



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BEATRIZ SILVA OJAIMI

**COMPÓSITOS À BASE DE POLIANILINA: PANI@ α -Fe₂O₃ E PANI@Fe₃O₄ NA
REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO DE REMAZOL POR ADSORÇÃO**

Recife

2024

BEATRIZ SILVA OJAIMI

**COMPÓSITOS À BASE DE POLIANILINA: PANI@ α -Fe₂O₃ E PANI@Fe₃O₄ NA
REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO DE REMAZOL POR ADSORÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Coordenação do curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientadora: M.Sc. Dayane Caroline Tenório e Silva

Recife

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Ojaimi, Beatriz Silva.

Compósitos à base de polianilina: PANI@a-Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄ na remoção do corante reativo preto de remazol por adsorção / Beatriz Silva Ojaimi. - Recife, 2024.

74 p. : il., tab.

Orientador(a): Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientador(a): Dayane Caroline Tenório e Silva

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2024.

Inclui referências, apêndices.

1. Polianilina. 2. Adsorção. 3. Preto de Remazol. 4. Óxido de ferro. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de . (Orientação). II. Silva, Dayane Caroline Tenório e . (Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

BEATRIZ SILVA OJAIMI

**COMPÓSITOS À BASE DE POLIANILINA: PANI@ α -Fe₂O₃ E PANI@Fe₃O₄ NA
REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO PRETO DE REMAZOL POR
ADSORÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia química.

Aprovado em: 23/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO**
Data: 30/01/2025 17:10:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **ELIANE BEZERRA DE MORAES MEDEIROS**
Data: 04/02/2025 10:57:14-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 **RAFAEL ARAUJO MELO**
Data: 18/02/2025 11:23:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Rafael Araújo Melo (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Rosana Maria, por ser minha maior fonte de inspiração e por todo amor e dedicação que sempre me proporcionou forças para seguir adiante, mesmo nos momentos difíceis. Ao meu pai, Chafic Ojaimi (*in memoriam*), que mesmo não estando presente fisicamente, permanece sendo uma força motriz em minha vida.

Ao meu irmão, Gabriel, e toda minha família, com destaque para minha avó Josefa Almeida e minhas tias, por todo o apoio e carinho nos momentos que mais precisei.

Ao meu namorado, Tiago Guilherme, por ser um dos meus maiores apoios nos últimos tempos e por me incentivar tanto em tudo que me proponho a fazer.

Às amigas que fiz durante o percurso da graduação, que por muitos momentos foram a garantia da minha motivação, além de deixarem meu dia a dia muito mais leve e alegre quando estavam por perto. Especialmente, Sávio Alves, Helena Bonilla, Antônio Mateus, Eduarda Tibúrcio e Rafael Freire, por serem parte fundamental da minha jornada.

Ao laboratório CHICO – DQF, em destaque à minha primeira coorientadora de iniciação científica, Yolice Moreno, por ser uma mulher inspiradora e por toda a atenção, cuidado e carinho até os dias de hoje. Ao professor André Galembeck, que juntamente com Yolice, me abriu as portas da experiência acadêmica, e me ofereceu grandes conselhos. E à minha amiga do laboratório, Camilla Borba, pelas boas risadas e excelente companhia.

Ao LPC – DEQ, por todo carinho e acolhimento no início deste ano, além de me proporcionarem uma experiência de grande aprendizado. Em especial, à professora Eliane, Paulo Henrique e Chesque por todo o suporte e bons conselhos.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pelas análises de FTIR, DRX e Porosimetria de Nitrogênio.

Ao meu orientador, Nelson Medeiros, e à minha coorientadora, Dayane Caroline, por serem essenciais na realização deste trabalho. Por toda paciência, cuidado, confiança depositada, além de criarem um ambiente de desenvolvimento e aprendizado ao longo de todo esse processo.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química, meus sinceros agradecimentos por todos os conhecimentos repassados e por contribuírem para meu desenvolvimento profissional e pessoal.

RESUMO

A crescente industrialização, impulsionada pelo desenvolvimento econômico, tem gerado desafios ambientais significativos especialmente devido à liberação de poluentes nocivos e recalcitrantes em corpos d'água. A indústria têxtil, destacada como uma das maiores fontes de liberação de efluentes industriais, contribui significativamente para a contaminação dos recursos hídricos principalmente através do descarte desordenado de corantes sintéticos. Esses compostos não são apenas difíceis de degradar, mas também apresentam caráter tóxico, representando uma ameaça à vida aquática e à saúde humana. Diversos métodos têm sido explorados para a remoção de corantes em efluentes, porém a adsorção sobressai-se devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e alta eficiência. Neste contexto, a polianilina (PANI), um polímero condutor, surge como uma solução promissora para a adsorção de corantes. Os grupos funcionais amina e imina da PANI permitem a interação com a molécula do corante, facilitando a sua separação. Além disso, o polímero apresenta mecanismos de dopagem e desdopagem, facilitando assim a sua recuperação. A fim de explorar as características únicas deste material, o presente trabalho se baseou na síntese de compósitos à base de PANI, incorporados com magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), para uma análise comparativa entre o desempenho dos dois compósitos na remoção do corante Preto de Remazol. PANI@ Fe_2O_3 e PANI@ Fe_3O_4 foram caracterizadas pela técnica de Porosimetria de Nitrogênio, exibindo áreas superficiais específicas de $25,87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $34,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho de poro característico de partículas mesoporosas. Os efeitos dos parâmetros dosagem do adsorvente, massa inicial de corante, pH e temperatura foram estudados por meio de ensaios de adsorção, sendo obtidas as condições ótimas usando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de adsorvente e 40 mg L^{-1} de concentração inicial de corante. O desempenho dos compósitos demonstrou ser pouco influenciado pelo pH, porém foi bastante dependente da temperatura, com a maior eficiência de remoção do corante na temperatura de 50°C , de 96,76% e 94,73% para PANI com hematita e com magnetita, respectivamente. Foi estudada a termodinâmica do processo de adsorção, sendo estas reações endotérmicas, espontâneas e favorecidas pela temperatura, indicando a possibilidade de quimissorção. A taxa de adsorção confirma a cinética de pseudosegunda ordem de ambos os sistemas. A modelagem de equilíbrio de adsorção foi realizada com o uso das isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, sendo esta última a com melhor ajuste para ambos os compósitos.

Palavras-chave: Polianilina; Adsorção; Preto de Remazol; Óxido de ferro.

ABSTRACT

The growing industrialization, driven by economic development, has generated significant environmental challenges, particularly due to the release of harmful and recalcitrant pollutants into water bodies. The textile industry, highlighted as one of the largest sources of industrial effluent discharge, significantly contributes to the contamination of water resources, mainly through the uncontrolled disposal of synthetic dyes. These compounds are not only difficult to degrade but also exhibit toxic characteristics, posing a threat to aquatic life and human health. Various methods have been explored for dye removal in effluents; however, adsorption stands out due to its low cost, ease of operation, and high efficiency. In this context, polyaniline (PANI), a conductive polymer, emerges as a promising solution for dye adsorption. The amine and imine functional groups in PANI allow interaction with the dye molecule, facilitating its separation. Additionally, the polymer exhibits doping and dedoping mechanisms, thereby enabling its recovery. To explore the unique characteristics of this material, the present work focused on the synthesis of PANI-based composites incorporated with magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3) for a comparative analysis of the performance of the two composites in the removal of Remazol Black dye. PANI@ Fe_2O_3 and PANI@ Fe_3O_4 were characterized using Nitrogen Porosimetry, showing specific surface areas of $25.87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $34.99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and pore sizes characteristic of mesoporous particles. The effects of adsorbent dosage, initial dye mass, pH, and temperature parameters were studied through adsorption tests, with optimal conditions obtained using 1.0 g L^{-1} of adsorbent and 40 mg L^{-1} of initial dye concentration. The performance of the composites showed little influence from pH but was highly dependent on temperature, with the highest dye removal efficiency observed at 50°C , achieving 96.76% and 94.73% for PANI with hematite and magnetite, respectively. The thermodynamics of the adsorption process was studied, revealing that these reactions are endothermic, spontaneous, and temperature-favored, indicating the possibility of chemisorption. The adsorption rate confirms the pseudosecond order kinetics of both systems. The equilibrium modeling of adsorption was performed using Langmuir, Freundlich, and Langmuir-Freundlich isotherms, with the latter providing the best fit for both composites.

Keywords: Polyaniline; Adsorption; Remazol Black; Iron oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01.	Operações úmidas envolvidas no processamento têxtil e alguns dos principais poluentes gerados em cada etapa.....	18
Figura 02.	Impactos ambientais de águas residuais contendo corantes nos ambientes aquáticos (a), terrestres (b) e na saúde humana (c).....	19
Figura 03.	Estrutura química do Preto de Remazol.....	21
Figura 04.	Porcentagem de publicações disponíveis para técnicas de remoção de corante. Palavras-chave: corante, água, tratamento e nome da técnica.....	22
Figura 05.	Diferentes tipos de isotermas de adsorção.....	26
Figura 06.	Principais adsorventes utilizados na remediação de corantes. Palavras-chave: corante, água, adsorção e o tipo de cada adsorvente mencionado no gráfico.....	29
Figura 07.	Mecanismo da reação de formação da PANI através da polimerização oxidativa.....	33
Figura 08.	Esquema da síntese e preparo do compósito à base de polianilina.....	35
Figura 09.	Esquema da síntese da magnetita.....	37
Figura 10.	Magnetita em ácido clorídrico concentrado (2 M).....	37
Figura 11.	Soluções para medição no UV-Vis e construção da curva analítica.....	39
Figura 12.	Progressão de uma medição de adsorção de gás no nível molecular.....	43
Figura 13.	Tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.....	44
Figura 14.	Compósitos sintetizados PANI@Fe ₂ O ₃ (A) e PANI@Fe ₃ O ₄ (B).....	45
Figura 15.	Teste de magnetismo do compósito com PANI e magnetita usando um ímã externo.....	46
Figura 16.	Espectro IV para amostras de PANI pura, PANI@Fe ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃	46
Figura 17.	Espectro IV para amostras de PANI pura, PANI@Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄	47
Figura 18.	DRX dos compósitos e dos materiais de partida.....	48
Figura 19.	DRX da PANI, Fe ₂ O ₃ e PANI@Fe ₂ O ₃	49
Figura 20.	DRX da PANI, Fe ₃ O ₄ e PANI@Fe ₃ O ₄	49
Figura 21.	Isotermas de adsorção e dessorção da amostra de PANI pura.....	51
Figura 22.	Isotermas de adsorção e dessorção da amostra PANI@Fe ₂ O ₃	51
Figura 23.	Isotermas de adsorção e dessorção da amostra PANI@Fe ₃ O ₄	52
Figura 24.	Eficiência de remoção de corante de acordo com a dosagem de adsorvente.....	54

Figura 25.	Eficiência de remoção de corante de acordo com a concentração inicial de corante.....	55
Figura 26.	Eficiência de remoção de corante de acordo com o pH da solução.....	56
Figura 27.	Eficiência de remoção de corante de acordo com a temperatura do sistema.....	58
Figura 28.	Isotermas de adsorção do Preto de Remazol pela PANI@Fe ₂ O ₃	60
Figura 29.	Isotermas de adsorção do Preto de Remazol pela PANI@Fe ₃ O ₄	61
Figura 30.	Modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para PANI@Fe ₂ O ₃	62
Figura 31.	Modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para PANI@Fe ₃ O ₄	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 01.	Polímeros e seus compósitos na remoção de corantes sintéticos.....	31
Tabela 02.	Lista de reagentes utilizados.....	34
Tabela 03.	Lista de equipamentos utilizados.....	34
Tabela 04.	Medidas de área superficial, volume e diâmetro do poro.....	50
Tabela 05.	Eficiências de remoção do corante para diferentes estados de dopagem da PANI.....	53
Tabela 06.	Eficiências de remoção do corante para diferentes proporções de Fe ₂ O ₃ utilizadas.....	53
Tabela 07.	Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção com PANI@Fe ₂ O ₃ ...	58
Tabela 08.	Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção com PANI@Fe ₃ O ₄ ...	59
Tabela 09.	Parâmetros calculados a partir de modelos de isothermas de adsorção aplicados para adsorção do corante Preto de Remazol pela PANI@Fe ₂ O ₃ ...	60
Tabela 10.	Parâmetros calculados a partir de modelos de isothermas de adsorção aplicados para adsorção do corante Preto de Remazol pela PANI@Fe ₃ O ₄ ...	61
Tabela 11.	Dados cinéticos para PPO e PSO.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Absortividade molar
ABS	Absorbância
APS	Persulfato de amônio
b	Caminho óptico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
C	Concentração
C ₀	Concentração inicial
C _e	Concentração no equilíbrio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de Raio-X
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
g	Grama
h	Hora
Hz	Hertz
IV	Infravermelho
K	Kelvin
k ₁	Constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem
k ₂	Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de Langmuir
K _{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich
kV	Quilovolt
L	Litro
M	Mol L ⁻¹
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
min	Minuto
ng	Nanograma
nm	Nanômetro
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

PANI	Polianilina
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Parte por milhão
PPO	Pseudoprimeira ordem
PPy	Polipirrol
PSO	Pseudosegunda ordem
q	Capacidade adsortiva
q _e	Capacidade adsortiva no equilíbrio
q _{max}	Capacidade adsortiva máxima
q _{LF}	Capacidade adsortiva máxima no modelo Langmuir-Freundlich
qt	Capacidade de adsorção no tempo t
R	Constante molar dos gases
R ²	Coefficiente de determinação
RBB	Preto de Remazol
rpm	Rotações por minuto
S _{BET}	Área superficial específica pelo método de BET
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volume
°C	Graus Celsius
μ	Micrômetro
α	Coefficiente angular da reta
ΔG	Varição de Energia Livre de Gibbs
ΔH	Varição de Entalpia
ΔS	Varição de Entropia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	17
2.2	ÁGUAS RESIDUAIS DO PROCESSAMENTO TÊXTIL.....	18
2.3	CORANTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS.....	20
2.3.1	Corante Remazol Black B – C.I. Reactive Black 5 (20505)	21
2.4	REMEDIAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS.....	21
2.5	ADSORÇÃO.....	22
2.5.1	Cinética de adsorção.....	23
2.5.2	Equilíbrio de adsorção.....	25
2.5.2.1	Isoterma de Langmuir.....	26
2.5.2.2	Isoterma de Freundlich.....	27
2.5.2.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	28
2.5.3	Estudo Termodinâmico.....	28
2.6	DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DE CORANTES.....	29
2.6.1	Polímeros e seus nanocompósitos.....	30
2.6.1.1	Polianilina.....	32
3	METODOLOGIA.....	34
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	34
3.2	SÍNTESE DA PANI.....	35
3.3	SÍNTESE DO COMPÓSITO PANI@Fe ₂ O ₃	36
3.4	SÍNTESE DE Fe ₃ O ₄	36
3.5	SÍNTESE DO COMPÓSITO PANI@Fe ₃ O ₄	37
3.6	TESTES PRELIMINARES.....	38
3.6.1	Desempenho do compósito dopado/desdopado.....	38
3.6.2	Definição da proporção ideal de óxido de ferro.....	38
3.7	TESTES DE ADSORÇÃO.....	39
3.7.1	Influência da dosagem de adsorvente.....	40
3.7.2	Influência da concentração inicial de corante.....	40

3.7.3	Influência do pH.....	40
3.7.4	Influência da temperatura.....	41
3.7.5	Cinética de adsorção.....	41
3.7.6	Equilíbrio de adsorção.....	41
3.8	CARACTERIZAÇÕES.....	42
3.8.1	Difratometria de Raio-X (DRX).....	42
3.8.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)...	42
3.8.3	Porosimetria de nitrogênio.....	43
3.9	TRATAMENTO DE DADOS.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	SÍNTESE DOS COMPÓSITOS.....	45
4.2	CARACTERIZAÇÃO.....	46
4.2.1	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.2.2	Difratometria de Raio-X.....	48
4.2.3	Porosimetria de Nitrogênio.....	50
4.3	TESTES PRELIMINARES.....	52
4.3.1	Avaliação dos efeitos da dopagem da PANI.....	52
4.3.2	Avaliação dos efeitos da proporção de óxido de ferro.....	53
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	54
4.4.1	Efeitos da dosagem do adsorvente.....	54
4.4.2	Efeitos da concentração inicial de corante.....	55
4.4.3	Efeitos do pH.....	56
4.4.4	Efeitos da temperatura e estudo termodinâmico.....	57
4.5	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	59
4.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	62
5	CONCLUSÃO.....	64
	REFERÊNCIAS.....	66
	APÊNDICE A – Dados das curvas analíticas.....	74

1 INTRODUÇÃO

A intensificação do desenvolvimento industrial como meio de progresso econômico tem desencadeado significativos desafios ambientais. Esta corrida rumo à competitividade gerou efeitos colaterais que inclui a poluição da biosfera em virtude da descarga descontrolada de poluentes nocivos e recalcitrantes em corpos d'água (Slama *et al.*, 2021). A indústria têxtil, por sua vez, é considerada uma das principais contribuintes pela geração de grandes volumes de efluentes industriais (Desore; Narula, 2018). Durante o processamento têxtil, uma vasta quantidade de água é utilizada nas operações úmidas, tais como desengomagem, lavagem, branqueamento e tingimento (Hossain *et al.*, 2018).

As águas residuais da indústria têxtil contêm níveis elevados de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) devido à presença de uma grande quantidade de compostos orgânicos não biodegradáveis, com destaque para os corantes têxteis (Orts *et al.*, 2018). A principal carga poluente nos efluentes é proveniente da fixação parcial do corante à fibra durante a etapa de tingimento (Macedo; Lima; Silva Filho, 2019). Estima-se que, de acordo com a classe do corante, as perdas podem variar entre 2% para corantes básicos a até 50% para corantes reativos, resultando na contaminação das águas superficiais e subterrâneas nas proximidades das áreas industriais (O'Neill *et al.*, 1999).

Outras indústrias também geram efluentes contendo grandes quantidades de corantes sintéticos, incluindo as indústrias de tintas, papel e celulose, curtumes, alimentos e fabricação de corantes (Pereira; Alves, 2012). Segundo Esmaili *et al.* (2023), mais de 70 milhões de toneladas de corantes são produzidas mundialmente todo ano, com aproximadamente 10-15% desse volume sendo descartado como águas residuais. A produção em larga escala, em consonância com suas múltiplas aplicações, resultou na disseminação dos corantes orgânicos sintéticos em vários compartimentos da água e do solo. Em decorrência da presença em baixas concentrações (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) nos ecossistemas aquáticos, os corantes classificados como micropoluentes são subestimados como potenciais contaminantes ambientais (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

De acordo com Lin *et al.* (2023), cerca de 80% das águas residuárias contendo corantes produzidas são descartadas sem qualquer tratamento em cursos de água ou usadas para irrigação em terras agrícolas. Os impactos provocados por estas práticas incluem a coloração dos corpos d'água receptores, que restringe a penetração da luz na água e, conseqüentemente, atenua os

processos fotossintéticos e dos níveis de oxigênio dissolvido, afetando assim toda a biota aquática (Touhidul Islam *et al.*, 2022). O uso de efluentes com corantes associado à irrigação pode realizar a migração indesejada de corantes ao solo, afetando a produtividade das culturas devido a perturbação no equilíbrio dos microorganismos e da química do solo (Minhas *et al.*, 2022). Em decorrência disso, os corantes podem ter efeitos bioacumulativos, podendo ser propagados para humanos e animais por meio da cadeia alimentar (Lin *et al.*, 2023). Em sua maioria, esses compostos sintéticos são tóxicos, altamente resistentes à degradação e alguns apresentam características mutagênicas, carcinogênicas e genotóxicas (Silva; Souza; Moura, 2024; Lellis *et al.*, 2019; Rovira; Domingo, 2019).

