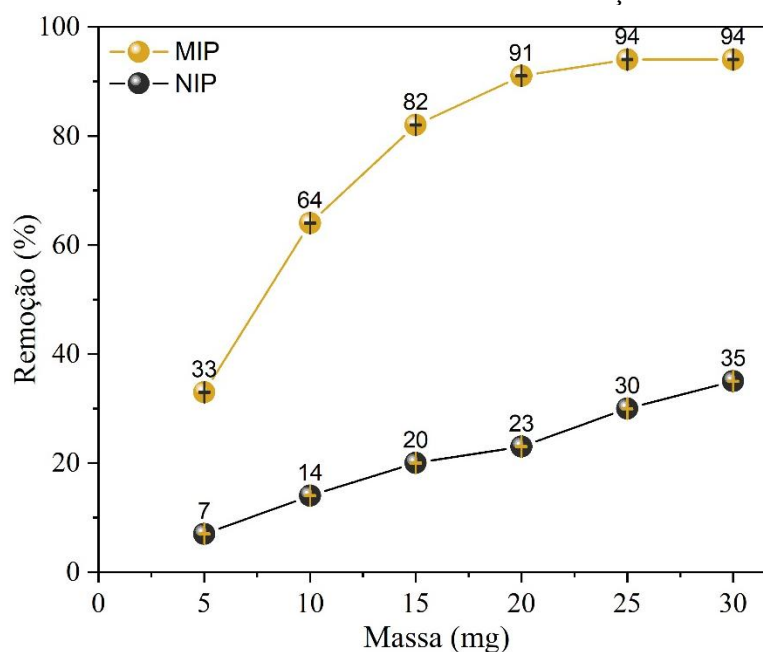
determinação (R^2) de 0,9981, o que evidencia uma forte correlação linear entre a concentração do corante e a absorbância obtida. A sensibilidade analítica foi avaliada por meio dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), calculados como 1,36 mg L⁻¹ e 4,52 mg L⁻¹, respectivamente.

5.4 Estudo de adsorção

5.4.1 Influência da massa do adsorvente

A primeira etapa para otimização do sistema envolveu a influência da massa do adsorvente na eficiência de remoção do corante. Essa variável é fundamental, uma vez que determina a disponibilidade de sítios ativos na superfície do material e, consequentemente, afeta diretamente o desempenho do processo de adsorção (LUNA QUINTO et al., 2023; SADIA et al., 2023). Foram testadas diferentes massas, com o objetivo de identificar a condição em que o MIP apresentasse maior seletividade em relação ao NIP, evidenciando sua capacidade de reconhecimento específico, como pode-se ver na Figura 17.

Figura 17 – Influência da massa do MIP e NIP na remoção da molécula alvo.



Fonte: autor, 2025.

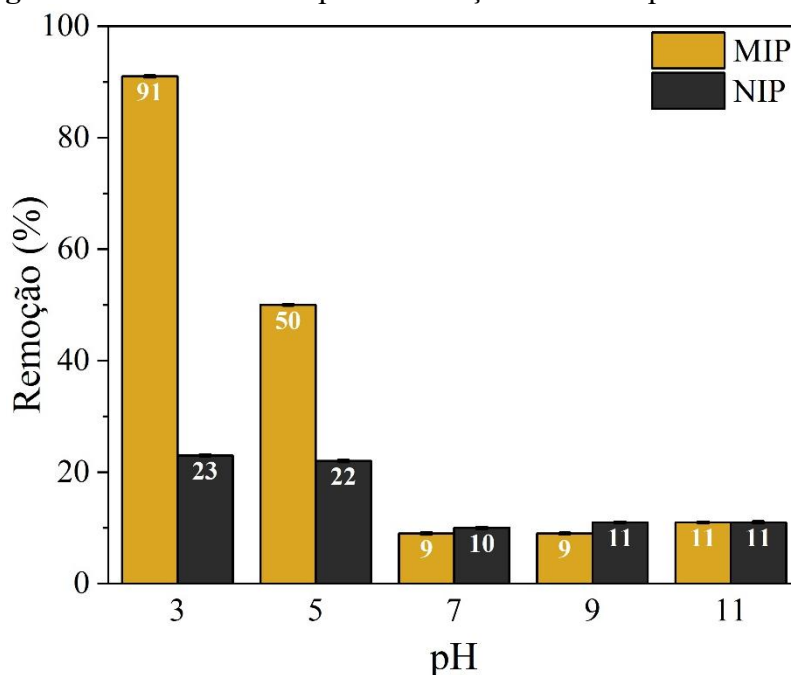
O aumento da massa do adsorvente promove um incremento na eficiência de remoção tanto para o MIP quanto para o NIP. Para o MIP, a remoção cresce de forma acentuada até a massa de 20 mg, atingindo aproximadamente 91%, mantendo-se praticamente constante para massas superiores. Já o NIP apresenta remoção significativamente inferior nessa mesma condição, em torno de 23%, aumentando apenas gradualmente para valores próximos de 35% em massas mais elevadas.

Esse comportamento destaca a seletividade do polímero molecularmente impresso, tornando a massa de 20 mg a condição mais representativa para evidenciar o efeito da impressão molecular na adsorção. Para o MIP, a partir desse ponto, aumentos adicionais de massa não resultam em ganhos significativos na eficiência de remoção, enquanto, para o NIP, embora ainda se observe leve incremento, o diferencial entre os materiais torna-se menos expressivo, reforçando a escolha de 20 mg como condição experimental ideal.

5.4.2 Efeito do pH da solução

A influência do pH na remoção do DY50 pelo MIP e NIP é apresentada na Figura 18. Observa-se que o MIP apresenta alta eficiência de remoção em pH ácido, especialmente em pH 3, onde atinge 91%, enquanto o NIP remove apenas 23%.

Figura 18 – Influência do pH na remoção do DY50 por MIP e NIP.



Fonte: autor, 2025.

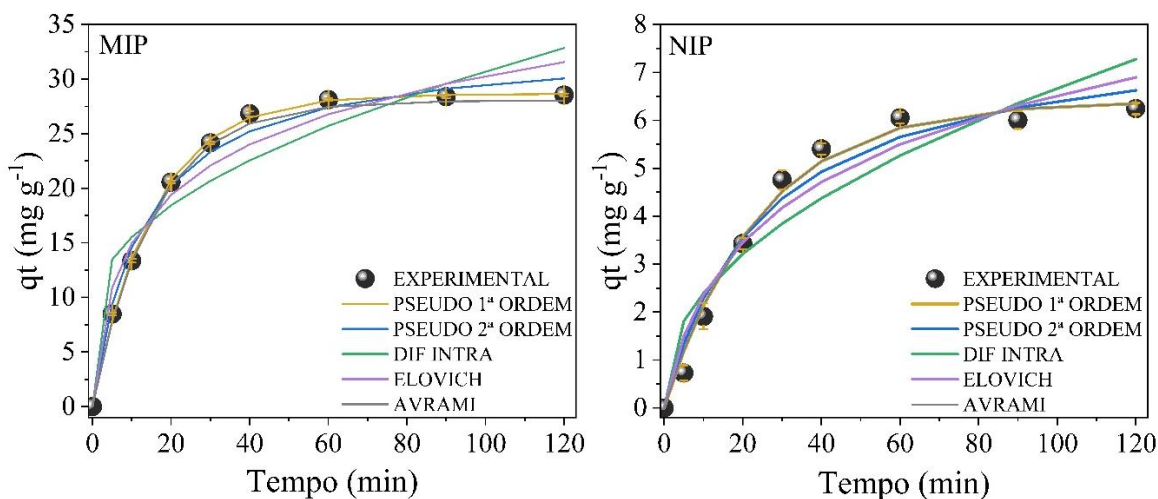
Esse comportamento observado em pH ácido pode ser explicada pela análise do pH_{PCZ} , cujos valores obtidos foram 6,07 para o MIP e 5,97 para o NIP. Tais valores indicam que as superfícies dos polímeros possuem carga positiva em pH abaixo do pH_{PCZ} , e tornam-se negativamente carregadas em pH acima desse valor (MBARKI et al., 2022; ROSSMEISL, 2023).

