



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

LEVI DAMASCENO BESSA

**SIMULAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO
MOLECULARMENTE IMPRESSO (MIP) PARA ADSORÇÃO SELETIVA DO
CORANTE VERMELHO ÁCIDO 114**

MOSSORÓ/RN

2025

LEVI DAMASCENO BESSA

**SIMULAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO
MOLECULARMENTE IMPRESSO (MIP) PARA ADSORÇÃO SELETIVA DO
CORANTE VERMELHO ÁCIDO 114**

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

Linha de Pesquisa: Materiais e processos para
sustentabilidade do semiárido.

Orientador: Prof. Dr. Sabir Khan.

MOSSORÓ/RN

2025

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

B557s Bessa, Levi.
SIMULAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO (MIP) PARA
ADSORÇÃO SELETIVA DO CORANTE VERMELHO ÁCIDO 114 /
Levi Bessa. - 2025.
68 f. : il.

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

1. Simulação. 2. Cinética de adsorção. 3.
Corante. 4. Material Inteligente. 5.
Seletividade. I. Khan, Sabir, orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

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

LEVI DAMASCENO BESSA

**SIMULAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMERO
MOLECULARMENTE IMPRESSO (MIP) PARA ADSORÇÃO SELETIVA DO
CORANTE VERMELHO ÁCIDO 114**

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

Linha de Pesquisa: Materiais e processos para
sustentabilidade do semiárido.

Defendida em: 29 / 05 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **SABIR KHAN**
Data: 07/07/2025 22:12:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Sabir Khan, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

Documento assinado digitalmente
 **JULIO CESAR PEREIRA BARBOSA**
Data: 08/07/2025 11:19:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa

Membro examinador



Firmado digitalmente por:
LOPEZ CISNEROS DE
CASTILLO Rosario Cristina FAU
20169004359 hard
Motivo: Soy el autor del
documento
Fecha: 08/07/2025 10:05:10-0500

Profa. Rosario Cristina Lopez Cisneros de Castillo
Membro

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus por me dar a oportunidade de chegar aqui, conciliando todos os desafios da minha vida, me dando forças para conseguir compatibilizar tudo, sem desistir.

Aos meus Pais, Carlos Henrique Bessa e Edileuda Damaceno de Sousa Bessa, por serem meus pilares e sempre insistirem a apostarem na minha educação.

Ao meu irmão e melhor amigo, Carlos Vinicius Damasceno Bessa, por ser minha fonte de inspiração.

A minha namorada Letícia de Paiva Pereira Almeida, por sempre me incentivar e me dar todo o suporte necessário.

Ao meu Orientador Sabir Khan, por nunca me deixar desistir de alcançar esse objetivo, por toda ajuda e todos os ensinamentos. Além de Orientador, meu amigo.

Ao meu amigo Joalis, que foi uma peça fundamental, me auxiliando no laboratório.

Aos meus colegas de laboratório de Síntese.

Ao Programa de Pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais – PpgCEM

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA.

RESUMO

A indústria têxtil, apesar de sua importância econômica, contribui consideravelmente para a poluição ambiental, particularmente pela contaminação de recursos naturais como a água, o que perturba os ecossistemas. Esta pesquisa apresenta uma abordagem alternativa para remover o corante vermelho ácido 114 (AR114) usando polímeros molecularmente impressos (MIP), um material inteligente e seletivo. As propriedades eletrônicas do MIP foram examinadas por meio de química computacional com o funcional B3LYP, e a lacuna HOMO-LUMO foi determinada usando o software ORCA, avaliando as interações moleculares e a estabilidade do polímero.

Os materiais passaram por caracterização utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica. Em seguida, vários fatores que afetam a remoção do corante foram estudados, incluindo pH, concentração da solução, tempo de contato e massa do adsorvente. Um polímero de controle, o polímero não impresso (NIP), foi sintetizado para avaliar a eficiência do MIP. Ambos os polímeros foram caracterizados e testados, examinando seu potencial para remoção de poluentes na indústria têxtil. O corante atingiu uma faixa de detecção linear de 2,00 a 12,00 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), com um limite de detecção de 0,60 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os testes de adsorção mostraram que o MIP foi mais eficiente, seguindo um modelo cinético de primeira ordem. O modelo de Freundlich forneceu o melhor ajuste para descrever o processo de adsorção ($\text{AICc} = 3,492$). Além disso, o MIP exibiu aproximadamente 80% de seletividade para AR114, destacando sua eficácia como um adsorvente para tratamento de águas residuais têxteis.

Palavras-chave: Simulação, Cinética de adsorção; Corante; Material inteligente; Seletividade;

ABSTRACT

The textile industry, despite its economic importance, contributes significantly to environmental pollution, particularly through the contamination of natural resources such as water, which disrupts ecosystems. This research presents an alternative approach to removing the Acid Red 114 (AR114) dye using molecularly imprinted polymers (MIPs), a smart and selective material. The electronic properties of the MIP were examined through computational chemistry using the B3LYP functional, and the HOMO-LUMO gap was determined using ORCA software, assessing the molecular interactions and the stability of the polymer.

The materials were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis. Subsequently, several factors affecting dye removal were studied, including pH, solution concentration, contact time, and adsorbent mass. A control polymer, the non-imprinted polymer (NIP), was synthesized to evaluate the efficiency of the MIP. Both polymers were characterized and tested, examining their potential for pollutant removal in the textile industry. The dye reached a linear detection range from 2.00 to 12.00 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), with a detection limit of 0.60 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Adsorption tests showed that the MIP was more efficient, following a first-order kinetic model. The Freundlich model provided the best fit to describe the adsorption process ($\text{AICc} = 3.492$). Additionally, the MIP exhibited approximately 80% selectivity for AR114, highlighting its effectiveness as an adsorbent for textile wastewater treatment.

Keywords: Simulation, Adsorption kinetics; Dye; Smart material; Selectivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do corante ácido vermelho 114 (AR-114).....	20
Figura 2 - Representação ilustrativa do processo de síntese de polímeros molecularmente impressos (MIP).	22
Figura 3 - Tipos de modelos de curvas de Isotermas de Adsorção	23
Figura 4 - Ilustração das 3 fases da adsorção	26
Figura 5 - Centrífuga mod 206 BI Excelsa II Fanem, utilizada para realizar separações das soluções.	29
Figura 6 - Spectrômetro UV-Vis utilizado para obter os picos de absorbância dos espectros.	29
Figura 7 - Microscópio Eletrônico de Varredura, utilizado para obter a morfologia da superfície da amostra.	30
Figura 8 – Geometrias otimizadas de acrilamida e AR114 com teoria de nível PBE-TS/light-tier1 no vácuo	32
Figura 9 – Processo de Síntese do MIP. a) Aquecimento, b) aplicação do nitrogênio, c) aquecimento em banho Maria, d) Secagem na estufa	33
Figura 10 - Agitador de Wagner, utilizado para realizar a mistura dos polímeros com as soluções com corante.....	35
Figura 11 - Soluções contendo água e os corantes Verde de bromocresol, MG, DY-50, AR-114, DV-51 e Vermelho Congo, respectivamente.....	37
Figura 12 - Curva da concentração do corante AR-114.....	38
Figura 13 - Geometria otimizada da configuração 5 do complexo AR114-acrilamida (forma desprotonada), obtida no nível PBE-TS/light-tier2 no vácuo.	40
Figura 14 - Orbitais HOMO–1 e HOMO–2 da configuração 5 do complexo AR114-acrilamida desprotonado.....	41
Figura 15 - Geometria otimizada do vermelho ácido C.I. 114-acrilamida protonado (configuração 5) com teoria de nível PBE-TS/camada leve 2 no vácuo.	42
Figura 16 - Orbitais HOMO–1 e HOMO–2 da configuração protonada do complexo AR114-acrilamida.	43
Figura 17 - a) Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) do MIP e NIP em diferentes níveis de ampliação a) 10000x Mip, b)10000x NIP, c)25000x Mip ed) 25000 Nip, respectivamente	45
Figura 18 - Os espectros FTIR de MIP e NIP são apresentados para o intervalo de 4000–500 cm ⁻¹ , ilustrando as principais vibrações dos grupos funcionais.	46
Figura 19 - Os espectros FTIR do corante ácido vermelho 114 e do monômero acrilamida..	47
Figura 20 - O perfil da análise termogravimétrica (TGA) do (a) Polímero Molecularmente Impresso (MIP) e (b) NIP, destaca suas fases de decomposição e estabilidade térmica.....	48
Figura 21 - Relação entre remoção de corante AR-114 (%) e massa do MIP e NIP (mg). O teste foi conduzido com uma solução de 10 mL a uma concentração de 10 (mg·L ⁻¹).	50
Figura 22 - Relação entre a remoção do corante AR-114 (%) e o tempo de agitação da solução (min).....	53

Figura 23 - Relação entre a remoção do corante AR-114 (%) e o tempo de agitação da solução (min).....	54
Figura 24 - Variação da adsorção do corante AR-114, de acordo com a mudança do pH da solução. Soluções de 10 ml com concentração de 10 (mg·L ⁻¹).	55
Figura 25 - a) Quantidade adsorvida de corante AR-114 em função da concentração. b) Porcentagem de remoção de corante em função da concentração.....	56
Figura 26 - Isotermas de adsorção, comparando os dados experimentais com o modelo de Freundlich ajustado.	59
Figura 27 - Estrutura química dos corantes utilizados no teste de seletividade	60
Figura 28 - a) Adsorção de cada corante obtido por MIP. b) Adsorção do corante AR-114 por MIP e NIP	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações sobre o corante ácido vermelho 114.....	21
Tabela 2 -Propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas do sistema no nível de teoria PBE-TS/ <i>light-tier2</i> . Os parâmetros incluem: número da configuração (<i>i</i>), energia relativa (ΔE , em meV), energia do HOMO (eV), energia do LUMO (eV), gap HOMO–LUMO (E_{gap} , em eV), número de coordenação efetivo médio (ECN_{av}), comprimento médio das ligações (d_{av} , em Å), número total de ligações e raio médio da estrutura (R_{av} em Å).....	39
Tabela 3 - Análise comparativa de modelos estatísticos utilizados em estudos cinéticos.....	51
Tabela 4 - Parâmetros de escolha do modelo Isoterma a ser selecionado	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	Critério de Akaike
AICc	Critério de Akaike Corrigido
AR114	Ácido Vermelho 114
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Ceará
CITED	Centro de Inovação Tecnológica do Semi-Árido
CPVSA	Centro de Pesquisa em Ciências Vegetais do Semiárido
Dr	Doutor
FTIR	Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MF	Monômero funcionais
MIP	Polímero Molecularmente Impresso
MM	Molécula molde
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIP	Polímero não impresso
ONU	Organização das Nações Unidas
PpgCEM	Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
PI	Piauí
RN	Rio Grande do Norte
TGA	Análise Termogravimétrica
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Wi	Peso de akaike

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 INDUSTRIA TEXTIL E SEUS EFLUENTES	19
3.2 CORANTES	19
3.3 POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS	21
3.4 Isotermas de Adsorção	22
3.4.1 Modelo estatístico de Langmuir	24
3.4.2 Modelos estatístico de Freundlich	24
3.5 CRITÉRIO DE AKAIKE	25
3.6 Cinética de adsorção	26
3.6.1 Modelo Pseudo-primeira ordem	27
3.6.2 Modelo Pseudo-segunda ordem	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS	28
4.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO	30
4.3. ABORDAGEM TEÓRICA E DETALHES COMPUTACIONAIS	31
4.3.1. Cálculos de energia total para moléculas em fase gasosa (pré-otimização)	31
4.3.2. Cálculos de energia total para modelos solvatados	31
4.4. SÍNTESE DO POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO (MIP) E DO POLÍMERO NÃO IMPRESSO (NIP)	32
4.5 ESTUDO DE MASSA	34
4.6 ESTUDO CINÉTICO	35
4.7 ESTUDO DE CONCENTRAÇÃO	36
4.8 ESTUDO DO PH	36
4.9. ESTUDO DE SELETIVIDADE	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE AR-114	38

5.2. MODOS DE INTERAÇÃO ENTRE AR114 E ACRILAMIDA	38
5.3 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E FTIR DE POLÍMEROS	44
5.4. OTIMIZAÇÃO DA MASSA DO MATERIAL	49
5.5. ESTUDO CINÉTICO	51
5.6 INFLUÊNCIA DO PH.....	54
5.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	56
5.8 TESTE DE SELETIVIDADE	59
6. CONCLUSÕES.....	63
7. REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil desempenha um papel importante na sociedade, impulsionada por fatores econômicos e históricos, e está envolvida em vários setores, incluindo vestuário, saúde e geotêxteis, entre outros. O Brasil ostenta uma das maiores cadeias de suprimentos têxteis totalmente integrada do mundo ocidental, com 24.000 empresas, 1,2 milhão de empregos diretos e uma receita de R\$ 193,6 bilhões (Xavier *et al.*, 2019). A importância deste setor é ressaltada em contextos econômicos e ambientais (Islam *et al.*, 2025). É considerada uma das principais contribuintes para a poluição. Além disso, está entre os setores industriais com maior consumo de água, principalmente durante etapas como tingimento, branqueamento, impressão e lavagem (Pinto, 2023; Xavier *et al.*, 2019). Uma quantidade significativa de resíduos gerados pela indústria não é gerenciada adequadamente, levando ao descarte inadequado que afeta negativamente o meio ambiente, a economia e a sociedade (Al-Tohamy *et al.*, 2022)

Os corantes são reconhecidos como algumas das substâncias mais problemáticas em águas residuais têxteis (Queiroz *et al.*, 2019). Eles são usados em vários setores da indústria têxtil, bem como na produção de couro, papel, plásticos, alimentos e cosméticos. Nos últimos anos, milhares desses corantes foram liberados no meio ambiente, representando um risco significativo de contaminação dos recursos naturais, particularmente a água, que é essencial para a saúde pública (Berradi *et al.*, 2019; Lelis *et al.*, 2019). Além disso, a maioria dos corantes sintéticos tem propriedades cancerígenas, mutagênicas e toxicológicas. Entre os corantes usados no setor têxtil, há uma grande variedade de tipos, que são classificados de acordo com sua aplicação ou estrutura química (Foguel *et al.*, 2017). O vermelho ácido 114, um exemplo desses corantes, pode ser prejudicial ao corpo humano, representando um risco de causar câncer e/ou outros danos aos órgãos por meio de exposição prolongada (Chemical, 2024).

Uma questão ambiental significativa associada às indústrias têxteis é a gestão e o descarte de seus efluentes. Esses efluentes geralmente contêm corantes com vários grupos funcionais, como anéis aromáticos, que são altamente estáveis e resistentes à biodegradação. Isso cria riscos consideráveis para os ecossistemas aquáticos (Xavier *et al.*, 2021). A liberação de tais águas contaminadas podem causar grandes perturbações ecológicas, incluindo uma redução na penetração de luz, o que afeta a produtividade primária, e um declínio nos níveis de oxigênio dissolvido em corpos d'água (Gita *et al.*, 2023).

Diante dessa problemática, a comunidade científica tem buscado métodos capazes de mitigar os efeitos negativos dos corantes sobre os recursos hídricos. Dentre estes, destaca-se o

método de adsorção, que consiste basicamente na remoção de contaminantes por meio da interação com algum material adsorvente (Lermen *et al.*, 2021). Este método possui sua relevância justificada pela simplicidade operacional e eficiência. Tendo como exemplo de adsorventes o carvão ativado e biomassas derivadas de resíduos agroindustriais (Souza *et al.*, 2025). A adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (Quimissorção). A primeira, é considerada uma interação relativamente fraca, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Já a segunda, a qual envolve uma partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resulta em uma interação forte. De forma geral, a descontaminação por adsorção é considerada uma técnica um processo eficaz e de fácil utilização (Nascimento *et al.*, 2020 e Lermen *et al.*, 2021).

Portanto, uma das possíveis ferramentas a serem manuseadas no método de adsorção é a utilização de polímeros molecularmente impressos (MIPs), que são materiais comumente utilizados e aplicados em pesquisas ambientais, que analisam e quantificam contaminantes presentes em águas residuais (Khan *et al.*, 2018). Os MIPs apresentam características de apresentarem alta área superficial mesmo com tamanho pequeno, apresentam alta afinidade e seletividade por moléculas alvo. Essas características são influenciadas pela presença de cavidades seletivas em sua estrutura, nas quais tamanho, forma e funcionalidade química complementam a molécula molde (MM) utilizada na polimerização, juntamente com os monômeros funcionais (MFs), espacialmente organizados ao redor da molécula molde, por meio de ligações covalentes ou interações intermoleculares (Quinto *et al.*, 2020; Silva, 2009).

Devido a isso, o método de adsorção, utilizando polímeros molecularmente impressos, pode se tornar uma possível alternativa para solução desse problema ambiental em efluentes têxteis. Portanto, este estudo se justifica pela necessidade de colaboração socioambiental, utilizando o estudo do MIP e suas aplicações, como ferramenta para descontaminar águas efluentes afetadas pelo corante AR114. Dessa forma, esta pesquisa tem o intuito de sintetizar, estudar e avaliar o polímero molecularmente impresso para adsorção seletiva do corante têxtil, ácido vermelho 114, avaliando assim sua eficiência, bem como caracterizá-lo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é desenvolver e avaliar a eficácia de um polímero molecularmente impresso (MIP) para a adsorção do corante Ácido Vermelho 114 em efluentes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar a simulação da interação entre o corante AR-114 e o monômero funcional Acrilamida;

Sintetizar o polímero molecularmente impresso, para a adsorção seletiva do corante AR-114;

Caracterizar e avaliar os polímeros MIP e NIP;

Avaliar o potencial de adsorção, e verificando o percentual de seletividade, comparando com o material de controle (NIP).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 INDÚSTRIA TEXTIL E SEUS EFLUENTES

No cenário internacional, mais especificamente no contexto da segunda guerra mundial, houve um aumento na demanda pela produção no setor têxtil em alguns países, haja visto que as atuais nações produtoras deste ramo, estavam focados em outros diversos ramos da indústria, mas principalmente o bélico. Como consequência deste fato, Países como o Brasil se destacaram no crescimento deste setor, (Ribeiro, 2018).

