



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MAURÍCIO FONSÊCA DE AGUIAR

**MATERIAIS COMPÓSITOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES:
DESENVOLVIMENTO E USO NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL
E COMO SENSOR DE DEFORMAÇÃO**

Recife
2024

MAURÍCIO FONSÊCA DE AGUIAR

**MATERIAIS COMPÓSITOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES:
DESENVOLVIMENTO E USO NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL
E COMO SENSOR DE DEFORMAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Coorientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo.

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Aguiar, Maurício Fonsêca de.

Materiais compósitos baseados em polímeros condutores: desenvolvimento e uso na remediação ambiental e como sensor de deformação / Mauricio Fonsêca de Aguiar. - Recife, 2024.

128 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2024.

Orientação: Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Coorientação: Celso Pinto de Melo.

Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia Mecânica; 2. Polipirrol; 3. Compósitos; 4. Remediação ambiental; 5. Sensor de deformação. I. Alves, Kleber Gonçalves Bezerra. II. Melo, Celso Pinto de. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

MAURÍCIO FONSÊCA DE AGUIAR

**MATERIAIS COMPÓSITOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES:
DESENVOLVIMENTO E USO NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL
E COMO SENSOR DE DEFORMAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 29/02/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Dayanne Diniz de Souza (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Maria Danielly Lima de Oliveira (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Ingrid Tavora Weber (Examinador Externo)
Universidade de Brasília

Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho (Examinador Externo)
Universidade Federal de Campina Grande

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar e abençoar durante toda a minha trajetória.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves e Prof. Dr. Celso Pinto de Melo, agradeço por todo o apoio que vocês me deram ao longo da minha carreira acadêmica, desde a Iniciação Científica até os dias de hoje. Vocês sempre estiveram disponíveis para me orientar em todos os âmbitos da minha vida. Os senhores são exemplos que terei para toda minha jornada profissional e pessoal. Saibam que as várias conquistas que tive contaram com a participação de vocês. Muito obrigado!

Aos meus pais, Sóstenes e Martha, aos meus irmãos, Roberto e Gabriel, às minhas cunhadas, Graciela e Maria, e aos meus sobrinhos Miguel e Júlia, agradeço por diariamente estarem presente na minha vida, me apoiando e me ensinando. O suporte de vocês foi fundamental para me tornar a pessoa que sou hoje.

Aos meus avós paternos, Cleovansóstenes e Maria da Glória, avós maternos, Roberto e Leda, a todos meus tios e primos, agradeço por me ajudarem a andar neste caminho e estarem presentes nos momentos que precisei.

À minha namorada Andressa, agradeço por ter feito o Mestrado sob orientação do Prof. Celso. Foi essa escolha que permitiu que te conhecesse. Foi essa simples escolha que resultou em toda a nossa história. Uma relação com bastante companheirismo, suporte, carinho e discussões científicas também. Obrigado por estar sempre presente no meu dia a dia.

Ao grupo Polímeros Não Convencionais do Prof. Dr. Celso Pinto de Melo, obrigado por ter me ensinado bastante ao longo de todos esses anos. Além de todo o conhecimento adquirido, foram diversas as pessoas que tive o prazer de conhecer. Ressalto as colegas Gizele, Jéssica, Joyce e Winnie, por terem participado ativamente nesses últimos anos de Doutorado.

A todos do grupo do Prof. Kleber, que convivi ao longo dessa minha trajetória acadêmica (IC, Mestrado e Doutorado), obrigado por todo o acolhimento e convivência. Grupo que aprendi bastante, e que pude retribuir ao passar conhecimento para os novos integrantes. Conheci muitos colegas, dentre os quais ressalto Etelino e Adriel, que proporcionaram toda a base do meu conhecimento, e Larissa, Lúcio e Mônica, os quais pude conviver nesses últimos anos.

À Pós-Graduação de Engenharia Mecânica da UFPE, agradeço pelas oportunidades fornecidas, dentre as quais destaco os grandes amigos que fiz. Diogo, Endreo, Everton, Guilherme e Moisés, saibam que a amizade de vocês foi uma das maiores conquistas que tive desde o início do Mestrado.

Aos técnicos Rubens e Janaína do DEMEC, agradeço tanto pela ajuda que deram para a realização deste trabalho quanto pelas conversas descontraídas que tivemos.

RESUMO

No presente trabalho foram discutidas as sínteses, caracterizações e aplicações de materiais compósitos resultantes do recobrimento do biopolímero *Luffa cylindrica* (LC) e do elastômero SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno) com o polímero condutor polipirrol (PPI), através da polimerização química *in situ* do monômero pirrol. Com relação à aplicação desses materiais, enquanto o compósito *Luffa cylindrica*/Polipirrol (LC/PPI) foi utilizado na área de remediação ambiental, quando foi avaliado sua capacidade de remover corantes de meios aquosos por meio da adsorção, os filmes de SBS/Polipirrol (SBS/PPI) foram avaliados quanto ao seu potencial de aplicação no sensoriamento de deformação. Durante a realização deste trabalho, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), ensaio de tração e curva corrente vs. voltagem (I-V) obtida através da técnica de duas pontas. A fim de otimizar o processo adsorptivo do corante tartrazina pela LC/PPI, foram avaliados os efeitos das variações dos seguintes parâmetros: tempo de polimerização do pirrol, pH do meio, tempo de interação entre a tartrazina e a LC/PPI, efeito da concentração inicial do corante, temperatura da solução (termodinâmica), dessorção/reutilização do adsorvente e força iônica. A maior capacidade de adsorção (q_e) da tartrazina foi obtida para o compósito LC/PPI obtido com 30 minutos de polimerização e submetido em pH 2,0. A partir dos estudos cinéticos e isotermas de adsorção, foram determinados um tempo de equilíbrio de 360 min e uma q_e máxima de 374,2 mg.g⁻¹, na temperatura ambiente. Além disto, verificou-se que os modelos de pseudo-segunda ordem (PSO) e isoterma de Langmuir melhor descrevem a cinética e isoterma de adsorção, respectivamente. Com relação à termodinâmica, verificou-se que a adsorção é um processo espontâneo, endotérmico, que atingiu uma q_e máxima de 672,4 mg.g⁻¹, a 313 K. Já em relação à reutilização, foi observado que a LC/PPI dessorve 80% da tartrazina em 20 min, sendo possível utilizá-la em pelo menos 5 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, sem perda significativa das suas propriedades. Por fim, a LC/PPI também se mostrou um material promissor para a captura dos corantes Remazol Black B, azul de metileno e azul de toluidina. Por sua vez, no que se refere ao uso dos filmes compósitos de SBS/PPI, foi verificado que,

após o recobrimento do elastômero com uma camada homogênea de PPI, permanece o caráter elastomérico dos filmes, que permitiram um alongamento de até $(819,6 \pm 33,4)\%$. Além disto, o compósito se mostrou bastante promissor para a aplicação do sensoriamento de deformação, visto que a razão da variação da resistência elétrica com relação a aquela do filme não tracionado ($\Delta R/R_0$) foi estimada como sendo da ordem de 8500, para um alongamento de 100%.

Palavras-chave: Polipirrol; *Luffa cylindrica*; SBS; Compósitos; Remediação ambiental; Sensor de deformação.

ABSTRACT

In this present work it is discussed the syntheses, characterizations and applications of composite materials resulting from biopolymer *Luffa cylindrica* (LC) and elastomer SBS (styrene-butadiene-styrene copolymer) coating with conducting polymer polypyrrole (PPy) through pyrrole's monomer in situ chemical polymerization. Regarding the application of these materials, while the *Luffa cylindrica*/Polypyrrole (LC/PPy) composite was used in the area of environmental remediation, in which we evaluated its ability to remove dyes from aqueous media through the adsorption, the SBS/Polypyrrole (SBS/PPi) films were evaluated for their potential application in strain sensing. Over this work the following techniques were used: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis), contact angle, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), tensile testing and current vs voltage curve (I-V) obtained through two-point probe technique. In order to optimize the adsorptive process of tartrazine dye by LC/PPy, we evaluated the effects of varying the following parameters: pyrrole polymerization time, pH of the medium, interaction time between tartrazine and LC/PPy, effect of dye initial concentration, solution temperature (thermodynamics), desorption/adsorbent reusability and ionic strength. The tartrazine highest adsorption capacity (q_e) was obtained for the composite with 30 min of polymerization time and subjected to pH 2.0. Through the kinetic and adsorption isotherm studies we determined an equilibrium time of 360 min and a highest q_e of 374.2 mg.g^{-1} at room temperature. Furthermore, it was verified that kinetics and adsorption isotherm are best described by pseudo-second order (PSO) and Langmuir models, respectively. In regards to thermodynamics, it was determined that the adsorption process is spontaneous and endothermic, and it achieved a highest q_e of 672.4 mg.g^{-1} at 313 K. In relation to reusability, LC/PPy desorbs 80% of tartrazine in 20 min and it can be used for at least 5 adsorption/desorption cycles without significant loss of its properties. Lastly, LC/PPy also proved to be a promising material for capturing the dyes Remazol Black B, methylene blue and toluidine blue. Regarding the use of SBS/PPy films, it was verified the elastomer coating with a homogeneous layer of PPy, that the elastomeric character of the films was maintained, and that it presented an elongation of $(819.6 \pm 33.4)\%$. In addition to this, the composite showed itself to be very promising for the application as a strain sensor, since it was observed a ratio of

electrical resistance variation in relation to the unstretched film electrical resistance ($\Delta R/R_0$) in the order of 8500 for an elongation of 100%.