Considerando que o corante DY50 apresenta grupos sulfonatos ($-SO_3^-$), que conferem carga negativa em toda a faixa de pH avaliada, a interação entre o corante e os polímeros ocorre, preferencialmente, por atração eletrostática em pH ácido, quando as superfícies dos polímeros ainda são positivas. Em contrapartida, em $pH \geq 7$, ocorre repulsão eletrostática entre o corante aniônico e a superfície negativamente carregada dos polímeros, o que justifica a acentuada redução na eficiência de remoção. Esse comportamento indica que o desempenho do MIP está fortemente associado às interações eletrostáticas, com maior eficiência de adsorção seletiva em meio ácido, particularmente em pH 3.

5.4.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do DY50 foi avaliada utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, para os materiais MIP e NIP. A evolução do processo de adsorção é apresentada na Figura 19.

Figura 19 – Evolução da cinética de adsorção do DY50 para os adsorventes MIP e NIP ($C_0 = 35 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação = 160 rpm, pH = 3 e Tempo = 5 a 120 min).



Fonte: autor, 2025.

Observa-se um aumento acentuado na quantidade adsorvida nas etapas iniciais, seguido por um crescimento gradual até o equilíbrio, atingido em aproximadamente 60 minutos. Esse comportamento indica uma rápida ocupação dos sítios ativos inicialmente disponíveis, seguida por limitações por difusão ao longo do tempo.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos no ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Dentre os modelos avaliados, o de pseudo-primeira ordem apresentou o melhor ajuste para ambos os materiais, conforme evidenciado pelos maiores coeficientes de determinação, indicando maior verossimilhança na descrição do processo de adsorção.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do DY50 para o adsorvente MIP e NIP, (T = 30 °C ($\pm$ 0,5), agitação = 160 rpm, pH = 3 e Tempo = 5 a 120 min).

Modelo	Parâmetros	MIP	NIP
Pseudo 1º ordem	q_e (mg g ⁻¹)	28,6438	6,3984
	K_1 (min ⁻¹)	0,0646	0,0408
	R^2	0,9974	0,9832
	AICc	-7,270	-13,312
	W_i	0,9994	0,9464
Pseudo 2º ordem	q_e (mg g ⁻¹)	33,2479	8,0075
	K_2 (min ⁻¹)	0,0024	0,0050
	R^2	0,9751	0,9579
	AICc	10,684	-5,955
	W_i	0,0001	0,0239
Difusão Intrapartícula	K_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	2,2232	0,6269
	C (mg g ⁻¹)	8,4923	0,4089
	R^2	0,7730	0,8305
	AICc	28,351	5,187
	W_i	0,0000	0,0001
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,1427	0,4683
	β (g mg ⁻¹)	5,2261	0,432
	R^2	0,9117	0,9202
	AICc	20,796	-0,838
	W_i	0,0000	0,0019
Avrami	q_e (mg g ⁻¹)	28,0438	6,3984
	K_{AV} (min ⁻¹)	0,036	0,3498
	n	1,7976	0,1165
	R^2	0,9927	0,9831
	AICc	7,965	-6,254
	W_i	0,0005	0,0278

Fonte: autor, 2025.

O MIP apresentou uma capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de 28,64 mg g⁻¹, valor significativamente superior ao obtido para o NIP, de 6,40 mg g⁻¹, refletindo a presença de sítios de reconhecimento específicos no polímero impresso. Além disso, a constante cinética (k_1) do MIP foi mais elevada, 0,0646 min⁻¹, do que a do NIP, 0,0408 min⁻¹, indicando que o processo de adsorção ocorre de forma mais rápida e eficiente no MIP. O coeficiente de determinação também foi mais alto para o MIP, $R^2 = 0,9974$, do que para o NIP, $R^2 = 0,9832$, demonstrando um melhor ajuste do modelo cinético.

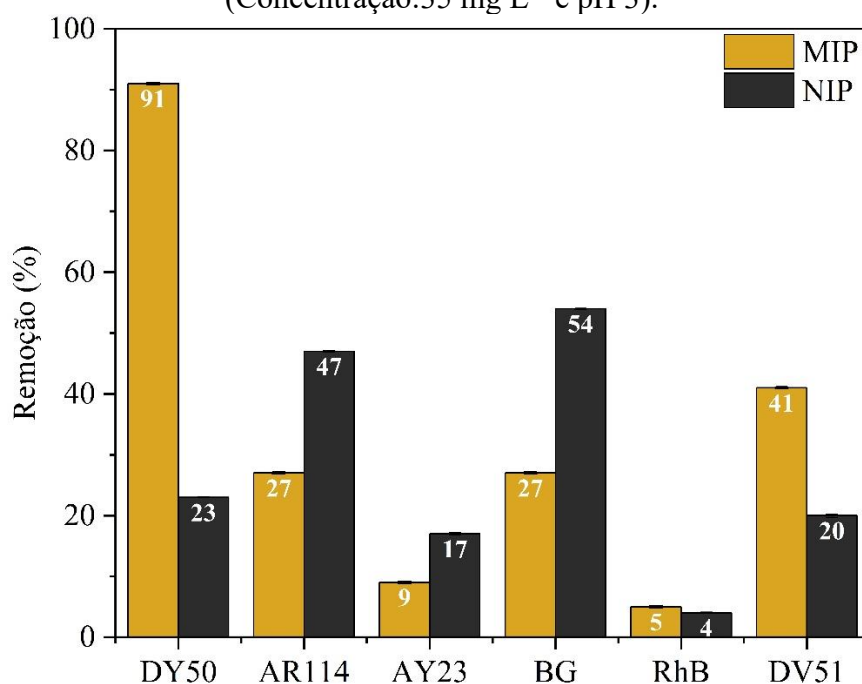
Apesar desse desempenho mais eficiente do MIP, a AICc revelou um valor ligeiramente mais favorável para o NIP, -13,312, em comparação ao MIP, -7,270. Essa diferença pode ser atribuída à menor variabilidade experimental observada nos dados do NIP, sugerindo maior homogeneidade nos resíduos. No entanto, essa penalização estatística não invalida a superioridade funcional do MIP, especialmente quando se observa que o peso estatístico (w_i) do modelo aplicado ao MIP foi de 99,94%, enquanto o do NIP foi de 94,64%, reforçando a maior verossimilhança do modelo ajustado ao MIP.

Os demais modelos cinéticos apresentaram ajustes inferiores ou discrepâncias em relação aos dados experimentais. O modelo de pseudo-segunda ordem superestimou os valores de q_e para ambos os materiais, enquanto, no modelo de difusão intrapartícula, os valores de intercepto diferentes de zero indicam que o processo não é controlado exclusivamente por difusão. Já os modelos de Elovich e Avrami evidenciaram diferenças nos parâmetros entre MIP e NIP, refletindo variações no comportamento cinético, porém sem apresentar melhor desempenho em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem.

5.4.4 Seletividade

A seletividade do MIP foi avaliada por meio da remoção de diferentes corantes, conforme apresentado na Figura 20. Pode-se perceber que o MIP apresenta alta seletividade pelo DY50, com uma remoção de 91%, enquanto o NIP, que atua como controle, alcança apenas 23%. Essa diferença significativa evidencia a formação de cavidades específicas no MIP.

Figura 20 – Comparativo de remoção dos interferentes entre MIP e NIP (Concentração: 35 mg L⁻¹ e pH 3).



Fonte: autor, 2025.

Já o DV51, embora o percentual de remoção pelo MIP, que foi de 41%, tenha sido inferior ao do DY50, foi superior ao observado para os demais interferentes. Este resultado pode ser atribuído à semelhança estrutural entre o DV51 e o DY50, uma vez que ambos pertencem à classe dos corantes azo diretos, apresentam grupos sulfonato ($-SO_3^-$) e anéis aromáticos, além da característica aniônica em meio ácido.

Para os demais corantes testados, AR114, AY23, BG e RhB, a remoção pelo MIP foram substancialmente inferiores, variando de 5% a 27%, indicando baixa afinidade por moléculas diferentes da utilizada como molde. Em contrapartida, o NIP apresentou valores de remoção mais elevados que o MIP para alguns corantes, como: 47% para AR114 e 54% para BG, o que reflete interações físico-químicas inespecíficas, típicas de um polímero sem cavidades específicas.