A remediação dos efluentes contendo corantes é crucial para garantir a descarga segura e a recuperação desses componentes, contribuindo para o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas, que destacam a importância do acesso à boa saúde (ODS 3) e à água potável (ODS 6) (Lin *et al.*, 2023). Na literatura atual, numerosos estudos para tratamento destes rejeitos incluem coagulação e floculação, filtração, troca iônica, oxidação avançada, biodegradação, entre outros (Sun *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2021). Entretanto, o desempenho destas tecnologias de tratamento depende da estrutura, da natureza química e da solubilidade do corante, e estas características devem ser consideradas ao selecionar o método de remoção (Ismail; Sakai, 2022; Mcyotto *et al.*, 2021).

Entre as demais abordagens, o método de adsorção destaca-se devido aos baixos requisitos operacionais, baixo custo, baixa poluição secundária, ampla faixa de aplicação, possibilidade de regeneração e alta eficácia (Li *et al.*, 2021; Pandey *et al.*, 2020). Diversos estudos utilizam materiais carbonáceos para adsorção de corantes sintéticos, em razão das suas propriedades de superfície, porosidade, estrutura química e presença de grupos funcionais de seu material de origem (Dutta *et al.*, 2021). No entanto, a produção do carvão ativado é frequentemente cara e envolve o uso de agentes ativadores, além dos problemas de regeneração associados (Çatlioğlu *et al.*, 2021; Hameed; Rahman, 2008; Anfar *et al.*, 2019). Apesar de nos últimos anos o uso de biomassa como adsorvente ter recebido uma atenção significativa, esse material possui uma dificultosa separação e regeneração para este tipo de aplicação, além de sua capacidade adsorptiva relativamente baixa para corantes azo (Shi *et al.*, 2014). Portanto, torna-se essencial a continuidade da busca de novas tecnologias estratégicas visando garantir a sustentabilidade do ambiente às gerações futuras (Lellis *et al.*, 2019).

Destarte, polímeros condutores, como a polianilina (PANI), tem atraído bastante interesse em razão do seu comportamento condutor, facilidade de síntese, propriedades eletroquímicas únicas e sua fácil possibilidade de dopagem (Deb *et al.*, 2023). Estudos com materiais à base de PANI/óxido de ferro como adsorventes para corantes são bem estabelecidos e permanecem em destaque por conta de sua síntese a partir de materiais de baixo custo e facilidade de regeneração (Muhammad *et al.*, 2019).

Diante das considerações expostas, este trabalho possui como objetivo geral sintetizar os materiais à base de polianilina/óxidos de ferro através da polimerização oxidativa, comparando o desempenho dos compósitos PANI@Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄ na adsorção do corante Preto Remazol B 133%, fornecido pela empresa DyStar Singapore LTDA.

Entre os objetivos específicos, encontram-se:

- a) Sintetizar os compósitos PANI/Fe₂O₃ e PANI/Fe₃O₄;
- b) Avaliar a melhor proporção de óxido de ferro/anilina e os efeitos da desdopagem da PANI na eficiência de remoção do corante;
- c) Caracterizar os materiais pelas técnicas BET, FTIR e DRX;
- d) Realizar os testes de adsorção dos corantes, estudando a influência das variáveis: dosagem do adsorvente, concentração inicial do corante, pH e temperatura;
- e) Determinar os parâmetros termodinâmicos envolvidos na reação de adsorção;
- f) Estimar a relação da capacidade adsortiva dos materiais e os seus respectivos percentuais de remoção;
- g) Avaliar a evolução cinética do processo de adsorção dos corantes;
- h) Elaborar os modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção do corante.

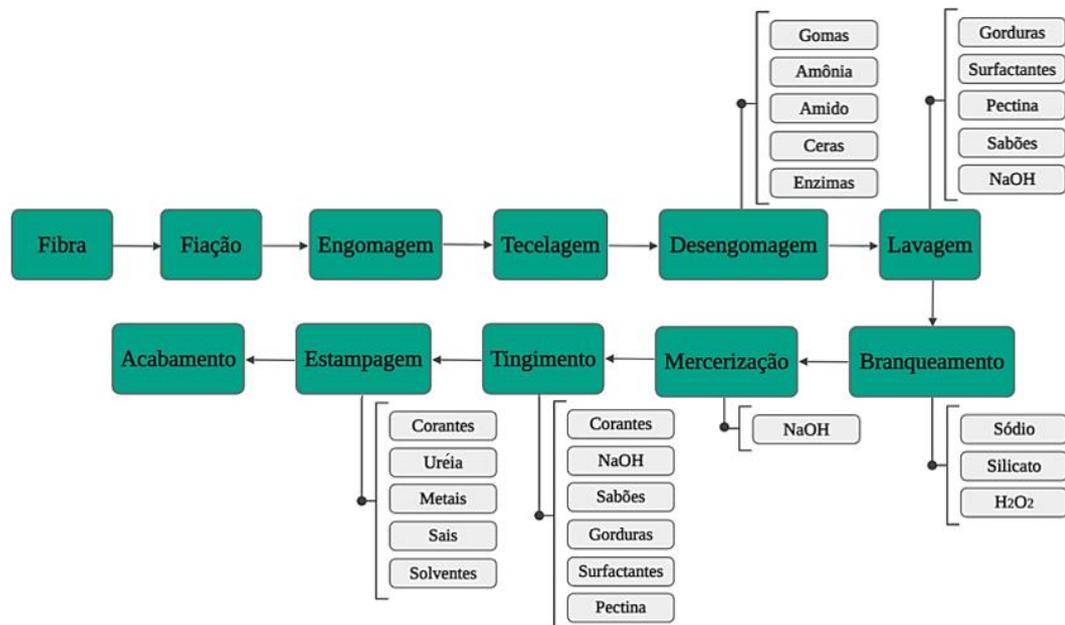
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é um dos mais tradicionais do mundo. Por apresentar larga contribuição econômica em termos de comércio, emprego, investimentos e receitas, evoluiu para uma das indústrias de produção em massa mais difundidas globalmente (Leal Filho *et al.*, 2019). Entre os maiores fabricantes mundiais de têxteis, encontram-se a China como liderança global com cerca de US\$ 455 bilhões em termos de produção de têxteis e a Índia com quase US\$ 50 bilhões, correspondentes ao ano de 2020. Já o Brasil ocupa o 13º lugar deste ranking com aproximados US\$ 10 bilhões (Mendes Junior, 2023, 2021). No âmbito nacional, em 2022, o setor têxtil e de confecção registrou um volume de produção de 2,1 milhões de toneladas, divididas em 24,3 mil unidades produtivas formais. Além disso, é responsável por gerar um número significativo de empregos, com o setor de confecção ocupando a posição de segundo maior empregador na indústria de transformação (ABIT, 2024).

Nas indústrias têxteis, os tecidos são submetidos a diversas etapas de processamento úmido, sendo as principais operações e os respectivos resíduos gerados mostrados na Figura 01. Após a transformação das fibras em fio, é realizada a engomagem, na qual os fios são tratados para aumentar a resistência durante a tecelagem, onde serão transformados em tecido (Madhav *et al.*, 2018). Na desengomagem são removidos os produtos químicos aplicados anteriormente, utilizando processos de hidrólise ou oxidação para converter o amido em produtos solúveis em água. Essa remoção é necessária uma vez que a presença de amido dificulta a difusão do corante, que será adicionado em etapa posterior. Em seguida, os tecidos são lavados com soluções alcalinas, detergentes, glicerol ou solventes abrasivos para eliminar impurezas e resíduos químicos (Madhu; Chakraborty, 2017). O branqueamento é realizado para remover a cor natural do tecido, geralmente utilizando agentes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para adquirir fios brancos que permitirão a obtenção de tonalidades vivas, claras e brilhantes (Holkar *et al.*, 2016; Madhu; Chakraborty, 2017). A mercerização trata o tecido de algodão com soluções de hidróxido de sódio (NaOH), de cerca de 18-24%, para aumentar o brilho e a capacidade de absorção de corantes. O tingimento confere cor aos tecidos, e a estampagem aplica padrões específicos. O acabamento envolve processos adicionais para melhorar propriedades como amaciamento, impermeabilização e proteção antibacteriana e UV (Holkar *et al.*, 2016).

Figura 01. Operações úmidas envolvidas no processamento têxtil e alguns dos principais poluentes gerados em cada etapa.



Fonte: Adaptado de Holkar *et al.* (2016) e Samsami *et al.* (2020).

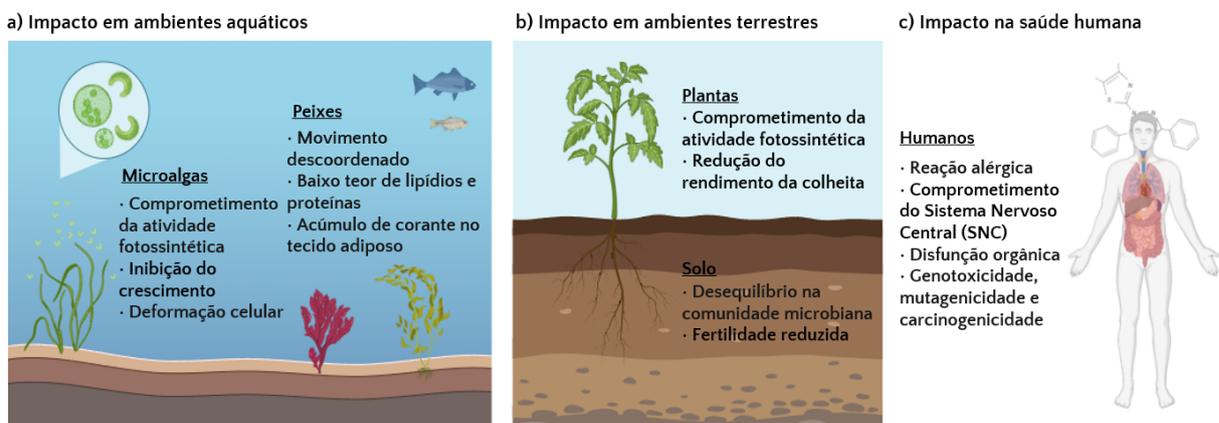
2.2 ÁGUAS RESIDUAIS DO PROCESSAMENTO TÊXTIL

Devido às operações úmidas no processo de fabricação têxtil, esse setor libera grande quantidade de efluentes contendo produtos químicos e corantes sintéticos utilizados para conferir propriedades ao longo das etapas de transformação, como mostrado na Figura 01 (Madhav *et al.*, 2018). Estima-se que a China e a Índia, os dois maiores produtores mundiais, descarreguem anualmente por volta de 1,84 e 0,64 bilhões de toneladas de águas residuais (Jegatheesan, V.; SHU; Jegatheesan, L., 2021; Lin *et al.*, 2023).

Os conteúdos típicos de águas residuais têxteis incluem demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO), metais, sólidos suspensos, uréia, sal, H₂O₂, NaOH, desinfetantes, biocidas, detergentes, óleos, surfactantes, corantes, entre outros (Jegatheesan, V.; Shu; Jegatheesan, L., 2021). Particularmente, a presença de corantes sintéticos representa uma preocupação para a saúde pública e para a preservação do meio ambiente, haja vista muitos desses compostos serem resistentes à biodegradação, dificultando o processo de tratamento das águas residuais (Madhav *et al.*, 2018).

Somente a indústria têxtil consome 75% dos corantes sintéticos produzidos mundialmente, gerando cerca de 70 bilhões de toneladas de águas residuais contendo esses compostos a cada ano (Lin *et al.*, 2023; Slama *et al.*, 2021). De fato, uma representativa parcela desses efluentes é lançada ao meio ambiente sem passar pelo tratamento adequado. Alguns dos impactos ambientais originários dessas práticas são ilustrados na Figura 02.

Figura 02. Impactos ambientais de águas residuais contendo corantes nos ambientes aquáticos (a), terrestres (b) e na saúde humana (c).



Fonte: Adaptado de Lin *et al.* (2023). Criado com BioRender.com.

As águas industriais, quando descarregadas em ambientes aquáticos, causam a coloração do corpo d'água, impedindo a passagem da luz, o que prejudica a fotossíntese da flora aquática (Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020). A biota aquática, por sua vez, é exposta ao caráter tóxico dos corantes, sendo as microalgas as mais sensíveis à redução dos processos fotossintéticos, perturbando sua proliferação (Lin *et al.*, 2023). Por constituírem a base da cadeia alimentar, ocorre uma redução na transferência de energia e nutrientes para os níveis tróficos superiores. Os corantes ainda podem se bioacumular no tecido adiposo dos peixes, aumentando o risco à saúde de humanos e animais ao longo das cadeias alimentares (Poopal *et al.*, 2023).

Ao serem usadas estas águas para irrigação de terras agrícolas, há uma redução no rendimento das culturas visto a ocorrência de perturbação no equilíbrio da química do solo e de seus microrganismos (Minhas *et al.*, 2022). Também são vias de transferência de corantes para humanos, pois podem bioacumular-se nos cultivos. A exposição e o consumo de águas poluídas

por corantes sintéticos podem desencadear doenças, desde dermatites, reações alérgicas, mau funcionamento de órgãos a até distúrbios do sistema nervoso central. Determinados corantes possuem potencial genotóxico e mutagênico, representando um risco a longo prazo para a saúde humana (Lin *et al.*, 2023; Tkaczyk; Mitrowska; Posyniak, 2020).

2.3 CORANTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS

Em 1856, William Henry Perkin descobriu o primeiro corante sintético de sucesso comercial, a mauveína (Slama *et al.*, 2021). Logo, os corantes sintéticos suplantaram rapidamente aqueles de origem natural que eram tradicionalmente utilizados, levando ao desenvolvimento de mais de 10.000 corantes artificiais (Periyasamy, 2024). Os principais elementos estruturais da molécula do corante são os cromóforos e auxocromos. Os cromóforos são responsáveis pela absorção de luz nas moléculas, contando com um sistema eletrônico deslocalizado com ligações insaturadas conjugadas. Por outro lado, os auxocromos são grupamentos que ligados aos cromóforos, são capazes de alterar a intensidade e comprimento de onda de absorção, além de conferir maior afinidade para se fixar à fibra (Pereira; Alves, 2012; Samsami *et al.*, 2020).

Há uma diversidade de corantes orgânicos sintéticos disponíveis, e estes podem ser distintos de acordo com sua aplicação e estrutura química (Samsami *et al.*, 2020). Entre os principais, têm-se os corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos, mordentes, reativos, à cuba, entre outros (Pereira; Alves, 2012). Entretanto, o método de classificação mais prevalente baseia-se na carga presente após a dissolução, resultando na formação de três grupos: os corantes aniônicos, que englobam os reativos, ácidos e diretos; os catiônicos, que incluem os corantes básicos; e os não iônicos, que compreendem os corantes dispersos (Periyasamy, 2024).

Os corantes reativos são bastante versáteis e de alta pigmentação, sendo os mais utilizados em fibras de celulose e também possuem bom desempenho em algumas fibras proteicas (Slama *et al.*, 2021). São compostos que apresentam um grupo eletrofílico que forma ligação covalente com os grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino e tióis das fibras proteicas. Os principais corantes desta classe têm como grupos cromóforos a função azo e antraquinona (Silva, 2009).

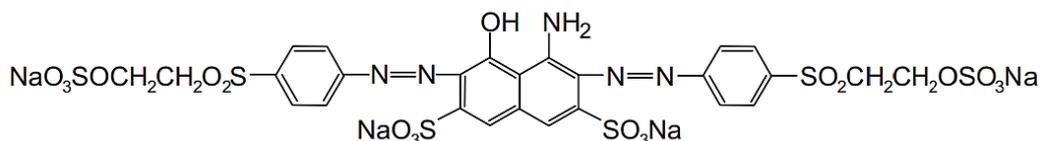
Segundo Pereira e Alvez (2012), as classes químicas mais empregadas em escala industrial são azo, antraquinona, indigoide, xanteno, arilmetano e derivados de ftalocianina.

Porém, devido a sua versatilidade, custo-benefício, alta estabilidade e intensidade de cor, os corantes azo representam cerca de 60-70% do total da indústria de corantes sintéticos (Slama *et al.*, 2021). Os corantes antraquinônicos também são amplamente usados e possuem um grupo carbonila associado a um sistema conjugado de dois anéis benzênicos (Pereira; Alves, 2012).

2.3.1 Corante *Remazol Black B* – C.I. *Reactive Black 5* (20505)

O Preto de Remazol, ou *Remazol Black B* (RBB), de estrutura química exibida na Figura 03, possui fórmula molecular $C_{26}H_{21}O_{19}N_5S_6Na_4$ e massa molar = $991,8 \text{ g mol}^{-1}$. Trata-se de um corante aniônico, reativo e pertencente à família dos azocorantes, sendo frequentemente usado no tingimento de têxteis. Em virtude da presença de dois grupos azo ($-N=N-$) em sua estrutura, o Preto de Remazol é classificado como um diazo corante. Possui uma solubilidade em água de 82 g L^{-1} a 20°C (Wang *et al.*, 2003; Da Silva, 2009).

Figura 03. Estrutura química do Preto de Remazol.



Fonte: Da Silva (2009).

Os grupamentos sulfônicos ($-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-$) são responsáveis pela reação de fixação do corante à fibra têxtil. Este corante possui duas bandas de absorção máxima: uma a 310 nm , associada aos dois anéis aromáticos adjacentes, e outra na faixa de $593-597 \text{ nm}$, relacionada ao grupo cromóforo da molécula (grupos $-\text{N}=\text{N}-$), que confere a intensa cor azul do corante (Da Silva, 2009; Sigma-Aldrich, 2022).

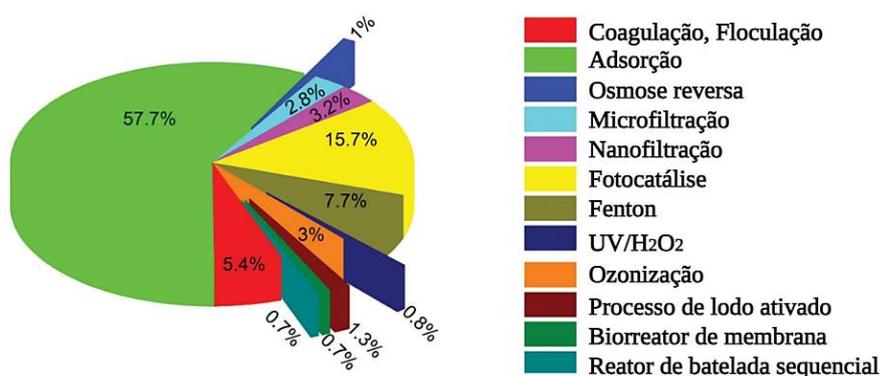
2.4 REMEDIAÇÃO DOS EFLUENTES TÊXTEIS

Existe uma diversidade de métodos usados para descartar águas residuais com corantes. Os estudos para tratamento destes rejeitos se concentram em tecnologias de biodegradação

(fungos, algas, bactérias e células de combustível microbiana), métodos químicos (oxidação fotocatalítica, ozônio e processo Fenton) e métodos físico-químicos (adsorção, troca iônica, coagulação e filtração) (Adane; Adugna; Alemayehu, 2021). A quantidade de artigos sobre diferentes técnicas de tratamento, de acordo com a base de dados *Web of Science* é exibida na Figura 04. A adsorção, com cerca de 57,7%, é a técnica mais frequentemente abordada nas publicações, inferindo que entre as demais abordagens, esta é reconhecida como um dos processos de remoção de corantes mais importantes (Dutta *et al.*, 2021).

Figura 04. Porcentagem de publicações disponíveis para técnicas de remoção de corante.

Palavras-chave: corante, água, tratamento e nome da técnica.



Fonte: Adaptado de Dutta *et al.* (2021).