A indústria têxtil e de confecção é sustentada por pilares que fazem parte da sua cadeia: Primeiro, a indústria química, que é responsável por fornecer as fibras fabricadas e insumos para tinturaria e acabamento; Segundo, a indústria agropecuária que é encarregada de fornecer fibras naturais, vegetais e animais; Terceiro, a indústria têxtil (inclui fiação, malharia e tecelagem) e que a partir das matérias-primas produz os tecidos; e por fim, a indústria de confecção que transforma os tecidos roupas, vestimentas em geral etc (Silva, 2009).

Devido a sua cadeia produtiva de vasta extensão, o setor industrial têxtil é um dos mais complexos do planeta, incluindo os mais diversos países, estando presente desde os mais economicamente ativos, como a China, como os de desenvolvimento socioeconômico inferior, como é o caso de, Bangladesh a exemplo (ABIT, 2017).

Entretanto, apesar de ser um setor importante economicamente e socialmente, o esgoto da indústria têxtil tem recebido o título como o responsável por maior poluição entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes. (Rodrigues, 2013).

É importante ressaltar, que no setor têxtil, cerca de metade do corante é perdido durante o processo de tingimento e cerca de 10 a 15% é descartado em efluentes, o que consequentemente pode gerar uma considerável agressão ao meio ambiente, como a alteração da coloração natural, além da formação de espuma na superfície da água, quando esses efluentes têxteis são lançados nos rios (Foguel et al, 2017). As águas destes efluentes contaminados com corantes têxteis é imprópria para consumo, agricultura e aquicultura. (Gita et al. 2017).

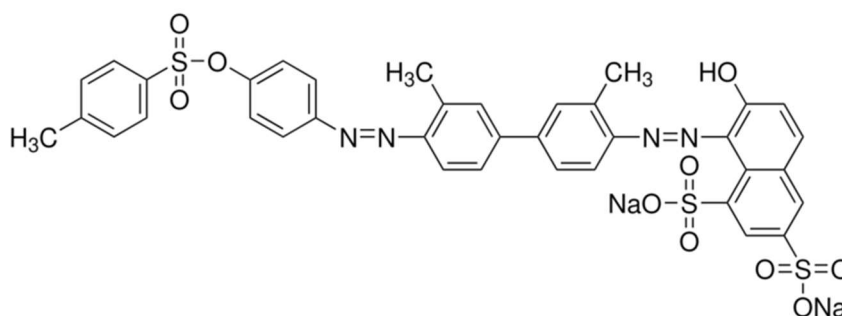
3.2 CORANTES

Por definição, corantes são substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que são responsáveis pela cor a um determinado substrato, através da absorção

seletiva da luz. (Zanone; Yamanaka, 2016). Até meados do século XIX, somente corantes naturais eram disponíveis, provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais. O britânico William H. Perkin descobriu o primeiro corante sintético (Malva) derivado do coque em 1856. A descoberta deste corante, deu origem a primeira indústria de corante têxtil. Em 1897, a BASF foi responsável por iniciar a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala. A partir de então, houve um maior interesse por produtos coloridos, desencadeando um rápido desenvolvimento na produção de corantes artificiais. Os corantes sintéticos são cada vez mais utilizados. Atualmente, existem mais de 34.500 corantes e pigmentos catalogados, que são produzidos em larga escala e utilizados para os mais diversos fins (Foguel et al, 2015)

O grupo cromóforo de um corante garante a coloração ao substrato têxtil (Melo et al, 2022). Podemos classificar os corantes de diversas maneiras, sendo a mais apropriada pela sua estrutura química (grupo cromóforo), pois os dessa forma, corantes de cada grupo possuem características semelhantes, o que facilita seu reconhecimento na indústria têxtil (Zanoni, 2016). Dentre as classes existentes de corantes sintéticos disponíveis no mercado, a mais importante é a Azo, onde representam 60 – 70 % de todo o mercado (Islam *et al*, 2025). Estes, podem se degradar em aminas aromáticas com propriedades carcinogênicas por meio do metabolismo microbiano intestinal, o que pode representar graves riscos ambientais e a saúde pública (Islam *et al*, 2025). Além disso, durante o processo de tingimento, 15 a 50% do corante azo utilizado não se liga ao tecido e são liberados em águas residuais, que em alguns casos são utilizadas para fins de irrigação na agricultura (Lelis *et al*, 2019). Os corantes azo contêm em sua estrutura, o agrupamento (-N=N-) como grupo cromóforo, ligado a um carbono hidridizado sp^2 . A figura 1 representa a estrutura do corante ácido vermelho 114, em exemplo de corante azo. Podem ser monoazo, diazo, triazo, de acordo com a quantidade destes agrupamentos e estão ligados ao anel de benzeno ou naftaleno, ou até mesmo a grupos aromáticos heterocíclicos e alifáticos. (Zanoni, 2016).

Figura 1 - Estrutura química do corante ácido vermelho 114 (AR-114)



Fonte: Site da empresa Sigma-Aldrich

O corante AR-114, como parte dos corantes do tipo azo, possui características genotóxicas e cancerígena. Além disso, seus efeitos podem ser prejudicial ao sistema nervoso, células sanguíneas, sistemas imunológico e reprodutivo (Galangash *et al.*, 2018). A tabela 1, apresenta as informações básicas do corante ácido vermelho 114.

Tabela 1 - Informações sobre o corante ácido vermelho 114

Nome genérico:	C.I Ácido Vermelho 114
Índice de cor	23.635
Abreviação	Ar-114
Grupo cromóforo	Azo
Peso molecular	830 g/mol
λ Máximo(nm)	522 nm
Fórmula Molecular	$C_{37}H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$

Fonte: Adaptado de Galangash, 2018.

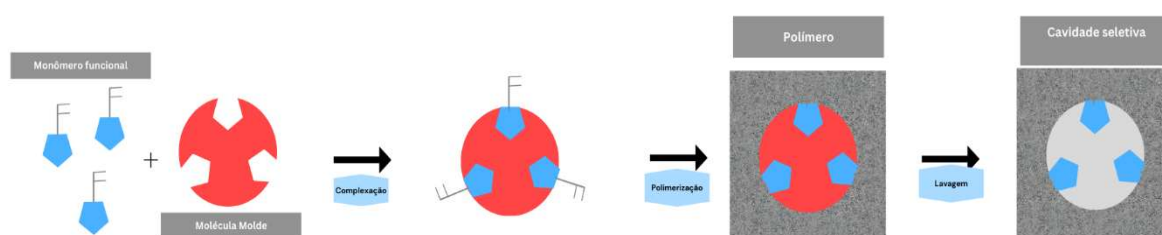
3.3 POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS

A impressão molecular é um dos métodos mais eficazes para a criação de receptores sintéticos, graças ao seu alto nível de seletividade. Os estudos foram abordados inicialmente por Polyakov em 1932 (Polyakov, M. V 1932; Tarley et al., 2005). Hoje, o estudo dos MIPs (Polímeros molecularmente impressos), se destaca entre as principais técnicas de impressão. Nos MIP, são formadas cavidades seletivas, que complementam o formato no analito a qual se pretende adsorver. No processo de síntese dos MIPs, o analito é impresso de uma forma em que estas cavidades são formadas volta desse analito. Após isso, o polímero é lavado para a remoção do analito, onde as cavidades apresentam forma e tamanho do analito estudado. (He et al., 2006)

A polimerização se inicia na interação entre a molécula molde ou analito, com o monômero funcional (MF), detentores de grupos funcionais responsáveis por essa interação, gerando os sítios ativos do MIP, fenômeno este, responsável pela formação do complexo chamado de molde-monômero. Posteriormente, é adicionado o monômero estrutural (ME) cuja finalidade é conferir sua estabilidade mecânica do polímero molecularmente impresso, além de principal componente da matriz polimérica. Adiante, é adicionado o iniciador radicalar (IR), que iniciará a polimerização, através da liberação de radicais livres. Para finalizar, será utilizado

um solvente porogênico, de modo que não haja interação na polimerização. Em seguida, o analito é retirado de forma a deixar as cavidades seletivas, sendo utilizado neste processo um solvente de uma substância pura ou uma mistura (Mohajeri, et al., 2011). Para retirar o solvente utilizado no processo de lavagem do MIP, pode ser elevado a temperatura até que haja a evaporação, ficando apenas os polímeros com as cavidades desejadas (MOHAJERI et al., 2011; SOUSA, M. DD;Barbosa, C. M., 2009). A figura 2 representa o processo da síntese do MIP.

Figura 2 - Representação ilustrativa do processo de síntese de polímeros molecularmente impressos (MIP).



Fonte: O autor, 2025

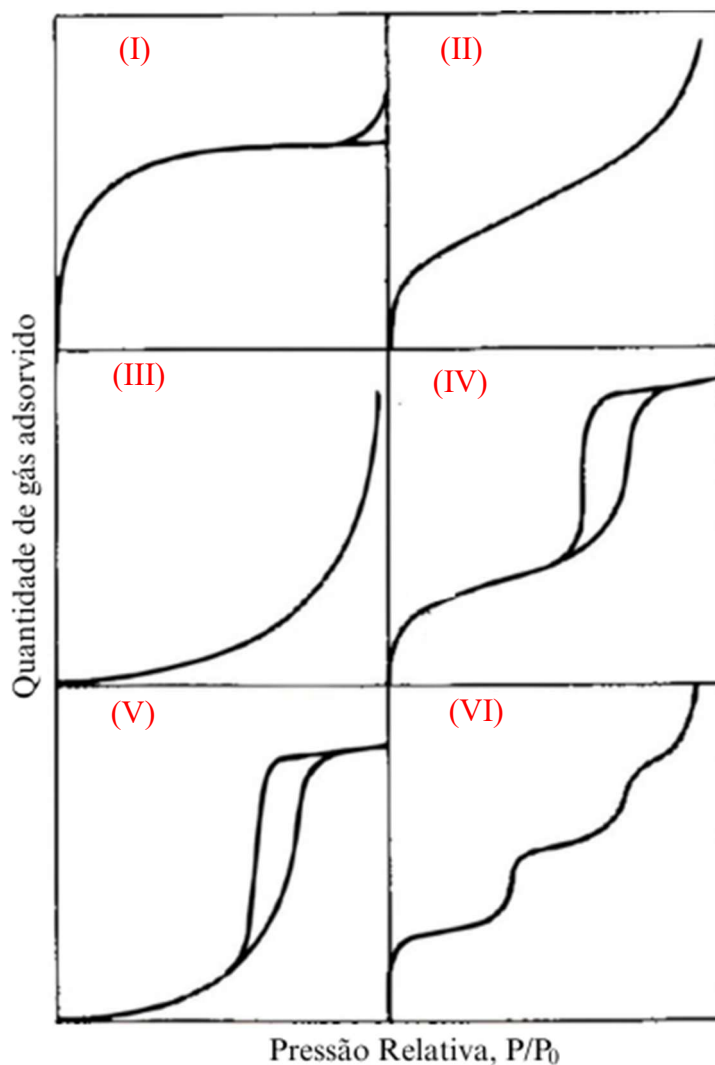
Paralelamente, utiliza-se a síntese de NIPS (Polímeros não impressos), como material de controle, ou seja, para averiguar a eficácia da seletividade do MIP (Caro et al, 2006). Um fator importante durante o processo de polimerização é a ausência de oxigênio, sendo assim, é utilizado o processo de borbulhamento com gases inertes aos demais componentes da reação, sendo o nitrogênio o gás utilizado. (Fuchs, Y; Soppera, O; Haupt, K., 2011). De um modo geral a síntese dos MIPs é considerado um processo rápido e fácil. Além disso, dentre as diversas vantagens da utilização dos MIPs, são características destes a alta resistência a ambientes adversos a sistemas biológicos, como exemplo os meios ácidos ou alcalinos, além de temperatura e pressões elevadas (Haupt, 1998) Características como essas, destacam a crescente utilização dos MIP, e justificam a utilização destes materiais em diversas áreas ao longo dos últimos anos.

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A análise de isotermas é de grande importância na compreensão do processo de adsorção de corantes em adsorventes, ou seja, nos seus mecanismos de interação (Al-dhawi et al., 2023). Ao fazer uma analogia da isoterma de adsorção de um analito ao MIP com a isoterma de adsorção de um gás, por exemplo o N₂, a um adsorvente, pode-se obter algumas

características do polímero (Foguel, 2015).

Figura 3 - Tipos de modelos de curvas de Isotermas de Adsorção



Fonte: Adaptado de Foguel, 2015.

Existem 6 tipos ou modelos de curvas de Isotermas de Adsorção, apresentados dos mais diversos variados formatos (Figura 3), onde seus perfis estão relacionados com a porosidade dos sólidos. (Foguel, 2015)

A isoterma do modelo I é característica de sólidos que apresentam microporosidade, com possibilidade de serem restritas a monocamadas. Isotermas do tipo II e IV são constantemente vistos em estudos de adsorção, em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. Destaca-se a ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre a superfície do material, representada pelo ponto de inflexão. Especificamente, a isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à

mesoporos. As Isotermas do III e V são consequências de sistemas em que o adsorvato tenham interação molecular interna, ou seja, entre as próprias moléculas do mesmo, se comparadas com as interações com o material adsorvente. Dessa forma, a interação entre adsorvente e adsorbato nestes sistemas é consideravelmente fraca e contam com a presença de macroporos e mesoporos. Por fim, a isoterma do modelo VI tem origem na adsorção do gás por um sólido não poroso com superfície consideravelmente uniforme (Foguel, 2015)

3.4.1 Modelo estatístico de Langmuir

Dentre modelos matemáticos que podem descrever as isotermas de adsorção, destacam-se Langmuir e Freundlich. Ambos os modelos foram aplicados para descrever os dados experimentais da adsorção do corante Acid Red 114, através da utilização dos polímeros molecularmente impressos. A Equação 1 corresponde ao modelo de Langmuir, segundo Thongprasong e Thananant (2022),

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

Sendo “ q ” a quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), “ $q_{\max}$ ” a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), “ K_L ” a constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e “ C_e ” a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

o modelo estatístico de Langmuir apresenta alguns pressupostos:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente, e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. (Nascimento, 2020)

3.4.2 Modelos estatístico de Freundlich

De acordo com o estudo de Freundlich, o modelo considera o sólido heterogêneo, de acordo em que aplica exponencialmente, uma distribuição para caracterizar os diversos tipos de sítios, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (Freundlich, 1906), sendo descrita pela Equação 2, segundo Thongprasong e Thananant (2022),

$$q = KFCe^{1/n} \quad (2)$$

sendo “q” a quantidade adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

“Ce” a concentração residual no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

“KF” a constante de capacidade de adsorção de Freundlich

“ $1/n$ ” é a chamada constante de heterogeneidade da superfície ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) (Thongprasong; Thananant, 2022).

É possível constatar pela equação que o valor de q pode continuar crescendo proporcionalmente enquanto “Ce” aumenta. Entretanto, conhecendo os princípios da adsorção, não é possível que este fenômeno ocorra. Dessa forma pode-se concluir que o modelo de Freundlich não descreverá tão bem os dados experimentais que possuem altos valores. (Nascimento, 2020)

3.5 CRITÉRIO DE AKAIKE

O critério de informação de Akaike propõe duas alternativas para determinar o melhor modelo de ajuste: o AIC e o AIC corrigido, conforme apresentado nas Equações 3 e 4:

$$IAC = n \left[\ln \frac{SS}{n} \right] + 2K \quad (3)$$

$$IAC_c = AIC + \left[\frac{2K(K+1)}{n-K-1} \right] \quad (4)$$

Neste contexto, “n” representa o número de observações, “K” é o número de parâmetros ajustados, e “SS” é a soma dos quadrados.

O valor de AIC é menor no modelo de máxima verossimilhança. O AIC corrigido (AICc) é utilizado quando o número de observações é pelo menos o dobro dos parâmetros ajustados, oferecendo estimativas mais precisas (Plaksina, 2019).

O critério de Akaike também permite estimar a probabilidade de um modelo ser o mais adequado, por meio do peso de Akaike (w_i), conforme ilustrado na Equação 4. Esse peso é calculado com base nas diferenças entre os valores de AIC ou AICc e o valor do modelo mais adequado (AICmin), como descrito na Equação 5 (Danks et al., 2020).

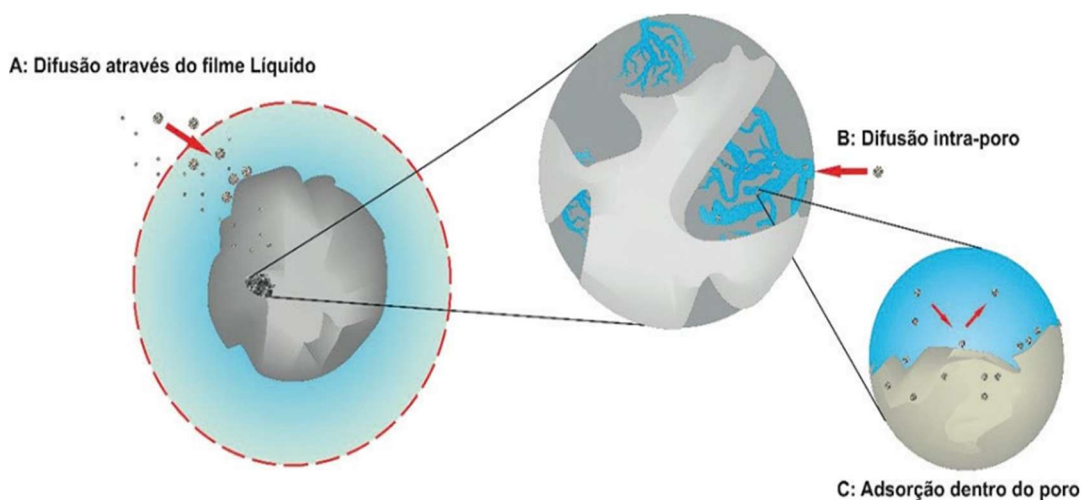
$$\Delta_i(AIC) = AIC_i - AIC_{min} \quad (5)$$

$$W_i = \frac{\exp(-\Delta_i/2)}{\sum \exp(-\Delta_i/2)} \quad (6)$$

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética é de relevante importância na compreensão de como a taxa de remoção do adsorvato acontece de acordo com o tempo, o que consequentemente fornecerá, a velocidade de remoção. Esta adsorção sólida-líquido é dividida em três fases: na fase um, chamada de difusão externa, a transferência de massa externa ocorre por meio de uma camada ou filme. Na segunda fase, ou difusão interna, como o próprio nome sugere, ocorre a transferência de massa localizada internamente ao poro do adsorvente até o sítio de adsorção. Por fim, na terceira é realizada a adsorção nos sítios e nos espaços capilares. Os modelos de adsorção representam a velocidade de reação, que será determinada pela fase mais lenta destas citadas (Oliveira, 2022). Estas fases são representadas pela Figura 4.