A análise foi complementada pelo fator de impressão (α), calculado pela razão entre a remoção no MIP e no NIP, e do fator de seletividade (β), obtido pela razão entre o α do DY50 e o α dos demais corantes, conforme apresentado na Tabela 8. Valores de α superiores a 1 indicam afinidade seletiva do MIP pelo corante, enquanto valores inferiores a 1 refletem interações não específicas. Da mesma forma, quanto maior o β , maior é a seletividade do MIP pelo DY50 em comparação aos interferentes (MORTARI, 2021).

Tabela 8 – Fatores de impressão (α) e fatores de seletividade (β) obtidos para o DY50 e corantes interferentes.

Corante	%R (MIP)	%R (NIP)	α	β
DY50	0,91	0,23	3,94	-
AR114	0,27	0,47	0,57	6,90
AY23	0,09	0,17	0,56	7,03
BG	0,27	0,54	0,51	7,71
RhB	0,05	0,04	1,31	3,00
DV51	0,41	0,2	2,05	1,92

Fonte: autor, 2025.

O valor de α obtido para o DY50 foi de 3,94, evidenciando a afinidade significativamente superior do MIP em relação ao NIP. Para os corantes interferentes AR114, AY23 e BG, os valores de α foram inferiores a 1, indicando que a adsorção observada nesses casos ocorreu de forma predominantemente não específica. Embora a RhB tenha apresentado α igual a 1,31, os valores absolutos de remoção foram muito baixos, correspondendo a apenas 5% no MIP e 4% no NIP, o que torna essa diferença irrelevante do ponto de vista prático.

O DV51, por sua vez, apresentou α de 2,05, valor inferior ao do DY50, mas que ainda assim indica uma interação seletiva moderada, possivelmente relacionada à presença de grupos funcionais em comum entre os dois corantes, como grupos sulfonato e estruturas aromáticas.

Os fatores de seletividade β variaram de 1,92 a 7,70, reforçando que o MIP desenvolvido apresenta seletividade significativamente superior para o DY50. Esses resultados confirmam a eficiência do processo de impressão molecular e destacam o potencial do MIP para aplicações em processos de remoção seletiva, especialmente no tratamento de efluentes contendo o corante alvo.

5.4.5 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de adsorvato retida pelo material e a concentração remanescente do soluto em solução no estado de equilíbrio. No presente trabalho, o comportamento de adsorção do corante DY50 foi avaliado para os materiais MIP e NIP em diferentes temperaturas de 30, 40 e 50 °C, mantendo-se constante a massa de adsorvente e variando-se a concentração inicial do corante.

Os dados experimentais foram ajustados por regressão não linear aos modelos de Langmuir e Freundlich, evitando distorções associadas à linearização das equações e permitindo melhor representação do equilíbrio do sistema. Os parâmetros obtidos para cada modelo foram então comparados a fim de identificar aquele mais adequado para descrever o processo de adsorção.

Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros dos modelos ajustados, bem como os critérios estatísticos utilizados para avaliar a qualidade do ajuste. Para essa comparação, empregou-se o peso de Akaike corrigido (Wi), juntamente com o coeficiente de determinação e o AICc, permitindo selecionar o modelo com maior probabilidade de representar adequadamente os dados experimentais.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados de adsorção para o MIP e NIP nas diferentes temperaturas.

Modelos	Parâmetros	MIP			NIP		
		30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	32,91	32,974	34,389	6,954	7,217	7,356
	K_L (L mg ⁻¹)	0,427	0,452	0,482	0,417	0,278	0,265
	R ²	0,989	0,997	0,982	0,979	0,999	0,978
	AICc	9,245	11,934	13,334	-15,657	-14,184	-13,253
	WI	0,999	0,999	0,998	0,6585	0,7813	0,7835
Freundlich	K_F	11,778	12,189	12,959	3,152	2,519	2,799
	N	3,274	3,383	3,368	4,751	3,674	4,143
	R ²	0,88	0,976	0,879	0,975	0,998	0,969
	AICc	25,972	26,925	26,691	-14,343	-11,637	-10,681
	WI	0,0002	0,0006	0,0013	0,3415	0,2187	0,2165

Fonte: autor, 2025.

Com base nos parâmetros apresentados na Tabela 9, o MIP apresentou capacidade máxima de adsorção entre 32,91 e 34,39 mg g⁻¹, enquanto o NIP permaneceu entre 6,95 e 7,36 mg g⁻¹, evidenciando maior disponibilidade de sítios ativos no material impresso. A constante de Langmuir também foi superior para o MIP, variando de 0,427 a 0,482 L mg⁻¹, ao passo que no NIP os valores ficaram entre 0,265 e 0,417 L mg⁻¹.

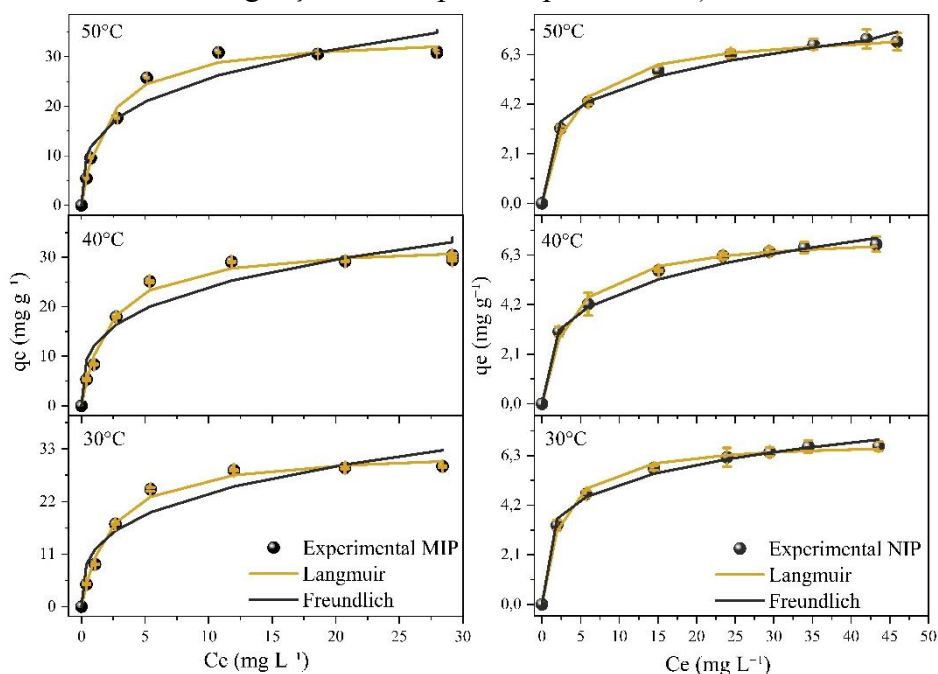
A análise estatística indicou que o modelo de Langmuir apresentou maior probabilidade de descrever adequadamente os dados experimentais para ambos os materiais, evidenciada pelos maiores pesos estatísticos. Esse resultado indica que o modelo descreve satisfatoriamente o comportamento global do sistema. No entanto, a adsorção observada no NIP, que não possui cavidades específicas, evidencia a ocorrência

de interações não específicas, enquanto a natureza polimérica dos materiais sugere uma superfície heterogênea. Assim, o bom ajuste ao modelo de Langmuir não implica, necessariamente, na ocorrência exclusiva de adsorção em monocamada, nem na existência de uma superfície homogênea.

A maior constante de Langmuir observada para o MIP indica maior afinidade entre o corante e os sítios específicos do polímero, sugerindo interação preferencial do DY50 com as cavidades de reconhecimento molecular, enquanto no NIP predominam interações físicas mais fracas distribuídas na superfície do material.

A partir da Figura 21, observa-se que ambos os materiais apresentam isotermas favoráveis, com aumento da quantidade adsorvida à medida que a concentração de equilíbrio aumenta. Entretanto, o MIP apresenta maior curvatura inicial, atingindo rapidamente valores elevados de adsorção em baixas concentrações, enquanto o NIP apresenta crescimento mais gradual ao longo da faixa estudada. Esse comportamento sugere maior afinidade inicial do MIP pelo corante, associada à presença de cavidades de reconhecimento molecular formadas durante o processo de impressão.