2.5 ADSORÇÃO

Este método físico-químico recebeu notória significância como um processo de separação e de purificação nas últimas décadas, por sua importância tecnológica e aplicações na indústria e na conservação ambiental. É uma operação de transferência de massa que estuda a capacidade de determinados sólidos de reterem em sua superfície substâncias presentes em líquidos ou gases, facilitando a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material é chamada de adsorvato, já a superfície sólida de ancoragem é dita adsorvente. Quando há a ocorrência da adsorção, o adsorvato se acumula na superfície externa do sólido. Dessa maneira, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa de sólido, maior será a eficiência da adsorção. Por este motivo, a maioria dos adsorventes são partículas porosas (Nascimento *et al.*, 2020).

A adsorção pode ser classificada de acordo com a intensidade na qual ocorre, podendo ser física ou química. Na fisissorção, a ligação do adsorvato com a superfície possui uma interação fraca, referente às forças de van der Waals, semelhantes às forças de coesão molecular. Comparativamente, a quimissorção apresenta ligações químicas mais fortes, por se tratarem de novas ligações derivadas da troca ou do compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato com a superfície do adsorvente. Além disso, é válido ressaltar que a adsorção química é altamente específica, ou seja, nem todas as superfícies sólidas apresentam sítios ativos suscetíveis à adsorção. Da mesma forma, nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, apenas as que possuem a capacidade de se ligar ao sítio ativo. Diferentemente, a adsorção física é inespecífica, ocorrendo por toda a superfície do sólido (Nascimento *et al.*, 2020).

A eficiência de remoção de poluentes utilizando a adsorção depende das propriedades desses componentes, ditos adsorvatos, da natureza do adsorvente e das condições operacionais empregadas (Ewuzie *et al.*, 2022). Entre as características do adsorvente que afetam a adsorção, têm-se tamanho de poro, área superficial, densidade, grupos funcionais da superfície e hidrofobicidade. Com relação ao adsorvato, incluem o tamanho da molécula, a polaridade, a solubilidade e a acidez ou basicidade (Nascimento *et al.*, 2020). Das condições operacionais, a temperatura, o pH e a natureza do solvente também são parâmetros que influenciam o processo. Com base nisso, um adsorvente apropriado é selecionado a depender de sua afinidade com o sistema a ser tratado (Slama *et al.*, 2021).

O processo de adsorção se mostra uma rota eficiente e de grande impacto para a remoção de corantes em efluentes industriais devido a sua simplicidade, baixo custo inicial, possibilidade de reutilização e alta flexibilidade na remoção e recuperação de poluentes (Sun *et al.*, 2022; Yu *et al.*, 2021). Ainda, é um processo livre de lodo e de alta eficiência e/ou seletividade (Dutta *et al.*, 2021).

2.5.1 Cinética de adsorção

Um dos principais aspectos compreendidos pelo estudo de adsorção é a cinética, que expressa a taxa de remoção do adsorvato ao longo do tempo. Neste processo, há a transferência de massa de um ou mais componentes presentes no sistema até a superfície do adsorvente. A cinética pode ser conduzida de diferentes formas, seja por transferência de massa externa,

difusão no poro ou difusão na superfície (Nascimento *et al.*, 2020). Entre os modelos cinéticos, os mais comuns são o de pseudoprimeira ordem (PPO) e o de pseudosegunda ordem (PSO) (Abebe; Murthy; Amare, 2018).

A Equação 01 representa a forma diferencial do modelo PPO, baseado na equação de Lagergren para sistemas líquido/sólido (Lagergren, 1898), com base na capacidade dos sólidos (Nascimento *et al.*, 2020). A Equação 02 apresenta o modelo em sua forma explícita, recomendada para modelagem visto que a forma linearizada dessa equação pode levar a interpretações equivocadas dos resultados, como descrito por Lima *et al.* (2021). A regressão não linear é a mais indicada, visto que fornece valores mais precisos de q_e e de k (Abebe; Murthy; Amare, 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (01)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (02)$$

Onde:

k_1 – Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_t – Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});

q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

t – Tempo (min).

No caso da equação de PPO, a velocidade na qual o adsorvato é removido de acordo com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente (Oliveira; Coelho; Melo, 2018).

A equação de pseudosegunda ordem é dada pelas Equações 03 e 04, em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Oliveira; Coelho; Melo, 2018).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (03)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (04)$$

Onde:

k_2 – Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_t – Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});

q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

t – Tempo (min).

2.5.2 Equilíbrio de adsorção

Quando um adsorvato entra em contato com um material adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso que se encontram até a superfície deste, até que a concentração de soluto permaneça constante (C_e). É neste estágio em que o sistema caracteriza-se em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada. A partir da construção das chamadas isotermas de adsorção, relacionando q *versus* C_e , é possível determinar informações importantes acerca do mecanismo de adsorção (Nascimento *et al.*, 2020). A capacidade de adsorção (q) pode ser calculada através da Equação 05.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (05)$$

Onde:

q – Capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_0 – Concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

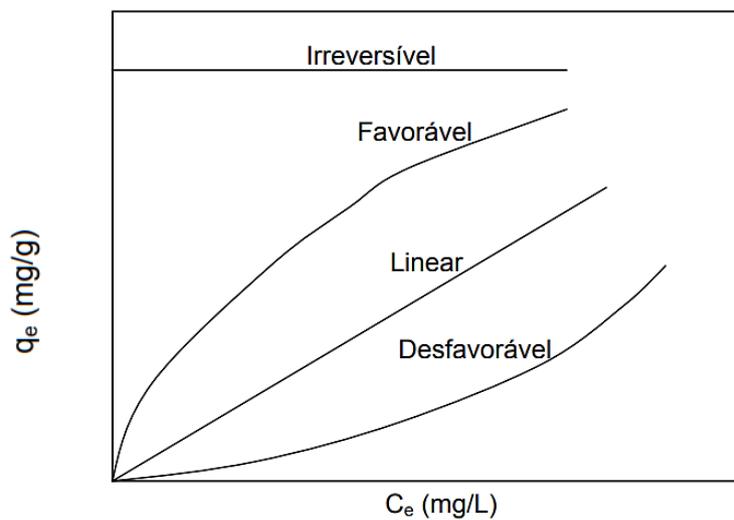
C_e – Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

V – Volume da solução (L);

m – Massa do adsorvente (g).

Existem vários tipos de isothermas de adsorção (Figura 05). Isothermas favoráveis indicam alta capacidade de adsorção em baixas concentrações de equilíbrio, ou seja, uma grande massa de adsorbato é retida por unidade de massa de adsorvente. Já as isothermas desfavoráveis mostram baixa retenção mesmo em altas concentrações (Nascimento et al., 2020). Na isoterma irreversível, a retenção é independente da concentração de equilíbrio, enquanto na linear, há uma proporcionalidade entre esses valores (Alves, 2007).

Figura 05. Diferentes tipos de isothermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Alves (2007).

Muitas equações de isothermas de dois ou mais parâmetros foram desenvolvidas para descrever o equilíbrio de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais amplamente aplicados.

2.5.2.1 Isotherma de Langmuir

O modelo de Langmuir se baseia na hipótese de que o máximo de adsorção decorre da saturação em uma monocamada saturada com moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente, sendo esta energeticamente homogênea e apresentando um número finito de sítios idênticos. Assim, é assumido que não há ocorrência de transmigração do adsorbato no plano da superfície. O surgimento dessa monocamada pressupõe que as forças intermoleculares são reduzidas devido a distância, e por isso a formação de uma única camada de soluto adsorvido na

superfície. De acordo com este modelo, o fenômeno de adsorção ocorre em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção (Oliveira; Coelho; Melo, 2018). A equação que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 06.

$$q_e = \frac{K_L C_e q_{\max}}{1 + K_L C_e} \quad (06)$$

Sendo:

C_e – Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg L^{-1});

K_L – Constante de Langmuir (L mg^{-1});

q_e – Capacidade adsortiva no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{\max} – Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).

2.5.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich baseia-se em uma isoterma de adsorção empírica para sistemas na qual a adsorção ocorre de forma não ideal em superfícies heterogêneas. A isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 07.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (07)$$

Sendo:

K_F – Constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção;

n – Constante de Freundlich indicadora da heterogeneidade do adsorvente.

De acordo com Cooney (1999), a Equação 07 mostra que o valor de q é capaz de continuar a aumentar com o aumento de C_e . Entretanto, no processo de adsorção este fenômeno é fisicamente impossível. Por este motivo, dados experimentais que apresentam elevadas C_e não possuem bons ajustes ao utilizar o modelo de Freundlich.

2.5.2.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

De forma a atingir um melhor ajuste para os dados experimentais, a isoterma de Langmuir-Freundlich apresenta três parâmetros e é expressa pela Equação 08 (Abebe; Murthy; Amare, 2018).

$$q_e = \frac{q_{LF}(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF}C_e)^{n_{LF}}} \quad (08)$$

Sendo:

K_{LF} – Constante de equilíbrio de adsorção ($L \text{ mg}^{-1}$);

n_{LF} – Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente.

Segundo Abebe, Murthy e Amare (2018), o modelo de Langmuir-Freundlich se reduz ao modelo de Freundlich em baixas concentrações de adsorvato. Já em altas concentrações, a capacidade de adsorção segue as características do modelo de Langmuir (Schommer, 2014).

2.5.3 Estudo Termodinâmico

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos contribui na compreensão da viabilidade e da natureza do processo adsorptivo, ao fornecer informações sobre a espontaneidade, indicar a natureza do processo (quimissorção/fisissorção), além de identificar se trata-se de um processo endotérmico ou exotérmico. Para isso, são determinados parâmetros como a energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS), pelas Equações 09 e 10 (Nascimento *et al.*, 2020).

$$\Delta G = -RT \ln \frac{q_e}{C_e} \quad (09)$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

Sendo:

q_e – Capacidade adsortiva no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e – Concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1});

R – Constante molar dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

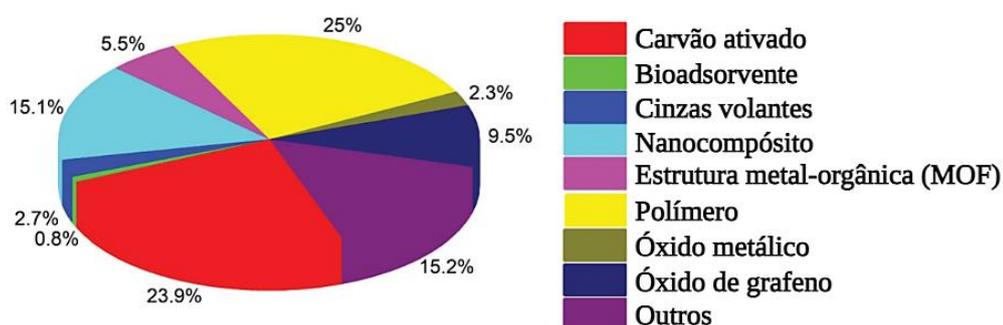
T – Temperatura absoluta (K).

O valor de ΔG indica a espontaneidade do processo, sendo negativo para adsorções espontâneas; ΔH revela se o processo é exotérmico (libera calor) ou endotérmico (absorve calor); e ΔS reflete a mudança na desordem do sistema.

2.6 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DE CORANTES

Na Figura 06 estão presentes os adsorventes mais comuns e citados na literatura, de acordo com a base de dados *Web of Science*. Entre eles, polímeros (25%), carvão ativado (23,9%), nanocompósitos (15,1%) e óxido de grafeno (9,5%).

Figura 06. Principais adsorventes utilizados na remediação de corantes. Palavras-chave: corante, água, adsorção e o tipo de cada adsorvente mencionado no gráfico.



Fonte: Adaptado de Dutta *et al.* (2021).

2.6.1 Polímeros e seus nanocompósitos

Adsorventes à base de polímeros, como polianilina (PANI), polipirrol (PPy), compósitos de casca de arroz modificados por PANI, copolímero PANI/PPy, PANI/Óxido de grafeno, carboidrato natural polimérico de pó de cúrcuma e quitosana abrangem inúmeras aplicações na remediação de corantes, haja vista sua facilidade de síntese, alta seletividade, alta área superficial, fortes afinidades de ligação e superfície porosa (Dutta *et al.*, 2021). Polímeros condutores como a PANI e o PPy dispõem de propriedades ópticas e condutoras, devido à presença de elétrons π conjugados (Muhammad; Shah; Bilal, 2019). Para grande parte dos compósitos poliméricos condutores, a adsorção se dá através do mecanismo de fisissorção, ligação de hidrogênio, interações p-p e interação eletrostática (Bober *et al.*, 2020). A existência de grupos reativos, como amina e imina, no polímero auxilia no processo de adsorção (Dutta *et al.*, 2021).

Rathore *et al.* (2022), estudou a remoção por adsorção do azocorante tóxico alaranjado de metila utilizando compósito polimérico ecológico de quitosana, polianilina e óxido de ferro (III) (Ch-PANI-Fe₂O₃), obtendo uma eficiência de remoção de 91,5%. Teng *et al.* (2021) obteve maior remoção do corante diazo vermelho congo, de 89,62%, utilizando o compósito PANI/Fe₃O₄ na proporção 70/30. Foi variada a dosagem do adsorvente (na faixa de 0,01-0,1 g), a concentração do corante (20-50 ppm) e a temperatura (25-45 °C), sendo a melhor condição de operação obtida a 45 °C, 0,1 g e 20 ppm. A remoção do vermelho congo também foi relatada por Ali e Ismail (2023) utilizando um adsorvente à base de polipirrol (Fe₃O₄/PPy/C), alcançando uma eficiência de 94,9% após 180 min ao utilizar uma concentração inicial de 120 mg L⁻¹ de corante e 0,5 g L⁻¹ de adsorvente. Kubra *et al.* (2021) desenvolveram um adsorvente composto por carboidrato natural polimérico de pó de cúrcuma (TP), observando uma eficiência de remoção de 99,5% do corante Azul de Metileno a uma concentração inicial de 5,0 mg L⁻¹ e dosagem de adsorvente de 1,0 g L⁻¹. O desempenho de polímeros e seus compósitos na remoção de corantes é apresentado na Tabela 01, com suas respectivas capacidades de adsorção e/ou eficiências de remoção e condições experimentais empregadas.

Tabela 01. Polímeros e seus compósitos na remoção de corantes sintéticos.

Adsorvente	Corante	Condições experimentais	Capacidade de adsorção / Eficiência de remoção	Referência
PANI/Fe ₃ O ₄ e PANI pura	Vermelho congo	m _{ads} : 2,0 g L ⁻¹ C ₀ : 20 mg L ⁻¹ λ _{máx} : 497 nm T: 45°C	73,43 e 67,46 mg g ⁻¹	(Teng <i>et al.</i> , 2021)
PANI/Fe ₂ O ₃	Ácido Violeta 19	m _{ads} : 10,0 g L ⁻¹ C ₀ : 20 mgL ⁻¹ λ _{máx} : 545 nm pH: 8,0	7,7 mg g ⁻¹ 98,5%	(Patil; Shrivastava, 2015)
Ch-PANI-Fe ₂ O ₃	Alaranjado de metila	m _{ads} : 1 g L ⁻¹ C ₀ : 20-100 mg L ⁻¹ T: 30°C	91,5%	(Singh Rathore <i>et al.</i> , 2022)
PANI/SiO ₂ e PANI pura	Azul de metileno	C ₀ : 3 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ λ _{máx} : 661 nm T: 25°C	6,97 e 5,20 mg g ⁻¹	(Bensedira <i>et al.</i> , 2022)
PANI/ZnO	Vermelho congo e azul de metileno	m _{ads} : 0,4 g L ⁻¹ C ₀ : 150 mg L ⁻¹ λ _{máx} : 497 e 664 nm pH: 5,0, T:25°C	69,82 e 59,23 mg g ⁻¹	(Toumi <i>et al.</i> , 2021)
Fe ₃ O ₄ /PPy/C	Vermelho congo e azul de metileno	m _{ads} : 0,5 g L ⁻¹ C ₀ : 40-140 (VC) e 20-60 mg L ⁻¹ (AM) λ _{máx} : 497 e 664 nm	500,0 e 90,9 mg g ⁻¹	(Ali; Ismail, 2023)
γ-Fe ₂ O ₃ -PPy	Azul de metileno	m _{ads} : 0,4 g L ⁻¹ C ₀ : 100 mg L ⁻¹ λ _{máx} : 665 nm	464 mg g ⁻¹	(Gopal <i>et al.</i> , 2020)
TP	Azul de metileno	m _{ads} : 1,0 g L ⁻¹ C ₀ : 5,0 mg L ⁻¹ pH: 7,0	157,33 mg g ⁻¹ 99,5%	(Kubra <i>et al.</i> , 2021)

m_{ads}: massa de adsorvente; C₀: concentração inicial de corante; λ_{máx}: máximo comprimento de onda medido para o respectivo corante; T: temperatura; TP: Carboidrato natural polimérico de pó de cúrcuma. **Fonte:** A autora (2024).

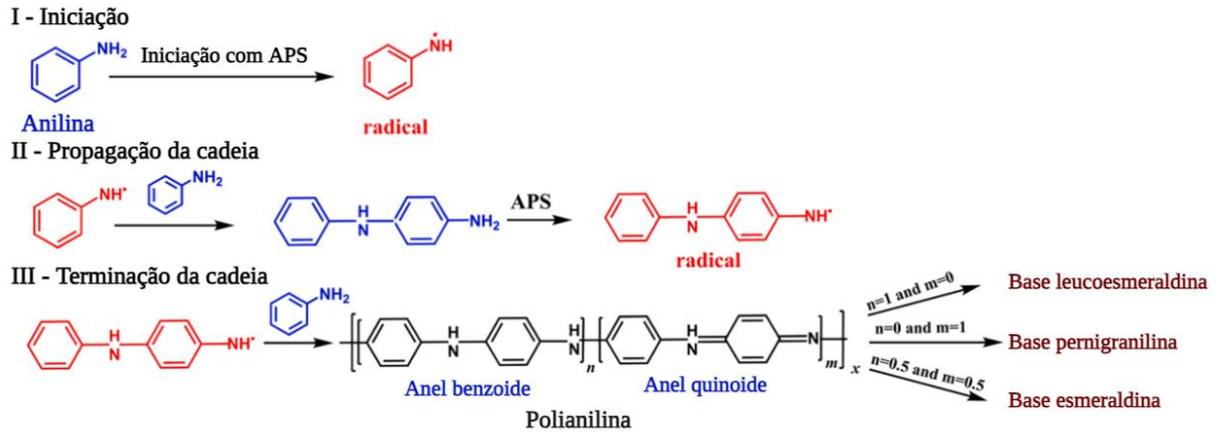
2.6.1.1 Polianilina

A crescente atenção dada aos polímeros condutores, com destaque para a PANI, dá-se devido a expansão de sua área de aplicação, sendo empregados em novos dispositivos eletrônicos, materiais para blindagem de irradiação eletromagnética, inibição de corrosão, construção de membranas, entre outros. Entretanto, a polianilina tem sido investigada no campo da adsorção devido à presença de numerosos grupos funcionais amina e imina em sua estrutura, que são capazes de interagir com os corantes. Além disso, sua capacidade de dopagem/desdopagem é capaz de induzir esta interação adsorvente-adsorvato por meio de interações eletrostáticas (Muhammad; Shah; Bilal, 2019). Contudo, os mecanismos de adsorção de corantes por compósitos à base de PANI também incluem forças de van der Waals, ligação de hidrogênio, interações π - π , efeitos de quelação e/ou complexação (Samadi *et al.*, 2021). Além disso, a possibilidade de dopagem/desdopagem da PANI permite que haja a reutilização do material em outros ciclos de adsorção.