Figura 4 - Ilustração das 3 fases da adsorção



Fonte: Nascimento, 2020.

A quantidade da substância adsorvida é dada pela equação 7:

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)}{W} V \quad (7)$$

Onde “qt” é a quantidade do adsorvato retida em um determinado tempo “t” ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

“ C_0 ” é a concentração inicial do adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

“ C_t ” é a concentração de adsorvato no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

“W” é a massa de adsorvente (g) e “V” é o volume da solução utilizada no ensaio (L);

Cada modelo estatístico é representado por uma equação, onde destaca-se as equações de primeira e segunda ordem (Franco, 2017).

3.6.1 Modelo Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, apresentado por Lagergren, relaciona a velocidade de adsorção para um sistema sólido/líquido, com base na capacidade do sólido. A equação 2 é frequentemente utilizada para a estudar adsorção de um adsorvato em solução aquosa. De acordo com Lagergren (1898), a velocidade de remoção do adsorvato é relacionado com a diferença de concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente (Lagergren, 1898) e é representada pela equação 8.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

onde, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg/g);

t é o tempo (min);

k_1 é a constante da taxa de reação do modelo de pseudo-primeira ordem.

3.6.2 Modelo Pseudo-segunda ordem

No modelo estatístico de pseudo-segunda ordem, apresentado por Ho & McKay (1998), a velocidade da reação está relacionada com o soluto adsorvido na superfície do material adsorvente e com o valor de quantidade adsorvida no equilíbrio. Assemelhando-se com os princípios da quimissorção, sendo possível prever o a reação de variados compostos. Sendo esse tipo de cinética favorecida em pequenas concentrações do soluto, sendo descrito pela equação 8. (Ho; McKay, 1998; Oliveira, 2022)

$$q_e = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}\right)} \quad (8)$$

onde,

“ q_e ” é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg·g⁻¹);

“ t ” é o tempo (min);

“ k_2 ” é a constante da taxa de reação do modelo de pseudo-segunda ordem;

A capacidade máxima da cinética da adsorção, ou seja, q_e (mg·g⁻¹), é destacada quando o equilíbrio é atingido, onde a concentração de adsorvato nas fases líquida e sólida ficam constantes e a adsorção acontece até o momento em que o equilíbrio é atingido, dessa forma, sendo possível encontrar a capacidade máxima de adsorção (Oliveira, 2022).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Todos os reagentes e materiais empregados neste estudo eram de qualidade analítica ou de grau HPLC. O corante vermelho ácido 114 (AR114 - $C_{37}H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$) foi selecionado como molécula molde (analito), com acrilamida (C_3H_5NO) atuando como monômero funcional, etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) como monômero estrutural e peroxodissulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) servindo como iniciador radical. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Etanol e ácido acético (HAc) foram usados como solventes durante o procedimento de lavagem MIP e foram adquiridos da JT Baker® (SP, Brasil). Para medição de pH, 37% de ácido clorídrico (HCl) e 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH) foram adicionados às soluções de corante para ajustar o nível de pH. Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada com resistividade de $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, obtida de um sistema Millipore Milli-Q®.

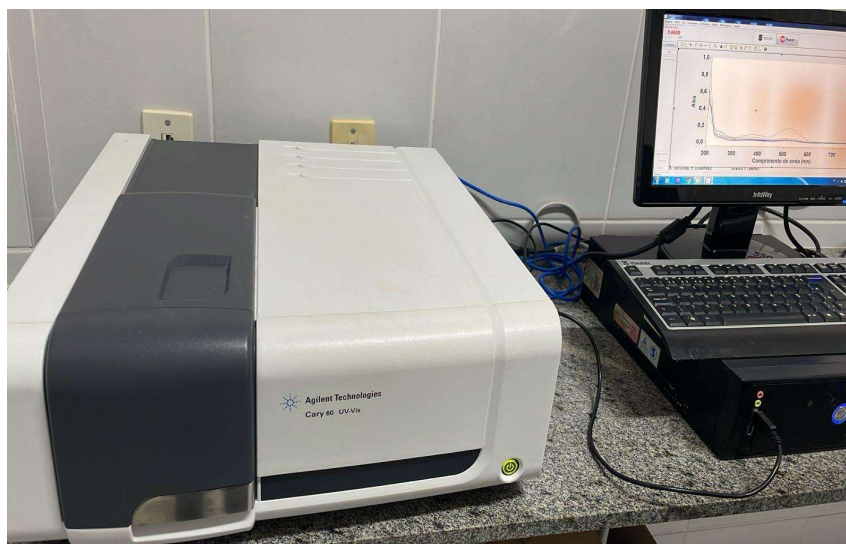
Para os testes de seletividade, foram empregados os corantes Methyl Green (MG), Verde Bromocresol (BG), Direct Yellow (DY50) e Acid Red 114 (AR114), todos fornecidos pela Sigma-Aldrich. Para realizar a separação do material adsorvido e o restante da solução, foi utilizado a Centrífuga mod 206 B1 Excelsa II Fanem (Figura 5). Para obtenção dos espectros, foi utilizado um espectrômetro UV-Vis (Figura 6). O software selecionado para o controle foi o Scan Cary. A instrumentação citada acima foi utilizada na curva de calibração e nos seguintes testes: teste de massa, teste de concentração, teste de seletividade, teste de pH e teste de tempo, entre outros.

Figura 5 - Centrífuga mod 206 Bl Excelsa II Fanem, utilizada para realizar separações das soluções.



Fonte: O autor, 2025.

Figura 6- Spectrômetro UV-Vis utilizado para obter os picos de absorbância dos espectros.



Fonte: O Autor, 2025.

A análise morfológica dos polímeros foi realizada utilizando uma amostra em um microscópio eletrônico de varredura Tescan VEGA 3 modelo LMU 50/60Hz TESCAN, equipado com um sistema de imagem de reflexão integrado. Este equipamento está disponível no Laboratório CPVSA/UFERSA (Figura 7)

Figura 7 - Microscópio Eletrônico de Varredura, utilizado para obter a morfologia da superfície da amostra.



Fonte: O autor, 2025.

As micrografias foram tiradas em diferentes ampliações, permitindo a comparação das características morfológicas do MIP e NIP sintetizados. Para a caracterização do MIP, NIP, AR114 e acrilamida no espectro infravermelho, foi utilizado um espectrofotômetro de transformada de Fourier, modelo Prestige 21, da Shimadzu, com faixa de número de onda de 500 a 4000 cm^{-1} . Para monitorar a perda de massa ou agregação de uma amostra em função da temperatura, a análise termogravimétrica foi realizada usando um analisador termogravimétrico e térmico diferencial Shimadzu DTG-60H. O pH foi determinado usando um pHmetro La Logen® (Brasil), com microprocessador. Os sólidos foram separados do sobrenadante usando uma centrífuga Kasvi® Speedx1000 (PR, Brasil).

4.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

O MIP foi avaliado para determinar os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para o método proposto. Soluções de AR114 com concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram preparadas usando água deionizada como solvente, e as medições foram realizadas sob as condições otimizadas.

4.3. ABORDAGEM TEÓRICA E DETALHES COMPUTACIONAIS

4.3.1. Cálculos de energia total para moléculas em fase gasosa (pré-otimização)

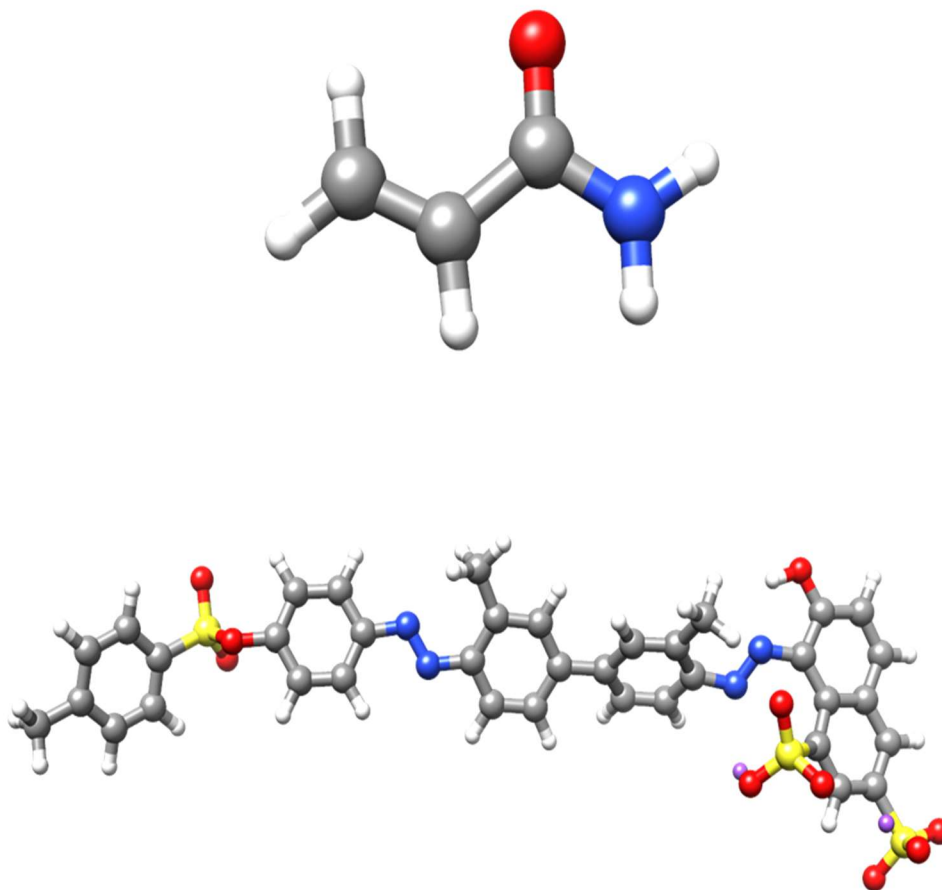
Todos os cálculos iniciais de energia total ab initio, para o sistema corante ácido vermelho 114 e acrilamida (Figura 8), foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando a funcional de energia de correlação de troca semi-local proposta por Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) (Perdew et al., 1996). Para melhorar a descrição de interações fracas de van der Waals (vdW) de longo alcance, empregamos a formulação vdW proposta por Tkatchenko–Scheffler (TS) (Tkatchenko; Scheffler, 2009). Essa correção obtém a energia total corrigida pela DFT adicionando a energia vdW atrativa à energia DFT-PBE simples, referida como PBE-TS. As equações de Kohn–Sham (KS) foram resolvidas usando o pacote de simulações moleculares ab initio (FHI-aims) do Instituto Fritz–Haber (Blum et al., 2009). Os orbitais KS foram expandidos em orbitais numéricos centrados em átomos (NAOs), hierarquicamente montados a partir do conjunto mínimo de bases de orbitais de átomos livres até a primeira melhoria do conjunto de bases, conhecido como light-tier1 (de acordo com a terminologia FHI-aims) (Havu et al., 2009). A densidade eletrônica autoconsistente foi obtida quando os seguintes critérios foram atingidos, ou seja, os critérios de energia total e forças atômicas foram menores que $1,0 \cdot 10^{-5}$ eV e $1,0 \cdot 10^{-3}$ eV/Å, respectivamente. O algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) modificado foi usado para otimizar as forças atômicas em cada átomo, e as estruturas de equilíbrio foram determinadas quando as forças atômicas em cada átomo foram menores que $1,0 \cdot 10^{-2}$ eV/Å.

4.3.2. Cálculos de energia total para modelos solvatados

Para elucidar os efeitos da solvatação nos cálculos de energia total, usamos o modelo de continuum polarizável tipo condutor CPCM (Barone; Cossi, 2023) conforme implementado no pacote de programa ORCA (Neese, 2022). Para resultados de energia mais precisos, particularmente para os orbitais de fronteira, ou seja, HOMO e LUMO, empregamos o funcional de troca-correlação híbrido B3LYP (Becke, 1993) junto com D3BJ vdW conforme proposto por Grimme et al (Grimme, 2010; Grimme, 2011) onde o conjunto de base de qualidade def2-TZVP (Weigend; Ahlrichs, 2005) foi usado para resolver as equações KS. Todos os parâmetros de densidade eletrônica e otimização autoconsistentes foram valores padrão do ORCA.6.0.0 e todas as estruturas relatadas aqui são verdadeiros mínimos locais

devido à ausência de valores negativos na matriz Hessiana.

Figura 8 – Geometrias otimizadas de acrilamida e AR114 com teoria de nível PBE-TS/light-tier1 no vácuo

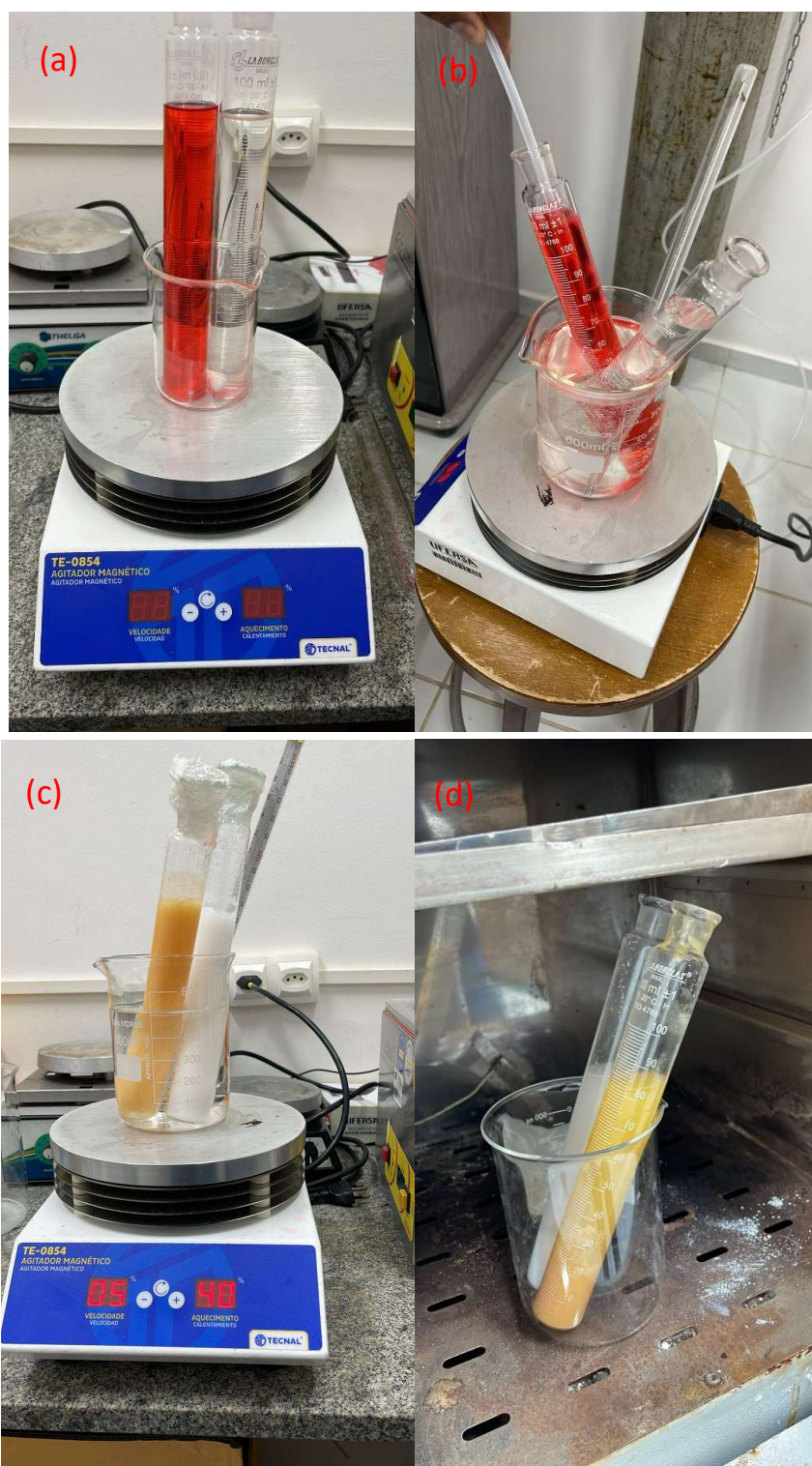


Fonte: O autor, 2025.

4.4. SÍNTESE DO POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO (MIP) E DO POLÍMERO NÃO IMPRESSO (NIP)

A síntese do MIP foi realizada pelo método in bulk, inspirado no trabalho de Foguel e outros colaboradores (Foguel et al., 2017). Primeiramente, 0,08 mmol do analito AR114 foi colocado em um béquer, seguido de 0,02 mmol do monômero funcional acrilamida, ou seja, uma proporção de 1:4. A estes, 100 ml de etanol foram adicionados. O frasco foi então selado para evitar perda de material e possível contaminação. O mesmo procedimento foi realizado para preparar a solução para sintetizar o material controle (NIP), porém contendo apenas o monômero funcional acrilamida e o solvente etanol. As soluções foram colocadas em um agitador magnético TECNAL (Figura 11.a), onde a mistura foi agitada por três horas.

Figura 9 – Processo de Síntese do MIP. a) Aquecimento, b) aplicação do nitrogênio, c) aquecimento em banho Maria, d) Secagem na estufa



Fonte: O Autor, 2025.

Em seguida, a solução foi colocada em banho-maria, sendo ativada a função de aquecimento. Com o auxílio de um termômetro, a solução foi aquecida a 80° (Figura 9.a). Após 10 minutos com a temperatura das soluções estabilizada em 80°, ela foi deixada sob gás nitrogênio borbulhante, para remover todo o oxigênio dissolvido em ambas as soluções (Figura 9.b). Este processo em que as soluções foram purgadas levou 10 minutos. Após este tempo, 1 ml de etilenoglicol dimetacrilato, ou EGDMA (*cross-link*), foi adicionado. Em seguida, 250 mg de peroxidissulfato de potássio (KPS) foram adicionados a ambas as soluções, que atuou como um iniciador radical. A solução foi colocada em um tubo de ensaio e mantida em banho-maria no agitador por 12 horas (Figura 9.c). Após esse procedimento, o MIP foi filtrado e levado à estufa por doze horas, onde ocorreu o processo de secagem (Figura 9.d).