Keywords: Polypyrrole; *Luffa cylindrica*; SBS; Composites; Environmental remediation; Strain sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular de alguns dos principais polímeros condutores.	21
Figura 2 – Representação do sólito positivo, neutro e negativo.	23
Figura 3 – Estrutura molecular do polipirrol neutro (a), polipirrol dopado com a presença de pólarons (b) e com a presença de bipólarons (c).	25
Figura 4 – Estrutura eletrônica do polipirrol neutro (a), dopado com a presença de pólarons (b) e bipólarons (c), e após ser completamente dopado resultando em bandas polarônicas (d).	26
Figura 5 – Processo de adsorção.	30
Figura 6 – Níveis de energia e transições eletrônicas.	38
Figura 7 – Superfície hidrofílica (a), hidrofóbica (b) e superhidrofóbica (c).	40
Figura 8 – Radiação resultante da interação entre o feixe de elétrons primário e a amostra.	41
Figura 9 – Difração de raios-X por dois planos de átomos.	42
Figura 10 – Esquematização das etapas da polimerização in situ do pirrol na presença de fibras de LC.	49
Figura 11 – Fotografia das fibras de LC (a) e LC/PPI obtidas após polimerização de 30 minutos (b) e 60 minutos (c).	55
Figura 12 – Circuito elétrico para acendimento de uma lâmpada de LED com as fibras de LC (a) e LC/PPI (com 30 minutos de polimerização) (b). Em destaque temos uma ampliação das lâmpadas da imagem.	56
Figura 13 – Micrografias das fibras de LC com magnificação de 250x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 30000x (d).	57
Figura 14 – Micrografias das fibras de LC/PPI, obtidas com 30 minutos de polimerização, com magnificação de 250x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 30000x (d). ..	58
Figura 15 – Micrografias das fibras de LC/PPI, obtidas com 60 minutos de polimerização, com magnificação de 250x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 30000x (d). ..	59
Figura 16 – Espectro de EDS das fibras de LC (a), e LC/PPI obtidas após 30 minutos (b) e 60 minutos (c) de polimerização.	60
Figura 17 – Espectro de absorção no infravermelho da LC (a), PPI (b), LC/PPI obtidas após 30 minutos (c) e 60 minutos (d) de polimerização.	61
Figura 18 – Difratoograma de raios-X da LC e LC/PPI obtidas após 30 e 60 minutos de polimerização.	62

Figura 19 – UV-vis da solução do corante (20 mg/L) e após interação com as fibras de LC e LC/PPI com 30 e 60 minutos de polimerização.	63
Figura 20 – Capacidade de adsorção da LC/PPI como função do tempo de polimerização.	64
Figura 21 – Efeito do pH na remoção de E102 (a) e estudo do ponto de carga zero (b).	65
Figura 22 – Desenho esquemático da interação eletrostática entre a LC/PPI e a tartrazina.	66
Figura 23 – Solução de 20 mg/L de E102 antes (a) e após (b) tratamento com LC/PPI, e água deionizada (c).	67
Figura 24 – Efeito do tempo de interação no percentual de remoção do corante E102 com concentração inicial de 40 mg/L do meio aquoso.	67
Figura 25 – Ajuste linear dos dados experimentais para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e Morris-Weber (c).	69
Figura 26 – Ajustes linear e não linear do modelo de PSO para os dados de capacidade de adsorção em função do tempo.	71
Figura 27 – Efeito da concentração inicial do corante no percentual de remoção e na capacidade de adsorção das fibras compósitas de LC/PPI.	72
Figura 28 – Ajuste linear dos dados experimentais para os modelos de isoterma de Langmuir (a) e Freundlich (b).	72
Figura 29 – Ajustes linear e não linear do modelo de Langmuir para os dados experimentais.	74
Figura 30 – Efeito da temperatura na capacidade de adsorção.	75
Figura 31 – Modelagem da equação de van't Hoff para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos.	76
Figura 32 – Cinética de dessorção para os meios eluentes de NaOH 0,1 M (a) e SDS 0,1 M (b).	77
Figura 33 – Ciclo de reutilização (adsorção/dessorção) de LC/PPI para captura de E102 de uma solução contendo 60 mg/L.	78
Figura 34 – Efeito da força iônica na captura do corante E102.	79
Figura 35 – UV-vis do branco (antes da interação – 20 mg/L) e após interação com as fibras compósitas de LC/PPI com 30 minutos de polimerização para os corantes Remazol Black B (a), Azul de Metileno (b) e Azul de Toluidina (c).	82

Figura 36 – Esquematização das etapas de fabricação dos filmes de SBS por solution casting.....	88
Figura 37 – Esquematização das etapas da polimerização in situ do pirrol na presença dos filmes de SBS.....	89
Figura 38 – Fotografia dos filmes de SBS (a) e SBS/PPi, sendo o compósito obtido através do recobrimento de SBS sem o tratamento prévio de plasma (b) e após este tratamento (c).....	91
Figura 39 – Micrografias dos filmes de SBS com magnificação de 50.000x (a) e 100.000x (b).....	92
Figura 40 – Micrografias dos filmes de SBS/PPi com magnificação de 50.000x (a) e 100.000x (b).....	92
Figura 41 – Medidas de ângulo de contato dos filmes de SBS (a), SBS-Plasma (b) e SBS/PPi (c).....	93
Figura 42 – Espectro de absorção no infravermelho do SBS (a), SBS-Plasma (b), PPi (c) e SBS/PPi (d).....	95
Figura 43 – Curva tensão x deformação para os filmes de SBS/PPi obtidos pelo ensaio de tração.....	96
Figura 44 – Medidas de curva I-V do filme de SBS/PPi antes e após ser tracionado.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades químicas e físicas do corante E102.	45
Tabela 2 – Coeficientes e parâmetros estatísticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris-Weber obtidos através da regressão linear e regressão não linear.	69
Tabela 3 – Coeficientes e parâmetros estatísticos dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos através de regressão linear e regressão não linear.	73
Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de E102 pela LC/PPi.	76
Tabela 5 – Tabela comparativa das fibras de LC/PPi e outros adsorventes na remoção de E102 de meios aquosos.	81
Tabela 6 – Propriedades dos filmes de SBS/PPi obtidos pelo ensaio de tração.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
AT	Azul de Toluidina
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
E102	Tartrazina
FeCl ₃	Cloreto férrico
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
KCl	Cloreto de potássio
λ	Comprimento de onda
LC	<i>Luffa cylindrica</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
PFO	Pseudo-primeira ordem
pH _{pzc}	Ponto de carga zero
PLA	Poliácido láctico
PPI	Polipirrol
PSO	Pseudo-segunda ordem
χ^2	Qui-quadrado
R	Resistência elétrica
R ₀	Resistência elétrica inicial
R ²	Coeficiente de correlação
RBB	Remazol Black B
rpm	Rotações por minuto
SBS	Copolímero de estireno-butadieno-estireno
SDS	Dodecil sulfato de sódio
THF	Tetrahidrofurano
UV-vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	POLÍMEROS	19
2.1.1	Polímeros condutores.....	20
2.1.1.1	Mecanismos de condução	21
2.1.1.2	Polipirrol.....	24
2.1.2	Biopolímeros.....	26
2.2	REMEDIAÇÃO AMBIENTAL	28
2.2.1	Modelagem da cinética de adsorção	30
2.2.2	Modelagem das isotermas de adsorção.....	32
2.2.3	Modelagem da termodinâmica	34
2.3	SENSOR DE DEFORMAÇÃO	35
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	37
2.4.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
2.4.2	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis).....	37
2.4.3	Ângulo de contato	39
2.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
2.4.5	Difração de raios-X (DRX)	41
2.4.6	Ensaio de tração.....	42
2.4.7	Medidas de corrente vs. voltagem (curva I-V).....	44
3	DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO <i>LUFFA</i> <i>CYLINDRICA</i>/POLIPIRROL PARA A REMOÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA DE MEIOS AQUOSOS.....	45
3.1	INTRODUÇÃO	45
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	47
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.3.1	Materiais	48
3.3.2	Recobrimento das fibras de <i>Luffa cylindrica</i> com polipirrol	48
3.3.3	Caracterização dos materiais	49
3.3.4	Estudo de adsorção	49
3.3.4.1	Efeito do tempo de polimerização	50

3.3.4.2	Efeito do pH inicial.....	50
3.3.4.3	Ponto de carga zero	51
3.3.4.4	Efeito do tempo de interação (cinética de adsorção).....	51
3.3.4.5	Efeito da concentração inicial do corante	52
3.3.4.6	Estudo termodinâmico	52
3.3.4.7	Estudos de dessorção e reutilização	53
3.3.4.8	Estudo do efeito da força iônica	53
3.3.4.9	Estudo preliminar do potencial da LC/PPi na captura de outros corantes..	54
3.4	RESULTADOS	54
3.4.1	Análises morfológicas	56
3.4.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	60
3.4.3	Difração de raios-X.....	62
3.4.4	Estudo da adsorção do corante E102.....	62
3.4.4.1	Efeito do pH inicial e ponto de carga zero	64
3.4.4.2	Efeito do tempo de interação (cinética de adsorção).....	67
3.4.4.3	Efeito da concentração inicial do corante	71
3.4.4.4	Estudo termodinâmico	74
3.4.4.5	Experimento de dessorção e reutilização	77
3.4.4.6	Efeito da força iônica	78
3.4.4.7	Comparação com outros materiais da literatura	79
3.4.4.8	Avaliação da captura de diferentes corantes pelo compósito LC/PPi.....	82
3.5	CONCLUSÕES	83
3.6	PERSPECTIVAS	84
4	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS DE SBS RECOBERTOS COM POLIPIRROL PARA SENSORIAMENTO DE DEFORMAÇÃO	86
4.1	INTRODUÇÃO	86
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	86
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	87
4.3.1	Materiais.....	87
4.3.2	Obtenção dos filmes de SBS.....	87
4.3.3	Recobrimento dos filmes de SBS com polipirrol	88
4.3.4	Caracterização dos materiais	89

4.4	RESULTADOS	90
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	91
4.4.2	Ângulo de contato	92
4.4.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	94
4.4.4	Ensaio de tração.....	96
4.4.5	Sensoriamento de deformação	96
4.5	CONCLUSÕES	97
4.6	PERSPECTIVAS	98
5	CONCLUSÃO GERAL.....	99
	REFERÊNCIAS.....	101
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	117

1 APRESENTAÇÃO

Na presente tese, são apresentados os resultados obtidos durante os quatro anos do doutorado realizados no Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PPGEM) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O objetivo desta tese consiste na síntese e caracterização de novos materiais compósitos baseados em polímeros condutores e seu uso na área de remediação ambiental e sensoriamento. Para que estes objetivos fossem atingidos, na execução dos trabalhos foram utilizadas as infraestruturas do Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, localizado no Departamento de Física (DF) da UFPE, e do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) da UFPE.

