



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA ADSORÇÃO SELETIVA DE BASIC BLUE 41

Bruna B. Fernandes¹; Yasir Anwar¹; André L. Missio¹; Neftali L. V. Carreno¹; Sabir Khan¹

¹ Universidade Federal de Pelotas, PPGCEM, Pelotas/RS

bbiccafernandes@gmail.com, sabir.khan@ufpel.edu.br

Palavras-Chave: Molécula molde, sensores eletroquímicos, tratamento de efluentes

Introdução

O crescimento das atividades industriais tem intensificado a liberação de contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos, entre os quais se destacam os corantes sintéticos amplamente empregados nos setores têxtil, gráfico, farmacêutico, cosmético e químico. O setor têxtil, em particular, é um dos principais responsáveis pela geração desses efluentes, produzindo grandes volumes de águas residuárias contendo corantes de elevada estabilidade química, cuja remoção representa um importante desafio ambiental (ISLAM et al., 2025). Além do impacto estético decorrente da coloração dos corpos hídricos, muitos desses compostos apresentam potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico, reduzindo a penetração da luz, comprometendo a atividade fotossintética e alterando o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos (AL-TOHAMY et al., 2022).

Entre os corantes sintéticos, o Basic Blue 41 (BB41) é um corante azo catiônico amplamente utilizado no tingimento de fibras acrílicas devido à sua elevada intensidade de coloração e boa afinidade com diferentes substratos. Entretanto, sua alta estabilidade química, aliada à persistência em efluentes industriais, dificulta sua remoção por processos convencionais de tratamento, favorecendo sua permanência no ambiente aquático e tornando-o um contaminante de crescente interesse ambiental (ISLAM et al., 2023; ABDU et al., 2024).

Diversas tecnologias têm sido empregadas para a remoção de corantes em meio aquoso, incluindo coagulação/floculação, precipitação química, processos por membranas, troca iônica e adsorção. Entre essas alternativas, a adsorção destaca-se pela elevada eficiência, simplicidade operacional, possibilidade de regeneração do adsorvente e menor custo de implementação (AGARWALA; MULKY, 2023; MUJTABA et al., 2024). Apesar desses avanços, o desenvolvimento de materiais capazes de combinar elevada capacidade adsorptiva e alta seletividade ainda constitui um desafio, especialmente para a remoção de contaminantes específicos em matrizes aquosas complexas.

Nesse contexto, os polímeros molecularmente impressos (Molecularly Imprinted Polymers – MIPs) têm despertado crescente interesse devido à presença de cavidades de reconhecimento específicas, formadas durante a polimerização na presença de uma molécula-molde. Após a etapa de extração da molécula-molde, permanecem cavidades complementares em tamanho, forma e distribuição de grupos funcionais, capazes de reconhecer seletivamente o analito de interesse. Essa característica confere aos MIPs elevada seletividade, estabilidade química e mecânica, além de potencial aplicação em processos de adsorção, separação e no



desenvolvimento de sensores químicos e eletroquímicos (KHAN et al., 2019; ESPINOZA-TORRES et al. 2023; BESSA et al., 2026).

Embora já existam estudos descrevendo a utilização do BB41 como molécula-molde na síntese de MIPs, esse corante permanece significativamente menos explorado do que outros corantes modelos amplamente empregados, como azul de metileno, rodamina B e verde malaquita. Além disso, ainda são limitadas as investigações que correlacionam as características estruturais dos MIPs obtidos com seu desempenho na adsorção seletiva do BB41. Considerando a estrutura molecular do BB41, a impressão molecular constitui uma estratégia promissora para a obtenção de cavidades de reconhecimento específicas, potencialmente aumentando a seletividade e a eficiência de adsorção do material.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar um polímero molecularmente impresso utilizando o Basic Blue 41 como molécula-molde, bem como avaliar seu desempenho na adsorção seletiva do corante em solução aquosa e desenvolver sensores eletroquímicos baseados em MIPs para sua detecção seletiva. Os resultados obtidos podem contribuir para o desenvolvimento de materiais adsorventes e sensores seletivos, com potencial aplicação no tratamento de efluentes e no monitoramento ambiental.