O polímero foi então moído em um pilão e em seguida foi realizado o processo de lavagem, onde o material foi colocado em papel de filtro e submerso em uma solução de 20 ml de ácido acético e 80 ml de etanol. Após 6 horas de lavagem, a solução, que já apresentava uma leve coloração, foi despejada e o material foi colocado em uma nova solução para remover o máximo possível de corante residual do polímero, potencializando o processo de lavagem. Este processo foi repetido duas vezes, até o momento em que a solução não apresentou alteração de cor mesmo após mais de 6 horas. O material lavado foi então colocado novamente na estufa, onde o processo de secagem levou mais doze horas. Este processo de lavagem foi repetido mais duas vezes para extração completa do analito, para melhor adsorção da molécula alvo. A metodologia utilizada nos processos de lavagem e secagem foi a mesma para ambos os materiais.

4.5 ESTUDO DE MASSA

Para determinar o valor da quantidade de massa utilizada para MIP nos estudos, foi realizado um teste de massa. Neste teste, 6 soluções de 10 ml foram preparadas em triplicata com concentração de 10 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) contendo água destilada e o corante AR-114. Diferentes quantidades do polímero molecularmente impresso foram inseridas: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg. Elas foram então agitadas por 90 minutos utilizando um Agitador de Wagner TE – 160, do fabricante TECNAL, (Figura 10) colocadas em uma centrífuga e levadas ao espectrômetro UV-Vis. O teste foi feito de forma análoga para o polímero não impresso.

Figura 10 - Agitador de Wagner, utilizado para realizar a mistura dos polímeros com as soluções com corante.



Fonte: O autor, 2025.

4.6 ESTUDO CINÉTICO

Foi realizado um teste de tempo para analisar o tempo necessário para o polímero molecularmente impresso adsorver o analito. Neste teste, 5 soluções de 10 ml foram preparadas em triplicata com concentração de 10 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), contendo água destilada, corante AR-114 e 10 mg de MIP. Cada triplicata foi agitada por um período diferente: 10, 20, 30, 60 e 90 minutos. Em seguida, foram colocadas em uma centrífuga e levadas ao espectrômetro UV-Vis. Após o estudo dos dados experimentais, foi realizado o ajuste cinético de diferentes modelos, como pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami, considerando tanto a qualidade do ajuste quanto a simplicidade do modelo quanto ao número de parâmetros. Para selecionar o modelo mais adequado, foi utilizado o Critério de Informação de Akaike (AIC), que aplica máxima verossimilhança para ajustar um modelo aos dados experimentais, para identificar qual modelo descreve com mais precisão o comportamento observado no processo estudado.

4.7 ESTUDO DE CONCENTRAÇÃO

Para o teste de concentração, foram preparadas 6 soluções de 10 ml em triplicata, com as seguintes concentrações: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Posteriormente, foram adicionados 10 mg do polímero molecularmente impresso em cada solução. As soluções foram então agitadas por 90 minutos, centrifugadas e analisadas por espectrômetro UV-Vis.

4.8 ESTUDO DO PH

Para avaliar qual pH favorece a melhor adsorção do analito, o corante AR-114, foram preparadas 5 soluções de 10 mL em triplicata, com concentração de 10 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), contendo água destilada e o corante AR-114. Em seguida, com o auxílio de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), foi possível variar o pH das soluções contendo água destilada e o corante AR-114. Em seguida, foram adicionados 10 mg de MIP em cada solução em triplicata.

4.9. ESTUDO DE SELETIVIDADE

A seletividade das cavidades do AR-114 foi realizada utilizando cinco corantes diferentes, amplamente utilizados na indústria têxtil, e a porcentagem de adsorção de ambos, feita pelo MIP, foi comparada com a adsorção feita pelo corante AR-114. Os corantes utilizados neste estudo foram Verde de Metila (MG), Amarelo Direto 50 (DY50), Verde de Bromocresol, Violeta Direto 51 (DV-51) e Vermelho Congo. Para a realização do experimento, foram preparadas soluções com concentração de 10 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) contendo água e cada corante respectivo, ilustradas na Figura 11. Em seguida, foram adicionados 10 mg de MIP em cada solução. Além disso, também foi feita uma solução contendo água, corante AR-114 e NIP. As soluções foram colocadas em um agitador por 30 min. Todas as soluções foram feitas em triplicata. Em seguida, foram centrifugadas por 5 min a uma frequência de 3600 rpm e levadas ao espectrômetro UV-Vis.

Figura 11 - Soluções contendo água e os corantes Verde de bromocresol, MG, DY-50, AR-114, DV-51 e Vermelho Congo, respectivamente.



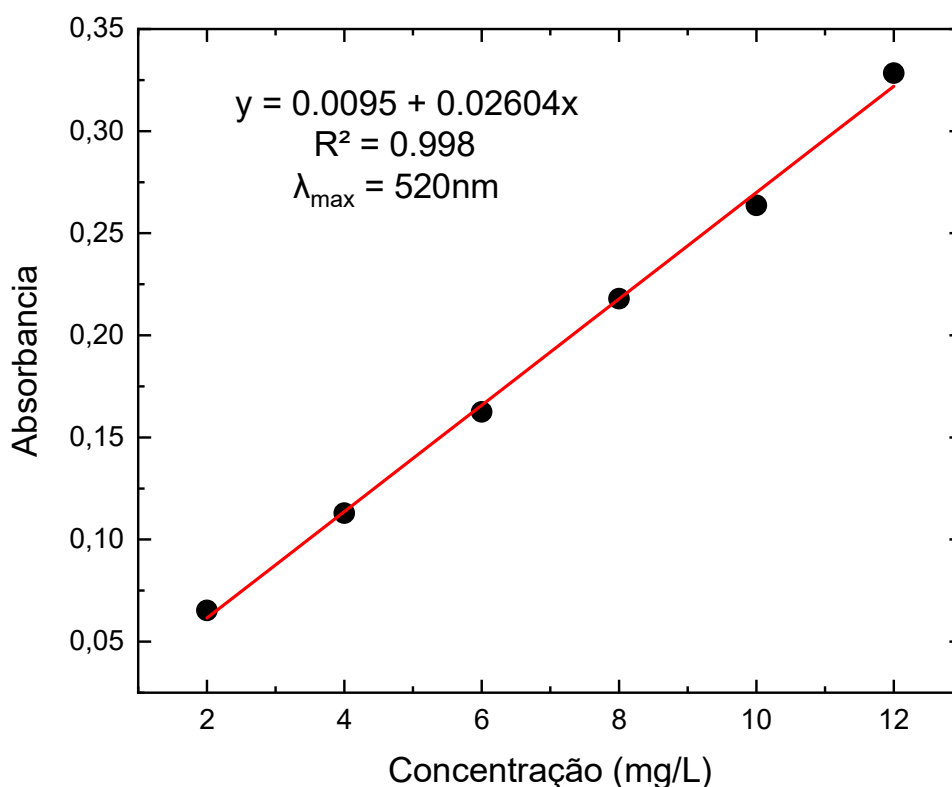
Fonte: O autor, 2025.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE AR-114

Com o objetivo de determinar o comprimento de onda correspondente à absorção máxima do corante AR114, foram realizadas medições utilizando espectrofotometria UV-Vis na faixa de 400 a 800 nm. Para entender o comportamento do espectro UV-Vis do analito, o corante AR-114, foi construída a curva de calibração, utilizando os valores dos picos de absorbância em 520nm, como ilustrado na Figura 12. Como pode ser observado, a equação da reta que melhor ajusta os dados foi obtida por meio de regressão linear, com um coeficiente de determinação de 0,998.

Figura 12 - Curva da concentração do corante AR-114



Fonte: O autor, 2025.

5.2. MODOS DE INTERAÇÃO ENTRE AR114 E ACRILAMIDA

Em meio aquoso, os átomos de sódio do corante C.I. Acid Red 114 (Figura 13) dissociam-se completamente. Considerando essa condição experimental, projetamos e otimizamos uma nova estrutura do AR114 na forma carregada, a fim de realizar análises mais detalhadas. Conforme esperado, a principal diferença entre os estados neutro e carregado do

AR114 está localizada nos níveis de energia dos orbitais fronteira (HOMO e LUMO), enquanto as demais propriedades estruturais permanecem praticamente inalteradas em magnitude (Tabela 2).

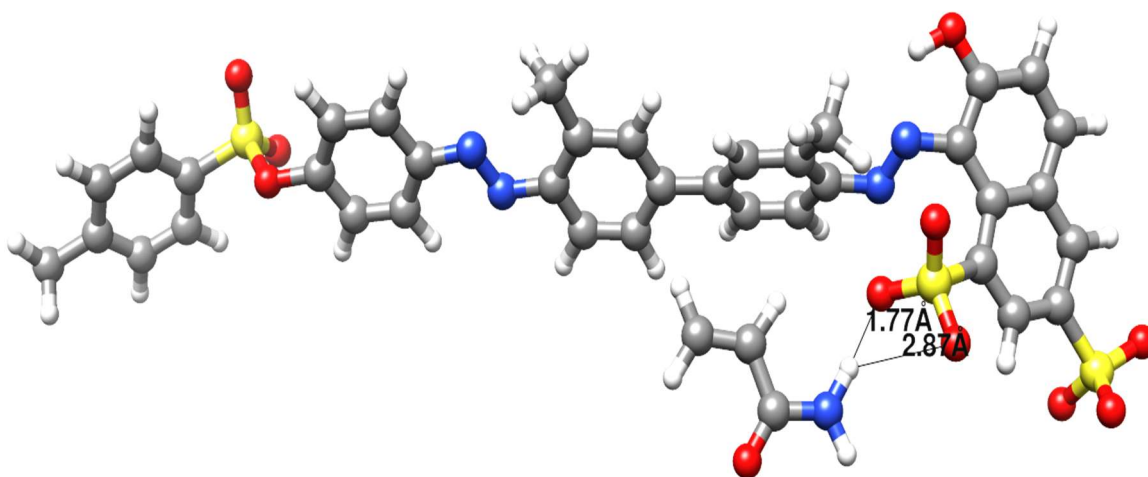
A partir dos mapas de densidade eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO (Figura 2), observamos que a interação preferencial entre AR114 e acrilamida ocorre via grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$). Com base nisso, diversas configurações do complexo AR114-acrilamida foram modeladas. De acordo com a Tabela 2 e a análise dos orbitais fronteira de cada estrutura, a configuração de menor energia relativa corresponde ao número 5 ($i = 5$), na qual o orbital HOMO do AR114 desempenha papel fundamental na interação. Apesar disso, outras configurações apresentam diferenças de energia inferiores a 1 meV, sendo consideradas quase degeneradas. Para fins de análise aprofundada, adotou-se exclusivamente a configuração 5.

Tabela 2 -Propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas do sistema no nível de teoria PBE-TS/light-tier2. Os parâmetros incluem: número da configuração (i), energia relativa (ΔE , em meV), energia do HOMO (eV), energia do LUMO (eV), gap HOMO–LUMO (E_{gap} , em eV), número de coordenação efetivo médio (ECN_{av}), comprimento médio das ligações (d_{av} , em Å), número total de ligações e raio médio da estrutura (R_{av} em Å)

i	ΔE	E_{homo}	E_{lomo}	E_{gap}	ECN	d_{av}	N_{bonds}	R_{av}
2	639	-0.36	-0.34	0.02	1.60	1.22	98	15.04
1	581	-0.38	-0.37	0.01	1.59	1.22	95	15.15
3	518	-0.34	-0.32	0.02	1.59	1.22	95	16.13
4	83	-0.50	-0.46	0.04	1.60	1.22	96	17.44
5	0	-0.33	-0.32	0.01	1.60	1.22	96	15.92

Fonte: O autor, 2025.

Figura 13 - Geometria otimizada da configuração 5 do complexo AR114-acrilamida (forma desprotonada), obtida no nível PBE-TS/*light-tier2* no vácuo.

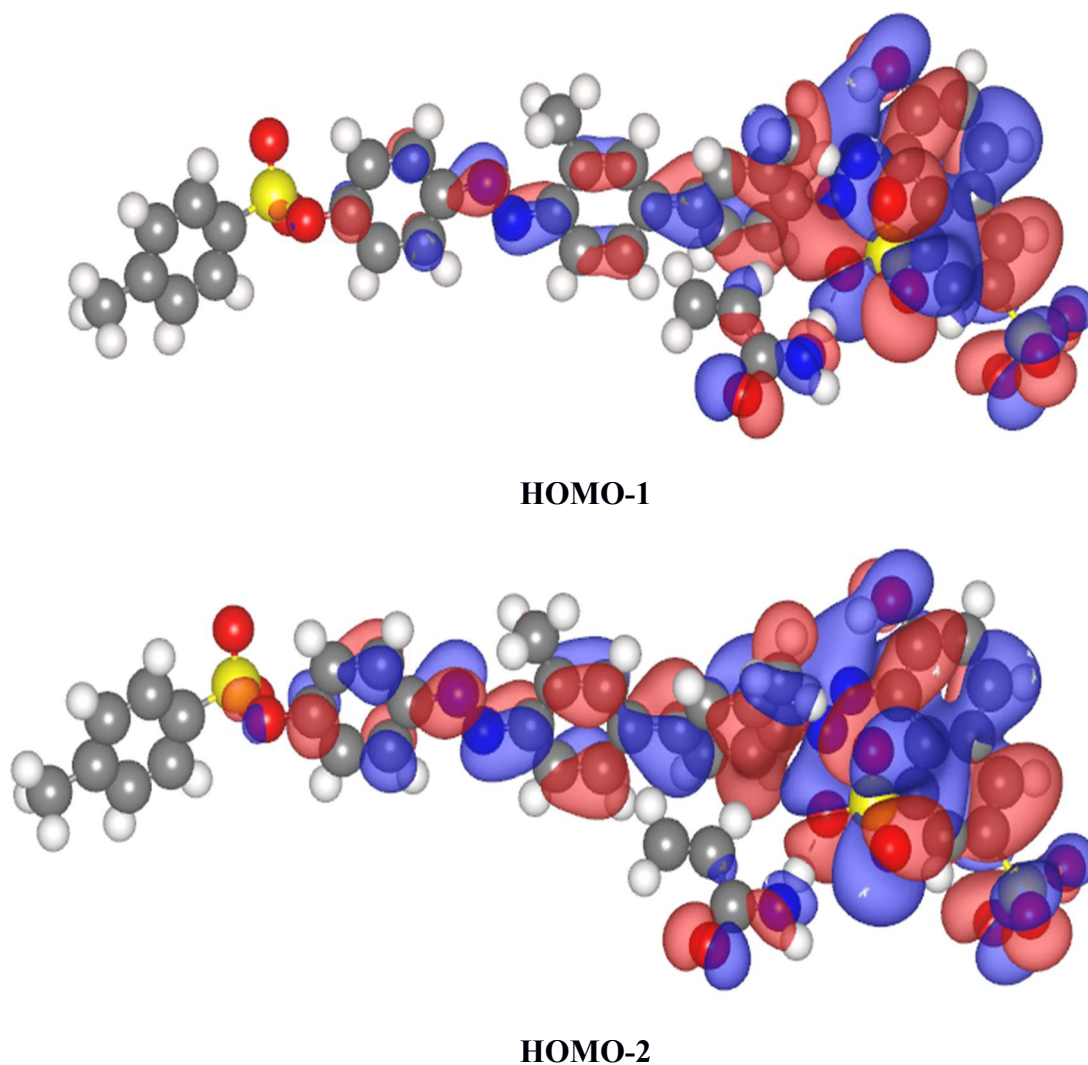


Fonte: O Autor, 2025.

Conforme ilustrado na Figura 13, a estabilidade da interação entre acrilamida e AR114 é atribuída à formação de duas ligações de hidrogênio entre os hidrogênios do grupo amino (-NH_2) da acrilamida e os oxigênios do grupo sulfonato (-SO_3^-) do corante. A análise adicional revelou a orientação do hidrogênio do grupo orto-hidroxila (-OH) em direção ao átomo de nitrogênio do grupo azo (-N=N-), embora sem formação de ligação de hidrogênio formal.

Os gráficos de orbitais moleculares da configuração 5 (Figura 14) mostram que os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 apresentam contribuições mais localizadas e mais expressivas para a estabilidade global do complexo do que o HOMO. Ainda assim, o pequeno valor de gap eletrônico ($E_{\text{gap}} = 0,01 \text{ eV}$) sugere elevada reatividade da forma desprotonada do complexo AR114-acrilamida.

Figura 14 - Orbitais HOMO-1 e HOMO-2 da configuração 5 do complexo AR114-acrilamida desprotonado.

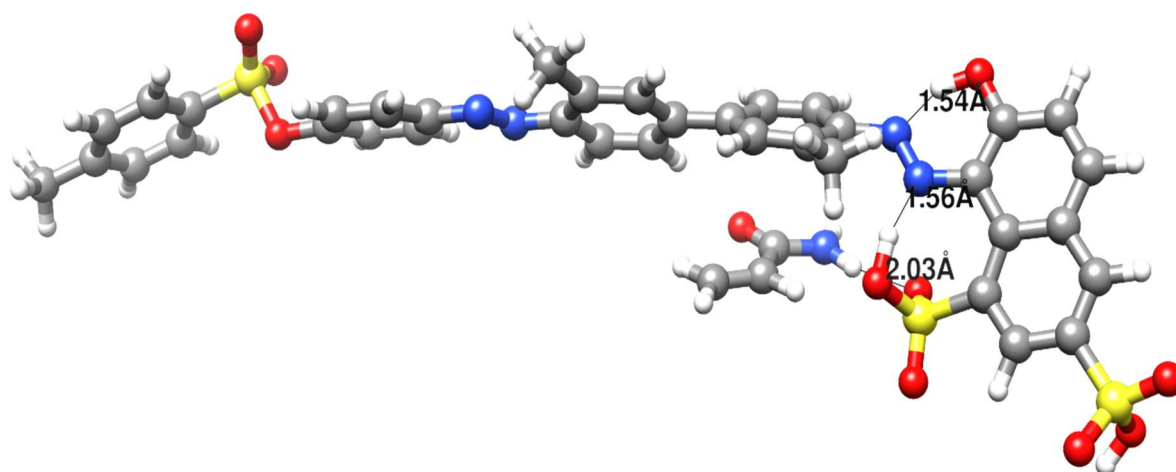


Fonte: O Autor, 2025.