Além deste capítulo de apresentação, a tese apresenta três outros, que consistem em:

- Capítulo 2, onde é apresentado o referencial teórico sobre os tópicos abordados ao longo dos demais capítulos, para uma melhor compreensão;
- Capítulo 3, que descreve a síntese e caracterização de um compósito obtido por um biopolímero e um polímero condutor e o estudo deste material para a captura do corante tartrazina de meios aquosos. Além disto, foi avaliada a possibilidade do uso deste material na captura de outros corantes (aniônicos e catiônicos);
- Capítulo 4, que consiste na síntese e caracterização de um filme elastomérico recoberto com polímero condutor e os resultados iniciais do uso deste material para o sensoriamento de deformação; e
- Capítulo 5, o qual apresenta as conclusões gerais obtidas durante o desenvolvimento desta tese.

Por fim, no Apêndice A, são apresentados todos os 9 artigos científicos publicados durante o período do Doutorado, os artigos que estão em estágio de elaboração/submissão e os 12 trabalhos publicados em anais de congresso (CBPOL, CONEMI e CBECIMAT).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é realizada uma discussão dos conceitos fundamentais para o desenvolvimento dos trabalhos apresentados nesta tese.

2.1 POLÍMEROS

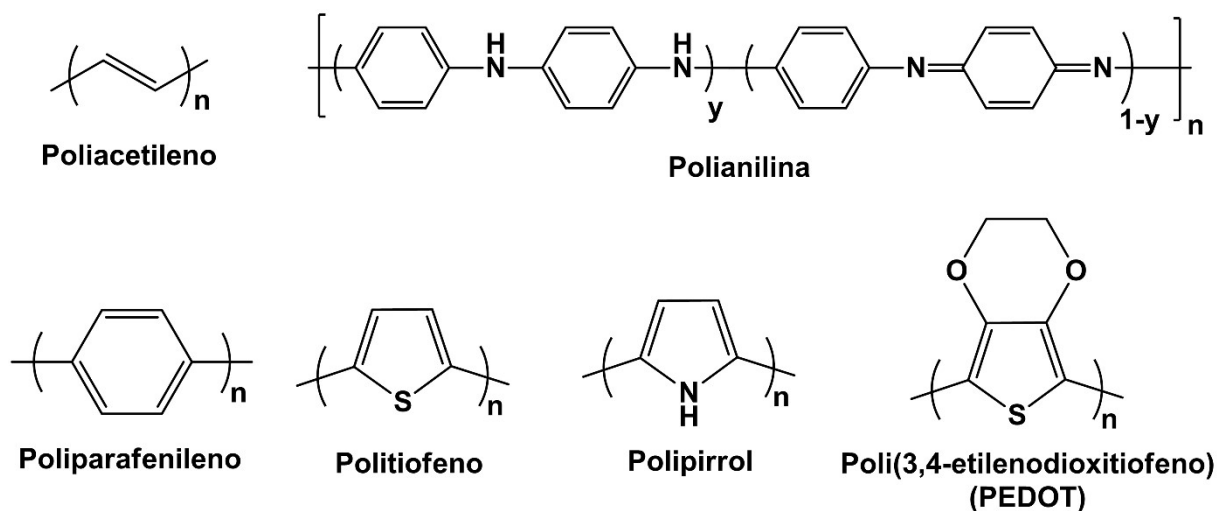
Os polímeros consistem em macromoléculas formadas a partir da repetição de unidades estruturais menores, denominadas meros. A depender dos tipos de meros utilizados para a obtenção do polímero, eles podem ser classificados em homopolímeros (um único tipo de mero) e copolímeros (mais de um tipo de mero) (Callister Junior; Rethwisch, 2012). Apesar desta classe de materiais ser utilizada há milhares de anos, foi apenas nos séculos recentes que ela passou por um grande desenvolvimento, proporcionando a descoberta de novos materiais como também o entendimento em si desta classe. Um dos motivos por trás deste desenvolvimento está relacionado ao contexto histórico das grandes guerras que ocorreram no século passado, as quais funcionaram como catalisador para o desenvolvimento desta área da ciência, visto que tempos de guerra implicam em novas demandas como também na escassez de produtos. E para que este desenvolvimento fosse realizado, foi necessária a participação de diversos cientistas, sendo alguns deles ganhadores de prêmios Nobel pelo desenvolvimento da ciência dos polímeros. Um exemplo de um desses pesquisadores foi Hermann Staudinger, ganhador do prêmio Nobel da química em 1953, que na década de 20 propôs que os polímeros eram na verdade macromoléculas, definição esta que é natural hoje em dia, mas que na época foi amplamente debatida (Brinson; Brinson, 2007; Carraher Junior, 2003). Mesmo após este grande desenvolvimento no século passado, o desenvolvimento desta classe de materiais continua sendo de interesse tanto comercial quanto científico, fato evidenciado pelas propriedades que apresentam (mecânicas, elétricas, ópticas, etc), como também da sua vasta gama de aplicações. Como exemplo da importância desses materiais, podemos citar a presença de polímeros como elementos fundamentais para a manutenção de seres vivos, no caso de biopolímeros como DNA, RNA, enzimas e proteínas, como também de suas diferentes aplicações, como nas espumas utilizadas em estofados e embalagens, as quais incluem os polímeros poliuretano e poliestireno, e nas fibras naturais e sintéticas utilizadas em roupas (Callister Junior; Rethwisch, 2012).

2.1.1 Polímeros condutores

Dentre os diferentes tipos de polímeros existentes, há uma propriedade que costuma ser associada a eles: a alta resistividade elétrica, que faz polímeros a isolantes elétricos. Entretanto, esta máxima foi provada errada após a obtenção do primeiro polímero sintético condutor na década de 70, o que foi o ponto de partida para a descoberta de outros polímeros condutores (Chiang et al., 1977). Apesar da possibilidade de condutividade elétrica em polímeros ter sido discutida antes mesmo da descoberta da condutividade no poli(trans-acetileno), tais trabalhos possuíam caráter apenas teórico (Pople; Walmsley, 1962; Shirakawa, 2001).

O primeiro passo para a descoberta da condutividade em polímeros ocorreu de forma acidental por Hideki Shirakawa e colaboradores na síntese do poliacetileno. Ao adicionarem um catalisador Ziegler-Natta em uma quantidade 1000 vezes maior do que era comumente utilizada, eles obtiveram um filme de característica metálica e prateada ao invés de um pó preto, de difícil manipulação e medição (Ito; Shirakawa; Ikeda, 1974; Shirakawa, 2001). Em seguida, durante uma visita sabática ao Japão, Alan MacDiarmid, que já trabalhava em colaboração com Alan Heeger, conheceu Shirakawa e os filmes de poliacetileno que ele sintetizava. Após MacDiarmid voltar para a Universidade de Pensilvânia, nos Estados Unidos, empolgado com os filmes de poliacetileno, conseguiram levar Shirakawa como pesquisador visitante (Heeger, 2001). E desta forma, a partir do trabalho em conjunto deles, foi identificado que os filmes de poli(trans-acetileno), quando expostos a vapores de cloro, bromo e iodo, eram dopados chegando assim a um aumento na condutividade elétrica de até 10^7 vezes (Chiang et al., 1977). Entretanto, o poli(trans-acetileno) se mostrou um material de difícil aplicação prática, por não ser estável quimicamente. Contudo, este problema foi contornado após a descoberta de condutividade elétrica em uma série de outros polímeros, como o polipirrol (Diaz; Kanazawa; Gardini, 1979), polianilina (Diaz; Logan, 1980), politiofeno e seus derivados (Lin; Dudek, 1980; Waltman; Bargon; Diaz, 1983). Na Fig. 1, é mostrada a estrutura de alguns desses polímeros.

Figura 1 – Estrutura molecular de alguns dos principais polímeros condutores.



Fonte: O Autor (2023).

Estes polímeros, também denominados como metais sintéticos, por apresentarem propriedades semelhantes (elétricas, eletrônicas e ópticas) às dos metais além de exibirem as características (mecânicas, processabilidade, etc.) dos polímeros convencionais, possuem uma vasta gama de aplicações (MacDiarmid, 2001), como, por exemplo, na remediação ambiental (Da Rocha et al., 2020a), na área de sensores (De Aguiar et al., 2021), supercapacitores (Dos Reis et al., 2021), e na engenharia de tecidos (Qazi; Rai; Boccaccini, 2014), etc.

2.1.1.1 Mecanismos de condução

Inicialmente, a explicação do mecanismo de condução dos polímeros condutores teve por base a teoria das bandas de energia dos semicondutores inorgânicos. Desta forma, as interações das células unitárias dos polímeros direcionam para a formação de bandas eletrônicas, já que os átomos vizinhos interagem entre si ocasionando uma perturbação nos níveis de energia. Segundo o princípio da exclusão de Pauli, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível de energia. Sendo assim, temos o surgimento de estados de energia muito próximos, os quais são denominadas bandas de energia (Bredas; Street, 1985). Para um sólido, a banda de maior energia ocupada corresponde à banda de valência (BV), a banda de menor energia não ocupada corresponde à banda de condução (BC), e a distância entre estes dois níveis energéticos corresponde ao *bandgap*. A depender da taxa de ocupação destas bandas, como também da energia do *bandgap*, podemos