Material e Métodos

Os polímeros molecularmente impressos (MIPs) foram sintetizados utilizando o corante azo catiônico Basic Blue 41 (BB41, Sigma-Aldrich®, teor de corante de 40%) como molécula-molde, ácido metacrílico (MAA) como monômero funcional, dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) como agente reticulante e persulfato de potássio (KPS) como iniciador. Foram dissolvidos 0,02 mmol de BB41 em 50 mL de água, seguidos da adição de 1,2 mmol de MAA, mantendo-se a mistura sob agitação por 4 h. Em seguida, foram adicionados 5 mmol de EGDMA e 1 mmol de KPS, conduzindo-se a polimerização a 80 °C por 1 h. O polímero foi seco a 50 °C, macerado e submetido à extração da molécula-molde com solução de ácido acético/metanol (1:9, v/v). Após lavagem, secagem e peneiramento (250 µm), obtiveram-se as partículas do MIP. Os polímeros não impressos (NIPs) foram preparados nas mesmas condições, porém sem adição de BB41.

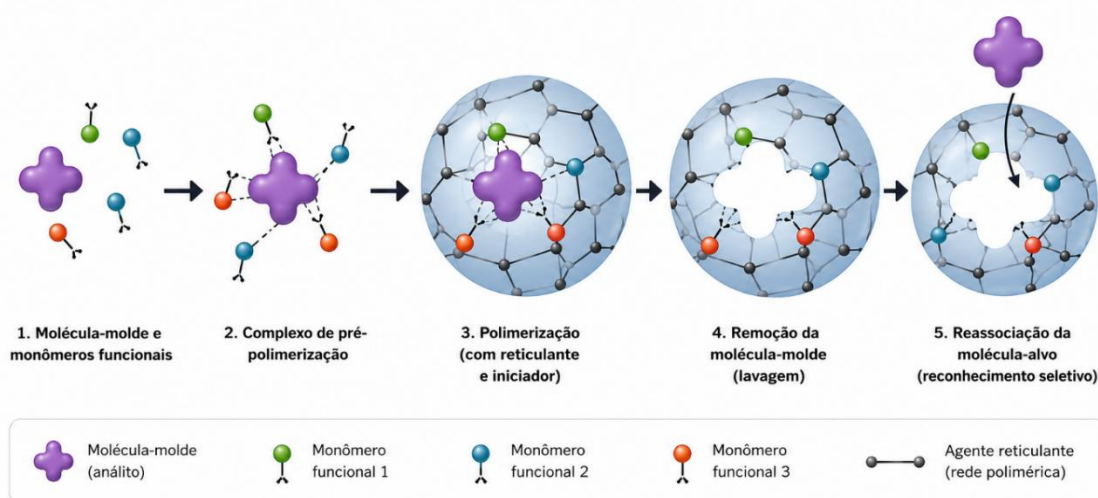


Figura 1 – Esquema geral da síntese de polímeros impressos molecularmente (MIPs)



Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando espectrômetro PerkinElmer Frontier FT-MIR® com acessório ATR, na faixa de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. A remoção da molécula-molde e a concentração residual do corante foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis (Shimadzu UV-1800®) em 617 nm.

Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema descontínuo (batch). Avaliou-se inicialmente a influência do pH (4, 5, 7, 9 e 10), ajustado com HCl e NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$, utilizando 20 mg de adsorvente em 20 mL de solução de BB41 (20 mg L^{-1}), sob agitação (700 rpm) por 2 h. Posteriormente, avaliou-se a influência da massa de adsorvente (10–50 mg), mantendo-se as demais condições experimentais, no pH selecionado e tempo de contato de 20 min. Após filtração, a concentração residual foi determinada por UV-Vis utilizando curva analítica. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a eficiência de remoção (%R) foram calculadas a partir das concentrações inicial (C_0) e de equilíbrio (C_e). Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo os resultados expressos como média $\pm$ desvio-padrão.