Figura 21 – Isotermas de adsorção para o MIP e NIP com ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich para as temperaturas 30, 40 e 50 °C ($C_0 = 5$ a 60 mg L⁻¹, agitação = 160 rpm, tempo = 60 min).



Fonte: autor, 2025.

Além disso, a elevação da temperatura promoveu aumento da quantidade adsorvida para ambos os materiais, sendo o efeito mais pronunciado no MIP. Esse comportamento é compatível com um processo de natureza endotérmica e indica que o aumento da temperatura favorece a transferência do corante da fase aquosa para a superfície do polímero, possivelmente devido à redução da camada de solvatação do analito em solução.

Em complemento, a análise do fator de separação (R_L), apresentada na Tabela 10, mostrou que todos os valores obtidos situam-se entre 0 e 1, caracterizando um processo de adsorção favorável para ambos os materiais. Observa-se ainda que R_L diminui com o aumento da concentração inicial do corante, indicando maior favorecimento da adsorção em concentrações mais elevadas. Comparativamente, o MIP apresentou valores menores de R_L em relação ao NIP em todas as temperaturas avaliadas, evidenciando maior afinidade inicial do material impresso pelo DY50. Esse comportamento indica maior afinidade do MIP pelo DY50 em comparação ao NIP, evidenciando a presença de sítios de reconhecimento no material impresso.

Tabela 10 – Valores do fator de separação (R_L) para a adsorção do corante DY50 nos materiais MIP e NIP nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

C_0 (mg L ⁻¹)	MIP			NIP		
	30 °C	40 °C	50 °C	30 °C	40 °C	50 °C
5	0,319	0,307	0,293	0,324	0,418	0,430
10	0,190	0,181	0,172	0,193	0,265	0,274
20	0,105	0,100	0,094	0,107	0,152	0,159
30	0,072	0,069	0,065	0,074	0,107	0,112
35	0,063	0,059	0,056	0,064	0,093	0,097
40	0,055	0,052	0,049	0,057	0,083	0,086
50	0,045	0,042	0,040	0,046	0,067	0,070

Fonte: autor, 2026.

A Tabela 11 apresenta a comparação da capacidade de adsorção do corante DY50 obtida neste trabalho com valores reportados na literatura para diferentes adsorventes. Observa-se que os materiais descritos apresentam capacidades variando de 10,71 a 38,39 mg g⁻¹. O MIP desenvolvido neste estudo apresentou capacidade de adsorção de 29,37 mg g⁻¹, valor superior ao obtido para o óxido de grafeno funcionalizado e para a biomassa tratada com PEI, além de próximo ao observado para a fibra de algodão.

Tabela 11 – Comparação da capacidade de adsorção do corante DY50 em diferentes adsorventes.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Referência
MIP	29,37	Este trabalho
Óxido de grafeno funcionalizado com amina (GO-A)	10,71	Azizi et al., 2021
Biomassa tratada com PEI	15,7	Sadaf et al., 2015
Fibra de algodão	28,57	Ismail et al., 2014
Nano bentonita	38,39	Alabbad, 2023

Fonte: autor, 2026.

Embora a nano bentonita apresente capacidade mais elevada, a ordem de grandeza obtida para o MIP demonstra desempenho competitivo para remoção do DY50 em solução aquosa. Essa comparação indica que o material impresso apresenta afinidade significativa pelo corante, reforçando a eficiência dos sítios de reconhecimento formados durante o processo de impressão molecular.

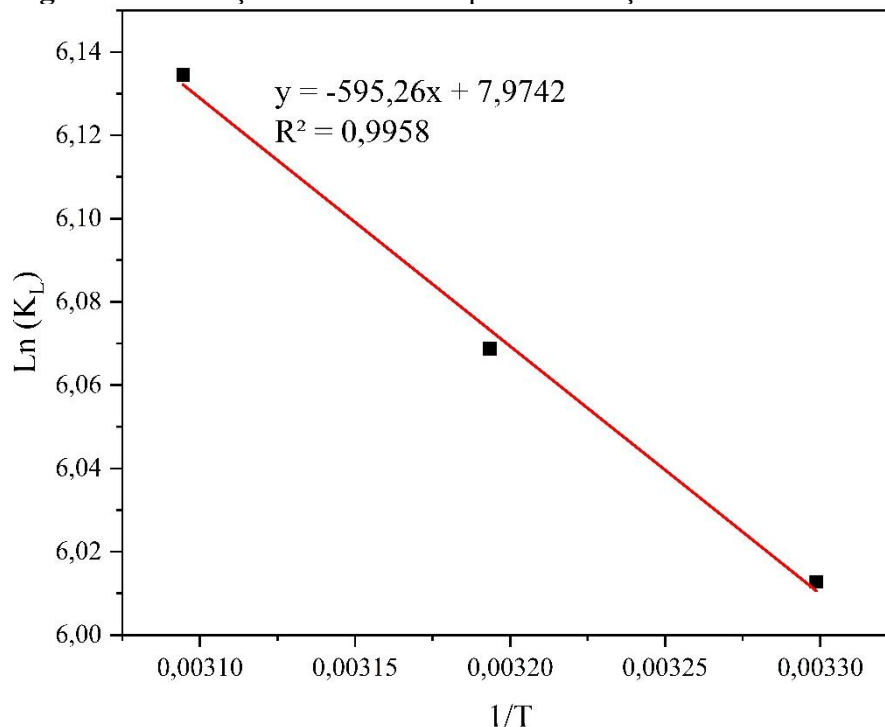
5.4.6 Estudo termodinâmico

A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do corante DY50 no MIP. Os valores de entalpia foram obtidos a partir do coeficiente angular da reta $\ln K_L$ em função de $1/T$ apresentada na Figura 22.

Tabela 12 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante DY50 no MIP.

T (K)	$\ln K_L$	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
303,15	6,01	-15,15		
313,15	6,07	-15,80	4,95	66,3
323,15	6,13	-16,48		

Fonte: autor, 2026.

Figura 22 – Relação de Van't Hoff para a adsorção do DY50 no MIP.

Fonte: autor, 2026.

Conforme apresentado na Tabela 12, o valor positivo de ΔH° indica natureza endotérmica do processo de adsorção do corante DY50 no MIP, evidenciando favorecimento da interação adsorvente-adsorvato com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode estar associado à energia necessária para romper parcialmente as interações entre o corante e as moléculas de água presentes em solução, facilitando sua aproximação e interação com os sítios ativos do polímero.

Além disso, a baixa magnitude da variação de entalpia, $4,95 \text{ kJ mol}^{-1}$, sugere que o processo ocorre predominantemente por adsorção física, associada a interações intermoleculares de menor intensidade, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. O valor positivo de ΔS° sugere aumento da desordem na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção, possivelmente relacionado à liberação de moléculas de água previamente estruturadas ao redor do corante e da superfície do polímero.

Os valores negativos de energia livre de Gibbs confirmam a espontaneidade do processo de adsorção em todas as temperaturas avaliadas. Além disso, a redução de ΔG° com o aumento da temperatura indica maior favorecimento energético do processo em temperaturas mais elevadas, em concordância com o caráter endotérmico observado.

A interpretação conjunta desses parâmetros com os demais resultados obtidos neste estudo permite compreender melhor os mecanismos envolvidos na adsorção. A dependência da adsorção em relação ao pH e ao pH_{PZC} indica contribuição de interações eletrostáticas entre a superfície do polímero e as espécies do corante, influenciando principalmente o comportamento observado para o NIP.

Além disso, o aumento da capacidade adsorptiva com a elevação da temperatura, observado nas isotermas obtidas em diferentes condições térmicas, sugere reorganização das moléculas de solvente na interface sólido-líquido, favorecendo a interação entre o corante e os sítios ativos do material.

Nesse contexto, o NIP adsorve o corante predominantemente por interações não específicas, associadas principalmente à carga superficial e às interações intermoleculares presentes na interface sólido-líquido. No caso do MIP, além dessas interações não específicas, há a contribuição das cavidades formadas durante o processo de impressão molecular, responsáveis pelo reconhecimento estrutural do adsorbato e pela maior capacidade de adsorção observada para esse material.