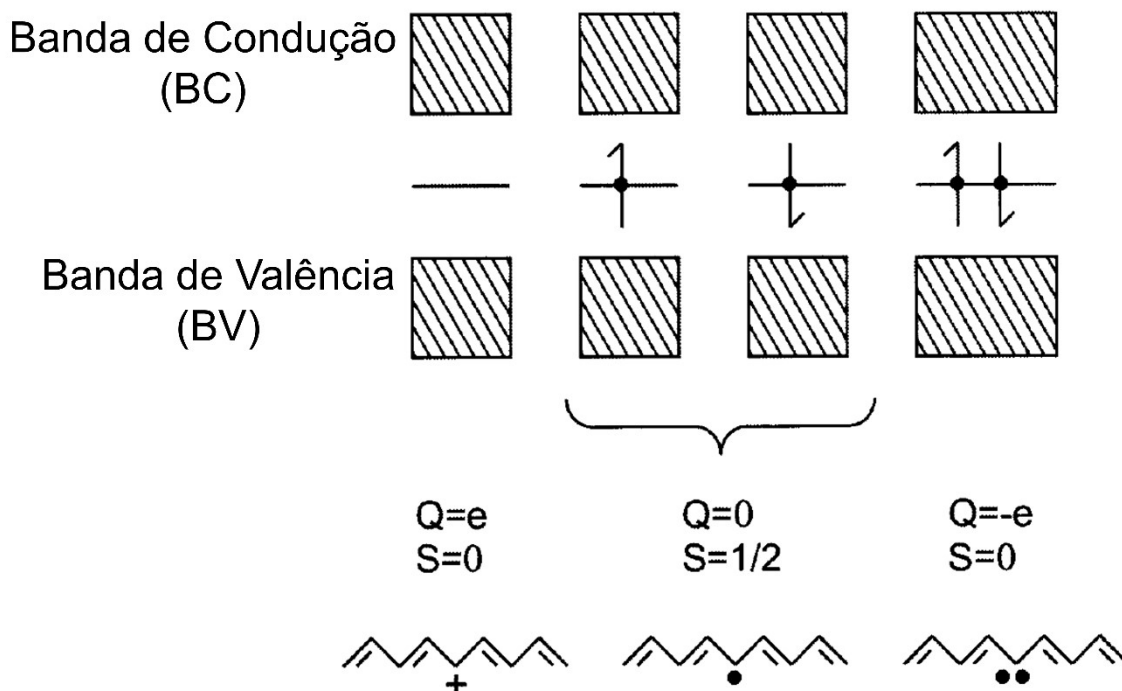
separar os materiais em isolantes, semicondutores e condutores (Molapo et al., 2012). Para o caso do poli(trans-acetileno), a BV é totalmente preenchida, a BC desocupada, e o *gap* é da ordem de 1,7 eV, o que o caracteriza como um semicondutor (Roth; Carroll, 2004). Entretanto, este modelo não foi o suficiente para descrever a condutividade destes materiais, visto que foi verificado que ela não decorria de elétrons desemparelhados, mas sim por portadores de carga de spin nulo. Então, foi necessária a introdução de novos conceitos, sendo eles os sólitons, pólarons e bipólarons (Bredas; Street, 1985).

Para o poliacetileno, se os elétrons π estivessem deslocalizados por toda a cadeia, os comprimentos das ligações carbono – carbono seriam iguais, resultando em uma única banda semipreenchida que o tornaria um condutor unidimensional. Entretanto, devido ao Teorema de Peierls, que afirma que todo condutor unidimensional é instável, esta configuração eletrônica não é possível. Desta forma, a configuração estável para o poliacetileno consiste na conjugação de ligações simples e duplas entre os carbonos, resultando em um semicondutor (Heeger, 2001; Roth; Carroll, 2004). A partir desta estrutura, dois isômeros podem ser obtidos: cis e trans. Contudo, apenas o isômero trans pode se tornar condutor. Durante o processo de polimerização são formados defeitos conformacionais ao longo da cadeia polimérica. Estes defeitos, que também podem ser induzidos por outros processos como a dopagem química e eletroquímica, foram denominados sólitons. Os sólitons, que quando presentes na cadeia polimérica possuem um nível de energia localizado no meio do *gap*, podem se movimentar na cadeia do poli(trans-acetileno). Como este isômero apresenta um estado fundamental degenerado, o que resulta em duas configurações de mesma energia, temos que o sóliton pode se movimentar por não alterar a energia total do sistema. Já como o isômero cis não apresenta esta degeneração, a movimentação dos sólitons não é favorecida, pois resultaria em uma mudança na energia do sistema. Logo, os isômeros cis não podem se tornar condutores (Bredas; Street, 1985; Heeger, 2001; Roth; Carroll, 2004; Su; Schrieffer; Heeger, 1980).

Entretanto, a existência desses defeitos não é o suficiente para explicar a condutividade destes polímeros quando dopados. Inicialmente, os sólitons obtidos são neutros, apresentando um spin de $\pm 1/2$ e carga nula. Após a dopagem, além de serem gerados novos sólitons na cadeia polimérica, eles perdem elétrons (sóliton positivo) ou recebem elétrons (sóliton negativo). Assim, o material passa a possuir portadores

de carga livres para se movimentar e consequentemente se torna condutor (Bredas; Street, 1985; Heeger, 2001). Na Fig. 2 temos a representação dos diferentes tipos de sólitons e as bandas de energia associadas.

Figura 2 – Representação do sólito positivo, neutro e negativo.



Fonte: Adaptado de Roth e Carroll (2004).

Apesar da presença dos sólitons explicar a condutividade no caso do poliacetileno, o mesmo não pode ser dito dos demais polímeros condutores descobertos. Como estes demais polímeros são não degenerados, a presença de um sólito separa duas fases de energia distinta. Logo, a movimentação de um sólito resultaria na alteração da energia de um sistema. Então, para o caso dos demais polímeros condutores, é necessário propor a existência de defeitos conformacionais mais complexos, resultantes da interação entre dois sólitons: os pólarons. Diferentemente dos sólitons, a presença de um polaron resulta em dois níveis de energia no *gap*. A partir de um processo de oxirredução, os pólarons podem possuir carga positiva ($q = e$ e $s = 1/2$) ou carga negativa ($q = -e$ e $s = 1/2$). Em relação ao bipolaron, a sua diferença para o polaron nada mais é do que o estado de carga. Logo, à medida em que outra carga é retirada/doada de um polaron, forma-se o bipolaron ($q = \pm 2e$ e $s = 0$) ao invés de outro polaron. Isto decorre da formação de um bipolaron

ser termodinamicamente mais favorável que a presença de dois pólarons (Bredas; Street, 1985; Roth; Carroll, 2004).

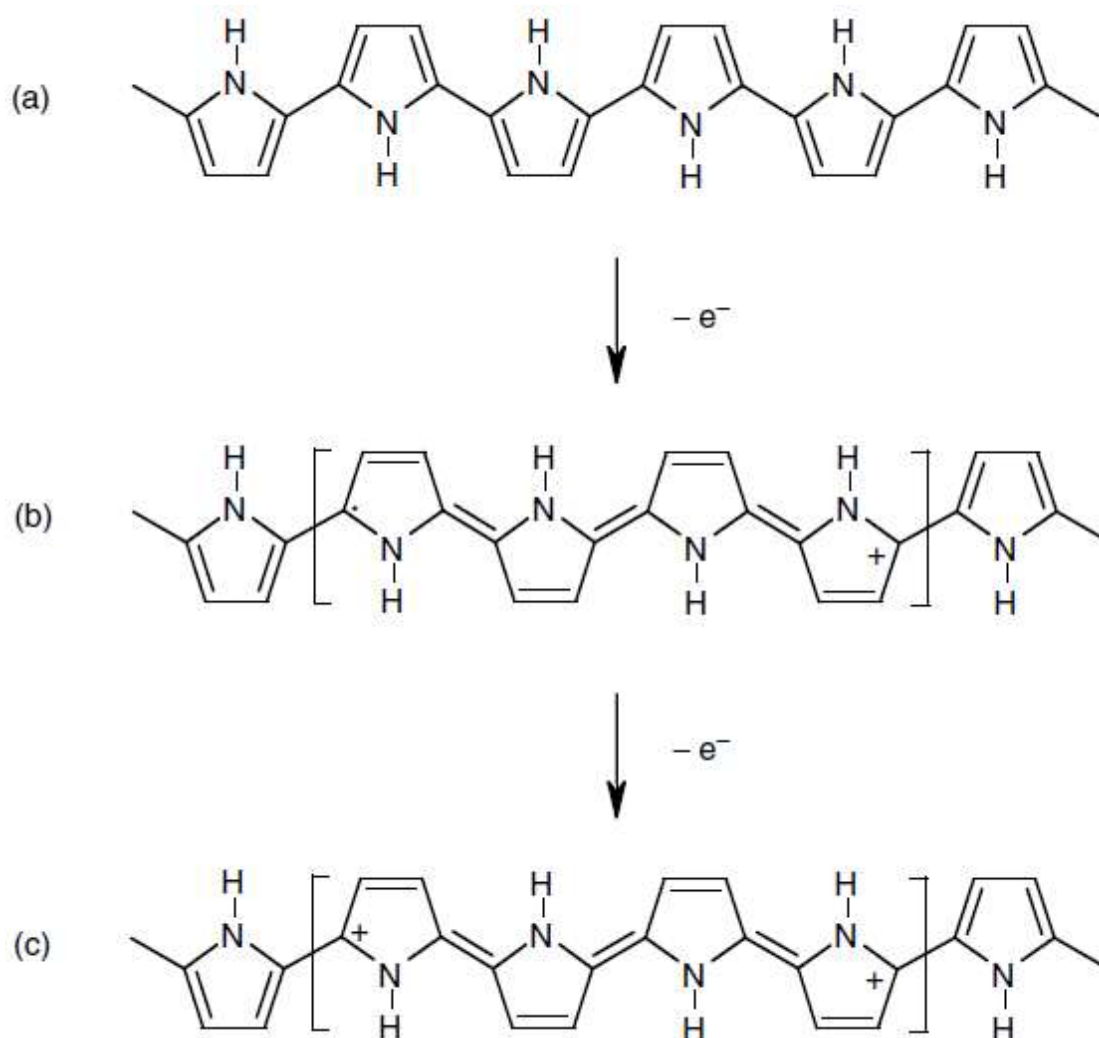
2.1.1.2 Polipirrol

Enquanto a síntese do filme de poliacetileno ocorreu apenas na década de 70, a síntese do polipirrol (PPI), um dos polímeros condutores bastante estudados pela literatura, já era conhecida há bastante tempo. Já no ano de 1916, Angeli e colaboradores conseguiram sintetizar o PPI através de uma oxidação química do monômero pirrol a partir do uso do peróxido de hidrogênio, denominando o produto obtido da síntese de *pyrrole black* (Zarras et al., 2003). Entretanto, foi somente após a descoberta do primeiro polímero condutor que a condutividade do PPI foi reportada, ao ser observada sua condutividade elétrica após ser polimerizado eletroquimicamente sobre um eletrodo de platina (Diaz; Kanazawa; Gardini, 1979). Após esta descoberta, ao compararmos com os outros polímeros condutores, o uso do polipirrol vem se destacando em diferentes aplicações, como sensoriamento/biossensoriamento, aplicações biomédicas e remediação ambiental (Jain; Jadon; Pawaiya, 2017; Mahmud; Huq; Yahya, 2016; Zare et al., 2021). Esta versatilidade do PPI decorre das suas propriedades, como a boa estabilidade ambiental, a qual é completamente diferente daquela apresentada pelo poli(trans-acetileno), além da sua elevada condutividade elétrica, facilidade de síntese e não toxicidade, por exemplo (Bhaumik; McCrindle; Maity, 2013; De Aguiar et al., 2021).