Sensores eletroquímicos foram fabricados por gravação direta a laser (LDW) em filmes de poliimida (Kapton®), obtendo eletrodos de grafeno induzido por laser (LIG) em configuração de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi modificado por *drop-casting* com 20 μL de uma suspensão contendo 1 mg de MIP e Nafion® 1% (v/v). As medidas foram realizadas por voltametria de onda quadrada (SWV), empregando soluções de BB41 com concentrações entre 2 e 20 mg L^{-1} . O desempenho analítico foi avaliado quanto à sensibilidade, seletividade, repetibilidade e estabilidade, com ensaios em triplicata.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR do polímero molecularmente impresso (MIP-BB41) e do polímero não impresso (NIP) são apresentados na Figura 1. Ambos apresentaram bandas características da matriz polimérica em aproximadamente 3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O–H; 2980 cm^{-1} , referente ao estiramento C–H alifático; 1724 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da carbonila (C=O) dos grupos éster do EGDMA; 1450 cm^{-1} , associado à deformação angular de ligações C–H; e $1250\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao estiramento C–O–C dos grupos éster da matriz polimérica. Esses resultados indicam que a síntese do MIP preservou os principais grupos funcionais da rede polimérica. A ausência de novas bandas evidencia que o processo de impressão molecular não resultou na formação de novas ligações químicas detectáveis por FTIR.

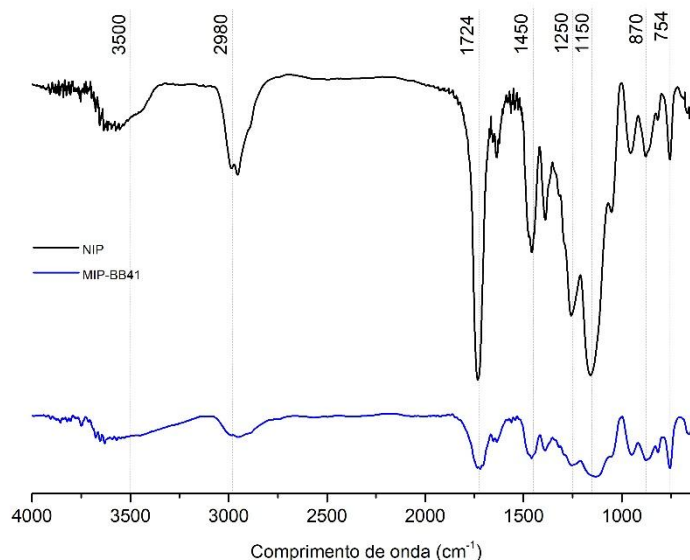


Figura 2. Espectros de FTIR do NIP e MIP-BB41

Embora não tenham sido observadas novas bandas, diferenças na intensidade relativa das absorções, principalmente nas regiões de 3500, 1724, 1250 e 1150 cm^{-1} , sugerem modificações no ambiente químico local da matriz polimérica decorrentes da formação e posterior remoção da molécula-molde. Em MIPs preparados por impressão molecular não covalente, essas alterações estão associadas à reorganização espacial dos grupos funcionais responsáveis pelo reconhecimento molecular. Consequentemente, ocorre a formação de cavidades complementares à molécula-alvo, sem que ocorram modificações estruturais detectáveis por FTIR. Comportamento semelhante foi relatado por Sadia et al. (2022) e Quinto et al. (2023).

A influência do pH na adsorção do Basic Blue 41 é apresentada na Figura 3. A eficiência de remoção permaneceu superior a 80% em todas as condições avaliadas, variando entre aproximadamente 82,0 e 88,8%. Embora o maior valor médio tenha sido observado em pH 7, os resultados demonstram que o MIP apresentou elevada eficiência de remoção em ampla faixa de pH (4–10), evidenciando baixa dependência do pH para a remoção do corante.