Para representar um cenário mais realista, no qual os grupos sulfonato possam sofrer protonação sob condições extremas (como pH ácido e alta salinidade), modelamos também a forma protonada do AR114, utilizando a configuração 5 como base. A Figura 15 demonstra que a protonação (formação de HSO_3) promove mudanças geométricas significativas tanto no corante quanto na acrilamida. Por exemplo, o hidrogênio da hidroxila orto-orientado forma uma ligação de hidrogênio de 1,54 Å com um dos átomos de nitrogênio do grupo azo, enquanto o hidrogênio do grupo HSO_3 forma uma ligação intramolecular adicional (1,56 Å) com o outro

nitrogênio do grupo azo. Essas ligações de hidrogênio intramoleculares são as principais responsáveis pelas alterações estruturais do complexo protonado em relação ao desprotonado. Estruturas observadas no complexo protonado de vermelho ácido C.I. 114-acrilamida em comparação com o desprotonado. Tais rearranjos estruturais refletem-se nas propriedades eletrônicas do sistema. A interação inclui a formação de uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo amino da acrilamida e o oxigênio do grupo HSO_3 (2,03 Å), além de um sistema π -conjugado entre os anéis aromáticos do AR114 e da acrilamida, agora orientados de forma mais eficiente (Figura 15).

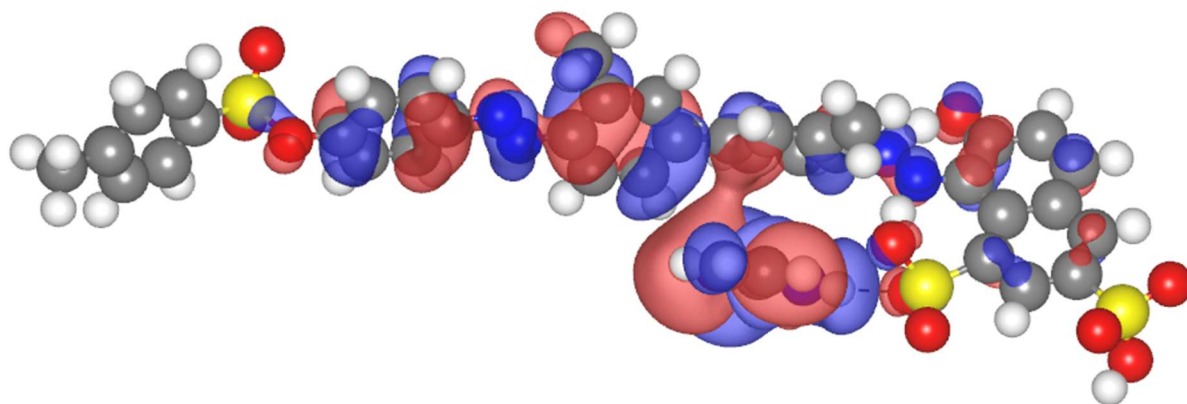
Figura 15 - Geometria otimizada do vermelho ácido C.I. 114-acrilamida protonado (configuração 5) com teoria de nível PBE-TS/camada leve 2 no vácuo.



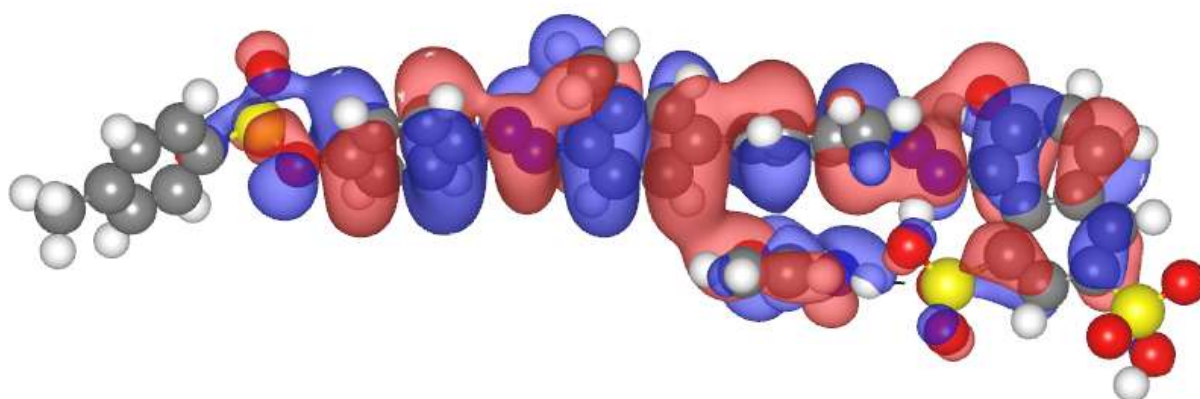
Fonte: O autor, 2025

O complexo protonado se mostrou mais estável em comparação com o desprotonado, apresentando um gap eletrônico de 0,87 eV, derivado de valores de $E_{\text{HOMO}} = -5,19$ eV e $E_{\text{LUMO}} = -4,32$ eV. Isso indica que a forma protonada pode ser mais eficaz na retenção do corante AR114. No entanto, como evidenciado na Figura 16, os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 possuem uma contribuição secundária para a estabilização da estrutura.

Figura 16 - Orbitais HOMO-1 e HOMO-2 da configuração protonada do complexo AR114-acrilamida.



HOMO-1



HOMO-2

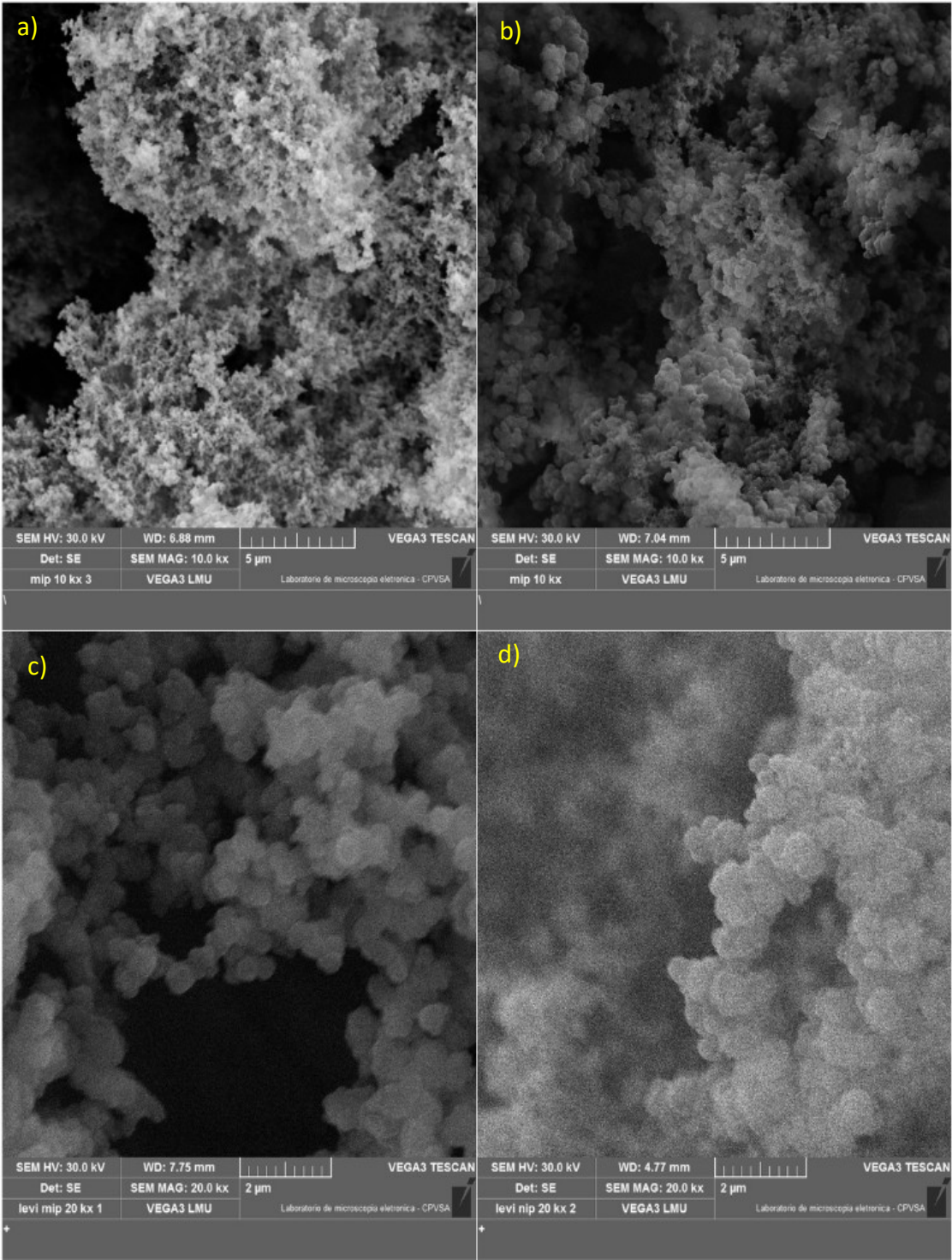
Fonte: O autor, 2025.

Por fim, a inclusão de solvente por meio do modelo contínuo CPCM no nível B3LYP-D3BJ/def2-TZV revelou que a energia relativa dos complexos se torna mais negativa em meio polar, indicando maior estabilidade. A estabilização observada foi de aproximadamente $-6,91$ eV para o complexo desprotonado e $-6,77$ eV para o protonado em água, com valores ligeiramente inferiores para metanol ($-1,45$ eV e $-1,42$ eV, respectivamente). Esses resultados sugerem que a configuração 5 é energeticamente mais favorecida em água do que em metanol. Como discutido anteriormente, as interações do tipo ligação de hidrogênio, facilitadas em meio aquoso, são cruciais para a estabilização dos complexos, podendo ser moduladas por alterações no pH do meio.

5.3 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E FTIR DE POLÍMEROS

A morfologia de MIP e NIP foi examinada usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), fornecendo uma compreensão das características físicas das partículas de polímero. Como visto nas Figuras 17a, b, c e d, ambas as amostras de polímero exibiram formas de partículas esféricas

Figura 17 - a) Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) do MIP e NIP em diferentes níveis de ampliação a) 10000x Mip, b)10000x NIP, c)25000x Mip ed) 25000 Nip, respectivamente



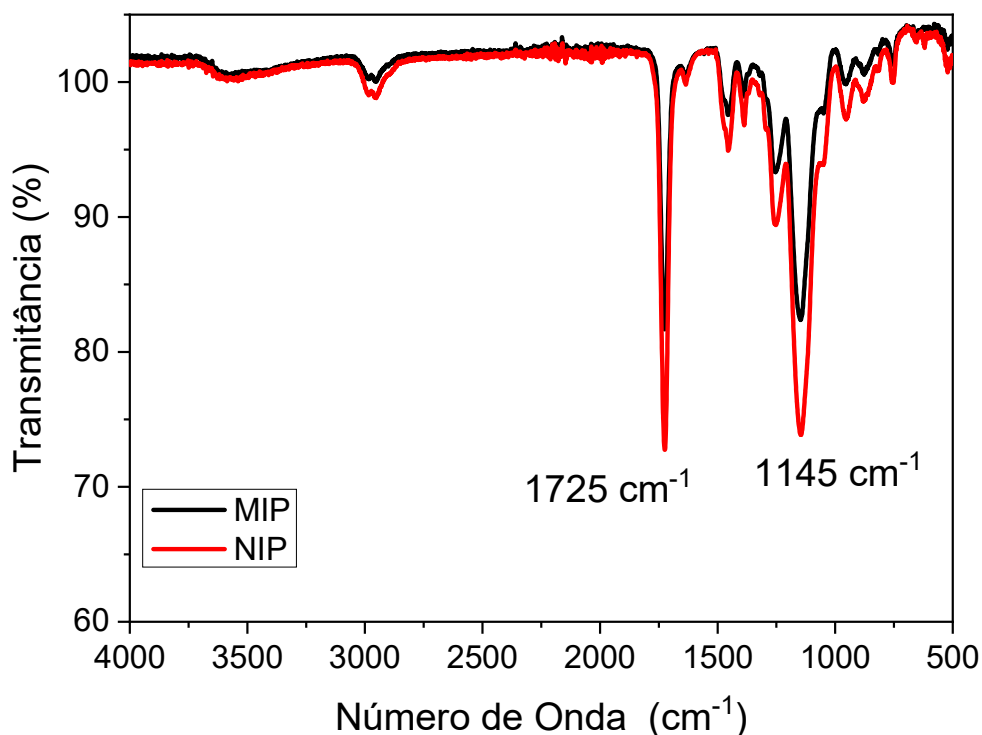
Fonte: O autor, 2025.

Em geral, as partículas MIP parecem ser ligeiramente menores, homogêneas e têm uma superfície mais áspera em comparação com as partículas NIP, indicando um material mais

granular. Essa diferença em tamanho e textura de superfície pode aumentar a área de superfície potencialmente, melhorando a eficiência de adsorção do contaminante analisado (Lopez et al., 2023). Quinto (2019) ressalta que este perfil rugoso ou granular, influenciam diretamente na eficiência da adsorção do MIP, quando comparado com o material de controle. Além disso, Quinto (2019) ainda destaca que este fato é influenciado pelo processo de lavagem. A morfologia mostrada nas imagens (Figuras 17c e d) válida a síntese bem-sucedida do polímero, confirmando que o processo atingiu os resultados esperados. Essas observações indicam que o controle das variáveis durante a síntese foi bem administrado, levando à formação da estrutura desejada

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais nos polímeros. O MIP e o NIP exibiram características morfológicas semelhantes. Ao examinar as imagens, ambos os materiais têm estruturas comparáveis, indicando diferenças mínimas. A Figura 18 apresenta o espectro infravermelho para o polímero impresso molecularmente (MIP) e o polímero não impresso (NIP).

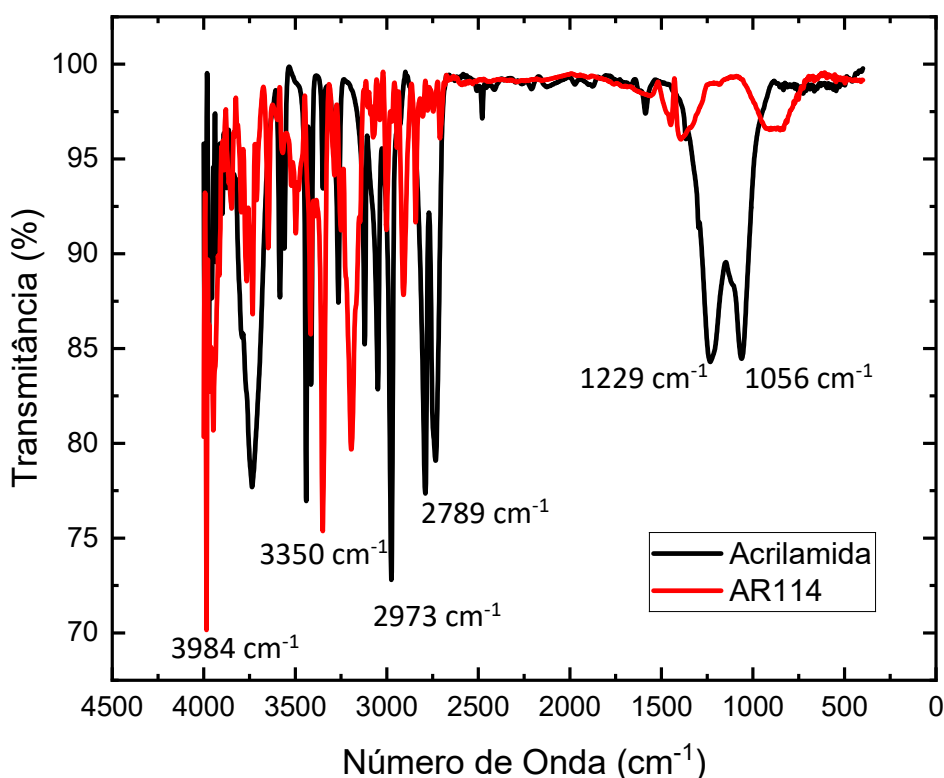
Figura 18 - Os espectros FTIR de MIP e NIP são apresentados para o intervalo de 4000–500 cm^{-1} , ilustrando as principais vibrações dos grupos funcionais.



Fonte: O autor, 2025

Analisando o gráfico, pode-se observar que tanto o MIP quanto o NIP apresentaram comportamentos semelhantes. No entanto, as intensidades de transmitância das amostras apresentaram algumas diferenças, conforme mostrado na Figura 18. Adicionalmente, duas bandas são notáveis. A banda mais intensa, entre 1700 e 1750 cm^{-1} , corresponde ao grupo éster, especificamente devido à vibração de estiramento $\text{C}=\text{O}$, enquanto a segunda banda, aproximadamente entre 1000 e 1250 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento CO , também pertencente ao grupo éster. (Pavia et al., 2010; Foguel et al., 2017). Para entender mais sobre a estrutura analisada, foram realizadas as Espectroscopias na região do infravermelho também de forma isoladas, ou seja, do Corante vermelho ácido 114 e do monômero acrilamida (Figura 19).

Figura 19 - Os espectros FTIR do corante ácido vermelho 114 e do monômero acrilamida.