Além da síntese eletroquímica do PPI, a síntese por rota química também é bastante empregada na obtenção do PPI na sua forma condutora. Nesta via, a polimerização do pirrol acontece por ação de um agente oxidante, como o cloreto férrico e o persulfato de amônio, os quais são bastante utilizados (Skotheim; Reynolds, 2007). Apesar da síntese química e eletroquímica serem as mais utilizadas para a obtenção do PPI, também são utilizadas outras rotas, como a sonoquímica (Park; Atobe; Fuchigami, 2005), fotopolimerização (Strandwitz et al., 2010), polimerização por plasma (Li; Hsieh; Lee, 2017) e radiação ionizante (Cui et al., 2014). Entretanto, dentre as diferentes rotas de síntese, destaca-se a síntese química, por apresentar vantagens como reprodutibilidade, maior controle e possibilidade de escalonamento da produção (Skotheim; Reynolds, 2007).

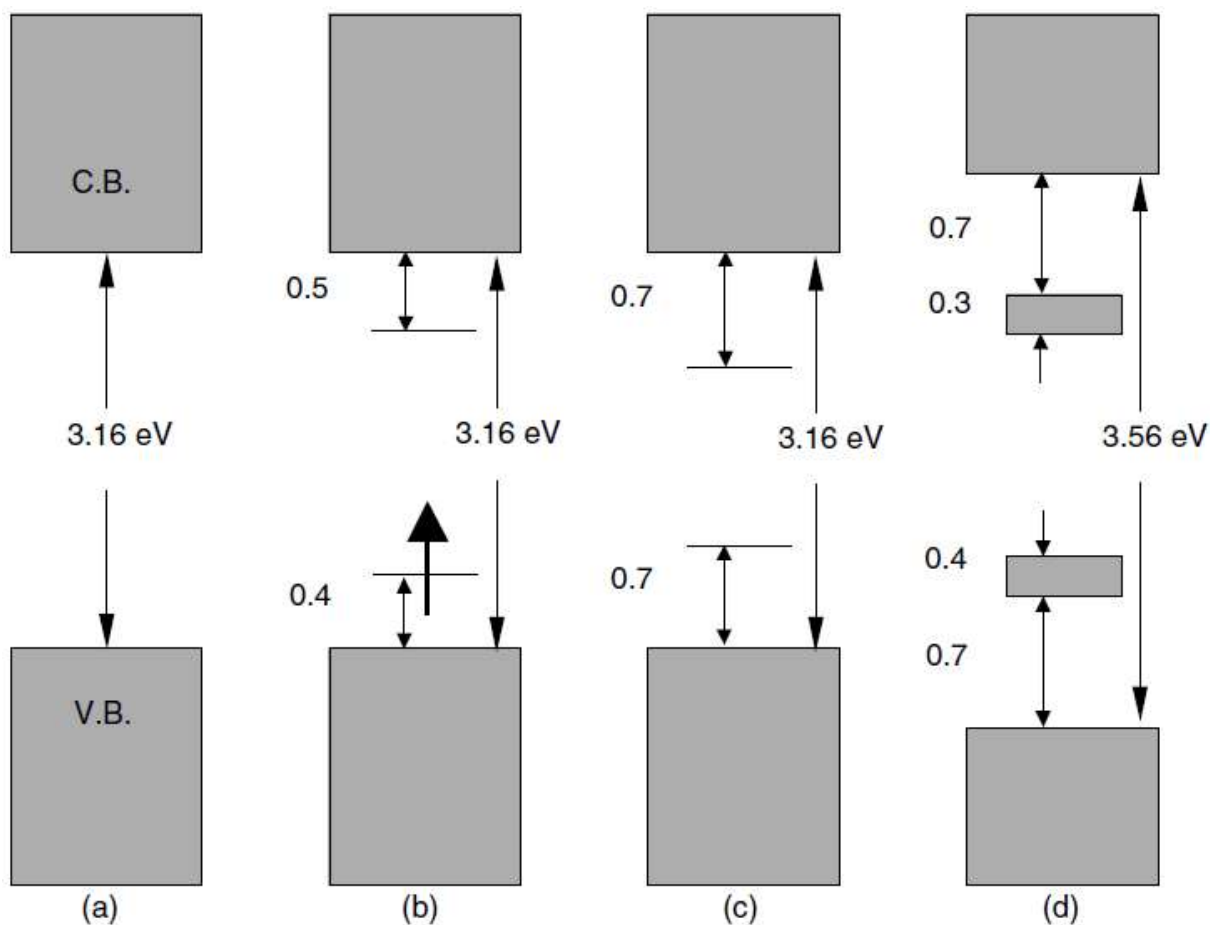
Assim como foi discutido na Seção 2.1.1.1, os mecanismos por trás da condução do polipirrol são os pólarons e bipólarons. À medida em que o PPI neutro é dopado por um processo de oxirredução, são criados os pólarons, resultando na presença dos anéis quinoidais. E, ao continuarmos este processo de dopagem, são formados os bipólarons, os quais podem resultar na presença de bandas no meio do *gap* para altos níveis de dopagem do PPI (Skotheim; Reynolds, 2007). Nas Figs. 3 e 4 é mostrada a mudança na estrutura molecular do PPI ao decorrer de uma dopagem oxidativa os estados eletrônicos associados, respectivamente.

Figura 3 – Estrutura molecular do polipirrol neutro (a), polipirrol dopado com a presença de pólarons (b) e com a presença de bipólarons (c).



Fonte: Skotheim e Reynolds (2007).

Figura 4 – Estrutura eletrônica do polipirrol neutro (a), dopado com a presença de pólarons (b) e bipólarons (c), e após ser completamente dopado resultando em bandas polarônicas (d).



Fonte: Skotheim e Reynolds (2007).

2.1.2 Biopolímeros

Os biopolímeros são polímeros originados a partir de recursos naturais renováveis. Com relação ao recurso do qual são originados, isto é, a sua rota de síntese, os biopolímeros podem ser classificados em: biopolímeros naturais, quando extraídos de biomassa, como celulose, amido e quitosana; biopolímeros sintéticos, quando sintetizados quimicamente, como o poliácido láctico (PLA) e poli(ϵ -caprolactona); e biopolímeros microbianos, quando obtidos a partir de atividades microbianas, como o polihidroxibutirato (PHB), polihidroxialcanoatos (PHA) e goma xantana (Rouf; Kokini, 2016; Udayakumar et al., 2021).

Além do fato de serem obtidos de fontes renováveis, os biopolímeros podem apresentar propriedades como biocompatibilidade e biodegradabilidade. Por causa destas características, como também a preocupação com as mudanças climáticas e poluição ambiental do planeta, há um crescente interesse no desenvolvimento destes

materiais para que atuem como substitutos de polímeros convencionais não degradáveis. Desta forma, os biopolímeros vêm ganhando destaque em aplicações nas áreas alimentícias, farmacêuticas, médicas, remediação ambiental, etc (Rouf; Kokini, 2016; Sharma; Malik; Jain, 2018; Udayakumar et al., 2021).

Com relação aos biopolímeros de origem natural, temos a subclasse dos polímeros vegetais, extraídos de plantas como milho, trigo, batata e mandioca. Dentre estes polímeros, temos a celulose, lignina, amido, ciclodextrina e borracha natural, por exemplo (Udayakumar et al., 2021). Então, vamos discutir um pouco mais sobre alguns deles.

A celulose é um polímero vegetal amplamente utilizado em diferentes setores, como as indústrias têxtil, de papel, cosméticas e farmacêuticas. Quanto a sua estrutura química, a celulose é um polissacarídeo com cadeia linear que consiste em várias unidades repetidas de glicose ligadas (β -(1 $\rightarrow$ 4)). Já no que se refere ao seu nível molecular, a celulose em conjunto a hemicelulose, lignina e pectina constroem a parede celular das plantas. Dessa forma, esses polímeros conferem alta resistência e rigidez aos tecidos vegetais. Uma importante característica da celulose é a possibilidade de ser funcionalizada quimicamente, conferindo então novas propriedades à celulose. Logo, novos polímeros são formados, o que possibilita a aplicação destes em diferentes áreas. Como exemplo desses novos polímeros, temos a metilcelulose, a carboximetilcelulose (CMC) e a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) (He et al., 2021; Jakob et al., 2021; Sayyed et al., 2021).

Assim como a celulose e a hemicelulose, a lignina é um importante biopolímero, que compõe biomassas de ligninocelulose. Quanto à sua estrutura química, a lignina é um polímero aromático amorfo formado por três principais álcoois: o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Essa macromolécula é conhecida pela complexidade de reticulação da sua estrutura química e pela dificuldade de extração do material da parede celular vegetal. Cada método de fracionamento existente – físico, químico ou físico-químico – altera a estrutura e a massa molecular da lignina nativa. Desta forma, são conferidas características e propriedades diferentes no seu desempenho em diversas aplicações. Sendo assim, grande parte da fração da lignina permanece subutilizada, e, na maioria das vezes, é tratada como subproduto residual e queimada para a geração de energia e calor. Entretanto, assim como outros biopolímeros, a lignina apresenta uma série de propriedades

interessantes, como biodegradabilidade, ação antioxidante e atividade antimicrobiana (Sethupathy et al., 2022; Thakur; Thakur, 2015; Zhou et al., 2022).