Este polímero consiste em unidades repetitivas alternadas pela forma reduzida (n – diamina benzóide) e oxidada (m – diamina quinoide), sendo seu estado de oxidação dado pelo valor de “m”. Os três estados de oxidação são: leucoesmeraldina, pernigranilina e esmeraldina, possuindo proporção m:n de 0:1, 1:0 e 1:1, diferentes condutividades e cargas elétricas. A leucoesmeraldina é a forma totalmente reduzida da PANI, em que todos os átomos de nitrogênio são amina, e a pernigranilina a totalmente oxidada, na qual todos os átomos de nitrogênio são imina. Por outro lado, a esmeraldina é a forma neutra e, portanto, mais estável de PANI, com uma proporção de 0,5 (Gospodinova; Terlemezyan, 1998). As formas protonadas e não protonadas da polianilina são conhecidas como sal e base, respectivamente (Samadi *et al.*, 2021).

A PANI consiste em unidades monoméricas para-substituídas acopladas do modo “cabeça com cauda”, formando a estrutura regular de suas cadeias poliméricas (Sapurina, Stejskal, 2008). De acordo com Samadi *et al.* (2021), o mecanismo da reação de formação da PANI é dado pela Figura 07.

Figura 07. Mecanismo da reação de formação da PANI através da polimerização oxidativa.



Fonte: Adaptado de Samadi *et al.* (2021).

A reação de formação da polianilina utilizando o persulfato de amônio como agente oxidante (assim como na Figura 07) resulta na formação do sal de esmeraldina em sua forma protonada, de coloração esverdeada. Este sal, sendo desprotonado em base, torna-se a base esmeraldina, não condutora e de cor azul. Já a pernigranilina e a leucoesmeraldina apresentam tonalidades violeta e amarela, respectivamente (Sapurina, Stejskal, 2008). As formas de sal e base podem ser interconvertidas por oxidação ou redução química e/ou eletroquímica (Samadi *et al.*, 2021).

A polianilina é amplamente empregada na adsorção de corantes, mas enfrenta desafios como a tendência natural de agregação entre partículas e a propensão à desdopagem devido à evaporação de moléculas ácidas em temperatura ambiente. Esses desafios indicam a necessidade de novos estudos que integrem materiais ao polímero para superar tais limitações (Muhammad; Shah; Bilal, 2019).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes e equipamentos empregados na síntese dos compósitos, bem como no preparo para os testes de adsorção, estão dispostos nas Tabelas 02 e 03, respectivamente.

Tabela 02. Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Marca
Acetona P.A.	C_3H_6O	Proc9 Indústria Química
Ácido Clorídrico P.A.	HCl	Química Moderna
Anilina P.A.	$C_6H_5NH_2$	Sigma-Aldrich
Cloreto de Ferro III	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Dinâmica
Cloreto de Sódio P.A.	NaCl	Vetec
Hidróxido de Amônio P.A.	NH_4OH	Vetec
Hidróxido de Sódio P.A.	NaOH	Haloquímica Ind.
N-metil-2-pirrolidona (NMP)	C_5H_9NO	Sigma-Aldrich
Óxido de Ferro III	Fe_2O_3	Sigma-Aldrich
Persulfato de Amônio P.A. (APS)	$(NH_4)_2S_2O_8$	Dinâmica
Preto de Remazol 133%	$C_{26}H_{21}O_{19}N_5S_6Na_4$	DyStar
Sulfato de Ferro II	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Dinâmica

Fonte: A autora (2024).

Tabela 03. Lista de equipamentos utilizados.

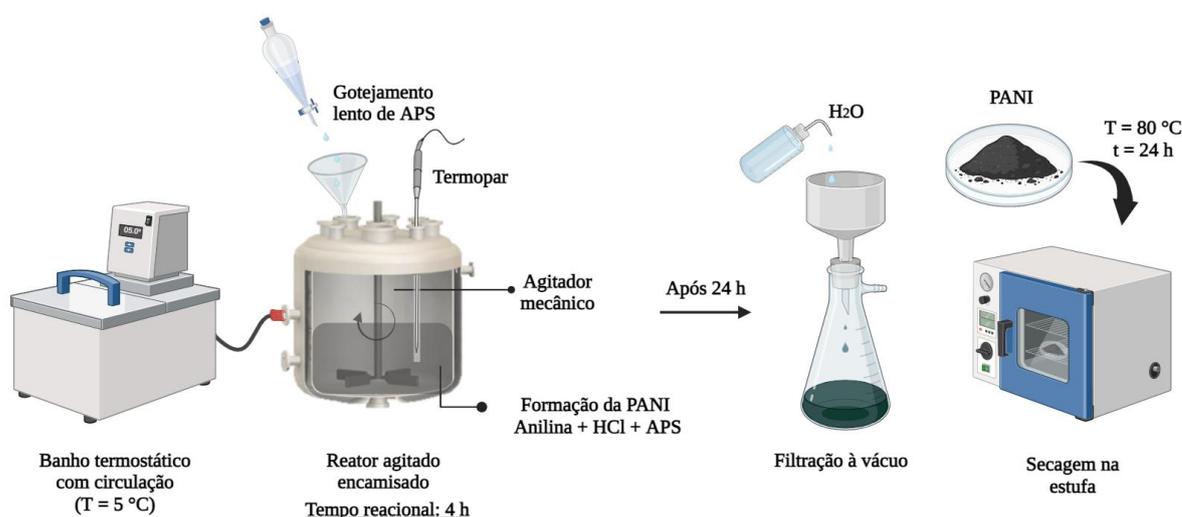
Equipamento	Marca
Agitador mecânico	Fisatom
Balança analítica	Scientech AS80
Espectrofotômetro UV-Vis	Varian, Cary 50
Estufa para secagem	Odontobrás
Mesa Agitadora	Marconi, MA-420
pHmetro	Mettler Toledo
Reator de vidro 250 mL	-
Termopar	Gefran

Fonte: A autora (2024).

3.2 SÍNTESE DA PANI

A síntese da polianilina foi realizada por meio da rota de polimerização oxidativa em meio ácido, utilizando a metodologia descrita por Stejskal e Gilbert (2002). Para a síntese, foi utilizada uma proporção molar de anilina, HCl e APS de 1:4:1,25, proposta por Silva (2022), usando como base 0,01 mol do monômero. A reação ocorreu em um reator agitado com volume reacional de 200 mL, mediante o procedimento esquematizado na Figura 08.

Figura 08. Esquema da síntese e preparo do compósito à base de polianilina.



Fonte: A autora (2024). Criado com BioRender.com.

Inicialmente, ligou-se o banho termostático a 5°C para a ocorrência da reação. Foi adicionada a anilina, seguida da solução 2 M de HCl ao reator. Ao ligar a agitação a 300 rotações/min e a temperatura mostrada no termopar atingir aproximados 10 °C, foi iniciado o gotejamento do agente oxidante, o APS, de forma lenta e contínua. Após 4 horas de agitação constante, contadas a partir do término da adição completa do APS, a formação do compósito foi finalizada e constatada através da mudança de coloração do meio, atingindo um tom escuro esverdeado. Ao fim do preparo, a solução produzida permaneceu por 24 horas parada a temperatura ambiente para completa polimerização. Logo, a PANI foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada até que o filtrado se mantivesse incolor. O sólido retido no papel de filtro foi levado para secagem na estufa a 80°C por um período de 24 horas. A torta resultante foi

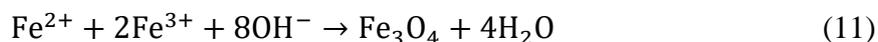
macerada com o auxílio de um almofariz para obtenção da PANI em pó, que então foi armazenada.

3.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO PANI@Fe₂O₃

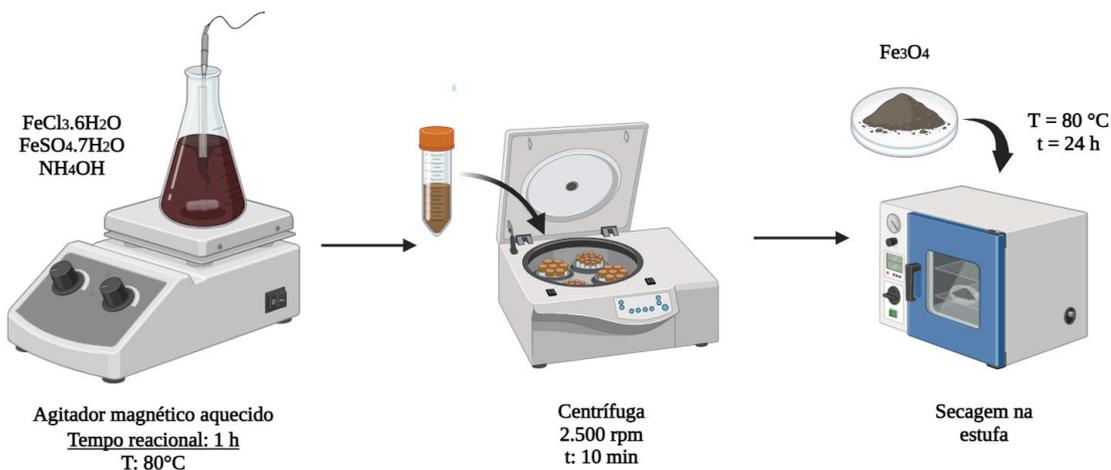
A síntese *one-pot* do compósito de PANI e hematita foi conduzido seguindo o procedimento estabelecido pela Figura 07. O óxido férrico foi adicionado no reator juntamente com o monômero e a solução ácida, em uma proporção de Fe₂O₃ e anilina de 1:4. Após preparar o material, foi realizado um pré-tratamento com uma solução 0,1 M de HCl, durante 1 h, para melhorar sua capacidade de adsorção. Então, a PANI@Fe₂O₃ foi novamente filtrada e lavada com água destilada, secada a 80°C e macerada para ser usada nos testes de adsorção.

3.4 SÍNTESE DE Fe₃O₄

A magnetita foi preparada pelo método de coprecipitação, com base na metodologia usada por Zhang e Wan (2003). Em uma solução de 200 mL de NH₄OH a 0,6 M, sob agitação vigorosa e temperatura de 80°C, foi adicionado 5 mmol FeSO₄.7H₂O dissolvido em 5 mL de água destilada e 6 mmol de FeCl₃.6H₂O dissolvido em 5 mL de água destilada. A reação teve duração de 1 hora e o pH foi acompanhado e mantido entre 11-12, mediante a adição NH₄OH concentrado. A reação de formação de Fe₃O₄ é dada pela Equação 11.



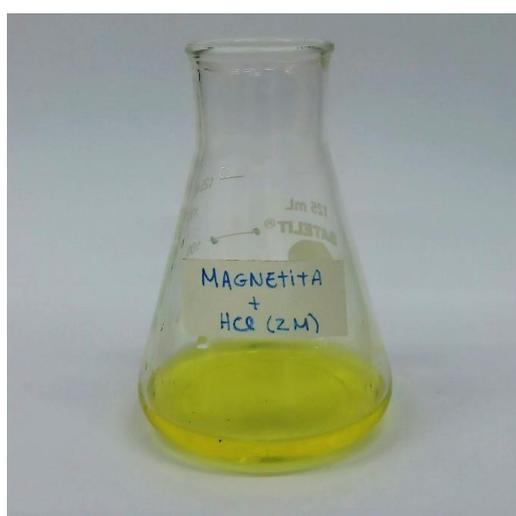
Após o término da reação e o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, a solução foi centrifugada e lavada por 5 vezes com água destilada e 2 vezes com etanol, a 2.500 rpm e duração de 10 minutos cada ciclo, para remoção dos resíduos da síntese. Em seguida, as partículas de magnetita foram deixadas na estufa a 80°C por 24 horas, e então foram maceradas. O procedimento descrito encontra-se esquematizado na Figura 09.

Figura 09. Esquema da síntese da magnetita.

Fonte: A autora (2024). Criado com BioRender.com.

3.5 SÍNTESE DO COMPÓSITO PANI@Fe₃O₄

O composto de PANI com magnetita não seguiu o mesmo procedimento de preparo da PANI@Fe₂O₃, visto que a magnetita se decompõe em meio ácido concentrado. A Figura 10 mostra a magnetita totalmente decomposta em solução de HCl 2 M, usada na síntese da PANI.

Figura 10. Magnetita em ácido clorídrico concentrado (2 M).

Fonte: A autora (2024).

Desse modo, a síntese da PANI@Fe₃O₄ foi realizada por meio de formações de partículas de óxido magnético na presença de PANI. Assim, 3,0 g de PANI foi dispersa em solução Fe³⁺/Fe²⁺ a 80°C e sob agitação vigorosa por 1 h. Para esta quantidade de polímero, foi usado 7,5 mmol de FeCl₃.6H₂O e 6,25 mmol de FeSO₄.7H₂O. Após o decorrer do mesmo procedimento experimental que o do Fe₃O₄ puro (seção 3.4), o material foi pré-tratado em uma solução 0,1 M de HCl por 1 hora, para a dopagem da PANI e melhoria da eficiência de adsorção.

3.6 TESTES PRELIMINARES

3.6.1 Desempenho do compósito dopado/desdopado

Para verificar se a desdopagem da PANI melhora a eficiência de adsorção, uma amostra do compósito PANI@Fe₂O₃, de proporção de óxido de ferro e anilina de 2:1, foi desdopada deixando-a em uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) de 0,2 mol L⁻¹ durante 4 horas sob agitação e temperatura ambiente. Em seguida, o material foi filtrado à vácuo e levado para secagem. Foi realizado um ensaio de adsorção utilizando 0,2 g do compósito em 50 mL de solução do corante RBB a uma concentração de 100 mg L⁻¹. Os sistemas foram agitados em uma mesa agitadora durante 2 horas a 25 Hz. A análise em UV/Vis foi feita com a PANI dopada (estado que se encontra após a síntese) e desdopada, para definir se a desdopagem aumenta a eficiência ou pode ser uma etapa a menos no processo.

3.6.2 Definição da proporção ideal de óxido de ferro

A fim de avaliar como a proporção de óxido de ferro/anilina afeta o desempenho de adsorção do compósito, foram sintetizados quatro compósitos contendo diferentes proporções de Fe₂O₃ e anilina: 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4. Os testes de adsorção foram realizados adicionando-se 0,2 g do compósito em 50 mL de solução do corante RBB a uma concentração de 100 mg L⁻¹. Os sistemas foram agitados em uma mesa agitadora durante 2 horas a 25 Hz. Após 2 horas, alíquotas de cada um dos sistemas foram analisados no espectrofotômetro UV-Vis, sendo comparadas as eficiências de remoção do corante para cada uma das diferentes proporções.

3.7 TESTES DE ADSORÇÃO

Para o início dos testes de adsorção, fora construída a curva analítica do corante (APÊNDICE A), com concentrações variando de 0-100 mg L⁻¹ do Preto de Remazol (Figura 11), para medição da absorvância no UV-Vis.

Figura 11. Soluções para medição no UV-Vis e construção da curva analítica.



Fonte: A autora (2024).

A absorvância (ABS) de uma solução está relacionada à sua concentração pela Lei de Beer-Lambert (Equação 12 e 13).

$$ABS = (ab) \times C \quad (12)$$

$$ABS = \alpha C \quad (13)$$

Onde 'a' é a absorvância molar (L mol.cm⁻¹), 'b' é o caminho óptico (cm), 'C' é a concentração (mol L⁻¹). Através da curva analítica, foram determinadas as concentrações utilizando a equação da reta gerada.

Os testes de adsorção que serão abordados nas próximas seções incluem a avaliação da dosagem do adsorvente para determinação da massa ótima, a concentração inicial do corante e o estudo da influência do pH e da temperatura da solução. Para efetuar a análise em UV-Vis da solução após o processo de adsorção, as alíquotas passaram por processos de separação distintos. Aquelas contendo o composto PANI@Fe₂O₃ foram centrifugadas a 2.500 rpm, durante 10 minutos. Já as que apresentavam PANI@Fe₃O₄, foram separadas por um ímã externo. Foi usado o Espectrofotômetro UV-Vis (Varian, Cary 50) para medir a absorvância das soluções de corante Preto de Remazol a 595 nm.

3.7.1 Influência da dosagem de adsorvente

Para determinação dos efeitos deste parâmetro na remoção do corante, foram utilizadas dosagens entre 0,5-2,0 g.L⁻¹ para realização dos ensaios de adsorção em um volume de 50 mL de solução com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ do RBB. A agitação foi mantida a 25 Hz por 90 min. Em seguida, alíquotas foram retiradas de cada um dos sistemas para medição da absorbância no UV-Vis, definindo a concentração final da solução. A eficiência de remoção é dada através da Equação 14.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

Sendo:

C_0 – Concentração inicial da solução de corante (mg L⁻¹);

C_{eq} – Concentração de corante no equilíbrio (mg L⁻¹).

3.7.2 Influência da concentração inicial de corante

Foram variadas as concentrações iniciais de corante entre 20-100 mg L⁻¹, para ensaios contendo 1,0 g L⁻¹ de adsorvente, haja vista ter sido definida como a massa ótima, e 50 mL de solução de corante, sob agitação de 25 Hz e tempo de contato de 90 min. Em seguida, foram retiradas amostras para análise das concentrações iniciais e finais no UV-Vis.

3.7.3 Influência do pH

Soluções de concentração fixada em 40 mg L⁻¹ e volume de 50 mL foram ajustadas com o uso do pHmetro Metler Toledo para a faixa de pH entre 2-10 utilizando soluções 0,01 M de HCl e de NaOH. A massa de adsorvente usada foi fixada em 1,0 g L⁻¹, a concentração de corante de 40 mg L⁻¹ e um volume de 50 mL. Foi mantida uma agitação constante de 25 Hz e tempo de contato de 90 min. Após o término, alíquotas foram levadas para análise no espectrofotômetro.

3.7.4 Influência da temperatura

Para avaliação do parâmetro temperatura sob a eficácia dos compósitos na remoção do RBB, foi utilizado um reator agitado com um volume reacional de 150 mL, com concentração de 40 mg L⁻¹ e massa de compósito usada de 1,0 g L⁻¹, assim como definido nos demais testes. Foi mantida uma agitação de 180 rpm e pH natural. As temperaturas testadas foram entre 20-50°C. Ao final dos 90 minutos, alíquotas foram analisadas no UV-Vis.

A partir destes dados, houve a determinação dos parâmetros termodinâmicos como Variação de Energia Livre de Gibbs (ΔG), Variação de Entalpia (ΔH) e Variação de Entropia (ΔS), calculados através das Equações 09 e 10.

3.7.5 Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados em um reator agitado a 180 rpm, contendo um volume reacional de 250 mL. Utilizou-se uma dosagem de adsorvente de 1 g L⁻¹ para uma solução contendo 40 mg L⁻¹ do corante a temperatura ambiente e pH natural ($\approx 5,13$). A cinética da reação foi monitorada ao longo de 2h30min, com a retirada de alíquotas para análise por UV-VIS. Foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, dados pelas Equações 02 e 04, para avaliar qual deles melhor se ajusta aos dados experimentais.

3.7.6 Equilíbrio de adsorção

Para o estudo do equilíbrio, foram preparados 8 sistemas com diferentes concentrações de corante, variando de 10 a 80 ppm, enquanto a dosagem de adsorvente foi mantida constante em 1 g L⁻¹. Foram empregadas as mesmas condições de temperatura e pH usadas na Seção 3.7.5. Os sistemas foram agitados por 90 minutos em uma mesa agitadora a 25 Hz, e, em seguida, as absorbâncias foram medidas. As capacidades de adsorção no equilíbrio foram determinadas por meio da Equação 05. Para estimar as capacidades máximas de adsorção, foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, aplicando-se as Equações 06, 07 e 08, respectivamente.

3.8 CARACTERIZAÇÕES

Os compósitos tiveram área superficial específica, volume e diâmetro de poros medidos por Porosimetria de Nitrogênio, usando a técnica de BET (Brunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda). Ainda, foi realizada Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raio X (DRX). Todas as análises de caracterização foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Recife.