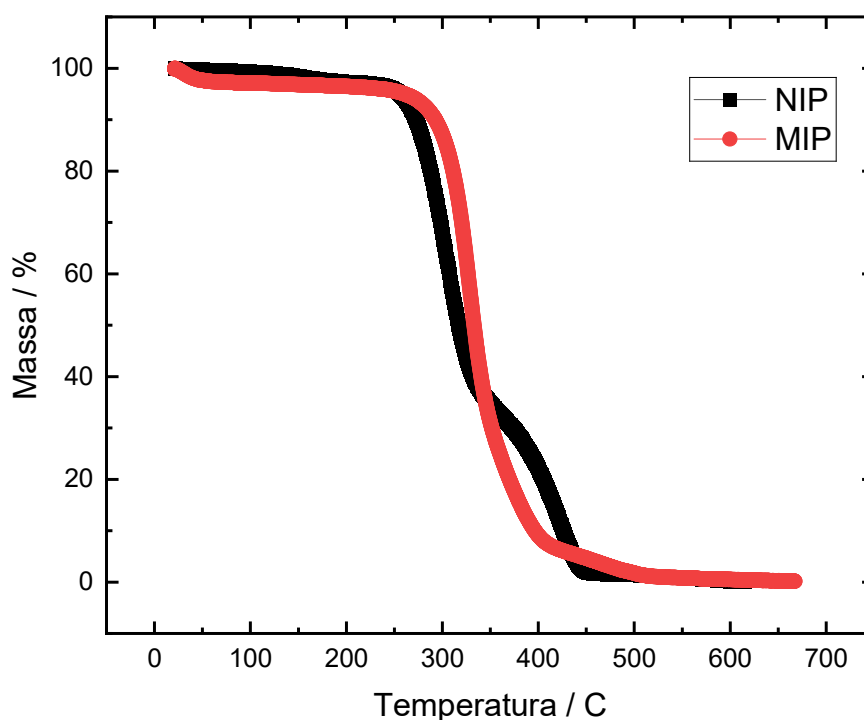


Comparando as Figuras 18 e 19, podemos observar que as bandas que se destacaram são divergentes. Como a caracterização FTIR do MIP foi realizada após a remoção do analito, pelo procedimento da lavagem, já era esperado que nenhuma banda referente ao corante ácido vermelho 114 fosse detectada, pois neste momento, o monômero estrutural é o principal componente do MIP e NIP (Mortari, 2023). Os estudos realizados anteriormente por Soylemez (2021), apresentaram resultados semelhantes, onde o autor utiliza o MIP para adsorção seletiva

para diferentes corantes. O mesmo destaca que os picos das bandas referentes aos corantes, desaparecem quase que integralmente após o processo de Lavagem. Estes fatos ajudam a validar que a síntese do MIP foi bem-sucedida, que o processo de lavagem foi realizado corretamente, sendo composto em último momento, apenas pelas cavidades seletivas, compostas estruturalmente por EGDMA.

Quanto ao perfil termogravimétrico, a Figura 20 apresenta a variação da massa do MIP e NIP, em função da temperatura, após a extração do molde.

Figura 20 - O perfil da análise termogravimétrica (TGA) do (a) Polímero Molecularmente Impresso (MIP) e (b) NIP, destaca suas fases de decomposição e estabilidade térmica



Fonte: O autor, 2025

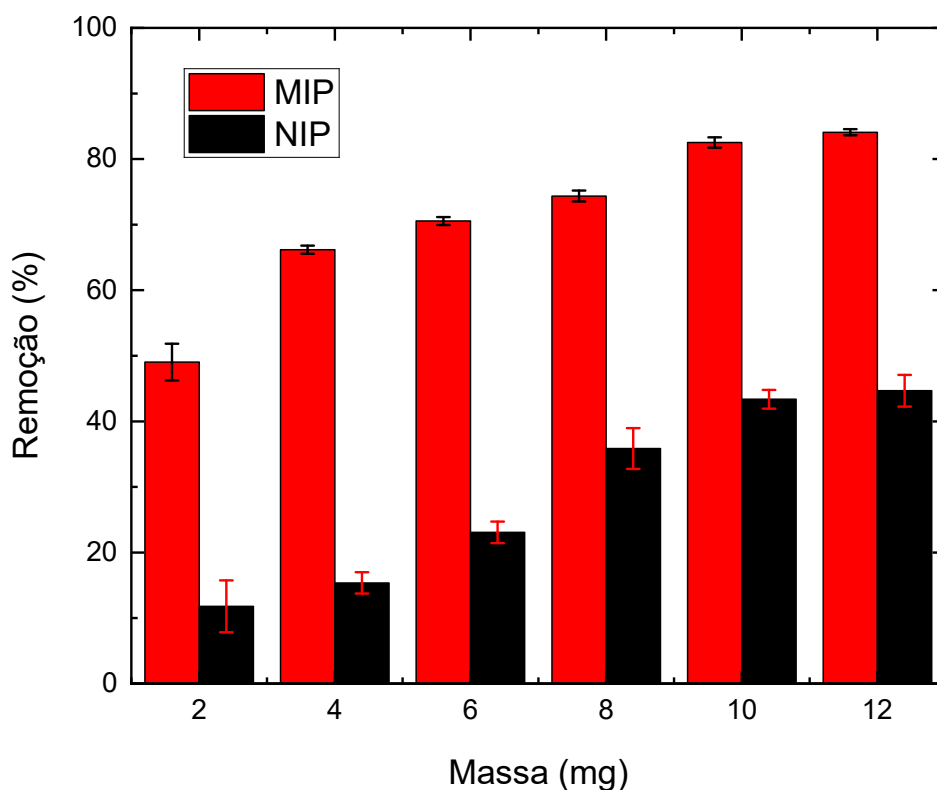
Conforme ilustrado na Figura 20, o material perdeu inicialmente, uma pequena parcela de sua massa, provavelmente atribuída a perda de água e etanol ainda contidos no interior do material, ou seja, que não foram eliminados durante o processo de secagem (Adaauto *et al.*, 2020). Em seguida, permaneceu estável até que as temperaturas atingiram cerca de 280°. Após esse ponto, mudanças perceptíveis na estabilidade ocorreram. Pode-se observar que ambos os polímeros não apresentam perda de massa significativa até aproximadamente 300°C, sugerindo

que eles mantêm boa estabilidade térmica dentro dessa faixa de temperatura. Isso indica que os materiais resistem à degradação térmica nessas condições, destacando sua adequação para várias aplicações. Na faixa de temperatura de 280°C a 450°C, o MIP e o NIP exibem uma perda de massa acentuada de aproximadamente 85%, provavelmente atribuída à degradação dos grupos funcionais, incluindo as ligações éster, além das cadeias poliméricas (Tarley *et al.*, 2017). Essas descobertas indicam ainda que, do ponto de vista termogravimétrico, o MIP e o NIP exibem propriedades térmicas e resistência semelhantes até 280°C. Os resultados obtidos se assemelham ao estudo realizado por Foguel (2015), onde o mesmo ressalta que o MIP pode ser utilizado em uma vasta faixa de temperatura, e que podemos considerar um material vantajoso, se comparado a compostos biológico como enzimas e anticorpos, que são considerados altamente sensíveis a mudanças de temperatura.

5.4. OTIMIZAÇÃO DA MASSA DO MATERIAL

A quantidade de material adsorvente afeta significativamente o processo de adsorção, influenciando sua eficiência. Identificar a quantidade ótima é essencial para maximizar o desempenho de adsorção (Zulfikar *et al.*, 2018). A figura 23, apresenta os dados que relacionam a quantidade do MIP e NIP, com a porcentagem no corante ácido vermelho 114 das soluções.

Figura 21 - Relação entre remoção de corante AR-114 (%) e massa do MIP e NIP (mg). O teste foi conduzido com uma solução de 10 mL a uma concentração de 10 (mg·L⁻¹).



Fonte: O autor, 2025.

Conforme mostrado na Figura 21, as massas selecionadas na metodologia exibiram suas respectivas eficiências de remoção. Pode-se observar que, à medida que a massa do MIP aumentou, houve um aumento correspondente na adsorção do corante, ou seja, elevando a quantidade de massa do polímero implica diretamente a um aumento na capacidade de remoção. Este fato pode ser explicado pelo aumento do número de sítios ativos responsáveis pela adsorção do analito. Quinto (2023). O mesmo comportamento foi notado nas soluções quem continham o NIP. Além disso, aumentos significativos foram observados até 10 mg. Além deste ponto, a porcentagem de adsorção não mostrou mudanças significativas com novos aumentos na massa dos polímeros. Dessa forma, uma massa de 10 mg foi selecionada para testes subsequentes.

5.5. ESTUDO CINÉTICO

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos modelos aos dados experimentais são apresentados na Tabela 3. O modelo pseudo-primeira ordem apresentou o melhor desempenho, com um valor de AICC de -30,89 e uma probabilidade de 99,99% de descrever adequadamente os dados experimentais. Esses resultados indicam que esse modelo apresenta a maior compatibilidade com os dados observados, destacando-se entre os demais modelos testados, o que sugere sua maior adequação para descrever o processo de adsorção investigado. O modelo Pseudo-primeira ordem é baseado na capacidade de adsorção de contaminantes sólidos, como íons metálicos e poluentes orgânicos (Cavanaugh; Neath, 2019; Oliveira et al., 2024). Um ponto a destacar é que por se tratar de uma impressão molecular, o mais comum é os dados sejam descritos por modelo pseudo-segunda ordem. Soylemez (2021) enfatiza que se a etapa de determinação da taxa for a difusão do analito, será prevalecido o modelo cinético pseudo-primeira ordem, enquanto se for baseada na interação química entre o adsorvente e analito, estará se tratando de um modelo cinético pseudo-segunda ordem. O presente estudo trata-se de uma impressão molecular, e nela, é esperado que a adsorção pelos polímeros, seja controlado por interação química (Yusof et al., 2013).

Tabela 3 - Análise comparativa de modelos estatísticos utilizados em estudos cinéticos.

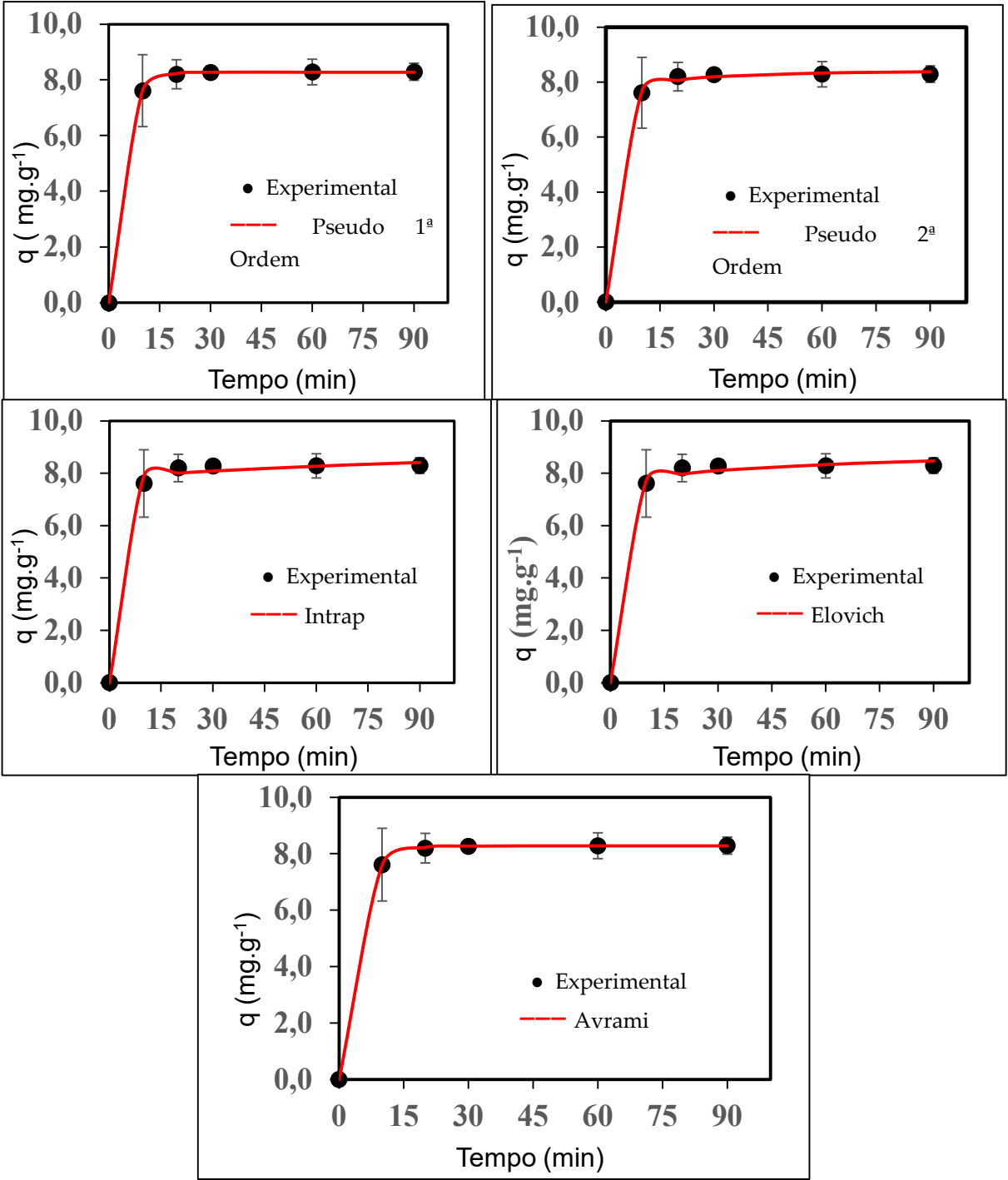
Modelo	Equação	Parâmetros do Modelo	Critérios de Seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AICc	WI
Pseudo - 1° Order	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e = 8.3$ $K_1 = 0.2517$	0.9975	0.9951	-36.89	-30.89	0.999914
Pseudo - 2° Order	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$q_e = 8,5$ $K_2 = 0.1176$	0.8831	0.7661	-17.59	-11.59	0.000064
Intraparticle Diffusion	$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C$	$k_{id} = 0.0821$ $C = 7.6349$	0.5096	0.0192	-10.42	-4.42	0.000002
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta + \ln t)$	$\alpha = 2.967$ $\beta = 309369667.32$	0.6126	0.2252	-11.6	-5.6	0.000003

Avrami	$q_t = q_e(1 - e^{-(k_{AV}t)^n})$	$q_e = 8.3$ $k_{AV} = 0.1189$ $n = 2.1174$	0.9975	0.9902	-32.87	-8.87	0.000016
--------	-----------------------------------	--	--------	--------	--------	-------	----------

Fonte: O autor, 2025.

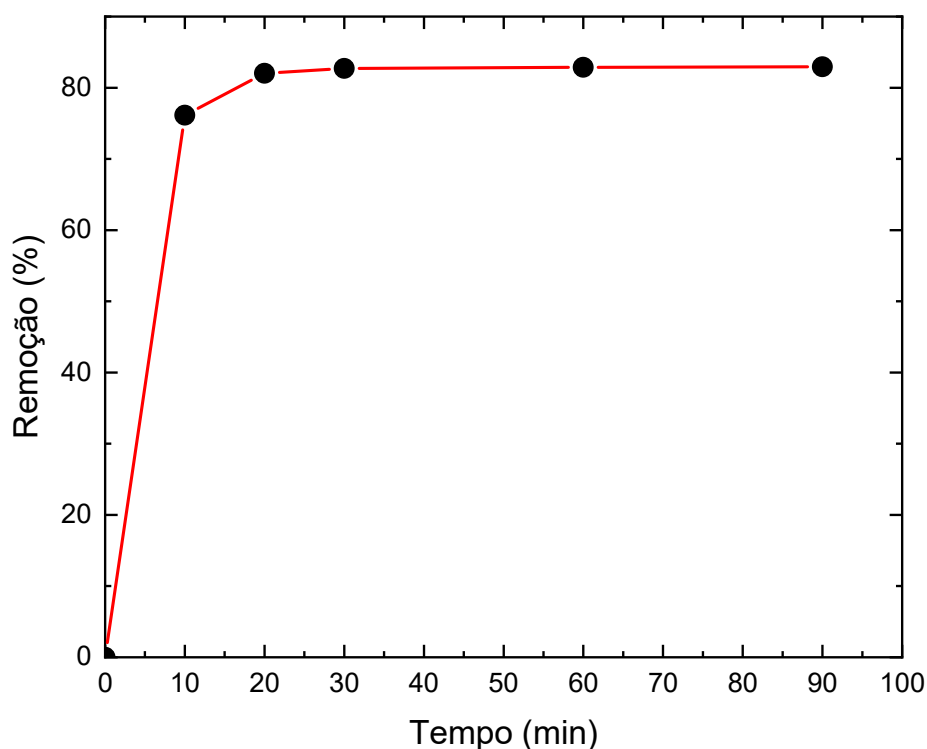
A evolução da cinética de adsorção do Polímero Molecularmente Impresso e o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais são mostrados na Figura 22. Pode-se observar que a adsorção do corante AR114 ocorre rapidamente no início, seguida de um aumento mais gradual, até atingir o equilíbrio após 60 minutos (Figura 23).

Figura 22 - Relação entre a remoção do corante AR-114 (%) e o tempo de agitação da solução (min)



Fonte: O autor, 2025.

Figura 23 - Relação entre a remoção do corante AR-114 (%) e o tempo de agitação da solução (min)



Fonte: O autor, 2025.