Com o objetivo de avaliar se a temperatura também influencia o reconhecimento específico promovido pelo polímero molecularmente impresso, foi analisada a variação do fator de impressão em função da temperatura, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Fator de impressão para a adsorção do DY50 em diferentes temperaturas.

DY50 (° C)	%R (MIP)	%R (NIP)	α
30	0,91	0,23	3,94
40	0,8	0,18	4,44
50	0,81	0,18	4,50

Fonte: autor, 2026.

Observa-se que os valores de α aumentam com a elevação da temperatura, passando de 3,94 a 30 °C para 4,50 a 50 °C. Esse resultado sugere que a vantagem relativa do MIP em relação ao NIP torna-se mais pronunciada em temperaturas mais elevadas. Esse comportamento está em consonância com a interpretação termodinâmica do processo, na qual o ganho entrópico parece exercer papel relevante na adsorção. Em temperaturas mais altas, a reorganização do solvente na interface sólido-líquido pode favorecer a interação entre o corante e os sítios do material. Assim, embora a adsorção absoluta não aumente necessariamente para ambos os materiais, a seletividade relativa do

MIP em comparação ao NIP torna-se mais evidente nas temperaturas mais elevadas avaliadas.

5.42.7 Aplicação dos adsorventes em amostra real

A aplicabilidade do MIP em sistemas reais foi avaliada por meio de testes com amostra de água do Rio Piranhas/RN, ajustada com concentrações conhecidas de DY50. Os ensaios foram conduzidos em dois pH, 7 e 3, a fim de avaliar o desempenho do adsorvente em diferentes condições ambientais. A Tabela 14 apresenta os percentuais de remoção obtidos para o MIP e NIP.

Tabela 14 – Remoção do corante DY50 por MIP e NIP em amostra de água de rio Piranhas/RN.

Concentração (m L ⁻¹)	Remoção (%)			
	pH 7		pH 3	
	MIP	NIP	MIP	NIP
15	0,7	4,58	87,46	27,17
25	0,55	4,8	80,61	26,87
35	0,67	3,33	71,76	19,56

Fonte: autor, 2025.

Percebe-se que, no pH 3, o MIP apresentou elevada capacidade de remoção do corante, com percentuais variando entre 71,76% e 87,46%, conforme a concentração inicial. Em contraste, o NIP removeu de 19,56% a 27,17% nessas mesmas condições, evidenciando a diferença significativa entre o MIP. Já no pH 7, ambos os materiais apresentaram baixas taxas de remoção: o MIP atingiu valores inferiores a 1%, enquanto o NIP variou de 3,33% a 4,80%.

Essa redução da eficiência no pH neutro pode ser atribuída à natureza aniônica do DY50, que, em pH elevado, encontra menor afinidade com a superfície dos adsorventes, além das características de carga superficial do MIP e do NIP, que em pH próximo ou superior ao pH_{PCZ}, tendem a apresentar cargas negativas, desfavorecendo a interação com o corante.

Além da eficiência de remoção, avaliou-se a recuperação (*recovery*) do corante DY50 em amostras reais, com o objetivo de verificar a exatidão e aplicabilidade do método de adsorção em diferentes condições de pH. A Tabela 15 apresenta os valores obtidos para concentrações de 15, 25 e 35 mg L⁻¹ nos pHs 3 e 7. Observa-se que, em pH

3, os valores variaram entre 100,95% e 103,58%, enquanto em pH 7 foram ligeiramente menores, entre 89,87% e 99,29%.

Valores de recuperação próximos de 100% indicam boa exatidão do método na matriz real. Recuperações inferiores a 100% sugerem interferência da matriz reduzindo a resposta analítica, enquanto valores superiores a 100% estão associados ao efeito de matriz, que pode provocar leve superestimação da concentração determinada. Ainda assim, os valores obtidos encontram-se dentro da faixa aceitável, indicando adequada aplicabilidade do procedimento.

Tabela 15 – Percentual de recuperação (*recovery*) do corante DY50 em amostra de água de rio em diferentes concentrações e pHs.

Concentração (mg L ⁻¹)	Recovery (%)	
	pH 7	pH 3
15	89,87	100,95
25	96,62	103,58
35	99,29	103,58

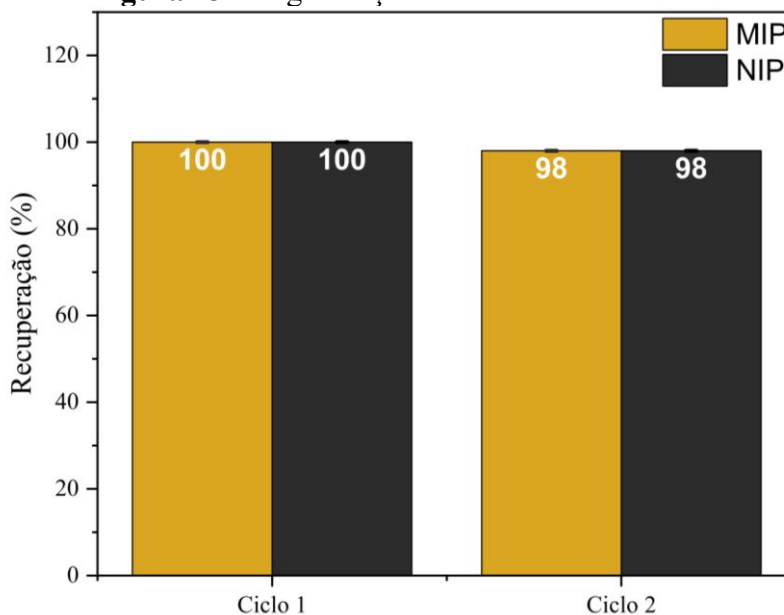
Fonte: autor, 2025.

A maior recuperação observada em meio ácido indica que o processo de adsorção foi mais eficiente nessas condições, o que pode estar relacionado à protonação dos grupos funcionais do MIP, favorecendo interações atrativas com o corante aniônico. Em pH neutro, a leve redução dos valores de *recovery* sugere menor interação eletrostática entre o corante e a superfície do material, em razão da possível desprotonação dos sítios ativos.

5.4.8 Recuperação e reuso do MIP e NIP

Os ensaios de regeneração e reuso foram realizados a fim de avaliar a estabilidade dos materiais após ciclos de adsorção/dessorção. Conforme apresentado na Figura 23, ambos os polímeros mantiveram elevada eficiência de recuperação ao longo dos ciclos avaliados, apresentando apenas pequena redução da capacidade no segundo ciclo.

O MIP apresentou recuperação de 100% no primeiro ciclo e 98% no segundo, comportamento semelhante ao observado para o NIP. Essa pequena variação indica que o processo de regeneração não promove degradação significativa da estrutura do material nem bloqueio permanente dos sítios ativos.

Figura 23 - Regeneração e reuso do MIP e NIP.

Fonte: autor, 2026.

Desse modo, observa-se boa estabilidade e possibilidade de reutilização dos polímeros sem perda relevante de desempenho, evidenciando potencial aplicação em processos repetidos de adsorção. Entretanto, a realização de um maior número de ciclos seria necessária para avaliar de forma mais abrangente a durabilidade do material ao longo do uso prolongado.