3.8.1 Difratometria de Raio-X (DRX)

Para a identificação dos materiais com base em suas propriedades cristalográficas, foi utilizado o equipamento Rigaku SmartLab SE. A técnica de difração de raios-X explora o fenômeno de interação entre o feixe incidente e os elétrons dos átomos presentes no material analisado. Quando os raios-X incidem sobre o material, os fótons difratados são detectados e, a partir da medição dos ângulos e intensidades desses feixes difratados, obtêm-se padrões de difração que são característicos das estruturas cristalinas do material (GOBBO, 2009).

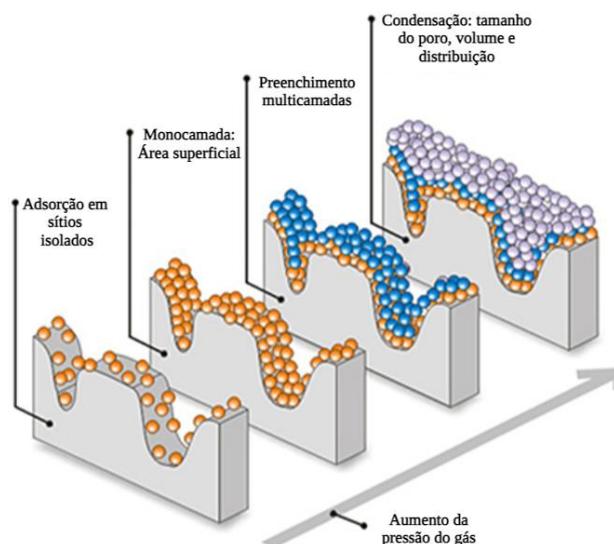
3.8.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Trata-se de uma técnica não-destrutiva e de fácil operação, que possui alta sensibilidade e seletividade. Este método físico-químico é baseado na vibração que átomos e moléculas apresentam quando expostos à radiação no infravermelho, sendo capaz de identificar diferentes espécies de acordo com sua frequência. Após a análise, um espectro de infravermelho é gerado contendo a “impressão digital” de cada um dos grupos funcionais presentes na amostra. Fatores como a massa dos átomos ligados e a força da ligação interferem nas vibrações (Federizzi, 2022; Solomons; Fryhle, 2009). Para a obtenção dos espectros de absorção na região de radiação infravermelho, foi usado o equipamento da marca Bruker, modelo Vertex 70.

3.8.3 Porosimetria de nitrogênio

Na porosimetria de nitrogênio, a partir do processo de adsorção, moléculas do fluido gasoso (adsorvato) se aderem à superfície da amostra (adsorvente) e o equilíbrio é estabelecido. Por meio do aumento gradativo da pressão do sistema, há a geração de uma monocamada teórica, em que todas as moléculas do adsorvato encontram-se em contato com a camada superficial do adsorvente. Assim, os dados que são gerados nesta etapa do processo fornecem informações acerca da área de superfície, porém para a determinação da porosidade é preciso que a pressão seja aumentada, que conduz à cobertura multicamada. O preenchimento do espaço residual do poro é dito condensação capilar (Reis, 2013). Esta progressão do processo de fisissorção gasosa pode ser observada através do esquema presente na Figura 12.

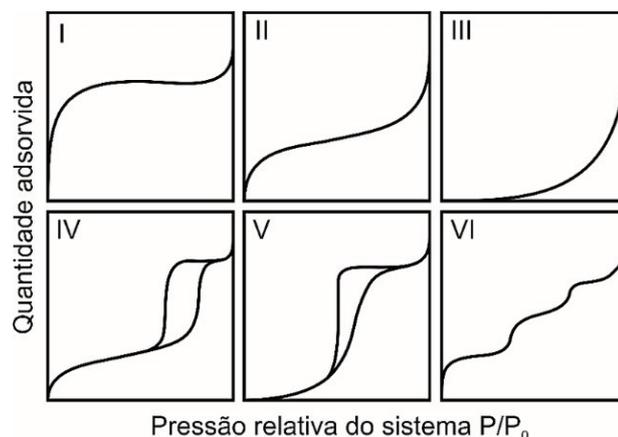
Figura 12. Progressão de uma medição de adsorção de gás no nível molecular.



Fonte: Adaptado de Micromeritics (2019).

Os resultados de área superficial específica foram obtidos por meio da técnica de porosimetria de nitrogênio utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller). Por outro lado, para o cálculo da distribuição do tamanho dos poros, fora utilizado o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), o qual correlaciona o tamanho dos poros com a pressão relativa. Também foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção, sendo o comportamento da isoterma gerada classificado de acordo com a Figura 13.

Figura 13. Tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.



Fonte: Araújo *et al.* (2018).

A determinação de área superficial específica e do volume e tamanho de poro foram realizadas por adsorção de N₂ a uma temperatura de 77,3 K, usando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2420, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) – Pernambuco, Recife.

3.9 TRATAMENTO DE DADOS

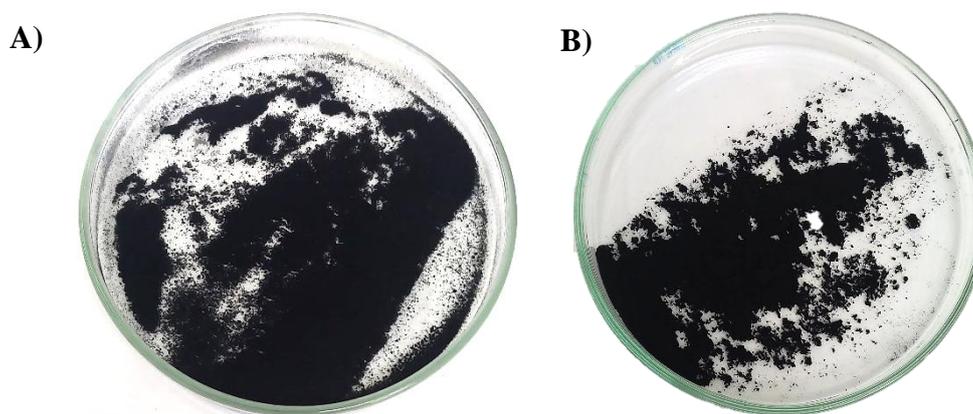
A partir dos dados experimentais, foram realizadas modelagens cinéticas com os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO), conforme descrito pelas Equações 02 e 04. Para analisar o equilíbrio de adsorção, foram utilizadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, conforme as Equações 06, 07 e 08, para determinar o melhor ajuste. Os dados foram tratados e os gráficos foram gerados com o software *OriginPro* 2024.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS

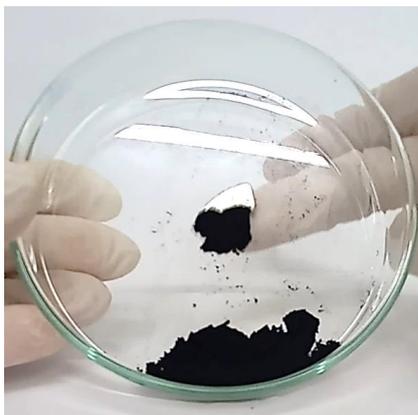
A síntese dos compósitos PANI@Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄ resultou em pós com coloração preta e fundo levemente esverdeado, como mostrado na Figura 14. O primeiro material, por ter sido preparado por uma síntese *one-pot* apresentou uma metodologia de preparo mais facilitada, contendo uma proporção de hematita e do monômero (anilina) de 1:4. Patil e Shrivastava (2015) sintetizaram um compósito PANI@Fe₂O₃ com uma proporção de hematita e anilina de 1:2, visando a remoção do corante violeta ácido 19, obtendo uma capacidade de adsorção de 7,7 mg g⁻¹. Contudo, poucos estudos na literatura utilizam apenas polianilina e hematita, sendo comum a adição de outros materiais para aumentar a eficiência de adsorção. A PANI@Fe₃O₄ foi produzida para permitir um comparativo entre os óxidos de ferro empregados. Apesar do maior custo e do número adicional de etapas envolvidas, este compósito é amplamente estudado devido à sua facilidade de separação do efluente tratado, graças às suas propriedades magnéticas. As nanopartículas de magnetita, embora em menor quantidade, mantiveram-se finamente dispersas no material polimérico, preservando as propriedades magnéticas do compósito, como verificado pela aplicação de um campo magnético (Figura 15).

Figura 14. Compósitos sintetizados PANI@Fe₂O₃ (A) e PANI@Fe₃O₄ (B).



Fonte: A autora (2024).

Figura 15. Teste de magnetismo do compósito com PANI e magnetita usando um ímã.



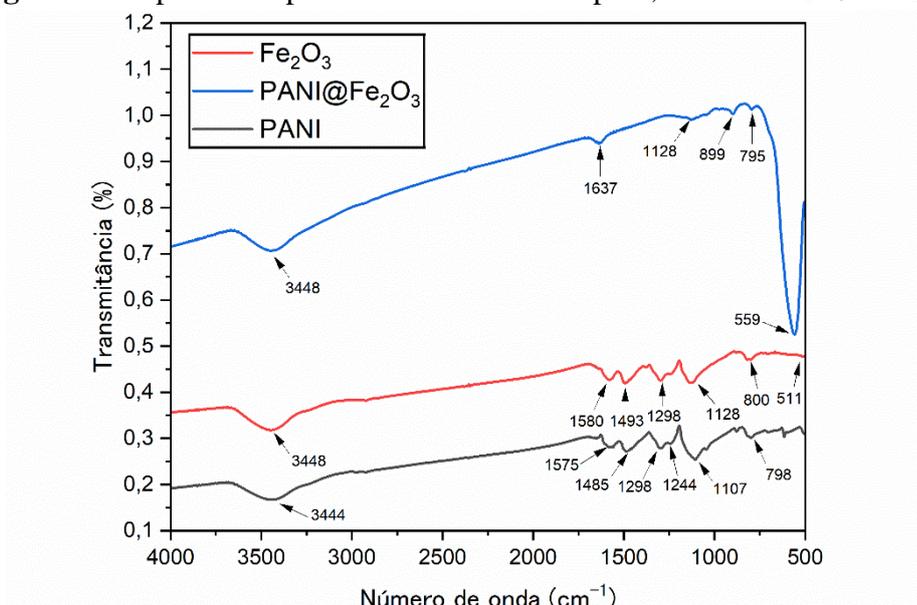
Fonte: A autora (2024).

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros IV da PANI@Fe₂O₃ e de seus precursores são exibidos pela Figura 16.

Figura 16. Espectro IV para amostras de PANI pura, PANI@Fe₂O₃ e Fe₂O₃.



Fonte: A autora (2024).

Para PANI pura, é possível visualizar as bandas localizadas em 1575 cm⁻¹ e 1485 cm⁻¹, atribuídas à vibração de estiramento dos grupos C=C do anel de estruturas quinoides e

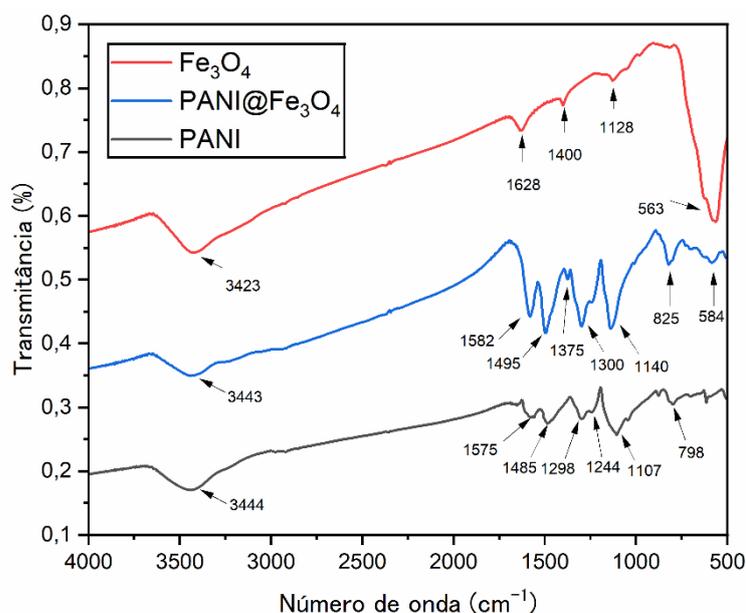
benzoides. Trchová e Stejskal sintetizaram PANI na forma de sal de esmeraldina protonada e observaram bandas de absorção muito próximas às encontradas, de 1577 e 1483 cm^{-1} . A banda em 1298 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento C-N nos anéis benzoides, enquanto a banda em 1244 cm^{-1} é atribuída à vibração eletrônica ou vibracional do nitrogênio quinoide (Teng *et al.*, 2021; Lemos; Santos; Venancio, 2015). A banda em 3444 cm^{-1} é referente ao grupo -N-H da amina secundária (Muhammad; Shah; Bilal, 2019). O pico largo e de grande intensidade presente em 1107 cm^{-1} é associado à vibração de $-\text{NH}^+=$ na forma protonada, indicando a presença de cargas positivas na cadeia (Trchová; Stejskal, 2011).

Para a hematita, nota-se um pico de absorção localizado em 3448 cm^{-1} que é devido ao grupo hidroxila (-OH). A presença de bandas na faixa entre 1580 e 1128 cm^{-1} pode estar associada ao CO_2 atmosférico e à deformação angular O-H da água. As bandas de adsorção identificadas em 800 e 511 cm^{-1} são contribuições das ligações entre ferro e oxigênio (Fe-O) (Paulson; Jothibas, 2021; Darezereshki, 2011).

A $\text{PANI@Fe}_2\text{O}_3$ apresentou picos característicos da PANI deslocados para um maior número de onda, indicando uma forte interação entre a hematita e o polímero. Um pico intenso em 559 cm^{-1} , correspondente à ligação Fe-O, indica a formação do compósito.

A Figura 17 exibe o espectro infravermelho (IV) para os materiais de partida (PANI e Fe_3O_4) e o compósito $\text{PANI@Fe}_3\text{O}_4$.

Figura 17. Espectro IV para amostras de PANI pura, $\text{PANI@Fe}_3\text{O}_4$ e Fe_3O_4 .



Fonte: A autora (2024).

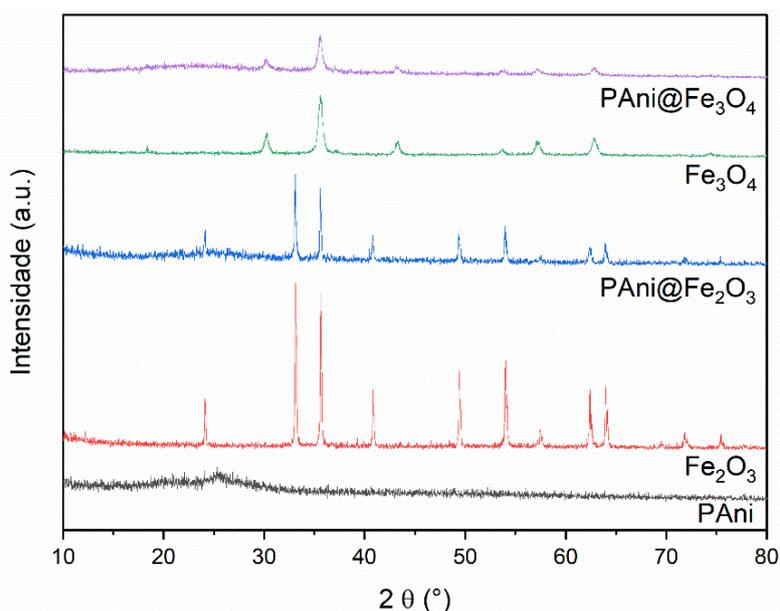
O pico intenso localizado em 563 cm^{-1} no espectro da magnetita corresponde à vibração de alongamento da ligação Fe-O. O pico largo em 3423 cm^{-1} demonstra vibrações de alongamento do grupo -OH ligado à superfície de Fe_3O_4 (Muhammad, Shah, Bilal, 2019).

O espectro da $\text{PANI@Fe}_3\text{O}_4$, com picos característicos da PANI, porém deslocados para a faixa de maior número de onda devido à presença de magnetita, sugere uma forte interação entre os dois materiais (Ruchi *et al.*, 2023). Os picos mais acentuados estão localizados a 1582 , 1495 , 1300 e 1140 cm^{-1} . O surgimento do pico em 584 cm^{-1} reflete o estiramento Fe-O, confirmando a formação do composto $\text{PANI@Fe}_3\text{O}_4$ (Muhammad, Shah, Bilal, 2019).

4.2.2 Difratometria de Raio-X (DRX)

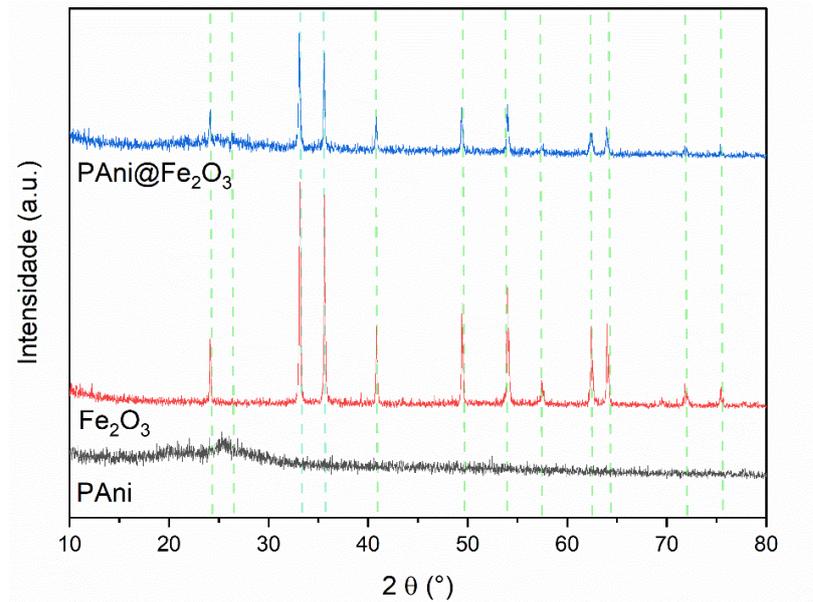
Os difratogramas dos materiais de partida (PANI, Fe_2O_3 , Fe_3O_4) e dos compostos ($\text{PANI@Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{PANI@Fe}_3\text{O}_4$) são mostrados na Figura 18. O padrão DRX de $\text{PANI@Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 19) exibe uma banda de difração de baixa intensidade característica de PANI a $25,40^\circ$, revelando sua natureza amorfa. O deslocamento em comparação com a mesma banda na amostra de PANI puro indica uma associação química entre Fe_2O_3 e o polímero (Ragab *et al.*, 2021). Os outros picos cristalinos ($24,07^\circ$, $33,18^\circ$, $35,59^\circ$, $40,86^\circ$, $54,02^\circ$, $57,51^\circ$, $62,42^\circ$, $63,95^\circ$, $71,88^\circ$, $75,53^\circ$) correspondem aos planos de Fe_2O_3 . Esta organização cristalina da hematita indica a presença de sua fase essencialmente romboédrica, ou seja, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Figura 18. DRX dos compostos e dos materiais de partida.



Fonte: A autora (2024).