2.2 REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

A contaminação dos solos e dos meios aquosos, potencializada pelo crescimento populacional e desenvolvimento industrial, é um problema que se torna cada vez mais constante na sociedade (Gong; Tang; Zhao, 2016; Lu; Astruc, 2020). Essas contaminações são devidas a diversos grupos de compostos químicos, como corantes, metais pesados, solventes, agrotóxicos, produtos farmacêuticos, agentes patogênicos, etc. Estes contaminantes, quando presentes nos meios aquosos, podem exibir propriedades tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas, e assim afetar tanto o meio ambiente quanto a saúde dos seres humanos (Asad et al., 2019; Gong; Tang; Zhao, 2016; Li et al., 2021). Apenas em 2011, por exemplo, as Nações Unidas estimaram que as indústrias despejaram no meio ambiente cerca de 300 a 500 milhões de toneladas de contaminantes, sendo que 70% dos rejeitos industriais não foram previamente tratados (UN, 2011). Já em 2017, o percentual do esgoto mundial sem tratamento prévio aumentou para 80%, chegando a percentuais até maiores em países em desenvolvimento (Li et al., 2021). Portanto, é notável que, apesar deste problema ser mais crítico tanto nesses países e naqueles subdesenvolvidos, a contaminação do meio ambiente é um problema global, que afeta o planeta como um todo.

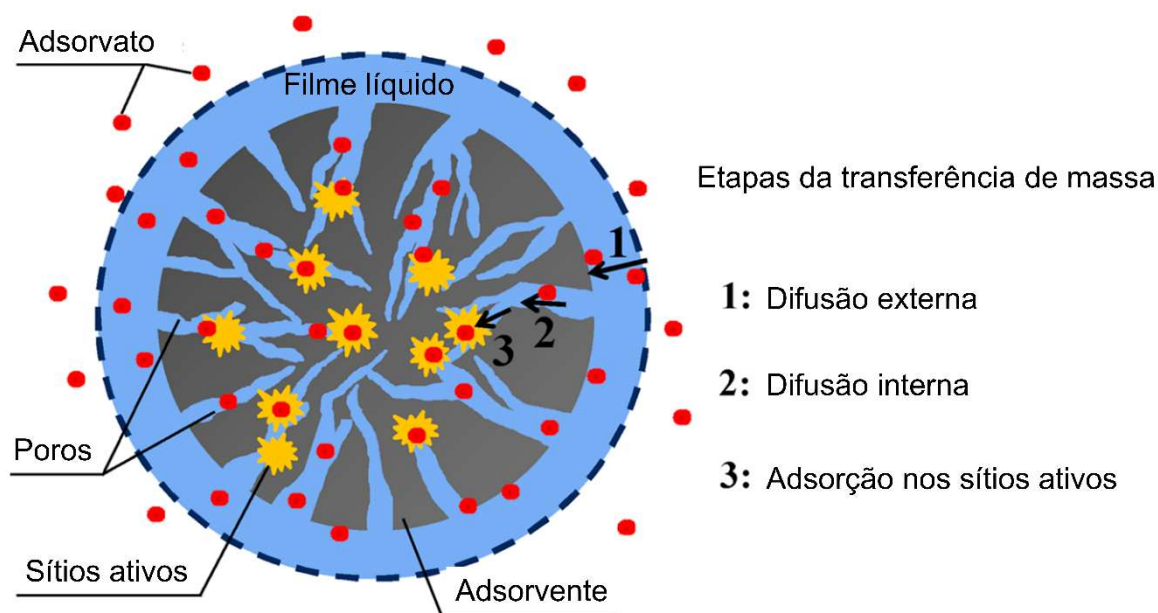
Infelizmente, esta é uma problemática que também se faz presente no dia a dia dos brasileiros, sendo, frequentemente, assunto dos jornais locais. De tempos em tempos, encontram-se matérias jornalísticas evidenciando águas com “coloração estranha”, “gosto ruim” e “cheiro esquisito”, questões que se devem à contaminação. Isto sem contar na elevada quantidade de lixo doméstico recolhidos dos efluentes (Boeckel, 2020; Regueira, 2020). Um bom exemplo para evidenciar a situação do país é o do estado de Alagoas. Em 2019, o relatório do Sistema Nacional de Informação Sanitária (SNIS) indicou que 83,1% da população do estado não possuem coleta de esgoto, e que apenas 20% do que é coletado (17,1%) é tratado (Vieira, 2019). Já na região do Agreste Pernambucano, a contaminação do rio Capibaribe por corantes têxteis chegou a um ponto tão crítico que suas águas chegaram a mudar de cor em 2017 (G1, 2017). Por fim, além destes casos de contaminação diários, apenas na

última década (2010 – 2020), dois acidentes ambientais de grandes proporções aconteceram no estado de Minas Gerais: as catástrofes de Mariana e Brumadinho. Em ambos os casos, barragens que retinham milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração, contendo metais pesados, foram rompidas, causando destruição, perdas de vidas, além de graves impactos ambientais (Polignano; Lemos, 2020).

É neste contexto que temos a questão da remediação ambiental, a qual consiste na remoção de contaminantes do meio ambiente. Um destaque importante desta questão no Brasil é a resolução 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), onde se afirma que os efluentes devem ser tratados previamente, para a retirada de uma série de contaminantes. Ao tratarmos da remoção de corantes e outros contaminantes de meios aquosos, temos uma série de metodologias diferentes, como: adsorção; coagulação e floculação; osmose reversa; irradiação; filtração por membrana; processos oxidativos avançados; ozonação; etc (Katheresan; Kansedo; Lau, 2018). Dentre as metodologias existentes para o tratamento de água, a técnica de adsorção tem se destacado em especial, por conta de características como baixo custo, versatilidade, alta eficiência na remoção de contaminantes e fácil operação (Albadarin et al., 2012; Awad et al., 2019; Yadav; Dasgupta, 2022).

A adsorção é fenômeno de superfície, e que consiste na transferência de massa da fase fluida (gás ou líquido) para uma fase sólida, sendo que na matriz sólida ocorre o acúmulo de uma ou mais substâncias que estavam presentes na fase fluida. A superfície sólida onde ocorre a captura do adsorvato é denominada de adsorvente, com as substâncias adsorvidas sendo chamadas de adsorvato. Além disso, pode-se ocorrer o processo inverso da adsorção, isto é, a liberação do adsorvente para a fase fluida. Esse fenômeno é denominado de dessorção. Assim, o processo de adsorção e dessorção se diferenciam por meio da direção em que está ocorrendo o equilíbrio entre as fases (Dabrowski, 2001; Katheresan; Kansedo; Lau, 2018; Mozaffari Majd et al., 2022; Yagub et al., 2014). Na Fig. 5, temos uma ilustração do processo de adsorção.

Figura 5 – Processo de adsorção.



Fonte: Wang e Guo (2020a).

A depender do mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser classificada em: fisissorção e quimissorção. O processo de fisissorção consiste em uma interação física entre a fase fluida e a matriz sólida, e ocorre predominantemente por forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interação π - π . As interações físicas possuem baixo grau de especificidade e precisam de pouca energia para ser rompidas. Já o processo de quimissorção consiste na formação de uma ligação química entre adsorvente e adsorvato, por meio da qual ocorre um compartilhamento e/ou troca de elétrons entre os componentes da fase sólida e fluida. Devido a isso, as ligações químicas são interações mais específicas e que necessitam de mais energia para serem rompidas quando comparadas às interações físicas (Rouquerol et al., 2014; Sims; Harmer; Quinton, 2019).

2.2.1 Modelagem da cinética de adsorção

O estudo da cinética consiste em avaliar a taxa de adsorção em função do tempo de interação entre adsorvato e o adsorvente. Além disso, esse tipo de estudo permite aprimorar o desempenho do adsorvente utilizado, além de possibilitar a investigação do mecanismo de adsorção através de modelagens matemáticas, como

por exemplo a regressão linear e não linear. Para essa finalidade, é preciso calcular os parâmetros estatísticos dos modelos cinéticos e em seguida, com base nestes parâmetros, avaliar qual o melhor modelo que descreve os resultados experimentais obtidos (Guo; Wang, 2019; Wang; Guo, 2020a; Zhang, 2019). Dentre os diversos modelos existentes, aqui serão apresentados os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Morris-Weber (Guo; Wang, 2019; Wang; Guo, 2020a).

O modelo de PFO foi proposto por Lagergren em 1898 (Lagergren, 1898), sendo a sua forma diferencial expressa por

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) . \quad (2.1)$$

Integrando a Eq. (2.1) e aplicando as condições de contorno adequadas, ($q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$), tem-se a equação

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) . \quad (2.2)$$

Enquanto a Eq. (2.2) consiste na forma não linear do modelo de PFO, linearizando-a obtemos a seguinte equação:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} , \quad (2.3)$$

em que q_e e q_t são as capacidades de adsorção do material no equilíbrio e em função do tempo (mg/g), respectivamente, e k_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo de PFO (min^{-1}). Já o modelo de PSO foi proposto por Ho e Mckay no final do século XX (Ho; McKay, 1999). Esse modelo considera que o mecanismo de adsorção é descrito pelo fenômeno de quimissorção, ou seja, o fator limitante no processo adsorptivo é uma reação química entre adsorvato e adsorvente (Guo; Wang, 2019). Esse modelo, na sua forma diferencial, é expresso pela equação

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 . \quad (2.4)$$

Para chegarmos à equação não linear do modelo de PSO, conforme evidenciado na Eq. (2.5), devemos integrar a Eq. (2.4). Então, ao integrarmos e aplicarmos as seguintes condições de contorno do problema ($q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$), chegamos à equação

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (2.5)$$

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo de PSO ($\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$). Já a forma linearizada do modelo de PSO é expressa por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e}. \quad (2.6)$$

Por fim, temos o modelo cinético de Morris-Weber (Weber; Morris, 1963). Este modelo considera apenas a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente como etapa limitante do processo de adsorção. Dessa maneira, o modelo desconsidera os efeitos da difusão do adsorvato na fase fluida e a sua adsorção nos sítios, uma vez que o modelo julga que ambas as etapas ocorrem de forma instantâneas. Portanto, pode-se afirmar que a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente é a etapa limitante do processo adsorptivo (Wang; Guo, 2020a). A equação característica desse modelo é descrita por

$$q_t = k_{id} t^{0,5} + C, \quad (2.7)$$

em que C é a constante de difusão intrapartícula (mg/g) e k_{id} é o coeficiente da velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$). Para realizar a linearização da Eq. (2.7), é preciso fazer uma mudança de variáveis, isto é, substituir $t^{0,5}$ por x .