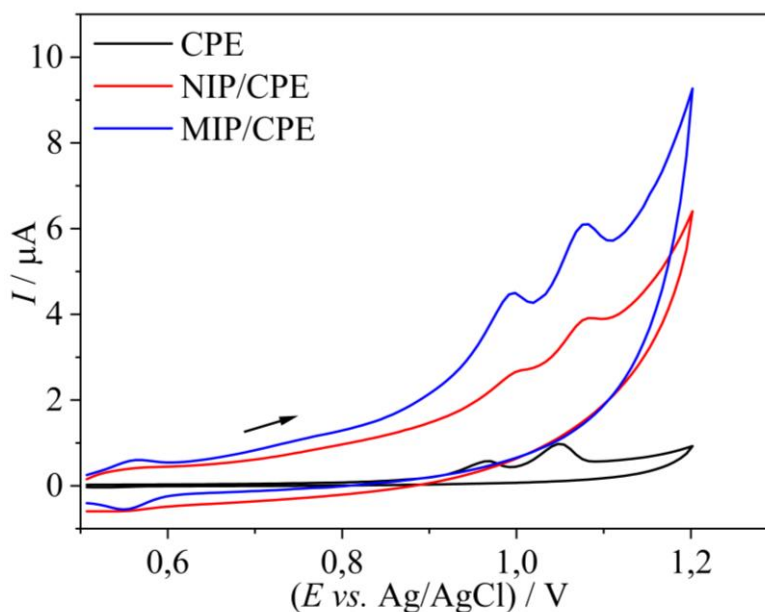
5.5 Aplicação do MIP e NIP em sensor eletroquímico

O comportamento eletroquímico dos sensores desenvolvidos foi investigado com a finalidade de compreender o efeito da modificação da superfície condutora na detecção do corante DY50. A partir das análises voltamétricas, foi possível observar diferenças marcantes entre o eletrodo base (CPE) com MIP e NIP, evidenciando o impacto da incorporação do material polimérico na resposta obtida, conforme ilustrado na Figura 24, que apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os diferentes eletrodos.

Verifica-se que a modificação da pasta de carbono promoveu um aumento expressivo na corrente de oxidação do corante DY50, evidenciando o efeito positivo da incorporação dos polímeros na transferência de carga. O eletrodo MIP/CPE apresentou o pico anódico mais intenso, localizado em aproximadamente 1,0 V, com corrente máxima próxima de 6,09 μA , seguido do NIP/CPE e, por último, do CPE não modificado. Essa tendência confirma que a presença de cavidades de reconhecimento específicas no MIP

favorece a pré-concentração do analito na superfície ativa, aumentando a densidade de corrente e a eficiência do processo de oxidação.

Figura 24 – Estudo eletroquímico por CV dos diferentes eletrodos em presença de uma concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ DY 50. Condições de análise: 0,1 mol L⁻¹ tampão fosfato (pH 7,0), velocidade de varredura: 50 mVs⁻¹.



Fonte: autor, 2025.

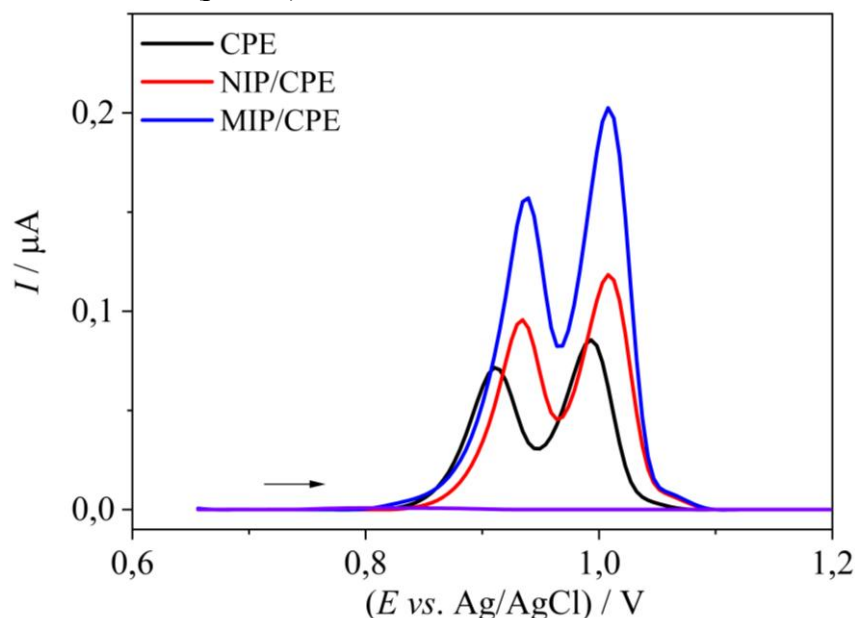
O NIP/CPE apresentou resposta intermediária, atribuída à ausência de cavidades complementares ao analito, mas ainda beneficiada pela presença do polímero não estruturado, que contribui para o aumento da área eletroativa. Já o CPE puro apresentou a menor resposta, confirmando o papel fundamental do MIP na amplificação do sinal eletroquímico. A sequência de resposta observada, demonstra a eficiência da modificação e a seletividade conferida pelas cavidades de reconhecimento.

Além disso, o deslocamento positivo do potencial de oxidação e o aumento da corrente de pico indicam um processo irreversível controlado por adsorção, característico de interações específicas entre o analito e a superfície funcionalizada. Resultados semelhantes foram relatados por Khan et al. (2019) e Wong et al. (2015), os quais destacaram que a combinação entre materiais condutores e MIP potencializa a transferência eletrônica e a sensibilidade dos sensores.

Após a caracterização preliminar por Voltametria Cíclica, a Voltametria de Onda Quadrada, mostrada na Figura 25, que foi empregada para avaliar de forma mais sensível e quantitativa o comportamento eletroquímico dos sensores desenvolvidos. Essa técnica

permite uma melhor relação sinal-ruído e, conseqüentemente, maior precisão na determinação das correntes de pico associadas ao processo de oxidação do analito.

Figura 25 – Estudo eletroquímico por SWV dos diferentes eletrodos em presença de uma concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ DY 50. Condições de análise: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ tampão fosfato (pH 7,0), velocidade de varredura: 50 mVs^{-1} .

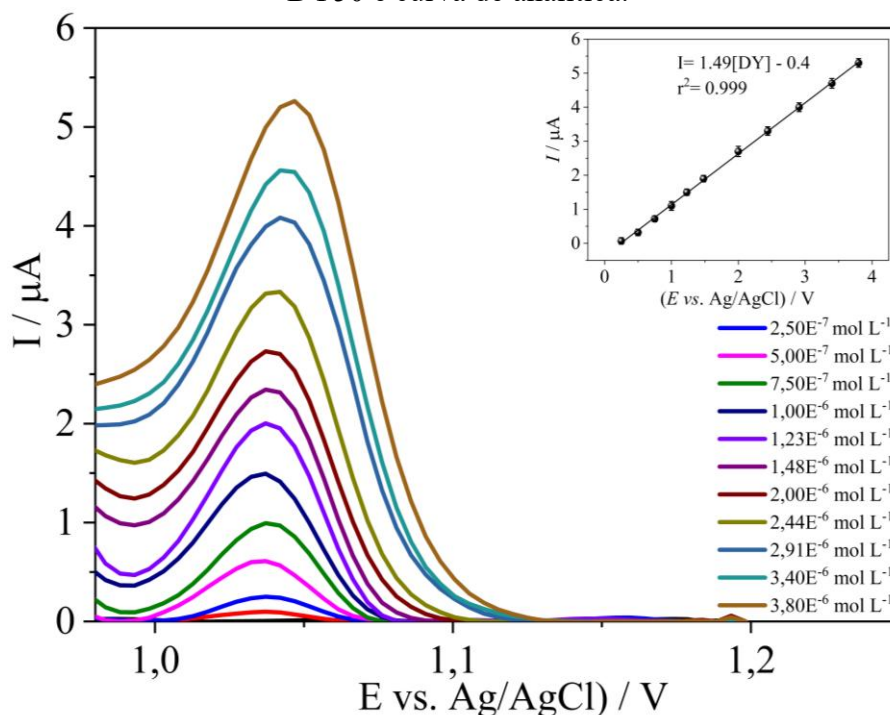


Fonte: autor, 2025.

Dessa forma, nota-se um aumento expressivo na corrente de oxidação para o sensor MIP/CPE, em comparação ao NIP/CPE e ao CPE não modificado, confirmando a eficiência da modificação da superfície. O pico anódico mais intenso foi observado em torno de 1,0 V, com corrente aproximada de $0,20 \mu\text{A}$ para o MIP/CPE, $0,15 \mu\text{A}$ para o NIP/CPE e $0,10 \mu\text{A}$ para o CPE. Esse comportamento demonstra o efeito positivo da incorporação do polímero impresso na transferência eletrônica, evidenciado pelo aumento progressivo da densidade de corrente.