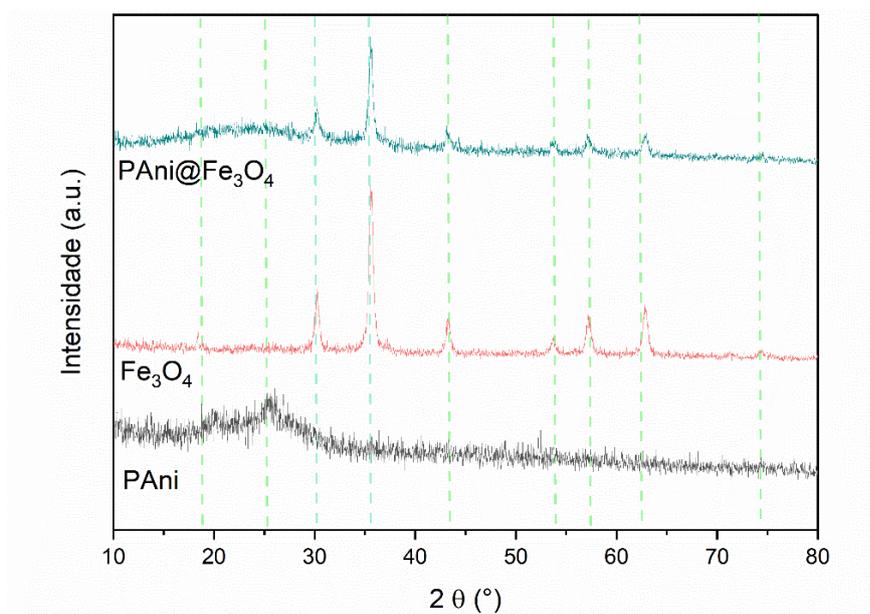
Figura 19. DRX da PANI, Fe_2O_3 e $\text{PANI@Fe}_2\text{O}_3$.



Fonte: A autora (2024).

Em contraste, o padrão de DRX da $\text{PANI@Fe}_3\text{O}_4$ (Figura 20) mostra a banda característica de PANI com maior intensidade em comparação a $\text{PANI@Fe}_2\text{O}_3$, o que pode ser atribuído a uma maior orientação das cadeias de PANI (Teng *et al.*, 2021). Os outros picos cristalinos ($30,23^\circ$, $35,49^\circ$, $43,26^\circ$, $53,66^\circ$, $57,20^\circ$, $62,83^\circ$ e $74,39^\circ$) correspondem aos planos de espinélio inverso cúbico de Fe_3O_4 (Daraei *et al.*, 2012).

Figura 20. DRX da PANI, Fe_3O_4 e $\text{PANI@Fe}_3\text{O}_4$.



Fonte: A autora (2024).

4.2.3 Porosimetria de Nitrogênio

Os resultados obtidos de área superficial específica, por BET, e de volume e diâmetro do poro, por BJH, com a aplicação da técnica de fisissorção gasosa com N₂ nas amostras, estão dispostas na Tabela 04.

Tabela 04. Medidas de área superficial, volume e diâmetro do poro.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)
PANI	23,479	0,122	27,463
Fe ₂ O ₃	8,188	0,022	13,420
Fe ₃ O ₄	72,505	0,262	15,215
PANI@Fe ₂ O ₃	25,874	0,148	27,676
PANI@Fe ₃ O ₄	34,991	0,145	19,298

Fonte: A autora (2024).

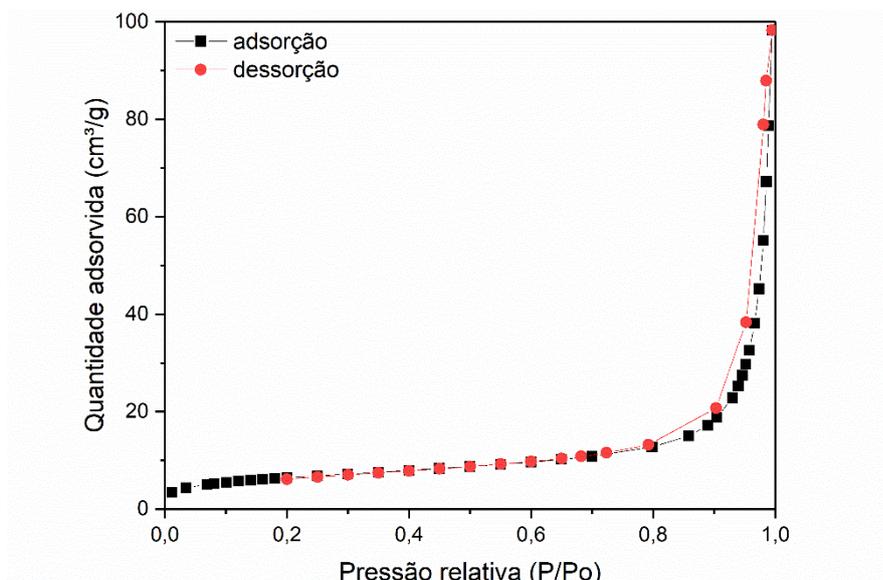
É notável que as amostras que apresentaram maiores áreas superficiais específicas foram a magnetita com 72,50 m² g⁻¹ seguida do compósito PANI@Fe₃O₄, com 34,99 m² g⁻¹. Há uma diferença considerável entre as áreas dos dois óxidos de ferro usados, hematita e magnetita, sendo a área do primeiro cerca de 9 vezes menor que a do segundo. Estes valores também refletem nos compósitos sintetizados, visto que a área da PANI com magnetita resultou em um aumento mais expressivo que a PANI com hematita. Ainda, é possível verificar que o compósito PANI@Fe₂O₃ possui uma área superficial (25,87 m² g⁻¹) maior que seus materiais de partida.

Quanto aos volumes de poro, os óxidos de ferro apresentaram valores significativamente diferentes entre si: a magnetita com o maior volume de poro, de 0,26 cm³g⁻¹, enquanto a hematita apresentou o menor, com 0,02 cm³g⁻¹. No entanto, os compósitos PANI@Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄ apresentaram volumes de poro semelhantes, cerca de 0,14 cm³g⁻¹. A PANI por sua vez, mostrou um volume de 0,12 cm³g⁻¹.

Os poros podem ser classificados quanto ao seu tamanho. De acordo com a IUPAC (1985) poros com diâmetros que excedem 50 nm são denominados macroporos, com diâmetros entre 2 nm e 50 nm ditos mesoporos e menores que 2 nm são chamados de microporos. Desse modo, conforme a classificação, como todos os diâmetros encontram-se na faixa entre 2 nm e 50 nm, são identificados como mesoporos. Os maiores diâmetros de poro encontrados foram os do compósito contendo hematita e o da PANI, com valores de 27,68 e 27,46 nm.

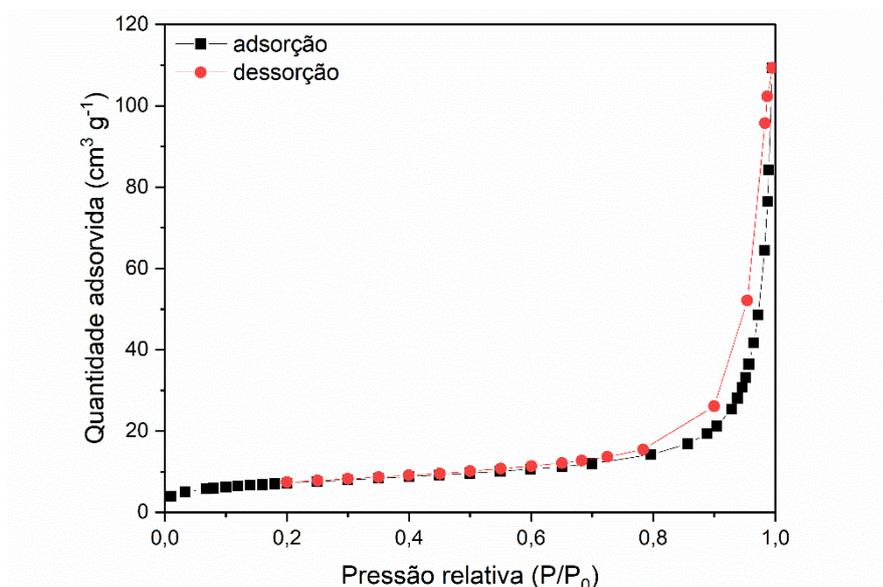
As Figuras 21, 22 e 23 mostram as isotermas de adsorção e dessorção geradas para as amostras de PANI, PANI@Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄, sendo estas características de mesoporos. As isotermas de adsorção relacionam a quantidade de gás adsorvido com valores crescentes de pressão, a uma dada temperatura constante, até que seja atingida a saturação ($P/P_0 = 1$), em que todo o gás é condensado. A isoterma de dessorção é obtida via caminho inverso (Reis, 2013).

Figura 21. Isotermas de adsorção e dessorção da amostra de PANI pura.



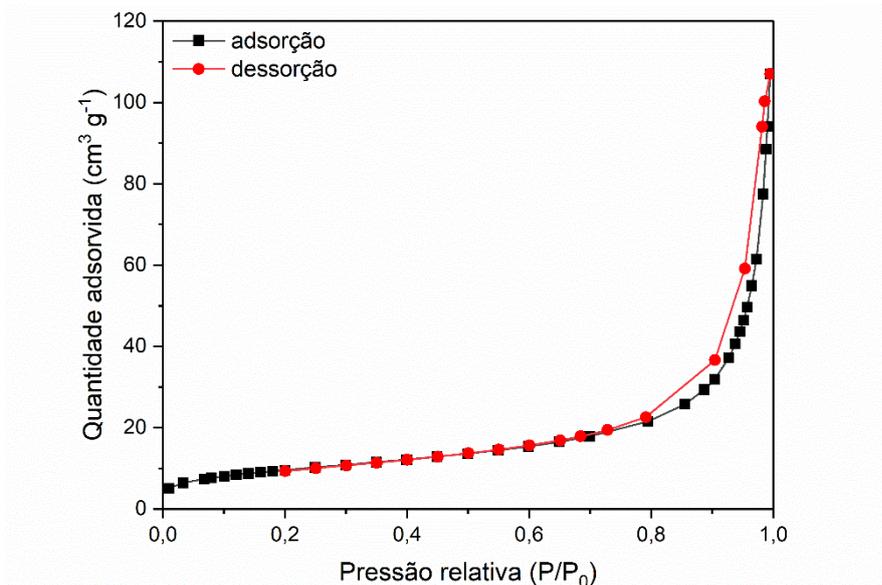
Fonte: A autora (2024).

Figura 22. Isotermas de adsorção e dessorção da amostra PANI@Fe₂O₃.



Fonte: A autora (2024).

Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção da amostra PANI@Fe₃O₄.



Fonte: A autora (2024).

As isotermas encontradas são do tipo IV, sendo possível constatar a presença dos ciclos de histerese, referentes ao preenchimento do espaço residual do poro, ou condensação capilar. A histerese resulta das diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação e sua forma depende da geometria dos poros. Ainda, verifica-se que o trecho inicial dessas isotermas é marcado pela adsorção monocamada-multicamada, possuindo o mesmo padrão inicial da isoterma do tipo II. Segundo Reis (2013), este tipo de isoterma é comumente encontrada em adsorventes mesoporosos.

Os resultados obtidos por porosimetria de nitrogênio indicam que ambos os compósitos sofreram um aumento de área superficial específica em relação à PANI pura. Isso se deve à introdução dos óxidos de ferro em sua constituição. Por conta disso, a eficiência de remoção de corantes tende a ser melhorada haja vista o aumento de sítios ativos presentes no material. Ainda, a partir deste resultado, espera-se uma melhor eficiência de adsorção para o compósito PANI@Fe₃O₄, por possuir uma maior área que a PANI@Fe₂O₃.

4.3 TESTES PRELIMINARES

4.3.1 Avaliação dos efeitos da dopagem da PANI

O compósito PANI@Fe₂O₃ com proporção de 2:1 foi avaliado ao passar pelo processo de desdopagem em NH₄OH para posteriormente ser empregado na remoção do corante RBB. Para o ensaio de adsorção, também fora utilizado o material em sua forma dopada, sendo este

o estado que se encontra logo após a síntese, para uma análise comparativa entre o material em diferentes estados de dopagem. Os ensaios tiveram duração de 120 min e foram realizados a temperatura ambiente, com pH natural da solução de corante a uma concentração inicial de 100 ppm. Foi utilizada uma massa de adsorvente de 0,2 g para um volume reacional de 50 mL. Os valores de eficiência de remoção obtidos são apresentados pela Tabela 05.

Tabela 05. Eficiências de remoção do corante para diferentes estados de dopagem da PANI.

Estado de dopagem	Remoção do RBB (%)
Dopada	73,08
Desdopada	11,64

Fonte: A autora (2024).

A amostra do compósito que foi desdopada apresentou uma eficiência de remoção 6,3 vezes menor que a do compósito dopado. Por este motivo, não houve necessidade de acrescentar mais uma etapa ao processo, sendo empregada a PANI dopada em todos os ensaios de adsorção posteriores.

4.3.2 Avaliação dos efeitos da proporção de óxido de ferro

Neste experimento, foram empregadas as mesmas condições experimentais descritas na seção anterior (4.3.1), porém utilizando compósitos com diferentes proporções molares de Fe_2O_3 e anilina, de 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4 para remoção do corante Preto de Remazol. Os resultados dos testes são mostrados pela Tabela 06.

Tabela 06. Eficiências de remoção do corante para diferentes proporções de Fe_2O_3 utilizadas.

Proporção Fe_2O_3 /anilina	Remoção do RBB (%)
2:1	73,08
1:1	99,77
1:2	99,76
1:4	98,18

Fonte: A autora (2024).

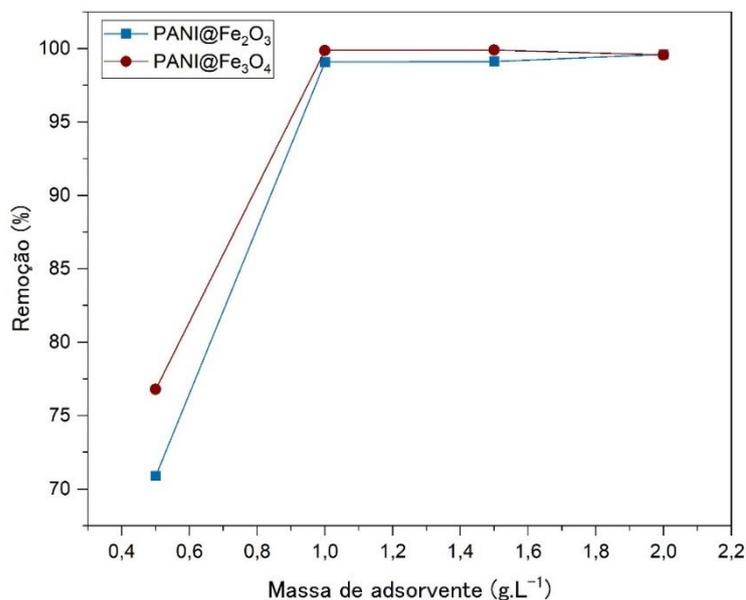
De acordo com os resultados, para esta faixa de concentração e dosagem de adsorvente, o compósito PANI@Fe₂O₃ possui uma elevada eficiência de remoção do corante RBB mesmo com uma menor proporção de óxido de ferro (98,18%). Foi verificado que uma quantidade em excesso de óxido de ferro, em relação a PANI, ocasiona uma redução na eficiência do compósito. Por isso, a fim de utilizar uma menor quantidade de material, reduzindo os custos envolvidos, e permanecer com uma boa eficiência de remoção, foi empregada a proporção de 1:4.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.4.1 Efeitos da dosagem de adsorvente

Para verificar o efeito da dosagem do adsorvente, foram usadas diferentes dosagens de cada um dos compósitos, de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g L⁻¹. A concentração inicial do corante foi mantida a 20 ppm. O comportamento da variação deste parâmetro na porcentagem de remoção do corante é ilustrado na Figura 24.

Figura 24. Eficiência de remoção de corante de acordo com a dosagem de adsorvente.



Fonte: A autora (2024).

Com base na Figura 24 é perceptível que o aumento da massa de adsorvente provoca uma melhor remoção do corante. Notou-se um comportamento semelhante para ambas as amostras, porém com o compósito contendo magnetita possuindo uma melhor eficiência. Uma maior diferença de remoção entre os compósitos é identificada no primeiro ponto, de dosagem

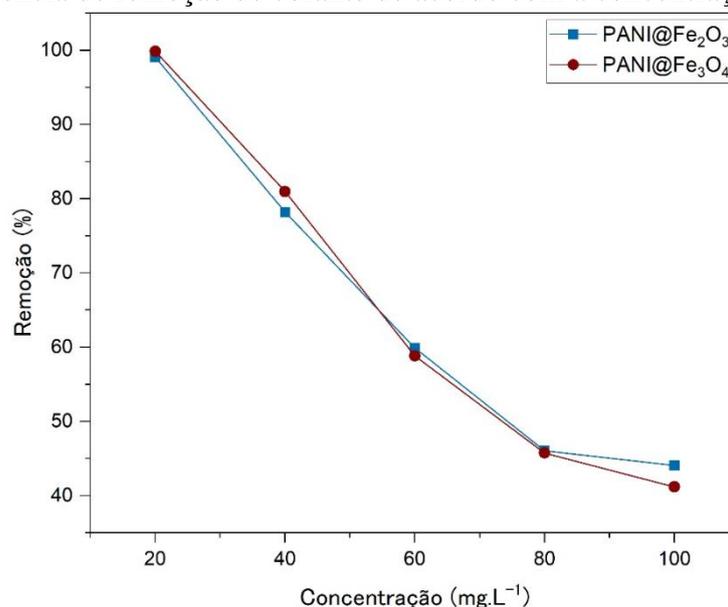
0,5 g L⁻¹, na qual a PANI@Fe₂O₃ remove 70,89% do corante, enquanto 76,79% é removido pela PANI@Fe₃O₄. É observado que há um salto na eficiência quando a dosagem é aumentada de 0,5 para 1,0 g L⁻¹, com valores de 99,08 e 99,88%, respectivamente. Após este ponto, o aumento na eficiência torna-se ínfimo. O ponto máximo de eficiência, para a PANI com magnetita, ocorre na dose de 1,5 g L⁻¹, com 99,90% de remoção. Já em 2,0 g L⁻¹, este valor vai para 99,58%, podendo ser essa leve diminuição correspondente ao erro associado ao próprio equipamento. O ponto de máximo para a PANI e hematita ocorre a 2,0 g L⁻¹, sendo de 99,60%.

As melhores eficiências obtidas em consequência da maior quantidade de adsorvente são devidas ao aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, tornando suscetível a ocorrência de maiores interações entre o adsorvente e as moléculas do corante (Teng *et al.*, 2021). A partir do resultado, a melhor dosagem de adsorvente entre as escolhas é de 1,0 g L⁻¹, sendo esta utilizada em todos os ensaios a seguir.

4.4.2 Efeitos da concentração inicial de corante

Foram testadas as concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 ppm para avaliar a remoção de corante para uma massa fixa de 1,0 g L⁻¹ de adsorvente. O desempenho das amostras é mostrado pela Figura 25.

Figura 25. Eficiência de remoção de corante de acordo com a concentração inicial de corante.



Fonte: A autora (2024).

Baseado no gráfico, conforme a concentração inicial de corante aumenta, uma redução acentuada na remoção é observada. Ao variar a concentração inicial de 20 para 40 ppm, houve

uma diminuição na eficiência de 99,60 para 78,19% da PANI@Fe₂O₃ e de 99,58 para 80,97% da PANI@Fe₃O₄. Esse comportamento ocorre porque a maior concentração de corante leva à saturação dos sítios ativos no adsorvente, reduzindo a eficiência de remoção. As menores eficiências alcançadas na máxima concentração testada, a 100 ppm, de 44,05 e 41,18%.