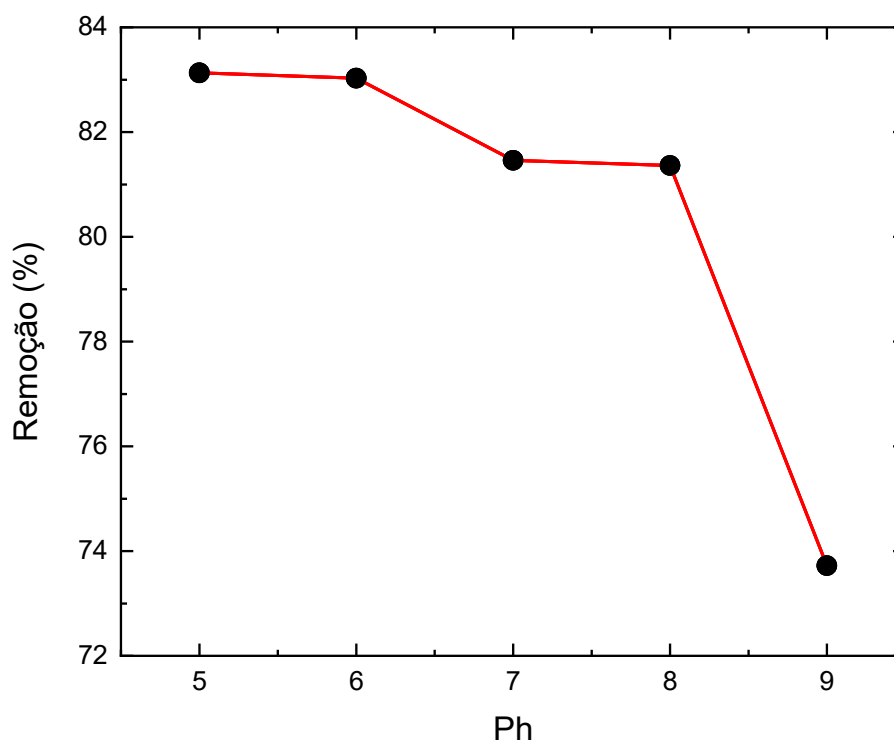
Analisando o processo de remoção do analito, pode-se destacar que o mesmo é dividido em duas grandes etapas: a primeira, uma alta adsorção inicial e de forma rápida. Nesta etapa ocorre uma adsorção de superfície, onde ocorre na parte mais externa desta. Em seguida, por um período relativamente mais lento de adsorção, e de forma prolongada. (Sadia et al., 2023). Neste segundo estágio, o processo de adsorção ocorre principalmente por meio do analito ora adsorvido na superfície, sendo levado para pontos mais internos do material adsorvente, ou seja, adsorção na superfície interna. Dessa forma, no início, a adsorção foi rápida, principalmente entre os primeiros 30 minutos. Fato este ocorrido provavelmente devido à exposição da maioria dos sítios ativos ligação no MIP, ou seja, dos locais ainda não preenchidos.

5.6 INFLUÊNCIA DO PH

Como pode ser observado na Figura 24, a variação do pH influenciou significativamente na remoção do corante AR-114 da solução, ou seja, na adsorção realizada pelo MIP. Pode-se

observar que o polímero foi mais eficiente em soluções com pH ácido, sendo o pH 5 a solução com maior adsorção.

Figura 24 - Variação da adsorção do corante AR-114, de acordo com a mudança do pH da solução. Soluções de 10 ml com concentração de 10 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



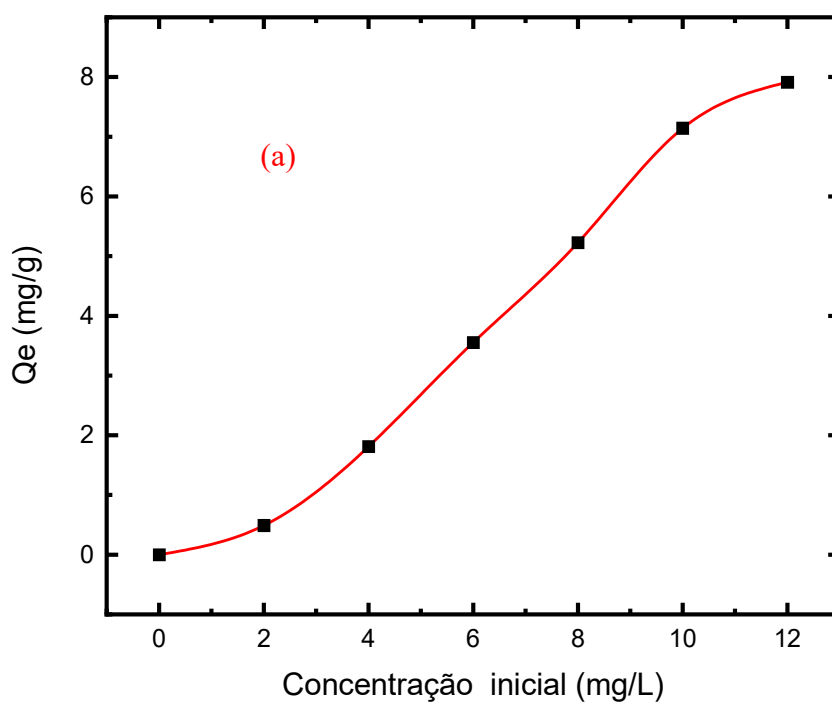
Fonte: O autor, 2025.

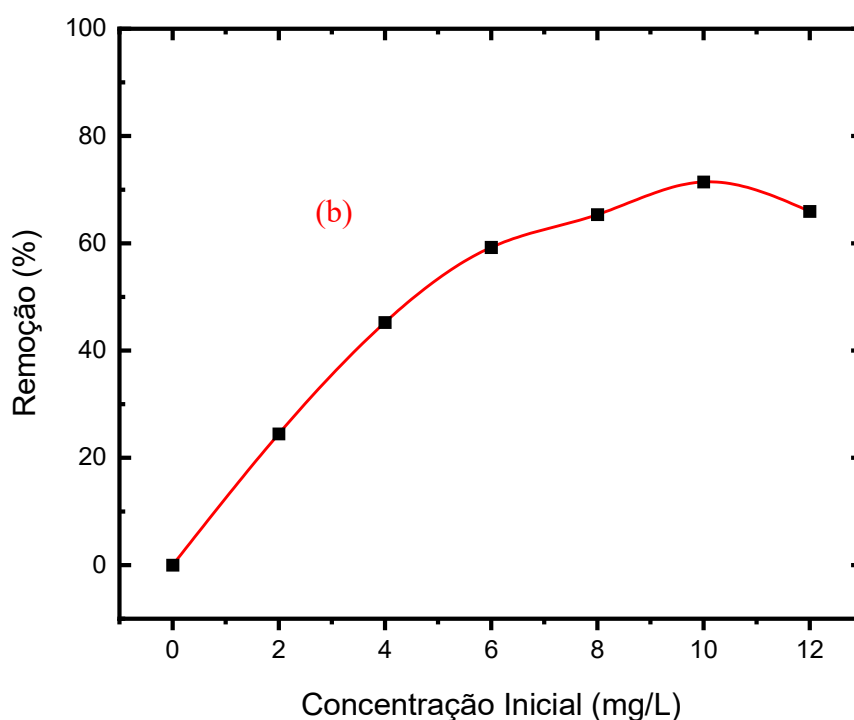
Com cada aumento do pH, a porcentagem de adsorção diminuiu, caindo bruscamente em pH 9. Como o pH do corante AR-114 é ácido, com pH menos ácido, a desprotonação do AR-114 pode ocorrer, levando a menos ligações de hidrogênio entre o analito e os poros dos MIPs. Já quando acontece a protonação dos grupos funcionais do MIP e dos grupos sulfonados do corante AR-114, serão favorecidas as interações do tipo hidrogênio, além das forças eletrostáticas atrativas. (Khan et al., 2017). Portanto, levando em consideração esses resultados, o pH 5,0 foi selecionado como o ideal. Este comportamento também foi relatado no estudo realizado por Sadia (2023), que utiliza Polímeros Molecularmente Impressos para a adsorção seletiva de um corante do tipo Azo, onde o Ph ideal, para efeitos de otimização foi o mesmo. Este fato reforça a tendência de adsorção preferencial em meios ácidos.

5.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Conforme observado na Figura 25.a, os dados do teste de concentração mostram que, à medida que a concentração da solução aumenta, a quantidade de corante removido também aumenta. No entanto, conforme ilustrado na Figura 25.b, quando a concentração atinge 10 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), a porcentagem de remoção de corante diminui, indicando potencial saturação da solução.

Figura 25 - a) Quantidade adsorvida de corante AR-114 em função da concentração. b) Porcentagem de remoção de corante em função da concentração





Fonte: O autor, 2025.

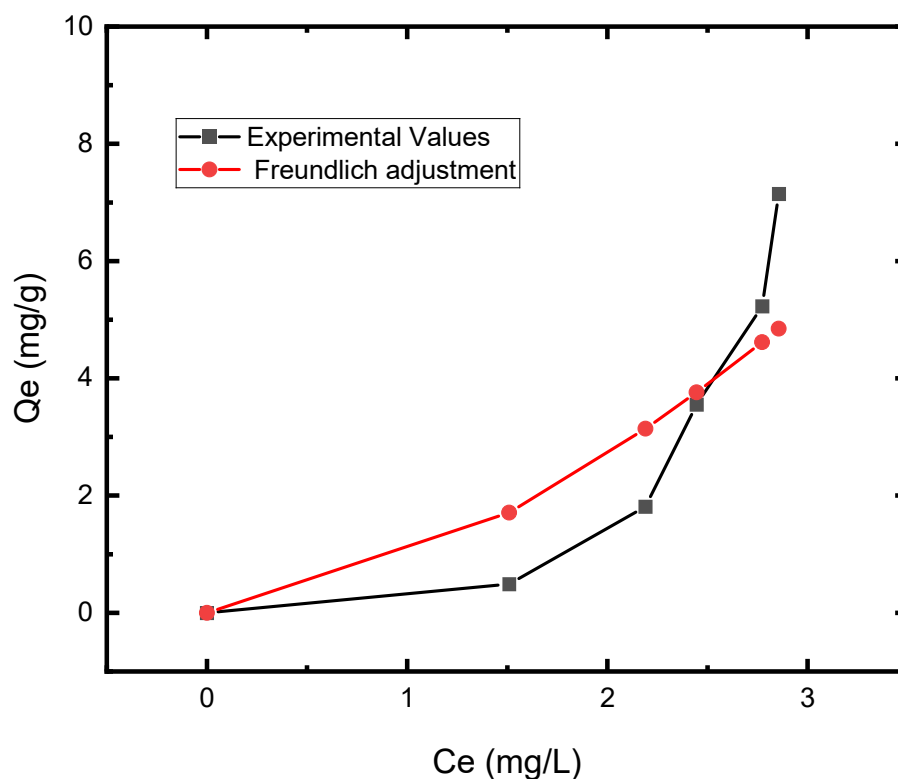
Os resultados foram analisados usando modelos de adsorção, que avaliam a capacidade de adsorção, a eficácia e o desempenho de um material adsorvente (Castro et al., 2021; Wang; Guo, 2020). Conforme descrito na metodologia, a seleção do modelo foi realizada usando o critério de Akaike. Este critério, desenvolvido em 1974 e revisado em 1978, determina o modelo que melhor se ajusta aos dados obtidos usando os parâmetros AIC e AICc (Akaike, 1974; Akaike, 1979). Os valores dos parâmetros obtidos a partir dos dados experimentais são mostrados na Tabela 4. De acordo com os resultados, a isoterma de Freundlich exibiu o menor critério de Akaike corrigido (3,492), juntamente com pesos de Akaike mais altos (0,9995) e um valor R^2 (0,971). Portanto, o modelo de Freundlich foi o mais adequado para os dados, com 99,95% de probabilidade de representar com precisão os resultados ajustados. A isoterma de Freundlich assume a formação de multicamadas, o que significa que não se limita à formação de monocamadas, o que pode sugerir um alto potencial de adsorção. Além disso, é responsável pela distribuição heterogênea das afinidades de adsorção (Tahir et al., 2016). O gráfico da isoterma de adsorção na Figura 26 ilustra a comparação entre os dados experimentais e o modo ajustado

Tabela 4 - Parâmetros de escolha do modelo Isoterma a ser selecionado

Comparação dos Modelos		
Modelo	Parâmetros	Temperatura (°C)
		28
Langmuir	SQR	17.341
	DPR	5.780
	R ² (T)	0.382
	R ² aj	0.176
	χ ²	4.977
	AIC	12.772
	AICc	18.772
	Δ	15.2806
	EXP(-1/2Δ)	0.005
	WI	0.0005
Freundlich	SQR	0.816
	DPR	0.272
	R ² (T)	0.971
	R ² aj	0.961
	χ ²	0.174
	AIC	-2.508
	AICc	3.492
	Δ	0
	EXP(-1/2Δ)	1
	WI	0.9995

Fonte: O autor, 2025

Figura 26 - Isotermas de adsorção, comparando os dados experimentais com o modelo de Freundlich ajustado.

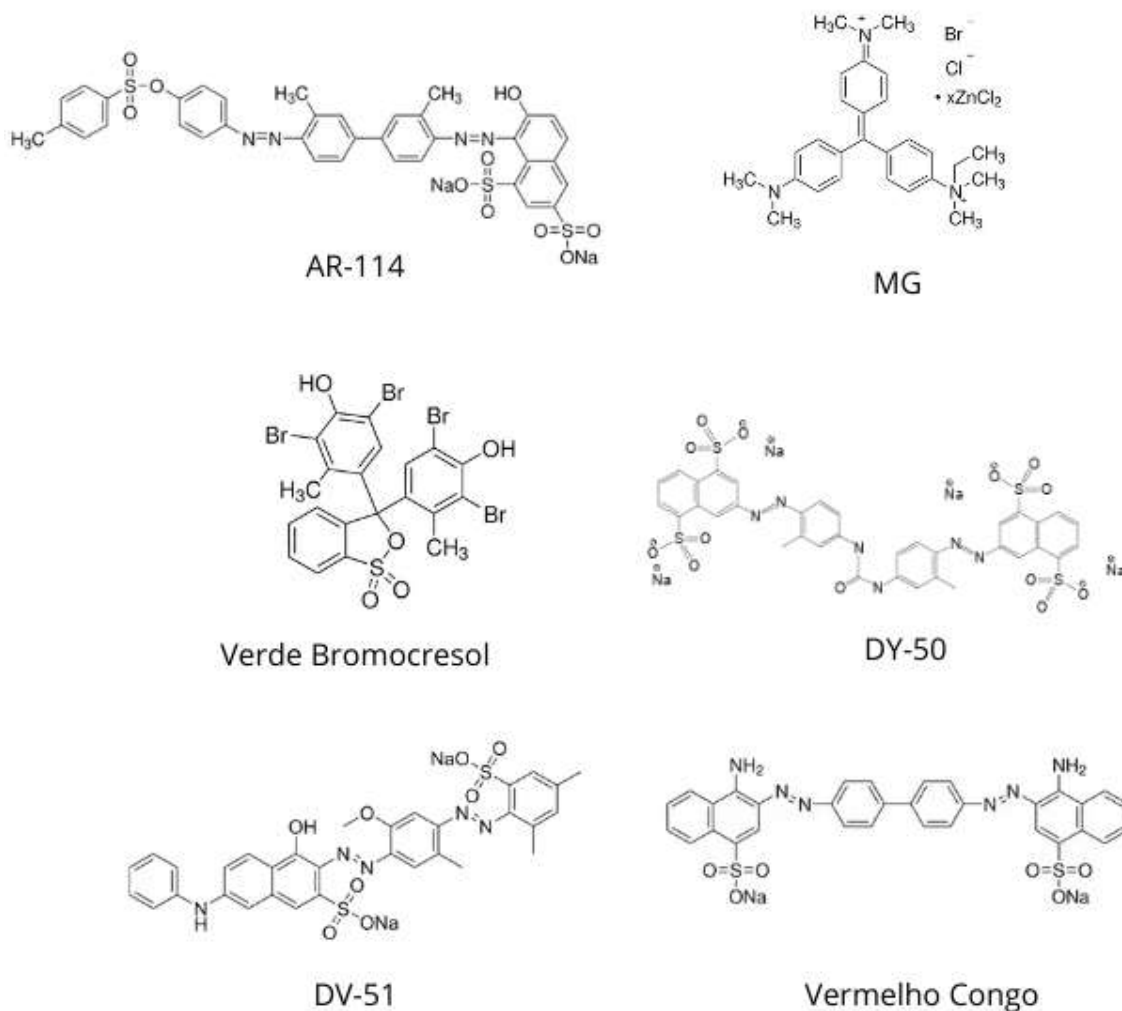


Fonte: O autor, 2025.

5.8 TESTE DE SELETIVIDADE

Para confirmar a formação de cavidades seletivas no polímero molecularmente impresso, duas comparações foram realizadas. Na primeira, a eficiência do MIP para remoção do corante AR-114 foi comparada com outros cinco corantes: Amarelo Direto 50 (DY50), Verde de Bromocresol, Verde de Metila (MG), Violeta Direto 51 (DV-51) e Vermelho Congo onde suas estruturas químicas são apresentadas na figura 27.