A Figura 26 mostra o perfil voltamétrico do sensor MIP/CPE frente a concentrações crescentes do corante DY50, variando de $2,50 \cdot 10^{-7}$ e $3,80 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, sob condições otimizadas (tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; frequência = 20 Hz; amplitude = 50 mV; incremento de potencial = 5 mV). Observa-se um aumento progressivo da corrente de pico com o incremento da concentração, indicando uma resposta linear e reproduzível do sistema. A relação entre a corrente de pico (I) e a concentração de DY50 ($[DY]$) apresentou excelente correlação linear ($R^2 = 0,999$), descrita pela equação $I = 1,49[DY] - 0,40$, confirmando a alta sensibilidade e estabilidade do sensor.

Figura 26 – Perfil de calibração SWV do MIP/CPE em diferentes concentrações de DY50 e curva de analítica.



Fonte: autor, 2025.

A incorporação do MIP à matriz condutora foi decisiva para o aprimoramento da resposta eletroquímica, permitindo a obtenção de um sensor seletivo e eficiente para a detecção do corante DY50. Tendências semelhantes foram reportadas por López et al., (2021) e Manente et al., (2021), que destacam a relevância do uso de MIP em sensores voltamétricos como estratégia eficaz para o reconhecimento seletivo de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

A aplicabilidade do sensor eletroquímico MIP/CPE foi avaliada em amostras reais de água coletadas nos rios Jacaré Pepira – SP (amostra 1) e Jacaré Guaçu – SP (amostra 2), com a finalidade de verificar sua eficiência na determinação do corante DY50 em matrizes ambientais complexas. As amostras foram previamente enriquecidas com concentrações conhecidas do analito e analisadas pelo método proposto, sendo os resultados comparados aos obtidos por HPLC, conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 – Aplicação do sensor MIP/CPE em amostras de água dos rios Jacaré Pepira e Jacaré Guaçu (SP).

Amostras	[DY50] / mol L ⁻¹			Recuperação (sensor, %)**
	Adicionado	Encontrado *	Método comparativo	
1	$2,0 \times 10^{-6}$	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	110
	$2,0 \times 10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	105
2	$2,0 \times 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	100
	$2,0 \times 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	90

*Média de 3 concentrações medidas

**Porcentagem de recuperação = [Encontrado] / [Adicionado] × 100.

As concentrações determinadas pelo sensor variaram entre $(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $(1,8 \pm 0,3) \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, apresentando boa concordância com os valores obtidos pelo método cromatográfico, que variaram entre $(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. As taxas de recuperação observadas oscilaram de 90 a 110%, demonstrando alta exatidão, precisão e reprodutibilidade do método eletroquímico proposto.

O sensor desenvolvido mostrou-se capaz de quantificar o corante mesmo em matrizes reais, nas quais interferentes podem influenciar a resposta eletroquímica. As pequenas variações entre as amostras podem ser atribuídas à diferença na composição química da água e à presença de íons competitivos, fatores comuns em sistemas ambientais.

A elevada eficiência observada pode ser explicada pela presença das cavidades de reconhecimento seletivo formadas durante o processo de *imprinting* molecular. Esse comportamento está em concordância com os resultados relatados por López et al. (2021) e Manente et al. (2021), que observaram recuperações entre 95 e 107% em sensores baseados em MIP aplicados à detecção de antibióticos e fármacos em diferentes matrizes, reforçando a seletividade e robustez de dispositivos construídos com a mesma abordagem.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um MIP para o corante DY50, integrando modelagem molecular, síntese e aplicação experimental. A modelagem indicou a acrilamida como monômero funcional mais adequado, permitindo compreender previamente as interações entre o analito e a matriz e orientar a etapa de preparação do material.

As caracterizações confirmaram a formação da matriz polimérica e a eficiente remoção do molde após a síntese. A análise elementar indicou ausência de retenção significativa do corante na estrutura, enquanto a análise textural evidenciou diferenças de área superficial e acessibilidade aos sítios entre MIP e NIP. O comportamento térmico semelhante entre os materiais demonstra que o processo de impressão não comprometeu a estabilidade da rede polimérica, indicando que o desempenho distinto observado está associado à presença de cavidades de reconhecimento geradas durante a síntese.

Nos ensaios de adsorção, o MIP apresentou maior afinidade pelo DY50, alcançando 91% de remoção em pH 3, enquanto o NIP atingiu 23%. A cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem, indicando maior velocidade de adsorção no material impresso. As isotermas ajustaram-se ao modelo de Langmuir, sugerindo adsorção favorável em monocamada, com interação mais pronunciada no MIP.

A seletividade foi confirmada pelo fator de impressão, com valor de 3,94 para o DY50, e pelos coeficientes de seletividade, que variaram entre 1,92 e 7,70 frente aos interferentes, evidenciando reconhecimento molecular específico. O material também apresentou elevada estabilidade em ciclos de reuso, mantendo aproximadamente 98% da eficiência após regeneração.

A análise termodinâmica indicou processo levemente endotérmico e predominantemente dirigido por ganho entrópico, com contribuição eletrostática modulada pelo pH. Além disso, o aumento da temperatura favoreceu não apenas a capacidade adsortiva, mas também o reconhecimento específico do MIP, evidenciado pelo aumento do fator de impressão, reforçando o papel das cavidades impressas no processo.

Na aplicação em amostras reais e no sensor eletroquímico, o MIP manteve desempenho superior ao NIP, apresentando recuperações entre 90% e 110% e boa concordância com os resultados obtidos por HPLC, evidenciando confiabilidade analítica.

Assim, a abordagem orientada por modelagem molecular permitiu obter um material seletivo e funcional, capaz de remover e detectar o DY50 em meio aquoso, reunindo propriedades adsorptivas e analíticas em um único sistema com potencial para aplicações ambientais.

7 REFERÊNCIAS

- AKILLI, A. et al. Adsorption-Assisted Photocatalytic Degradation of Anionic Direct Yellow-50 and Cationic Methylene Blue Dyes by Chemically Synthesized Poly(1,5-diaminoanthraquinone). **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 2025.
- AL-TOHAMY, R. et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, 2022.
- ALABBAD, E. A. Effect of Direct yellow 50 removal from an aqueous solution using nano bentonite; adsorption isotherm, kinetic analysis and also thermodynamic behavior. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 2, 2023.
- ALABBAD, E. A.; BASHIR, S.; LIU, J. L. Efficient removal of direct yellow dye using chitosan crosslinked isovanillin derivative biopolymer utilizing triboelectric energy produced from homogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 400–401, n. April 2021, p. 132–145, 2022.
- ARAGAW, T. A. A review of dye biodegradation in textile wastewater, challenges due to wastewater characteristics, and the potential of alkaliphiles. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 16, n. August, 2024.
- AZIZI, A. et al. Nonlinear and linear analysis of Direct Yellow 50 adsorption onto modified graphene oxide: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 229, p. 352–361, 2021.
- BENJELLOUN, M. et al. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, 2021.
- BEZERRA, L. C. R. et al. POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS: UM REFERENCIAL TEÓRICO. In: **Educação e Pesquisa em Química**. [s.l.] Editora Científica Digital, 2022. p. 157–176.
- BORGES, L. F. T. et al. Development of a Non-Covalent Molecularly Imprinted Polymer via Precipitation Method for the Selective Separation of D-Xylose From Sugarcane Residues. **Journal of Separation Science**, v. 47, n. 22, 26 nov. 2024.
- BULLEN, J. C. et al. A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations. **Langmuir**, v. 37, n. 10, p. 3189–3201, 2021.
- CAVANAUGH, J. E.; NEATH, A. A. The Akaike information criterion: Background,

derivation, properties, application, interpretation, and refinements. **WIREs Computational Statistics**, v. 11, n. 3, 14 maio 2019.

CHEN, T.; DA, T.; MA, Y. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 322, n. 2, 2021.

CORREIA, B. et al. A cork based substrate coupled with artificial antibodies for point-of-care detection of pro-inflammatory cytokine biomarkers. **Sensors & Diagnostics**, v. 2, n. 4, p. 956–963, 2023.

DEBORD, J. et al. The Elovich isotherm equation: Back to the roots and new developments. **Chemical Engineering Science**, v. 262, 2022.

DEĞERMENCI, G. D. et al. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220–1229, 2019.