2.2.2 Modelagem das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas que correlacionam a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) na fase sólida com a concentração de corante em equilíbrio (C_e) na fase líquida. Isto é, são curvas que correlacionam estes parâmetros quando

um equilíbrio dinâmico é atingido na interface sólido-líquido, dada as mesmas condições de pH e temperatura, o que evidencia a importância de controlar estes parâmetros no estudo da adsorção. A partir do estudo dessas curvas, realizado através do ajuste dos dados experimentais para modelos conhecidos na literatura, é possível obter diversas informações do processo adsorptivo, como o mecanismo de adsorção, a capacidade máxima de adsorção e propriedades do adsorvente. Logo, o estudo das isotermas de adsorção é fundamental para o desenvolvimento de sistemas de adsorção em escala industrial (Al-Ghouti; Da’Ana, 2020; Foo; Hameed, 2010; Wang; Guo, 2020b). E assim como foi feito no estudo da cinética de adsorção, para que possamos avaliar qual o modelo que melhor descreve a isoterma de adsorção, precisamos avaliar os parâmetros estatísticos obtidos após a modelagem matemática dos dados, seja ela por regressão linear ou não linear. Dentre os diversos modelos, aqui serão apresentados os modelos de Langmuir e Freundlich (Foo; Hameed, 2010; Wang; Guo, 2020b), os quais são bastante utilizados pela literatura na descrição das isotermas de adsorção.

Proposta por Irving Langmuir, a isoterma de Langmuir foi desenvolvida inicialmente para descrever a adsorção em um sistema gás – sólido, sendo posteriormente adaptada para descrever a adsorção em um sistema líquido – sólido. Este modelo assume as seguintes hipóteses para o processo de adsorção: há apenas uma molécula por sítio ativo, isto é, a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada; o número de sítios ativos é fixo e eles são iguais e independentes entre si; todos os sítios possuem mesma energia de adsorção; as moléculas de adsorvato não interagem entre si (Boukoussa et al., 2018; Foo; Hameed, 2010; Langmuir, 1916). Portanto, se o modelo de Langmuir descreve os dados experimentais, assume-se estas hipóteses para a adsorção. A equação deste modelo para a adsorção em um sistema líquido-sólido é expressa por

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (2.8)$$

em que q_m é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg/g), K_L é a constante de Langmuir (L/mg) e C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio na fase fluida (mg/L). Já a forma linearizada do modelo de Langmuir é expressa por

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}. \quad (2.9)$$

Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich é um modelo empírico utilizado para descrever adsorção em multicamada. Além disto, é assumido que o adsorvente possui uma superfície heterogênea, na qual os sítios possuem diferentes energias de adsorção (Foo; Hameed, 2010; Wang; Guo, 2020b). Este modelo, na sua forma não linear, é expresso por

$$q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (2.10)$$

em que K_F é uma constante associada a capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) e $1/n$ expressa a heterogeneidade da superfície. A depender do valor de $1/n$, pode-se dizer que a adsorção é favorável ($0 < 1/n < 1$), não favorável ($1/n > 1$) e irreversível ($1/n = 1$). Já o modelo de Freundlich linearizado é expresso por

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e. \quad (2.11)$$

2.2.3 Modelagem da termodinâmica

O estudo termodinâmico consiste na obtenção de isotermas de adsorção para diferentes temperaturas. Logo, neste estudo os demais parâmetros otimizados (massa de adsorvente, pH e tempo de adsorção) são mantidos fixos. A partir da termodinâmica, uma série de informações do processo adsorptivo são obtidas, como a sua espontaneidade, se a adsorção libera calor (ou seja, é exotérmico) ou o absorve (endotérmico) e a aleatoriedade do adsorvato na interface do adsorvente. Além disto, este estudo possibilita a compreensão do mecanismo de adsorção. Isto é, se o processo é fisissorção ou quimissorção (Anastopoulos; Kyzas, 2016; Anastopoulos; Pashalidis, 2020). Entretanto, para a obtenção destas informações, não basta a obtenção das isotermas de adsorção para diferentes temperaturas. É necessário a determinação das grandezas termodinâmicas do processo, as quais são obtidas através da modelagem de dados obtidos destas curvas experimentais. Assim, são determinadas a variação na energia livre de Gibbs (ΔG°), variação na entalpia (ΔH°) e variação na entropia (ΔS°).

Para a obtenção destes parâmetros termodinâmicos, é necessário realizar o ajuste da equação de van't Hoff aos dados experimentais. Esta equação é expressa por

$$\ln(K_{ads}) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.12)$$

sendo R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura absoluta em que ocorreu o processo de adsorção (K) e K_{ads} a constante de equilíbrio obtido da modelagem das isotermas de adsorção. Portanto, é fundamental conhecermos o modelo matemático que melhor se ajusta aos dados experimentais, como Langmuir ou Freundlich, por exemplo. Então, a partir deste modelo, obtêm-se esta constante de adsorção. Em seguida, após a identificação da constante de adsorção, realiza-se esta modelagem através da regressão linear dos dados $\ln(K_{ads}) \times 1/T$, e assim são obtidos os parâmetros ΔH° e ΔS° . Para a obtenção de ΔG° , utiliza-se a seguinte expressão:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_{ads}). \quad (2.13)$$

Após a determinação destes três parâmetros, várias informações sobre o processo adsorptivo são obtidas. Em relação a ΔG° , se ele for positivo o processo é não espontâneo. Já se ele for negativo, a adsorção é espontânea. Em relação a ΔH° , o sinal desta energia indica se o processo é endotérmico (positivo) ou exotérmico (negativo). Por sua vez, através da variação na entropia ΔS° podemos afirmar que existe um aumento na aleatoriedade do adsorvato na interface do adsorvente, indicado pelo valor positivo de ΔS° , ou se há uma diminuição nesta aleatoriedade, dado por ΔS° negativo (Anastopoulos; Kyzas, 2016; Anastopoulos; Pashalidis, 2020).

2.3 SENSOR DE DEFORMAÇÃO

O sensor é um dispositivo que, ao entrar em contato com um determinado sistema alvo, sofre um estímulo físico e/ou químico, produzindo um sinal como resposta (Gonçalves Júnior; De Sousa, 2008; Skoog; Holler; Nieman, 2002). Desta forma, neste contexto de sensoriamento, temos os sensores de deformação. Para este dispositivo, o material deve converter uma deformação física em um sinal

mensurável. E, com relação ao tipo de sinal, podemos separá-los em: resistivos, capacitivos, impedimétricos, piezoelétricos, triboelétricos e ópticos (Khalid; Chang, 2022; Seyedin et al., 2019).

Devido ao desenvolvimento da sociedade, é possível encontrarmos sensores de deformação em diferentes dispositivos do nosso dia a dia. Visto que há uma crescente popularização de dispositivos inteligentes vestíveis, temos uma grande atenção voltada para o desenvolvimento de sensores de deformação flexíveis. Desta forma, é possível encontrarmos a presença destes dispositivos flexíveis em aplicações como o monitoramento de movimento e saúde dos seres humanos, músculos artificiais, robótica mole e até em entretenimentos (Khalid; Chang, 2022; Liu et al., 2018; Seyedin et al., 2019; Yan; Wang; Pan, 2018).

Ao desenvolvermos um sensor, em geral, é desejável que ele apresente propriedades como: alta sensibilidade, estabilidade de resposta, baixo tempo de resposta, faixa de medição de acordo com a aplicação desejada, baixo custo e durabilidade. É a partir de propriedades como estas que avaliamos a performance de um sensor (Lu et al., 2019). A respeito da sensibilidade de um sensor, ela é expressa pelo *gauge factor* (GF), que consiste na razão entre a mudança relativa do sinal mensurável e a deformação específica do material (ϵ). Portanto, para o caso de sensores resistivos, nos quais o sinal mensurável é dado pela resistência elétrica (R), o GF é expresso por:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon}, \quad (2.14)$$

em que R_0 é a resistência elétrica inicial, antes da deformação (Seyedin et al., 2019).

Para que um sensor seja desenvolvido, é de fundamental importância a escolha apropriada dos materiais a serem utilizados. Tradicionalmente, por exemplo, os sensores de deformação eram desenvolvidos utilizando-se metais e semicondutores inorgânicos. Entretanto, estes dispositivos possuem uma limitação na faixa de medição, funcionando em geral até aproximadamente 5% de deformação específica. Portanto, caso o objetivo seja monitorar movimentos do corpo humano, estes sensores não poderão ser utilizados, pois necessita-se que o sensor seja funcional para até 55% de deformação específica (Seyedin et al., 2019).

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção são discutidos os conceitos fundamentais das técnicas de caracterização utilizadas nos trabalhos apresentados nesta tese.