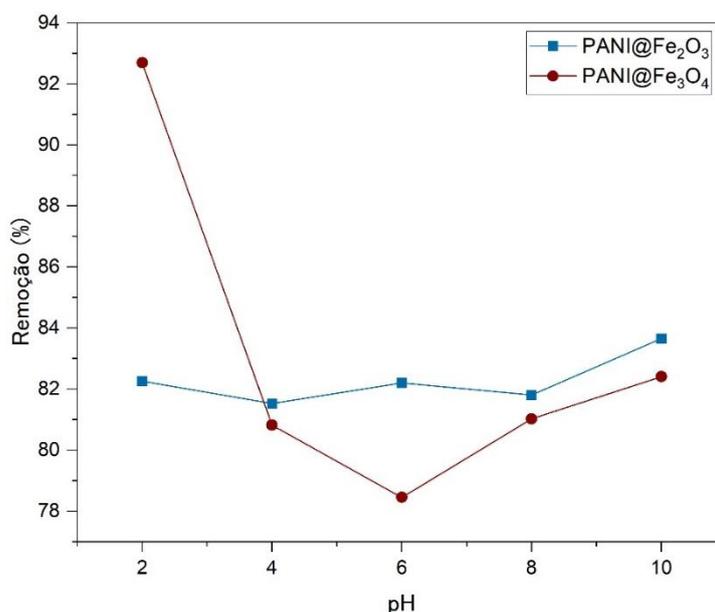
De acordo com Dawood e Sen (2012), apesar do aumento na concentração inicial de corante resultar em uma maior competição pelos mesmos sítios ativos, visto a massa fixa de adsorvente, concentrações mais elevadas criam forças motrizes mais intensas. Essas forças adicionais facilitam a superação da resistência na transferência de massa das moléculas de corante da fase aquosa para a superfície do compósito, melhorando assim a eficiência da adsorção. Portanto, o aumento desse parâmetro também intensifica a interação entre o adsorvente e as moléculas do corante.

Devido a estes fatores, a concentração escolhida como ótima foi a de 40 ppm. Embora não tenha sido o ponto de máxima eficiência, nesta concentração, observa-se um equilíbrio adequado entre a saturação dos sítios ativos e a remoção. Outros parâmetros serão avaliados para explorar possíveis melhorias na eficiência de remoção dentro dessa concentração.

4.4.3 Efeitos do pH

O experimento de adsorção foi conduzido utilizando soluções de corante com pH ajustados para 2, 4, 6, 8 e 10. As eficiências de remoção para cada pH são ilustradas na Figura 26.

Figura 26. Eficiência de remoção de corante de acordo com o pH da solução.



Fonte: A autora (2024).

O compósito PANI@Fe₂O₃, mediante a variação de pH, exibiu uma baixa variação em sua eficiência de remoção, sendo as maiores obtidas a pH 10, 2 e 6, de 83,66%, 82,26% e 82,20%, respectivamente. A PANI@Fe₃O₄ apresentou o mesmo comportamento, porém com uma exceção em pH 2, na qual foi obtida uma remoção de 92,69%. Nos demais pontos, foram obtidas remoções de 80,82%, 78,45%, 81,03% e 82,41% nos pH 4, 6, 8 e 10.

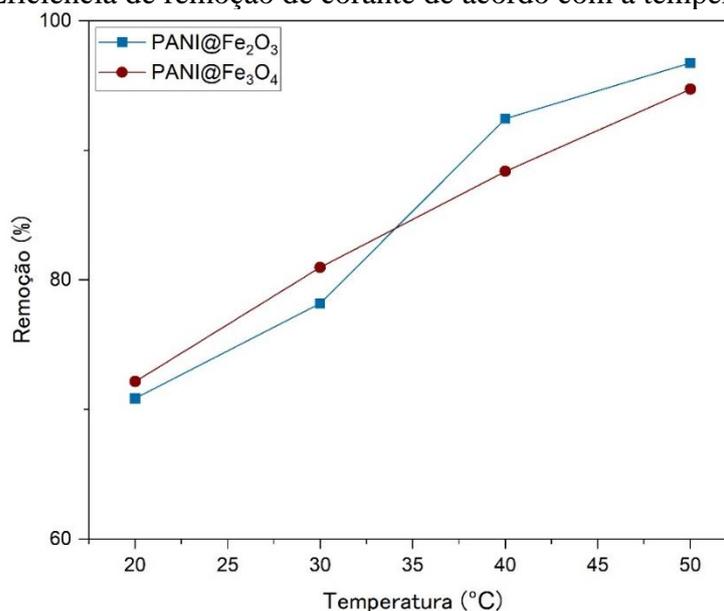
O comportamento esperado para compósitos à base de PANI, na adsorção de corantes aniônicos, é que apresentem maiores eficiências de remoção em faixas de pH mais baixas, visto que os grupos funcionais amino do polímero (-NH₂) são protonados em presença dos prótons H⁺, presentes em abundância no meio aquoso (Tayebi *et al.*, 2016). Assim, há o aumento da atração eletrostática entre as cargas positivas do polímero e as cargas negativas da superfície do corante aniônico Preto de Remazol, aumentando a eficácia da separação das moléculas de corante. Entretanto, apenas a PANI com magnetita apresentou esta tendência em meio fortemente ácido.

Além disso, foi identificado que os dois compósitos, mesmo sob pH fortemente alcalino, apresentou eficiência de remoção próxima daquelas obtidas em meios mais ácidos. Esse resultado não faz parte do comportamento esperado, pois o aumento de OH⁻ em solução tende a criar uma maior repulsão entre o adsorvente e o corante. Um efeito próximo a este em relação ao pH sobre compósitos com PANI também já foi reportado na literatura. Tayebi *et al.* (2016), utilizou o compósito PANI@Fe₃O₄ na remoção do corante aniônico *Reactive Red 198*, atingindo um máximo de remoção em pH próximo a 5. Porém, na faixa de pH 9-12, as eficiências de remoção foram melhores que as alcançadas em pH fortemente ácido. Patil e Shrivastava (2015) sintetizou um compósito PANI@Fe₂O₃ para remoção do corante aniônico *Acid Violet 19*, possuindo um crescimento gradual da eficiência de remoção até o ponto de máximo em pH 8. Após este pH, a remoção do corante sofreu uma leve redução.

Em virtude desses fatores, nos ensaios realizados os compósitos demonstraram ser pouco sensíveis às alterações de pH, com exceção da PANI@Fe₃O₄ sob pH 2. Por isso, o pH utilizado para os testes a seguir será o natural do corante, sendo de aproximadamente 5,13.

4.4.4 Efeitos da temperatura e estudo termodinâmico

Os efeitos da variação de temperatura no potencial de remoção de corante pelos compósitos foram avaliados. As temperaturas testadas foram 20, 30, 40 e 50°C, e os dados obtidos são mostrados na Figura 27.

Figura 27. Eficiência de remoção de corante de acordo com a temperatura do sistema.

Fonte: A autora (2024).

Os dois compósitos possuíram efeitos semelhantes diante do aumento da temperatura, alcançando as eficiências máximas de remoção de 96,76% para PANI e hematita e de 94,73% para PANI e magnetita. Uma maior evolução ocorreu no salto entre as temperaturas 30°C e 40°C para a amostra com hematita, passando de uma remoção de 78,19% para 92,46%. Já PANI@Fe₃O₄ apresentou um crescimento aproximadamente linear.

Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de que, em temperaturas mais elevadas, as moléculas do corante adquiriram uma maior energia, resultando em um aumento na sua mobilidade e permitindo uma interação mais eficiente com os sítios ativos na superfície dos compósitos. Portanto, este é um indicativo de que o processo de adsorção é endotérmico (Teng *et al.*, 2021).

Com os dados de temperatura foram calculados os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS , exibidos na Tabela 07 para PANI com hematita, e Tabela 08, com magnetita.

Tabela 07. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção com PANI@Fe₂O₃.

T (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
293,15	-2,1639		
303,15	-3,1556		
313,15	-6,5265	-68,8673	0,2405
323,15	-9,1261		

Fonte: A autora (2024).

Tabela 08. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção com PANI@Fe₃O₄.

T (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)
293,15	-2,3196		
303,15	-3,5895		
313,15	-5,2849	-50,3060	0,1786
323,15	-7,7612		

Fonte: A autora (2024).

A partir dos valores negativos de ΔG , percebe-se que o processo ocorre de forma espontânea para ambos os compósitos, e essa espontaneidade é ainda mais favorecida conforme a temperatura se eleva, já que o parâmetro se torna progressivamente mais negativo. Esse resultado condiz com aqueles mostrados na Figura 27, ocorrendo um aumento significativo da remoção do corante com o aumento de T. Uma vez que as reações de adsorção foram de natureza endotérmica ($\Delta H > 0$), a força motriz da espontaneidade foi de contribuição entrópica.

A variação de entalpia do sistema, por referir-se às interações físicas e/ou químicas do processo, pode assumir valores que indicam rompimentos e formação de ligações químicas. Neste caso, calores de adsorção superiores a 40 kJ mol⁻¹ podem indicar quimissorção. Embora esse critério não seja absoluto, a tendência de uma maior liberação energética favorecer a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o corante é válida (Nascimento *et al.*, 2020). Os valores de ΔH , de -68,87 e -50,31 kJ mol⁻¹ para PANI@Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄, sugerem que se trate de um processo de quimissorção entre o corante e os dois compósitos, o que também explica o aumento da temperatura gerar um aumento na eficiência de remoção.

A entropia de adsorção, por refletir as alterações na organização estrutural e energética do sistema, sugere que a adsorção causa um aumento da desordem do sistema, devido $\Delta S > 0$. As entropias para PANI com hematita e magnetita foram de 0,2405 e 0,1786 kJ mol⁻¹, respectivamente. Segundo Nascimento *et al.* (2020), valores de $\Delta G < 0$ acompanhados de $\Delta S > 0$ demonstram uma afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

4.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo de equilíbrio é fundamental para a compreender a dinâmica de interação entre as moléculas do corante e do adsorvente. Os resultados obtidos a partir da aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (L-F) sobre os dados experimentais

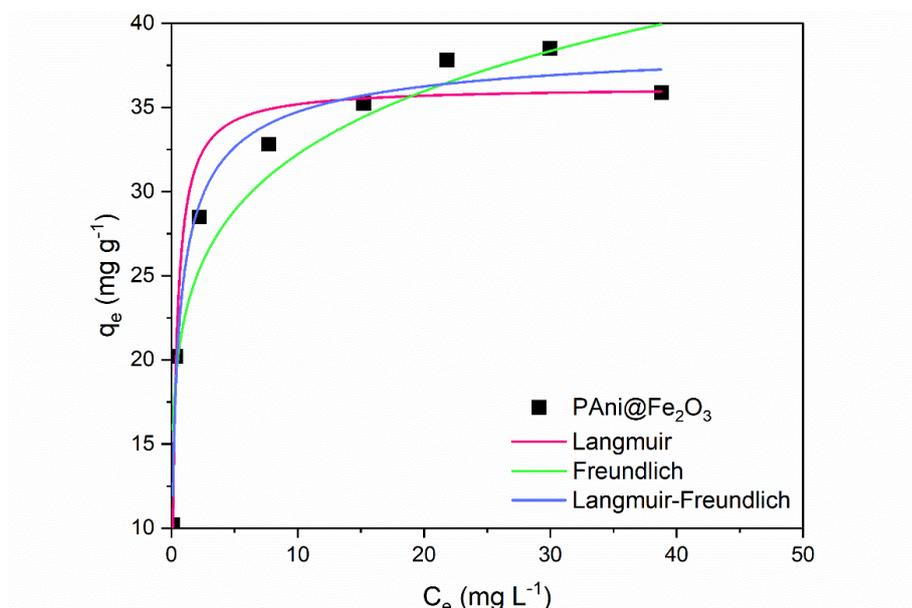
para o compósito PANI@Fe₂O₃ é exibido pela Tabela 09. As isotermas construídas são mostradas pela Figura 28.

Tabela 09. Parâmetros calculados a partir de modelos de isotermas de adsorção aplicados para adsorção do corante Preto de Remazol pela PANI@Fe₂O₃.

Modelo	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	1/n	R ²
Langmuir	36,22 ± 1,01	3,40 ± 0,69	-	0,957
Freundlich	22,36 ± 1,71	-	0,159	0,904
L-F	39,34 ± 2,54	2,39 ± 0,80	0,637	0,976

Fonte: A autora (2024).

Figura 28. Isotermas de adsorção do Preto de Remazol pela PANI@Fe₂O₃.



Fonte: A autora (2024).

Com base nos resultados da Tabela 09, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir-Freundlich, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,976. Para esta isoterma, foi determinada uma capacidade máxima de adsorção de 39,34 mg g⁻¹, além da constante de equilíbrio de adsorção de L-F, de 2,39 L mg⁻¹.

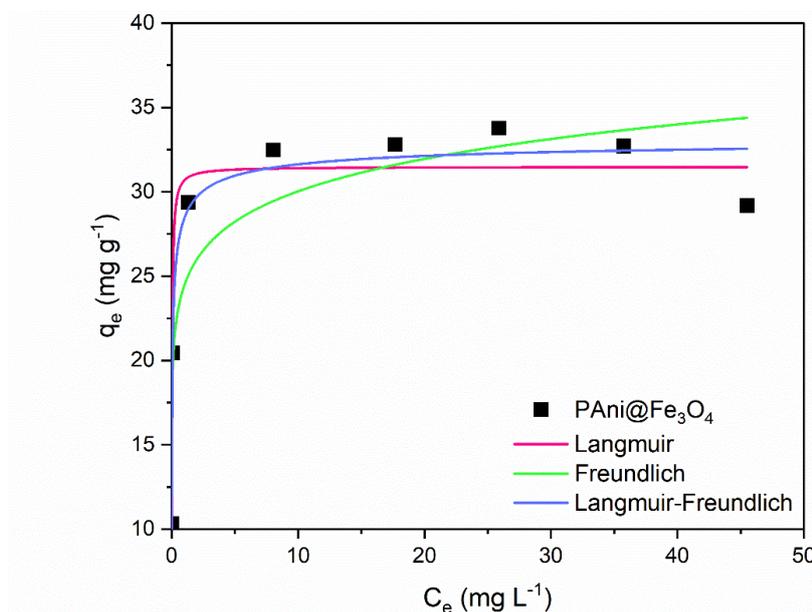
Os dados da PANI@Fe₃O₄ também foram ajustados aos três modelos, sendo os resultados expressos na Tabela 10, e as isotermas ilustradas na Figura 29.

Tabela 10. Parâmetros calculados a partir de modelos de isotermas de adsorção aplicados para adsorção do corante Preto de Remazol pela PANI@Fe₃O₄.

Modelo	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	1/n	R ²
Langmuir	31,48 ± 1,35	37,61 ± 19,06	-	0,864
Freundlich	-	24,43 ± 1,62	0,090	0,826
L-F	33,44 ± 1,53	34,75 ± 14,89	0,489	0,965

Fonte: A autora (2024).

Figura 29. Isotermas de adsorção do Preto de Remazol pela PANI@Fe₃O₄.



Fonte: A autora (2024).

O modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para a PANI com magnetita foi o de Langmuir-Freundlich, com o maior coeficiente de determinação (R²) de 0,965. A capacidade máxima de adsorção e a constante de equilíbrio de adsorção de L-F foi determinada, correspondendo a 33,44 mg g⁻¹ e 34,75 L mg⁻¹, respectivamente.

Devido ao modelo que mais se adequou aos dados ser derivado da contribuição dos modelos de Langmuir e de Freundlich, os resultados obtidos sugerem que o adsorvente tem uma superfície heterogênea com diferentes sítios de adsorção. Assim, o mecanismo de adsorção pode não ser dado apenas por meio da interação eletrostática entre o corante e o adsorvente, podendo envolver processos como quimissorção, difusão e complexação (Debrassi; Largura; Rodrigues, 2011). Este fenômeno explicaria a baixa variação nas eficiências de remoção do corante com a mudança de pH (seção 4.4.3).

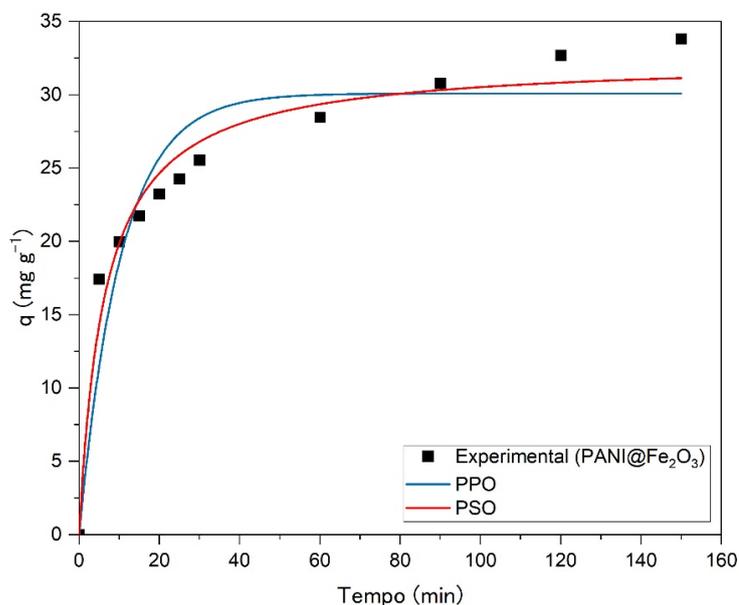
Além disso, através das Figuras 27 e 28, verifica-se que as isotermas podem ser classificadas como fortemente favoráveis, o que significa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa C_e do adsorvato na fase fluida (Alves, 2007).

Analisando o coeficiente de heterogeneidade para Langmuir-Freundlich, quanto menor o valor de $1/n$, maior a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Portanto, PANI@Fe₃O₄ apresenta maior afinidade com o Preto de Remazol ($1/n = 0,489$) comparada com a PANI@Fe₂O₃ ($1/n = 0,637$).

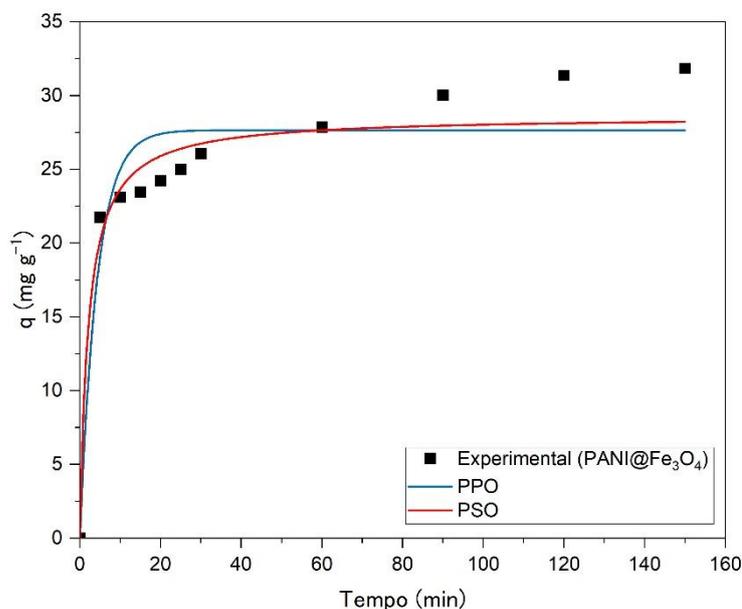
4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As Figuras 30 e 31 mostram as curvas ajustadas ao modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) e ao de pseudosegunda ordem (PSO) para o RBB adsorvido nos compósitos PANI@Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄. Os parâmetros cinéticos, capacidade de adsorção (q) e constante cinética (k), estão apresentados na Tabela 11.

Figura 30. Modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para PANI@Fe₂O₃.



Fonte: A autora (2024).

Figura 31. Modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem para PANI@Fe₃O₄.

Fonte: A autora (2024).

Tabela 11. Dados cinéticos para PPO e PSO.

Amostra	Modelo	k	q	R ²
PANI@Fe ₂ O ₃	PPO	0,0962 ± 0,0181 min ⁻¹	30,0909 ± 1,4436	0,90202
	PSO	0,0049 ± 7,6176.10 ⁻⁵ g mg ⁻¹ min ⁻¹	32,4584 ± 0,0591	0,96095
PANI@Fe ₃ O ₄	PPO	0,2346 ± 0,0641 min ⁻¹	27,6590 ± 1,0957	0,8962
	PSO	0,0167 ± 3,0429.10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ min ⁻¹	28,6195 ± 0,0356	0,93537

Fonte: A autora (2024).