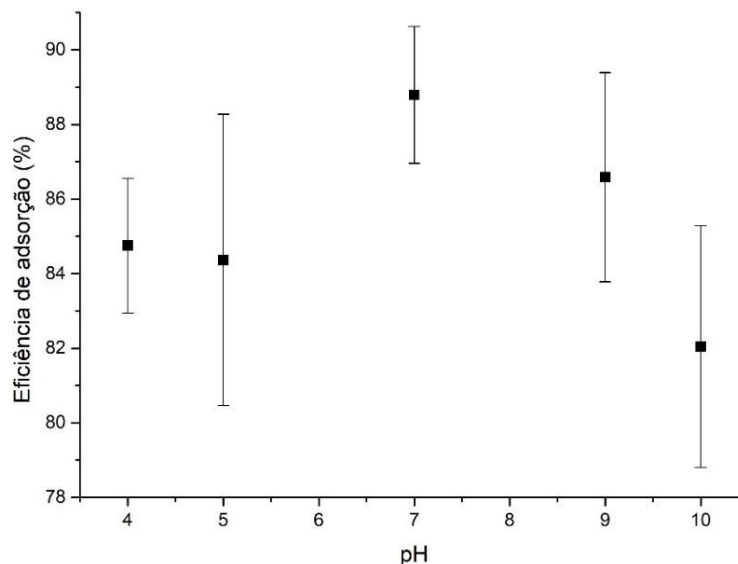


Figura 3. Influência do pH na eficiência de adsorção do Basic Blue 41 pelo MIP. Os resultados são apresentados como média $\pm$ desvio-padrão ($n = 3$)

A elevada eficiência de adsorção observada em toda a faixa de pH investigada sugere que diferentes mecanismos de interação atuam simultaneamente no reconhecimento do BB41 pelas cavidades impressas. Além das interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações π - π podem contribuir para a retenção do corante. Em meio ácido, a protonação parcial dos grupos carboxílicos pode reduzir a disponibilidade de cargas negativas, enquanto, em meio alcalino, alterações na solvatação do corante e no microambiente das cavidades podem influenciar o processo de adsorção. Esse comportamento está de acordo com estudos envolvendo MIPs destinados à remoção de corantes catiônicos (GARZA-MONTELONGO et al., 2021; SADIA et al., 2022; FERCHICHI et al., 2024).

Embora o maior valor médio de remoção tenha sido observado em pH 7, a sobreposição parcial das barras de erro impede afirmar diferenças significativas entre as condições avaliadas. Assim, a confirmação desse comportamento requer análise estatística, como análise de variância (ANOVA) seguida de testes de comparação múltipla.

Após a avaliação do desempenho adsorptivo do MIP, seu potencial como elemento de reconhecimento em sensores eletroquímicos para a detecção seletiva do Basic Blue 41 também foi investigado.

Os voltamogramas obtidos por voltametria de onda quadrada (SWV) demonstraram aumento progressivo da corrente de pico com o incremento da concentração do Basic Blue 41, evidenciando a resposta eletroquímica dependente da concentração do analito. Observa-se que o potencial de oxidação permanece praticamente constante, em aproximadamente $-0,30$ V versus Ag/AgCl, enquanto ocorre aumento contínuo da intensidade da corrente, indicando que o processo eletroquímico é controlado predominantemente pela quantidade de moléculas reconhecidas na superfície do eletrodo.