DOS SANTOS SOUZA, Y. C. et al. Design and Evaluation of Molecularly Imprinted Polymers for Targeted Sulfentrazone Removal. **Chemistry Africa**, 25 maio 2025.

DUTTA, S. et al. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. **Journal of Environmental Management**, v. 353, n. October 2023, 2024.

ESPINOZA-TORRES, S. et al. Synthesis , Characterization , and Evaluation of a Novel Molecularly Imprinted Polymer (MIP) for Selective Quantification of Curcumin in Real Food Sample by. 2023.

GONÇALVES DE LIMA, D. et al. Density Functional Theory Applied to Monitoring Pollutants Coupled with Molecular Imprinting Polymer. **Revista Virtual de Química**, p. 1–18, 2025.

HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.

ISLAM, M. et al. A critical review on textile dye-containing wastewater : Ecotoxicity , health risks , and remediation strategies for environmental safety. v. 11, n. March, 2025.

ISMAIL, L. F. M. et al. Adsorption behaviour of direct yellow 50 onto cotton fiber: Equilibrium, kinetic and thermodynamic profile. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 657–666, 2014.

KHADIR, A. et al. The prospective utilization of Luffa fibres as a lignocellulosic bio-material for environmental remediation of aqueous media: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2021.

KHAN, S. et al. Materials Science & Engineering C Electrochemical sensors based on

biomimetic magnetic molecularly imprinted polymer for selective quantification of methyl green in environmental samples. v. 103, n. February, 2019.

KUMAR, M. et al. **Environmental risks of textile dyes and photocatalytic materials for sustainable treatment: current status and future directions**. [s.l.] Springer International Publishing, 2025. v. 3

LEULESCU, M. et al. Azorubine: physical, thermal and bioactive properties of the widely employed food, pharmaceutical and cosmetic red azo dye material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, n. 6, p. 3945–3967, 2021.

LIMA, E. C.; GOMES, A. A.; TRAN, H. N. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). **Journal of Molecular Liquids**, v. 311, 2020.

LIU, Z. et al. A review on molecularly imprinted polymers preparation by computational simulation-aided methods. **Polymers**, v. 13, n. 16, p. 1–18, 2021.

LÓPEZ, R. et al. Development of a New Electrochemical Sensor Based on Mag-MIP Selective Toward Amoxicillin in Different Samples. v. 9, n. March, p. 1–9, 2021.

LUNA QUINTO, M. et al. Development and Characterization of a Molecularly Imprinted Polymer for the Selective Removal of Brilliant Green Textile Dye from River and Textile Industry Effluents. **Polymers**, v. 15, n. 18, 2023.

MANENTE, S. et al. Talanta A simple , sensitive and efficient electrochemical platform based on carbon paste electrode modified with Fe₃O₄@MIP and graphene oxide for folic acid determination in different matrices. v. 229, n. February, 2021.

MBARKI, F. et al. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H₃PO₄, ZnCl₂ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops and Products**, v. 178, n. October 2021, p. 114546, 2022.

MELÉNDEZ-MARMOLEJO, J. et al. Design and application of molecularly imprinted polymers for adsorption and environmental assessment of anti-inflammatory drugs in wastewater samples. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 30, p. 45885–45902, 2022.

MOHAMMAD MAYET, A. et al. Molecularly imprinted polymers for biosensing of hormones in food safety and biomedical analysis: Progress and perspectives. **Materials Today Chemistry**, v. 35, n. August 2023, p. 101899, 2024.

MORTARI, B. et al. A spot test for direct quantification of acid green 16 adsorbed on a molecularly imprinted polymer through diffuse reflectance measurements. **Analytical**

Methods, v. 13, n. 4, p. 453–461, 2021.

MORTARI, B. et al. Molecularly Imprinted Polymer-Coated CdTe Quantum Dots for Fluorometric Detection of Sulfonamide Antibiotics in Food Samples. **Biosensors**, v. 13, n. 9, p. 877, 8 set. 2023.

MUÑOZ, A. M. et al. Rational Design of Molecularly Imprinted Polymers for Curcuminoids Binding: Computational and Experimental Approaches for the Selection of Functional Monomers. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 64, n. 13, p. 5127–5139, 8 jul. 2024.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.

NERES, L. C. DA S. et al. Molecularly imprinted polymers for illicit drug detection: A review of computational and synthesis methods. **Talanta**, v. 294, n. April, p. 128220, 2025.

NGUYEN, V.-T. et al. Synthesis and Characteristics of Polymer-Mediated Curcumin Molecular Imprinting for Quantitative Determination of Curcumin in Food Samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1713, p. 464567, jan. 2024.

O'NEILL, C. et al. Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1009–1018, nov. 1999.

PAVIA, D. L. Espectroscopia. [s.d.].

PEREIRA, S. K. et al. A simplified modeling procedure for adsorption at varying pH conditions using the modified Langmuir–Freundlich isotherm. **Applied Water Science**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2023.

PERIYASAMY, A. P. Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. **Sustainability**, v. 16, n. 2, p. 495, 5 jan. 2024.

PILETSKY, S. et al. Molecularly Imprinted Polymers for Cell Recognition. **Trends in Biotechnology**, v. 38, n. 4, p. 368–387, 2020.

PORTET, S. A primer on model selection using the Akaike Information Criterion. **Infectious Disease Modelling**, v. 5, p. 111–128, 2020.

RAJAE, E.; IZADYAR, M.; HOUSAINDOKHT, M. R. Theoretical design of molecularly imprinted polypyrrole biosensor for the detection of renal failure biomarkers. **Molecular Systems Design and Engineering**, v. 8, n. 9, p. 1182–1194, 2023.

ROSSMEISL, J. Measuring the potential of zero charge. **Nature Materials**, v. 22, n. 4,

p. 419–420, 2023.

RUIZ-C, G. A. et al. Development of an Optical Sensor Using a Molecularly Imprinted Polymer as a Selective Extracting Agent for the Direct Quantification of Tartrazine in Real Water Samples. 2024.

SADAF, S. et al. Application of a novel lignocellulosic biomaterial for the removal of Direct Yellow 50 dye from aqueous solution: Batch and column study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 160–170, 2015.

SADIA, M. et al. Synthesis and Characterization of MIPs for Selective Removal of Textile Dye Acid Black-234 from Wastewater Sample. **Molecules**, v. 28, n. 4, p. 1555, 6 fev. 2023.

SAHMOUNE, M. N. Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 697–704, 8 jun. 2019.

SAJINI, T.; MATHEW, B. A brief overview of molecularly imprinted polymers: Highlighting computational design, nano and photo-responsive imprinting. **Talanta Open**, v. 4, 2021.

SALVESTRINI, S.; AMBROSONE, L.; KOPINKE, F. D. Some mistakes and misinterpretations in the analysis of thermodynamic adsorption data. **Journal of Molecular Liquids**, v. 352, 2022.

SOUSA, M. D.; BARBOSA, C. M. Polímeros com capacidade de reconhecimento molecular no controlo da libertação de fármacos. Parte 1: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1609–1619, 2009.

VEGA, M. F.; DÍAZ-FAES, E.; BARRIOCANAL, C. Kinetic and mechanistic study of CO₂ adsorption on activated hydrochars. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 81, n. January, 2024.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, nov. 2020.

WANG, J.; GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. **Chemosphere**, v. 309, n. August, 2022.

WAWRZKIEWICZ, M.; POLSKA-ADACH, E. Physicochemical Interactions in Systems C.I. Direct Yellow 50—Weakly Basic Resins: Kinetic, Equilibrium, and Auxiliaries Addition Aspects. **Water**, v. 13, n. 3, p. 385, 2 fev. 2021.

WONG, A. et al. Development and application of an electrochemical sensor modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene oxide for the sensitive and selective

detection of tetracycline. v. 757, p. 250–257, 2015.

WONG, A. et al. Simultaneous determination of direct yellow 50, tryptophan, carbendazim, and caffeine in environmental and biological fluid samples using graphite pencil electrode modified with palladium nanoparticles. **Talanta**, v. 222, n. June 2020, 2021.

ZAPATA TRUJILLO, J. C.; MCKEMMISH, L. K. Meta-analysis of uniform scaling factors for harmonic frequency calculations. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 12, n. 3, 23 maio 2022.