Conforme a Tabela 11, a adsorção por ambos os compósitos foram melhores descritas pelo modelo cinético de pseudosegunda ordem, com R² de 0,961 e 0,935 e constantes de PSO de 0,0049 g mg⁻¹ min⁻¹ e 0,0167 g mg⁻¹ min⁻¹ para PANI@Fe₂O₃ e PANI@Fe₃O₄. Compósitos PANI@magnetita também foram descritos por modelos de pseudosegunda ordem na adsorção do corante *Acid Blue 40*, por Muhammad, Shah e Bilal (2019). Para PANI@Fe₂O₃, foi confirmada uma cinética de pseudosegunda ordem com boa correlação entre os valores de R² por Patil e Shrivastava (2015).

Considerando os resultados expostos, a avaliação dos compósitos com óxidos de ferro incorporados à matriz polimérica mostrou boa eficiência na remoção do corante Preto de Remazol. A PANI@Fe₂O₃ apresentou capacidade de adsorção ligeiramente maior, enquanto a PANI@Fe₃O₄, apesar da síntese mais complexa e custosa, oferece a vantagem de uma remoção facilitada após o tratamento, eliminando uma etapa adicional do processo.

5 CONCLUSÃO

A síntese da PANI@Fe₂O₃, realizada por meio do método *one-pot*, demonstrou uma maior facilidade de produção em comparação com a PANI@Fe₃O₄, que foi obtida através de uma síntese de duas etapas. No entanto, a PANI@Fe₃O₄ se destacou por suas propriedades magnéticas, que oferecem a vantagem de facilitar a separação após o processo de adsorção, eliminando a necessidade de uma etapa adicional de filtração. Para garantir a dopagem adequada dos materiais, os compósitos foram previamente tratados com HCl, uma vez que a forma desdopada compromete a eficiência na remoção do corante Preto de Remazol, como verificado nos ensaios preliminares.

Os resultados de FTIR confirmaram que o compósito sintetizado se encontrava na forma de sal de esmeraldina protonado. O compósito apresentou picos característicos da PANI pura, porém deslocados para faixas de maior número de onda, indicando uma forte interação com a magnetita. Em contrapartida, não foi possível realizar a análise de FTIR para o compósito contendo hematita, impossibilitando a comparação entre os resultados.

A análise de porosimetria de nitrogênio revelou que o compósito PANI@Fe₃O₄ uma maior área superficial específica, de 34,99 m² g⁻¹, que PANI@Fe₂O₃, de 25,87 m² g⁻¹, o que pode ser associado a uma melhor eficiência de remoção. Todos os materiais estudados foram classificados como mesoporos, com isotermas de adsorção/dessorção do tipo IV.

Por DRX, foi comprovada a incorporação dos óxidos na matriz polimérica. Por meio dos padrões de difração foi possível observar a natureza amorfa da PANI@Fe₂O₃ e uma maior orientação das cadeias de PANI para o compósito com magnetita.

O aumento da dosagem do adsorvente de 0,5 a 1,0 g L⁻¹ resultou em uma melhora significativa na remoção do corante, com a melhor eficiência observada para 1,0 g L⁻¹, em que a PANI@Fe₃O₄ alcançou uma remoção de 99,88%. A concentração ótima de corante foi determinada em 40 ppm, que ofereceu um equilíbrio adequado entre a saturação dos sítios ativos e a eficiência de remoção. A variação de pH mostrou que as amostras foram pouco sensíveis às mudanças, com exceção da PANI@Fe₃O₄ em pH 2. Temperaturas mais altas favoreceram a eficiência de remoção, indicando que se trata de um processo endotérmico. Além disso, o estudo da termodinâmica da reação de adsorção permitiu verificar a espontaneidade do processo e o aumento da entropia, ou seja, da desordem do sistema de acordo com a elevação da temperatura. Por estes motivos, supõe-se que a reação seja de quimissorção.

Os modelos de isotermas de adsorção mostraram que o modelo de Langmuir-Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais para ambos os compósitos, sugerindo uma superfície

heterogênea dos adsorventes. As capacidades máximas de adsorção (q_{\max}) foram de 39,34 mg g⁻¹ para PANI com hematita e de 33,44 mg g⁻¹ para PANI com magnetita. Por meio dos parâmetros cinéticos, foi possível estabelecer a cinética de pseudosegunda ordem.

A combinação de PANI com óxidos de ferro demonstrou um desempenho promissor na remoção do corante reativo RBB. Apesar da reação de adsorção ser dada por quimissorção, o compósito possui a capacidade de regeneração ao realizar o processo de desdopagem seguido de dopagem, possibilitando a recuperação do corante e do adsorvente, permitindo seu reuso em outros ciclos adsorptivos. Ainda, destaca-se a praticidade do compósito com magnetita, que permite uma separação facilitada do adsorvente após o tratamento.

REFERÊNCIAS

- ABEBE, B.; MURTHY, H. C.; AMARE, E. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 8, p. 225-255, 2018.
- ABIT. Perfil do Setor. 2020. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 20 mai. 2024.
- ADANE, T.; ADUGNA, A. T.; ALEMAYEHU, E. Textile Industry Effluent Treatment Techniques. **Journal of Chemistry**, vol. 2021, p. 1-14, 2021.
- ALI, H.; ISMAIL, A. M. Fabrication of Magnetic Fe₃O₄/Polypyrrole/Carbon Black Nanocomposite for Effective Uptake of Congo Red and Methylene Blue Dye: Adsorption Investigation and Mechanism. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 31, n. 3, p. 976–998, 2023.
- ALVES, A. C. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.
- ANFAR, Z.; AHSAINI, H.; ZBAIR, M.; AMEDLOUS, A.; EL FAKIR, A.; JADA, A.; EL ALEM, N. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 10, p. 1043-1084, 2019.
- ARAÚJO, P.; GOLÇALVES JÚNIOR, D.; CARDOZO FILHO, L.; SANTOS, E.; MARQUES, J. Uso de carvão ativado na remoção de CO₂. **Scientia Plena**, v. 14, n. 5, 2018.
- BENSEDIRA, A.; HADDAOUI, N.; DOUFNOUNE, R.; MEZIANE, O.; LABIDI, N. Study of methylene blue dye elimination from water using polyaniline (PANI) and PANI/SiO₂ composite. **Polymers and Polymer Composites**, v. 30, 2022.
- BOBER, P.; MINISA, I. M.; ACHARYA, U.; PLEGER, J.; BABAYAN, V.; KAZANTSEVA, N.; HODAN, J.; STEJSKAL, J. Conducting polymer composite aerogel with magnetic properties for organic dye removal. **Synthetic Metals**, v. 260, 2020.
- ÇATLIOĞLU, F.; AKAY, S.; TURUNC, E.; GOZMEN, B.; ANASTOPOULOS, I.; KAYAN, B.; KALDERIS, D. Preparation and application of Fe-modified banana peel in the adsorption of methylene blue: Process optimization using response surface methodology. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 16, 2021.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: Lewis Publishers, 1999.
- DARAEI, P.; MADAENI, S.; GHAEMI, N.; SALEHI, E.; KHADIVI, M.; MORADIAN, R.; ASTINCHAP, B. Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu (II) removal from water. **Journal of Membrane Science**, v. 415-416, p. 250-259, 2012.

DA SILVA, L. C.; DA SILVA, V. L. **Estudo da remoção e degradação dos corantes Remazol Black B e Remazol Red RB 133%, e do Fármaco Ganciclovir, com aplicação de Processos Oxidativos Avançados**. 2009. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

DAWOOD, S.; SEN, T. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, v. 46, p. 1993-1946, 2012.

DEB, A.; DEBNATH, A.; BHOWMIK, K. L.; PAUL, S. R. Application of polyaniline impregnated mixed phase Fe₂O₃, MnFe₂O₄ and ZrO₂ nanocomposite for rapid abatement of binary dyes from aqua matrix: response surface optimisation. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 103, n. 17, p. 5938–5956, 2023.

DEBRASSI, A; LARGURA, M.; RODRIGUES, C. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, 2011.

DESORE, A.; NARULA, S. A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. **Environment, Development and Sustainability**, v. 20, p. 1439-1459, 2018.

DUTTA, S.; GUPTA, B.; SRIVASTAVA, S. K.; GUPTA, A. K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. **Materials Advances**, v. 2, p. 4497-4531, 2021.

EWUZIE, U.; SALIU, O. D.; DULTA, K.; SAMUEL, O.; B., ABDULHAFIZ, O.; IWUOZOR, K. O.; IGHALO, J. O. A review on treatment technologies for printing and dyeing wastewater (PDW). **Journal of Water Process Engineering**, v. 50, p. 1-29, 2022.

FEDERIZZI, M. **ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NA IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES DE *Sporothrix* spp.** 2022. Dissertação (Mestrado em Medicina) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

GILBERT, R. G. POLYANILINE. PREPARATION OF A CONDUCTING POLYMER (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857-867, 2002.

GOBBO, L. **APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODO DE RIETVELD NO ESTUDO DE CIMENTO PORTLAND**. 2022. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOPAL, R. A.; SONG, M.; YANG, D.; LKHAGVAA, T.; CHANDRASEKARAN, S.; CHOI, D. Synthesis of hierarchically structured γ -Fe₂O₃-PPy nanocomposite as effective adsorbent for cationic dye removal from wastewater. **Environmental Pollution**, v. 267, 2020.

GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. CONDUCTING POLYMERS PREPARED BY OXIDATIVE POLYMERIZATION: POLYANILINE. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1443-1484, 1998.

HABIBI, M. H.; SHOJAEI, E. Synthesis of cobalt-orthotitanate inverse spinel nano particles via a novel low temperature solvothermal method: structural, opto-electronical, morphological, surface characterization and photo-catalytical application in mineralization of Remazol Red RB 133. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 15, p. 10838–10846, 2017.

HAMEED, B. H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 576–581, 2008.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. **A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HOSSAIN, M. S.; DAS, S. C.; ISLAM, J. M.; AL MAMUN, M. A.; KHAN, M. A. Reuse of textile mill ETP sludge in environmental friendly bricks – effect of gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 151, p. 77–83, 2018.

ISLAM, Touhidul.; ISLAM, Tarekul; ISLAM, Tarikul; REPON, R. Synthetic Dyes for Textile Colouration: Process, Factors and Environmental Impact. **Textile & Leather Review**, v. 5, p. 327–373, 2022.

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, p. 1-13, 2022.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting pHysisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JEGATHEESAN, V.; SHU, L.; JEGATHEESAN, L. Producing fit-for-purpose water and recovering resources from various sources: An overview. **Environmental Quality Management**, v. 31, 2021.

KUBRA, K. T.; SALMAN, S.; HASAN, N. Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 328, 2021.

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

LEAL FILHO, W.; ELLAMS, D.; HAN, S.; TYLER, D.; BOITEN, V. J.; PACO, A.; MOORA, H.; BALOGUN, A. L. A review of the socio-economic advantages of textile recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 10-20, 2019.

LELLIS, B.; FÁVARO-POLONIO, C. Z.; PAMPHILE, J. A.; POLONIO, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019.

LI, D.; HUA, T.; YUAN, J.; XU, F. Methylene blue adsorption from an aqueous solution by a magnetic graphene oxide/humic acid composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, 2021.

LIMA, E.; SHER, F.; GULERIA, A.; SAEB, M.; ANASTOPOULOS, I.; TRAN, H.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.

LIN, J.; LIN, F.; CHEN, X.; YE, W.; LI, X.; ZENG, H.; VAN DER BRUGGEN, B. Sustainable Management of Textile Wastewater: A Hybrid Tight Ultrafiltration/Bipolar-Membrane Electrodialysis Process for Resource Recovery and Zero Liquid Discharge. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 25, p. 11003–11012, 2019.

LIN, J.; YE, W.; XIE, M.; SEO, D. H.; LUO, J.; WAN, Y.; VAN DER BRUGGEN, B. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. **Nature Reviews Earth and Environment**, v. 4, p. 785-803, 2023.

MACEDO, K. M.; LIMA, K. M. de; SILVA FILHO, L. F. da. **Métodos de tratamento de efluentes gerados pela indústria têxtil: uma revisão bibliográfica**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semiárido, Rio Grande do Norte, 2019.

MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P. K. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**, v. 27, n. 3, p. 31–41, 2018.

MADHU, A.; CHAKRABORTY, J. N. Developments in application of enzymes for textile processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 145, 2017.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens. Apostila. Disponível em <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 28 de jul. de 2024.

MCYOTTO, F.; WEI, Q.; MACHARIA, D. K.; HUANG, M.; SHEN, C.; CHOW, C. W. Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, 2021.

MENDES JUNIOR, B. O. SETOR TÊXTIL – PRODUÇÃO, COMÉRCIO INTERNACIONAL E PERSPECTIVAS PARA BRASIL, NORDESTE, CEARÁ E PERNAMBUCO EM 2021. **Fortaleza: Etene**, p. 1-10, 2021.

MICROMERITICS. **The Definitive Guide to Porosity Characterization Exploring Theory, Techniques and Practice for Industrial Application**. p. 06, 2019.

MINHAS, P. S.; SAHA, J. K.; DOTANIYA, M. L.; SARKAR, A.; SAHA, M. Wastewater irrigation in India: Current status, impacts and response options. **Science of the Total Environment**, v. 808, 2022.

MUHAMMAD, A.; SHAH, A.; BILAL, S. Basic Blue dye adsorption from water using polyaniline/magnetite (Fe₃O₄) composites: Kinetic and thermodynamic aspects. **Materials**, v. 12, n. 11, 2019.

MUHAMMAD, A.; SHAH, A. U. H. A.; BILAL, S. Comparative study of the adsorption of acid blue 40 on polyaniline, magnetic oxide and their composites: Synthesis, characterization and application. **Materials**, v. 12, n. 18, 2019.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, p. 1009–1018, 1999.

ORTS, F.; DEL RÍO, A. I.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, p. 387–394, 2018.

PANDEY, S.; DO, J. Y.; KIM, J.; KANG, M. Fast and highly efficient removal of dye from aqueous solution using natural locust bean gum-based hydrogels as adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 60–75, 2020.

PATIL, M. R.; SHRIVASTAVA, V. S. Adsorption removal of carcinogenic acid violet 19 dye from aqueous solution by polyaniline-Fe₂O₃ magnetic nano-composite. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 6, n. 1, p. 11–21, 2015.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-environmental impact and remediation. **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**, p. 111–162, 2012.

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

PINHEIRO, M.; LEMOS, V.; DANTAS, K.; VALENTIM, T. ESPECIAÇÃO E QUIMISSIONORÇÃO DE Pb (II) EM REJEITO DE CAULIM. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 272–278, 2013.

POOPAL, R. K.; ASHWINI, R.; RAMESH, M.; LI, B.; REN, Z. Triphenylmethane dye (C₅₂H₅₄N₄O₁₂) is potentially a hazardous substance in edible freshwater fish at trace level: toxicity, hematology, biochemistry, antioxidants, and molecular docking evaluation study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 11, p. 28759–28779, 2023.

RAGAB, E.; SHABAN, M.; KHALEK, A.; MOHAMED, F. Design and characterization of PANI/starch/Fe₂O₃ bio composite for wastewater remediation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 301-312, 2021.

RANDILIGAMA, S. P.; MANTILAKA, P. G.; PALIHAWADANA, T. C. Urea-assisted synthesis of nanospherical and plate-like magnesium oxides for efficient removal of reactive dye wastes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2020, 2020.

REIS, D. C. **Importância do Estudo da Área Superficial Específica e Porosidade do Estereato de Magnésio para o Setor Farmacêutico**. Tese (Pós-graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) – Instituto de Tecnologia de Fármacos, Farmanguinhos. Rio de Janeiro, p. 71, 2013.

ROVIRA, J.; DOMINGO, J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. **Environmental Research**, v. 168, p. 62-69, 2019.

RUCHI; GUPTA, V.; DALAL, R.; GOYAL, S. Electromagnetic interference shielding performance of in-situ polymerized PANI/Fe₃O₄ nanocomposites in X-band frequency range. **Polymer Bulletin**, v. 81, n. 6, p. 1-24, 2023.

SAMADI, A.; XIE, M.; LI, J.; SHON, H.; ZHENG, C.; ZHAO, S. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, 2021.

SAMSAMI, S.; MOHAMADI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SAPURINA, I.; STEJSKAL, J. Review: The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. **Polymer International**, v. 57, p. 1295-1325, 2008.

SCHOMMER, V. **REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA UTILIZANDO LODOATIVO DA INDÚSTRIA QUÍMICA COMO ADSORVENTE**. 2014. Tese (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2014.

SHI, H.; LI, W.; ZHONG, L.; XU, C. Methylene blue adsorption from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 3, p. 1108–1118, 2014.

SIGMA ALDRICH. **Product Specification - Reactive Black 5**. Saint Louis, Missouri, 2022.

SILVA, D. C. T. **Síntese e caracterização de compósito à base de polianilina modificado com quitosana e octacetato de sacarose aplicado à adsorção do corante sintético Preto de Remazol**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

SINGH RATHORE, B.; PAL SINGH CHAUHAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; JADOUN, S.; BARANI, M.; AMETA, S. C.; AMETA, R. Synthesis and Characterization of Ch-PANI-Fe₂O₃ Nanocomposite and Its Water Remediation Applications. **Water**, v. 14, n. 22, 2022.

SLAMA, H. B.; BOUKET, A. C.; POURHASSAN, Z.; ALENEZI, F. N.; SILINI, A.; CHERIF-SILINI, H.; OSZAKO, T.; LUPTAKOVA, L.; GOLIŃSKA, P.; BELBAHRI, L. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. **Applied Sciences**, v. 11, n. 14, 2021.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857–867, 2002.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM.; FRYHLE, CRAIG. B. **Química Orgânica**, 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. p. 715.

SUMI, V. S.; ARUNIMA, S. R.; DEEPA, M. J.; AMEEN, S. M.; RIYAS, A. H.; MEERA, M. S.; SAJI, V. S.; SHIBLI, S. M. PANI-Fe₂O₃ composite for enhancement of active life of alkyd resin coating for corrosion protection of steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 247, 2020.

SUN, Y.; WANG, T.; HAN, C.; LV, X.; BAI, L.; SUN, X.; ZHANG, P. Facile synthesis of Fe-modified lignin-based biochar for ultra-fast adsorption of methylene blue: Selective adsorption and mechanism studies. **Bioresource Technology**, v. 344, 2022.

TAYEBI, H. A.; DALIRANDEH, Z.; RAD, A.; MIRABI, A.; BINAELIAN, E. Synthesis of polyaniline/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, p. 1-13, 2016.

TENG, X. P.; BRYAN, M. Y. K.; CHAI, P. V.; LAW, J. Y. Preparation of polyaniline iron oxide composite (PANI/Fe₃O₄) for enhanced Congo red removal performance. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1875–1881, 2020.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, 2020.

TOUMI, I.; DJELAD, H.; CHOULI, F.; ABDELGHANI, B. Synthesis of PANI@ZnO Hybrid Material and Evaluations in Adsorption of Congo Red and Methylene Blue Dyes: Structural Characterization and Adsorption Performance. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, n. 1, p. 112-121, 2021.

TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**, v. 83, n. 10, p. 1803-1817, 2011.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of oxidation products. **Chemosphere**, v. 52, p. 1225-1232, 2003).

YU, K. L.; LEE, X. J.; ONG, H. C.; CHEN, W. H.; CHANG, J. S.; LIN, C. S.; SHOW, P. L.;

LING, T. C. Adsorptive removal of cationic methylene blue and anionic Congo red dyes using wet-torrefied microalgal biochar: Equilibrium, kinetic and mechanism modeling. **Environmental Pollution**, v. 272, 2021.

ZHANG, Z.; WAN, M. Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 205-212, 2003.

APÊNDICE A – Dados das curvas analíticas