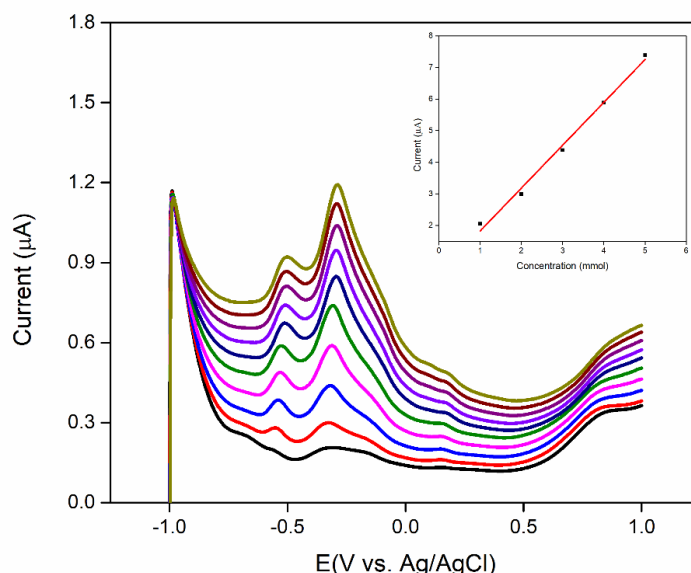


Figura 4. Voltamogramas de onda quadrada (SWV) do eletrodo LIG/MIP obtidos para diferentes concentrações de Basic Blue 41

O aumento da corrente observado pode ser atribuído ao reconhecimento seletivo promovido pelas cavidades impressas no MIP, que concentram as moléculas do corante próximas à superfície condutora do eletrodo, favorecendo a transferência eletrônica. Além disso, a utilização do grafeno induzido por laser (LIG) proporciona elevada área superficial e boa condutividade elétrica, contribuindo para a amplificação da resposta eletroquímica, características amplamente relatadas para sensores eletroquímicos baseados em LIG (GONÇALVES et al., 2026). Resultados semelhantes foram relatados por Khan et al. (2019), que desenvolveram sensores baseados em MIPs para determinação seletiva de methyl green, demonstrando aumento significativo da corrente em função da concentração do analito. Da mesma forma, Ayerdurai et al. (2023) destacam que a combinação entre materiais molecularmente impressos e plataformas condutoras resulta em sensores altamente seletivos e sensíveis para monitoramento de contaminantes ambientais.

Os voltamogramas obtidos por voltametria de pulso diferencial (DPV) apresentaram comportamento semelhante ao observado para SWV, com aumento progressivo da corrente de pico em aproximadamente 0,10 V versus Ag/AgCl à medida que a concentração de Basic Blue 41 foi elevada. A curva analítica apresentou excelente linearidade na faixa de concentração estudada, descrita pela equação $I = 0,7405C + 0,05697$, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,99$, indicando elevada correlação entre a corrente medida e a concentração do analito.

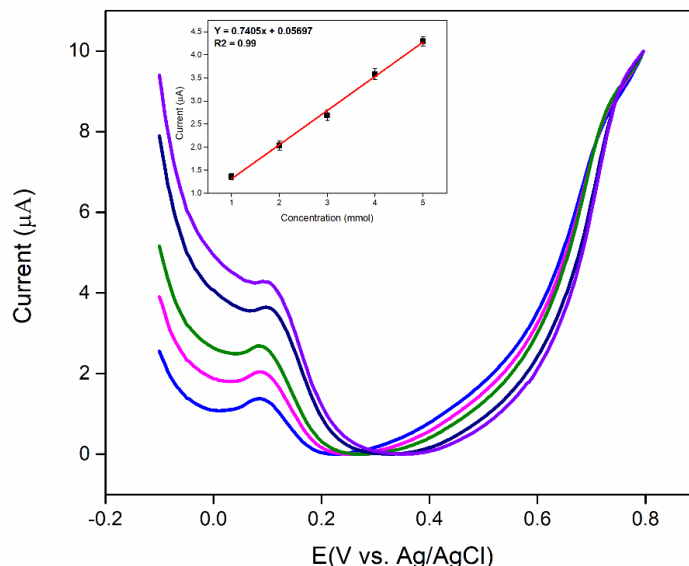


Figura 5. Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) do eletrodo LIG/MIP em diferentes concentrações de Basic Blue 41 e respectiva curva analítica