Figura 27 - Estrutura química dos corantes utilizados no teste de seletividade

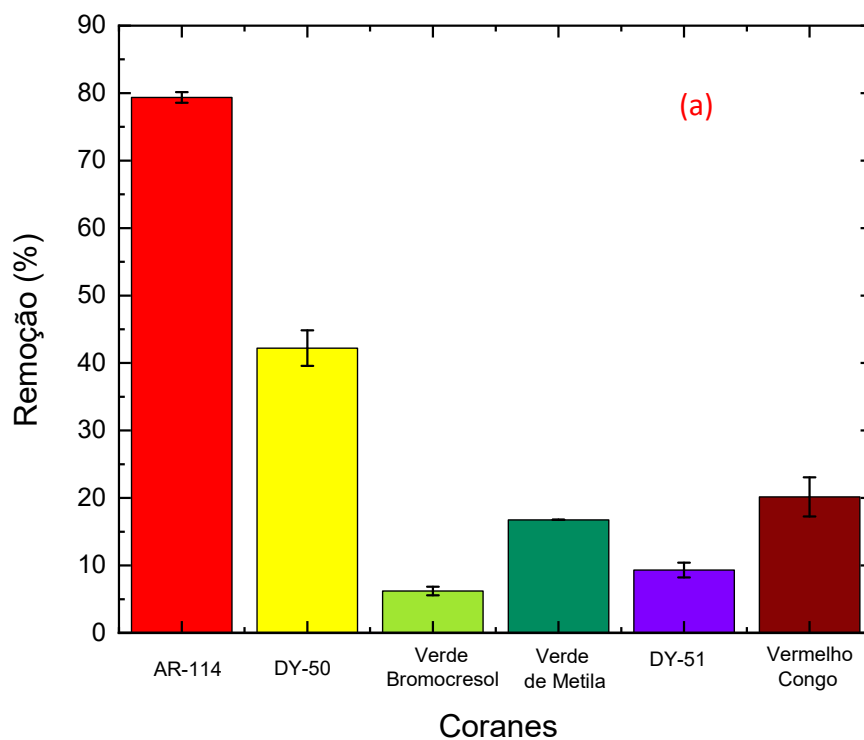


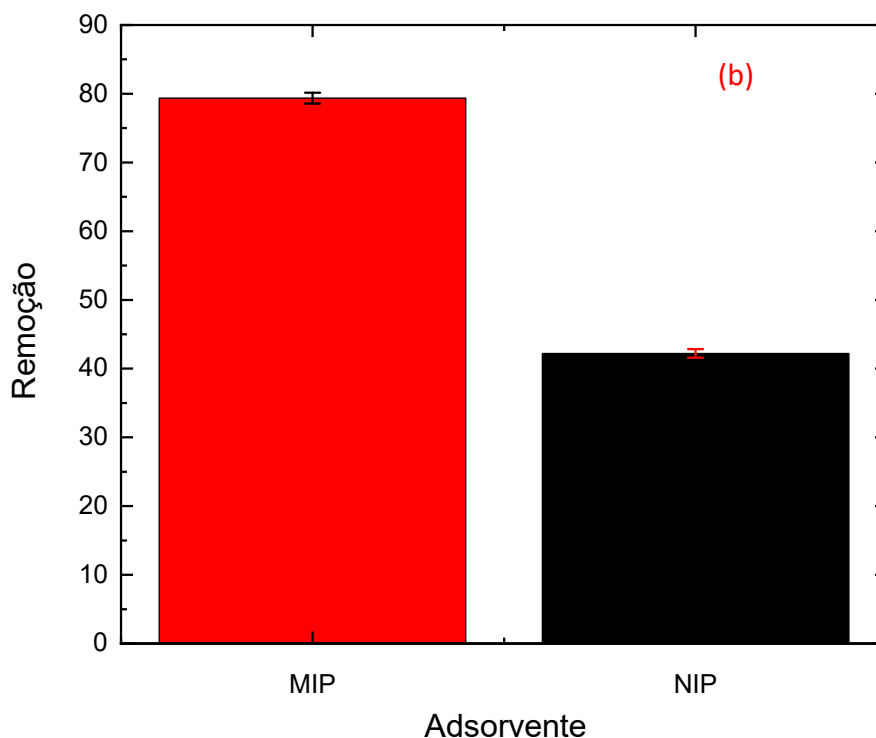
Fonte: Adaptado do site da empresa Sigma-Aldrich

Os resultados indicam que o corante mais removido foi o AR-114, como pode ser visto na Figura 28.a. O fato do corante AR-114 ser utilizado como molécula molde na impressão do MIP, justifica sua remoção mais eficaz. Assim, as cavidades seletivas geradas na impressão molecular, favorecem uma remoção eficaz do analito específico em questão. Um fator interessante a destacar é que o MIP obteve um valor de 42% de remoção do corante DY-50. Um fato que pode estar associado, é a semelhança da estrutura química entre as moléculas dos corantes AR-114 E DY-50, possuindo o grupo azo (-N=N-) em sua cadeia. Na estrutura do Vermelho do congo, também é possível notar um pouco de semelhança possuindo dois grupos

azo (diazó), entretanto não como o DY-50, que além de possuir apenas um grupo azo, possuem $-\text{SO}_3\text{Na}$ e $-\text{OH}$ como auxocromos, assim como o AR-114.

Figura 28 - a) Adsorção de cada corante obtido por MIP. b) Adsorção do corante AR-114 por MIP e NIP





Fonte: O autor, 2025.

Além disso, foi feita uma comparação entre MIP e NIP para determinar qual dos materiais removeu melhor o corante AR-114. Os resultados mostraram que o MIP removeu 79,83% do analito, enquanto o NIP removeu 42,21% (Figura 28.b). Os resultados estão em consonância com o estudo desenvolvido por Franco (2016), onde foi realizado uma comparação na eficiência da adsorção realizada por um MIP e por um NIP, quando utilizados para adsorver o corante Disperse Red 73, onde o MIP apresentou maior adsorção, justificado pela presença de sítios de reconhecimento específico do MIP. Esses dados comprovam a seletividade do polímero impresso molecularmente, o que vai ao encontro da ideia inicial da pesquisa indicando a potencial eficácia do polímero na adsorção do corante AR-114 de efluentes têxteis

6. CONCLUSÕES

Este estudo apresenta um polímero molecularmente impresso (MIP) usando acrilamida como monômero funcional. Este novo método aumentou a seletividade e a capacidade de adsorção do polímero para o corante vermelho ácido 114 (AR114).

A análise computacional forneceu características sobre as propriedades eletrônicas e a estabilidade do MIP, enquanto os resultados experimentais confirmaram sua eficiência de adsorção superior em comparação ao polímero não impresso (NIP). O MIP apresentou características morfológicas distintas do NIP, divergindo em tamanho e textura da superfície. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), sugeriu que ambos os polímeros possuem sua estrutura composta apenas pelo monômero estrutural. O perfil da análise termogravimétrica (TGA) demonstrou que MIP e NIP exibem propriedades térmicas e resistência semelhantes até 280°C. O meio com pH 5 foi selecionado como o ideal para a remoção do Corante AR-114. O MIP seguiu um modelo cinético de primeira ordem ($R^2 = 0,9975$ e $AICc = -30,89$), sendo descrita pela isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9710$ e $AICc = 3,492$), indicando uma alta capacidade de remoção de corante. Além disso, o MIP demonstrou seletividade significativa para AR114, com aproximadamente 80% de seletividade. O uso de acrilamida, com seus grupos funcionais exclusivos, permite a criação de sítios de ligação altamente específicos dentro do polímero, melhorando sua eficiência na remoção de poluentes de águas residuais têxteis. Esta abordagem inovadora destaca o potencial do MIP como um adsorvente eficaz para mitigar a poluição ambiental na indústria têxtil.

7. REFERÊNCIAS

XAVIER FERREIRA, V., FERRI CINTRÃO, J. F., CHIARI SILVA, E. C., & MAINTINGUER, S. I. (2019). O uso sustentável da água: a produção mais limpa em uma indústria têxtil do estado de São Paulo. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, 22(3), 119. <https://doi.org/10.25061/2527-2675/rebram/2019.v22i3.777>

ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**, 2023. Perfil do setor. Disponível em : <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor/>. Acesso em 01 ago. 2023

VANESSA MARITE GARCIA PINTO. Tratamento de efluentes têxteis, por processos eletroquímicos, para a reutilização em processos de tingimento. Tese de Doutorado. 2023.

ISLAM, MD. M., AIDID, A. R., MOHSHIN, J. N., MONDAL, H., GANGULI, S., & CHAKRABORTY, A. K. (2025). A critical review on textile dye-containing wastewater: Ecotoxicity, health risks, and remediation strategies for environmental safety. **Cleaner Chemical Engineering**, 11, 100165. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2025.100165>

AL-TOHAMY, R., ALI, S. S., LI, F., OKASHA, K. M., MAHMOUD, Y. A. G., ELSAMAHY, T., JIAO, H., FU, Y., & SUN, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. In **Ecotoxicology and Environmental Safety** (Vol. 231). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>

QUEIROZ, M. T. A., QUEIROZ, C. A., ALVIM, L. B., SABARÁ, M. G., LEÃO, M. M. D., & DE AMORIM, C. C. (2019). Restructuring in the flow of textile wastewater treatment and its relationship with water quality in Doce River, MG, Brazil. **Gestao e Producao**, 26(1). <https://doi.org/10.1590/0104-530X1149-19>

BERRADI, M., HSISSOU, R., KHUDHAIR, M., ASSOUAG, M., CHERKAOU, O., EL BACHIRI, A., & EL HARFI, A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. In **Heliyon** (Vol. 5, Issue 11). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>

LELLIS, B., FÁVARO-POLONIO, C. Z., PAMPHILE, J. A., & POLONIO, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>

FOGUEL, M. V., PEDRO, N. T. B., WONG, A., KHAN, S., ZANONI, M. V. B., & SOTOMAYOR, M. DEL P. T. (2017). Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective adsorption and quantification of Acid Green 16 textile dye in water samples. **Talanta**, 170, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.04.013>

ACID RED 114 PROPERTY Disponível em: https://amp.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0147792.htm. Acesso em : 18 de Maio de 2024.

XAVIER, C. S. F., CRISPINIANO, F. F., DO NASCIMENTO, K. K. R., DE ALMEIDA, M.

M., & VIEIRA, F. F. (2021). Drying and evaluation of sugarcane bagasse, as adsorbent of textile dyes present in aqueous solutions. **Revista Materia**, 26(1). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620210001.1237>

GITA, S., PRAKASH SHUKLA, S., DESHMUKHE, G., RAJDEO SINGH, A., & GON CHOUDHURY, T. (2023). Adsorption linked fungal degradation process for complete removal of Lanasyne olive dye using chemically valorized sugarcane bagasse. **Waste Management Bulletin**, 1(1), 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2023.04.002>

Organização das Nações Unidas. Disponível em :<<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em 03 de Julho de 2024.

TRIVEDI, M. U., KANTH P, C., CHAKRABORTY, T., KURESHI, M., GALLA, S., & PANDEY, M. K. (2024). Tailored nano clay blends for enhanced dye mixture adsorption in wastewater treatment. **Hybrid Advances**, 7. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100298>

LERMEN, A. M., FRONZA, C. S., DIEL, J. C., SCHEIN, D., CLERICI, N. J., GUIMARÃES, R. E., BOLIGON, S. D., & SCHER, A. C. (2021). A utilização de resíduos agroindustriais para adsorção do corante azul de metileno: uma breve revisão / The use of agro-industrial waste for adsorption of the blue dye of methylene: a brief review. **Brazilian Applied Science Review**, 5(1), 273–288. <https://doi.org/10.34115/basrv5n1-017>

KHAN, S., HUSSAIN, S., WONG, A., FOGUEL, M. V., MOREIRA GONÇALVES, L., PIVIDORI GURGO, M. I., & TABOADA SOTOMAYOR, M. DEL P. (2018). Synthesis and characterization of magnetic-molecularly imprinted polymers for the HPLC-UV analysis of ametryn. **Reactive and Functional Polymers**, 122, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.002>

LÓPEZ, R., KHAN¹, S., TORRES¹, S. E., WONG², A., SOTOMAYOR², M. D., & PICASSO¹, G. (2023). Síntese e Caracterização de Polímero Magnético Molecularmente Impresso para Monitoramento de Amoxicilina em Amostras Reais Utilizando o Método Cromatográfico. **Magnetoquímica**. <https://doi.org/10.3390/magnetoquímica9040092>

LUNA QUINTO, M., KHAN, S., PICASSO, G., & TABOADA SOTOMAYOR, M. D. P. (2020). Synthesis, characterization, and evaluation of a selective molecularly imprinted polymer for quantification of the textile dye acid violet 19 in real water samples. **Journal of Hazardous Materials**, 384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121374>

SILVA, A. S. F. Avaliação de práticas e performance da manufatura enxuta, via benchmarking, para diagnóstico da indústria de confecções. 2009. Tese (Doutorado em Eng. de Produção). Escola de Eng. de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009
Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.** 1996, 77, 3865–3868, DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865

TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. **Phys. Rev. Lett.** 2009, 102, 073005, DOI: 10.1103/physrevlett.102.073005

BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; HAVU, V.; REN, X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. Ab initio Molecular Simulations With Numeric Atom-Centered Orbitals.

Comput. **Phys.Commun.** 2009, 180, 2175–2196, DOI: 10.1016/j.cpc.2009.06.022

HAVU, V.; BLUM, V.; HAVU, P.; SCHEFFLER, M. Efficient Integration for all-Electron Electronic Structure Calculation Using Numeric Basis Functions. *J. Comput. Phys.* 2009, 228, 8367–8379, DOI: 10.1016/j.jcp.2009.08.008

BARONE, V.; COSSI, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model, *The Journal of Physical Chemistry A* 1998 102 (11), 1995-2001. DOI: 10.1021/jp9716997

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 5.0 WIREs Comput. **Molec. Sci.**, 2022 12(1)e1606doi.org/10.1002/wcms.1606

BECKE, A. D. (1993). "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories". *J. Chem. Phys.* 98 (2): 1372–1377. Bibcode:1993JChPh..98.1372B. doi:10.1063/1.464304.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010 132 154104-XXXXdoi.org/10.1063/1.3382344

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory *J. Comput. Chem.*, 2011 32(7)1456-1465doi.org/10.1002/jcc.21759

WEIGEND, F. AND AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: **Design and assessment of accuracy, Physical Chemistry Chemical Physics**, 2005, 7, 3297-3305. DOI <https://doi.org/10.1039/B508541A>

MORTARI, B. Desenvolvimento, otimização e aplicação de sensor biomimético com tradução óptica seletivo ao corante verde ácido 16. Universidade Estadual Paulista Instituto de Química-Araraquara. 2019

LÓPEZ¹, R., KHAN¹, S., TORRES¹, S. E., WONG², A., SOTOMAYOR², M. D., & PICASSO¹, G. (2023). Artigo Síntese e Caracterização de Polímero Magnético Molecularmente Impresso para Monitoramento de Amoxicilina em Amostras Reais Utilizando o Método Cromatográfico Palavras-chave: amoxicilina; núcleo; nanopartículas superparamagnéticas; **Magnetoquímica**. <https://doi.org/10.3390/magnetoquímica9040092>

PAVIA, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. Espectroscopia no Infravermelho. In: _____. *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. **Washington: Cengage Learning**, 2010. Cap 2, p. 15-98

MORTARI, B., KHAN, S., WONG, A., & DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR, M. (2023). Molecularly Imprinted Polymer-Coated CdTe Quantum Dots for Fluorometric Detection of Sulfonamide Antibiotics in Food Samples. **Biosensors**, 13(9). <https://doi.org/10.3390/bios13090877>

ZULFIKAR, M. A., MUSTAPA, AMRAN, M. B., ALNI, A., & WAHYUNINGRUM, D. (2018). Adsorption of cationic dye from aqueous solution using molecularly imprinted polymers (MIPs). **Desalination and Water Treatment**, 103, 102–112. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21936>

LUNA QUINTO, M., KHAN, S., VEGA-CHACÓN, J., MORTARI, B., WONG, A., TABOADA SOTOMAYOR, M. D. P., & PICASSO, G. (2023). Development and Characterization of a Molecularly Imprinted Polymer for the Selective Removal of Brilliant Green Textile Dye from River and Textile Industry Effluents. **Polymers**, 15(18). <https://doi.org/10.3390/polym15183709>

CAVANAUGH, J. E., & NEATH, A. A. (2019). The Akaike information criterion: Background, derivation, properties, application, interpretation, and refinements. In **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics** (Vol. 11, Issue 3). Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/wics.1460>

OLIVEIRA, M. B., DE MELO, E. I., BELAZ, K. R. A., DOS SANTOS COSTA, B. E., DE PAULA BARBOSA, G. A., & COELHO, L. M. (2024). Uso do Biochar Produzido a partir da Fibra do Coco para Remoção de Íons Pb^{2+} em Meio Aquoso. **Revista Processos Químicos**, 18(35), 109-119.

KIMURA, Irene Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, p. 51-57, 1999. <https://doi.org/10.1590/S0104-14281999000300010>

SADIA1, M., AHMAD1, I., UL-SALEHEEN1, Z., ZUBAIR1, M., ZAHOOR2, M., ULLAH3, R., BARI4, A., & ZEKKER5, I. (2023). moléculas Artigo Síntese e Caracterização de MIPs para Remoção Seletiva de Corante Têxtil Preto Ácido-234 de Amostra de Água Residual. **MDPI**. <https://doi.org/10.3390/moléculas28041555>

KHAN, M., GUL KAZI, T., IMRAN AFRIDI, H., BILAL, M., AKHTAR, A., ULLAH, N., KHAN, S., & TALPUR, S. (2017). Application of ultrasonically modified cloud point extraction method for simultaneous enrichment of cadmium and lead in sera of different types of gallstone patients. **Ultrasonics - Sonochemistry**. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2017.04.043>

YUSOF, N. A., ZAKARIA, N. D., MAAMOR, N. A. M., ABDULLAH, A. H., & HARON, M. J. (2013). Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer membrane for the removal of 2,4-dinitrophenol. **International Journal of Molecular Sciences**, 14(2), 3993–4004. <https://doi.org/10.3390/ijms14023993>

CASTRO, D. A., MILHOMEM, M. P. S., PEREIRA, D. H., & LEAL, P. V. B. (2021). Gurupi isotherms plot (gip): A tool with intuitive and free graphic interface as an alternative for the calculation of adsorption isotherma parameters. **Química Nova**, 44(8), 1028–1035. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170752>

WANG, J., & GUO, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. In **Chemosphere** (Vol. 258). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>

AKAIKE, H. A New Look at the Statistical Model Identification. **Automatic Control**, v. 19, p. 716-723, 1974. <http://dx.doi.org/10.1109/TAC.1974.1100705>

AKAIKE H. A Bayesian Extension of the Minimum AIC Procedure of Autoregressive Model

Fitting. Oxford University Press on behalf of Biometrika Trust, v. 66, n. 2, p. 237-242, 1979. <https://doi.org/10.1093/biomet/66.2.237>

ASIF TAHIR, M., BHATTI, H. N., & IQBAL, M. (2016). Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4(2), 2431–2439. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.020>

GALANGASH, M. M., KOLKASARAEI, Z. N., GHAVIDAST, A., & SHIRZAD-SIBONI, M. (2018). Adsorption of acid red 114 by facile prepared magnetic amino-nanoadsorbent: Kinetics, isotherms and thermodynamics studies. **Desalination and Water Treatment**, 116, 317–328. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22578>

POLYAKOV, M. V. The question of possible transition of a catalytic reaction from surface into space. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 3, p. 201-203, 1932

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicação de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, p. 1076-1086, 2005.

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

MOHAJERI, S. A.; KARIMI, G.; AGHAMOHAMMADIAN, J.; KHANSARI, M. R. Clozapine Recognition via Molecularly Imprinted Polymers; Bulk Polymerization 93 versus Precipitation Method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 3, p. 3590-3595. 12 Apr. 2011.

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, 10 Ago. 2009.

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

FUCHS, Y.; SOPPERA, O.; HAUPT, K. Photopolymerization and photostructuring of molecularly imprinted polymers for sensor applications—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 717, p. 7-20, 22 Dec 2011.

FOGUEL, M. Detecção e quantificação de corantes de importância ambiental empregando sensores químicos baseados em fibras ópticas e polímeros molecularmente impressos. Tese de Doutorado, 2015.

HAUPT, K.; MOSBACH, K. Molecularly imprinted polymers in chemical and biological sensing. **Biochemical Society Transactions**, v. 27, p. 344-350, 23 Sep. 1998