A elevada linearidade obtida demonstra o potencial do sensor para aplicações quantitativas. A inclinação da curva representa a sensibilidade analítica do sistema, enquanto o elevado valor de R^2 evidencia excelente reprodutibilidade experimental. A maior intensidade de corrente observada decorre do aumento da quantidade de moléculas adsorvidas nas cavidades de reconhecimento do MIP, favorecendo o processo de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução. Segundo Ayerdurai et al. (2023), sensores eletroquímicos baseados em MIPs apresentam elevada seletividade devido ao reconhecimento molecular específico, enquanto técnicas pulsadas, como DPV, proporcionam maior relação sinal/ruído em comparação às técnicas voltamétricas convencionais. Revisões recentes também destacam a elevada sensibilidade e o potencial analítico da DPV quando associada a eletrodos modificados com MIPs para determinação seletiva de diferentes analitos (LI et al., 2024). A comparação entre as técnicas demonstra que ambas apresentaram resposta eletroquímica crescente em função da concentração do Basic Blue 41, confirmando a eficiência do reconhecimento molecular promovido pelo MIP. Entretanto, a DPV apresentou picos mais definidos, menor contribuição da corrente capacitiva e excelente linearidade ($R^2 = 0,99$), características que favorecem sua aplicação para quantificação do analito. Em contrapartida, a SWV apresentou resposta rápida e alta sensibilidade, sendo igualmente adequada para análises eletroquímicas rápidas. O desempenho observado confirma que a associação entre a elevada área superficial do LIG, as propriedades condutoras do eletrodo e as cavidades específicas do MIP resulta em uma plataforma promissora para o desenvolvimento de sensores seletivos destinados ao monitoramento ambiental de corantes catiônicos.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que foi possível sintetizar um polímero molecularmente impresso utilizando o Basic Blue 41 como molécula-molde por meio da estratégia de impressão molecular não covalente. A caracterização por FTIR evidenciou a presença dos principais grupos funcionais característicos da matriz polimérica, sem a formação



de novas ligações químicas detectáveis em relação ao polímero não impresso, indicando que o processo de impressão molecular preservou a estrutura química do material.

Os ensaios de adsorção mostraram que o MIP apresentou elevada eficiência de remoção do Basic Blue 41 em toda a faixa de pH investigada (4–10), com eficiência superior a 80% em todas as condições avaliadas. Embora o maior valor médio de remoção tenha sido observado em pH 7 (88,8%), a confirmação de diferenças significativas entre os tratamentos depende de análise estatística.

Os estudos eletroquímicos por voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) demonstraram aumento da corrente em função da concentração do Basic Blue 41, indicando que a modificação do eletrodo com o MIP foi capaz de promover o reconhecimento eletroquímico do analito. A resposta linear obtida, especialmente por DPV, evidencia a aplicabilidade da plataforma para aplicações em sensores eletroquímicos seletivos.

De forma geral, os resultados indicam que o material sintetizado apresenta potencial tanto como adsorvente seletivo para remoção de corantes catiônicos quanto como elemento de reconhecimento em sensores eletroquímicos. Estudos futuros envolvendo isotermas, cinética de adsorção, seletividade, limites de detecção e quantificação, estabilidade e comparação com o polímero não impresso serão realizados para aprofundar a compreensão dos mecanismos de adsorção e validar o desempenho analítico da plataforma desenvolvida.

Agradecimentos

Agradecemos ao LabPMat e ao Novonano/CDTec/UFPel pela infraestrutura, aos colegas pela colaboração e à CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Referências

- AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.-C.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A.-G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 231, 113160, 2022.
- AYERDURAI, V.; CIEPLAK, M.; KUTNER, W. Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for food contaminants determination. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 158, 116830, 2023. DOI: 10.1016/j.trac.2022.116830.
- ABDU, M.; BABAE, S.; WORKU, A.; MSAGATI, T.; NURE, J. F. The development of Giant reed biochar for adsorption of Basic Blue 41 and Eriochrome Black T azo dyes from wastewater. **Scientific Reports**, 14, 29105, 2024.
- AGARWALA, R.; MULKY, L. Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. **ChemBioEng Reviews**, 10(3), 326–335, 2023.
- BESSA, L. D.; SOUZA, J. B.; ARAÚJO, J. P. L.; ARAÚJO, O. G. S.; ANDRIANI, K. F.; TABOADA SOTOMAYOR, M. D. P.; KHAN, S. Simulation, Synthesis and Characterization of a Smart Polymer for Selective Adsorption of Acid Red 114 Dye from Aqueous Solutions. **Chemistry Africa**, v. 9, art. 44, 2026.
- ESPINOZA-TORRES, S.; LÓPEZ, R.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; TUESTA, J. C.; PICASSO, G.; KHAN, S. Synthesis, Characterization, and Evaluation of a Novel Molecularly Imprinted Polymer (MIP) for Selective Quantification of Curcumin in Real Food Sample by UV-Vis Spectrophotometry. **Polymers**, v. 15, n. 16, p. 3332, 2023.
- FERCHICHI, K.; JAOUED-GRAYAA, N.; KALLEL, J.; AMDOUNI, N.; CHEVALIER, Y.; HBAIEB, S. Selection of the functional monomer for molecularly imprinted polymers based on cellulosic biomaterial for efficient recognition of Brilliant Green. **Polymer Bulletin**, 81, 9611–9639, 2024.



GARZA-MONTELONGO, E.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, N. A.; SÁNCHEZ-ANGUIANO, M. G.; RIVAS-QUIROZ, B.; ELIZONDO-MARTÍNEZ, P. Molecularly imprinted polymer for the binding and recognition of Basic Blue 41 dye. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 66(2), 5215–5219, 2021.

GONÇALVES, L. M.; LOPES, B. V.; NOREMBERG, B. S.; BALBONI, R. D. C.; MARON, G. K.; THESING, A.; DIAS, D.; GARCIA, I. T. S.; KHAN, S.; CARRENO, N. L. V. Toward Non-Invasive Neurological Biomarker Monitoring: Dopamine Sensing in Tears with Laser-Induced Graphene Electrochemical Sensors. **ACS Omega**, Washington, v. 11, n. 24, p. 36141–36150, 2026.

ISLAM, M.; AIDID, A. R.; MOHSHIN, J. N.; MONDAL, H.; GANGULI, S.; CHAKRABORTY, A. K. A critical review on textile dye-containing wastewater: Ecotoxicity, health risks, and remediation strategies for environmental safety. **Cleaner Chemical Engineering**, 11, 100165, 2025.

ISLAM, M. S.; ROY, H.; AHMED, T.; FIROZ, S. H.; CHANG, S. X. Surface-modified graphene oxide-based composites for advanced sequestration of Basic Blue 41 from aqueous solution. **Chemosphere**, 334, 139827, 2023.

KHAN, S.; WONG, A.; ZANONI, M. V. B.; TABOADA SOTOMAYOR, M. D. P. Electrochemical sensors based on biomimetic magnetic molecularly imprinted polymer for selective quantification of methyl green in environmental samples. **Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications**, v. 103, p. 109825, 2019.

LI, Y.; LUO, L.; KONG, Y.; et al. Recent advances in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 249, 116018, 2024. DOI: 10.1016/j.bios.2024.116018.

MUJTABA, G.; HAI, A.; SHAH, M. U. H.; ULLAH, A.; ANWAR, Y.; SHAH, F.; DAUD, M.; HUSSAIN, A.; AHMED, F.; BANAT, F. Potential of Capparis decidua plant and eggshell composite adsorbent for effective removal of anionic dyes from aqueous medium. **Environmental Research**, v. 247, art. 118279, 2024.

QUINTO, M. L.; KHAN, S.; VEGA-CHACÓN, J.; MORTARI, B.; WONG, A.; SOTOMAYOR, M. P. T.; PICASSO, G. 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), 3709, 2023.

SADIA, M.; AHMAD, I.; ALI, F.; ZAHOOR, M.; ULLAH, R.; KHAN, F. A.; ALI, E. A.; SOHAIL, A. Selective removal of the emerging dye Basic Blue 3 via molecularly imprinting technique. **Molecules**, 27(10), 3276, 2022.