2.4.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

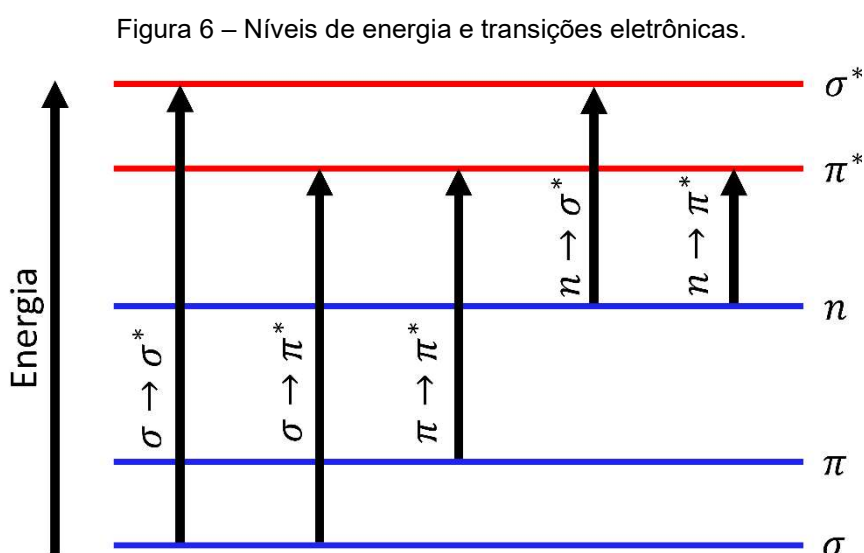
A espectroscopia consiste na área da ciência que estuda a interação da matéria com os diferentes tipos de radiação eletromagnética como também outras fontes de energia. O infravermelho consiste em uma região do espectro das ondas eletromagnéticas, sendo o seu número de onda na faixa de $(12800 - 10) \text{ cm}^{-1}$ (comprimento de onda de $(0,78 - 1000) \mu\text{m}$). Logo, o espectro FTIR resulta da interação da matéria com a radiação na região do infravermelho (Skoog; Holler; Nieman, 2002). À medida em que o feixe de onda na região do infravermelho incide na amostra, esta pode absorver a radiação, e assim apresentar modos de vibrações moleculares, como de estiramento (ν) ou deformação angular (δ). Como cada composto possui um espectro característico, é possível identificar a presença de compostos orgânicos e inorgânicos pela identificação dos seus grupos funcionais através dos modos de vibração de ligação dos seus elementos (Skoog; Holler; Nieman, 2002; Stuart, 2004).

Em relação ao espectro do infravermelho, podem ser definidas três regiões distintas, as quais são. Elas são: infravermelho próximo ($(12800 - 4000) \text{ cm}^{-1}$); infravermelho médio ($(4000 - 200) \text{ cm}^{-1}$); infravermelho distante ($(200 - 10) \text{ cm}^{-1}$). Dentre elas, a mais utilizada é a região do infravermelho médio, pois ela possibilita realizar a análise tanto qualitativa quanto quantitativa das amostras. Nesta região do espectro, há a região denominada de impressão digital. Nela, pequenas mudanças nos compostos resultam em significativas mudanças no espectro de absorção. Portanto, esta região é bastante utilizada na identificação de compostos (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

2.4.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis)

Assim como a radiação infravermelha, as ondas ultravioletas e visíveis também consistem em ondas eletromagnéticas. Entretanto, diferentemente do infravermelho,

elas são ondas de maior energia, e conseqüentemente, possuem menor comprimento de onda. Então, o UV-vis é uma técnica que consiste no estudo da interação entre a matéria e essas ondas presentes no ultravioleta e no visível, as quais costumam ser utilizadas na região de comprimento de onda 160 nm até 780 nm. À medida em que a radiação do ultravioleta/visível incide sobre a amostra, é possível que os átomos e moléculas absorvam parte desta energia, e assim elétrons são promovidos de orbitais de baixa energia para orbitais de alta energia. Portanto, o princípio por trás desta técnica está relacionado a transições eletrônicas, o que é observado através da medição da radiação absorvida pelo material (Pavia et al., 2010; Skoog; Holler; Nieman, 2002). Na Fig. 6 temos algumas das principais transições eletrônicas.



Fonte: O Autor (2023).

A técnica do UV-vis é bastante versátil, possibilitando a realização de análises tanto qualitativas, através da detecção de grupos funcionais, quanto quantitativas de materiais orgânicos e inorgânicos. Para a quantificação da concentração de soluções, é utilizada a lei de Beer-Lambert, a qual correlaciona a absorbância (A) de uma solução com a concentração molar da mesma e é expressa por

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc, \quad (2.15)$$

sendo P_0 e P as potências da radiação após a passagem do feixe por uma cubeta contendo solvente, a qual também é chamada de branco, e por uma cubeta contendo

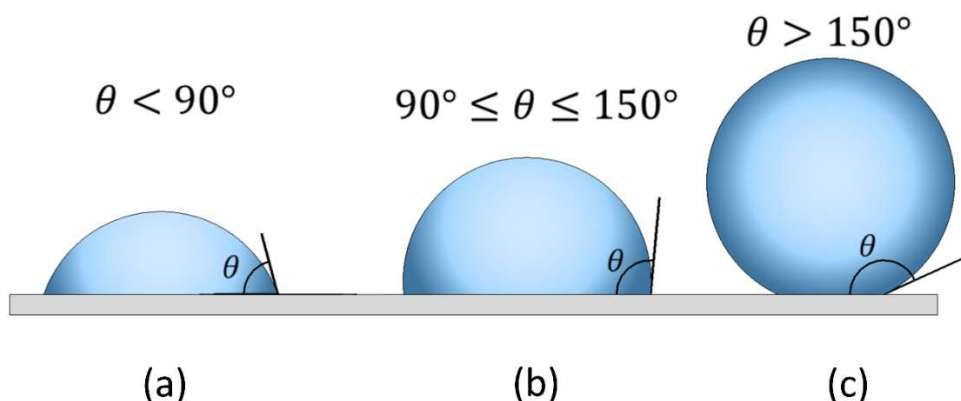
a amostra analisada, respectivamente, ϵ a absorvidade molar ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), b o caminho óptico (cm) e c a concentração molar (mol/L) (Pavia et al., 2010; Skoog; Holler; Nieman, 2002).

2.4.3 Ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície consiste na capacidade de um líquido se espalhar na superfície do material (Kumar; Prabhu, 2007). Esta propriedade possui um importante papel em uma série de aplicações, como na captura de óleo, eletromolhabilidade e superfícies anticorrosivas. Além disto, o controle desta propriedade é bastante importante para viabilizar o recobrimento de superfícies com polímeros condutores. Desta forma, o estudo da molhabilidade de materiais vem se destacando tanto para a ciência de base quanto para a ciência aplicada (Alcaraz-Espinoza et al., 2015; Yuan; Lee, 2013).

Para a realização do estudo de molhabilidade, são feitas medidas de ângulo de contato. Nestes ensaios, deposita-se de gotas de água na superfície do material, e, em seguida, é mensurado o ângulo de contato entre a gota e o material. A depender do grau de interação entre superfície-gota, representada pela tensão superficial correspondente, o material pode ser classificado nos seguintes grupos: hidrofílicos, para um ângulo de contato menor de 90° ($\Theta < 90^\circ$); hidrofóbicos, para um ângulo de contato entre 90° e 150° ($90^\circ \leq \Theta \leq 150^\circ$); superhidrofóbicos, para um ângulo de contato acima de 150° ($\Theta > 150^\circ$) (Yuan; Lee, 2013). Na Fig. 7 é apresentado a classificação destes três grupos. Por fim, as medidas de ângulo de contato podem ser realizadas com outras soluções, como óleos, o que fornece uma classificação diferente: oleofílica e oleofóbica. Devido à diferente polaridade da água e dos óleos, os materiais apresentam diferentes molhabilidade para cada um desses fluidos (Jeevahan et al., 2018).

Figura 7 – Superfície hidrofílica (a), hidrofóbica (b) e superhidrofóbica (c).



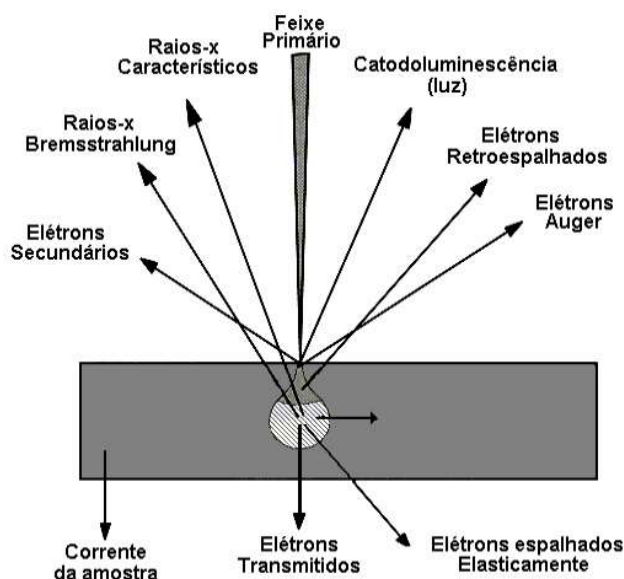
Fonte: O Autor (2023).

2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia é a área que consiste no uso de microscópios para visualizar objetos e suas partes que não são possíveis de serem vistas a olho nu. Dentre as microscopias, temos a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta é uma importante técnica utilizada na caracterização de materiais, sejam eles de origem orgânica ou inorgânica. Através desta técnica, é possível visualizar a morfologia dos materiais, sendo as imagens obtidas com magnificação desde a escala macro até a escala nanométrica (Egerton, 2016; Goldstein et al., 2018).

Enquanto o princípio desta técnica foi elaborado por Knoll na década de 30, o primeiro microscópio foi desenvolvido apenas em 1938 por von Ardenne (Goldstein et al., 2018). Apesar da parte instrumental do MEV continuar em desenvolvimento, o princípio básico para o funcionamento da técnica se mantém o mesmo. Ele decorre da interação entre um feixe de elétrons incidido e a amostra. Após a colisão do feixe primário com a amostra, uma série de radiações é emitida, como por exemplo: elétrons secundários; elétrons retroespalhados; elétrons Auger; raios-X característicos e contínuo; etc. Portanto, através da detecção dos elétrons secundários (detector SE) e dos elétrons retroespalhados (detector BSE), são formadas as imagens de MEV (Egerton, 2016; Goldstein et al., 2018). Na Fig. 8 são ilustradas as diferentes emissões resultantes da interação da amostra com o feixe de elétrons primário.

Figura 8 – Radiação resultante da interação entre o feixe de elétrons primário e a amostra.



Fonte: Maliska [s.d.].

Para realizar análises de MEV, pode ser necessária a realização de tratamentos prévios das amostras. Quando submetidas ao feixe de elétrons, amostras isolantes tendem a acumular elétrons, e essas cargas elétricas concentradas atuam impedindo a formação da imagem. Portanto, é necessário a deposição de uma camada condutora antes da realização do MEV, pois assim seria possível dispersar os elétrons. Esta deposição é chamada de metalização, e costuma ser realizada pela deposição de ouro, ouro/paládio ou carbono (Goldstein et al., 2018).

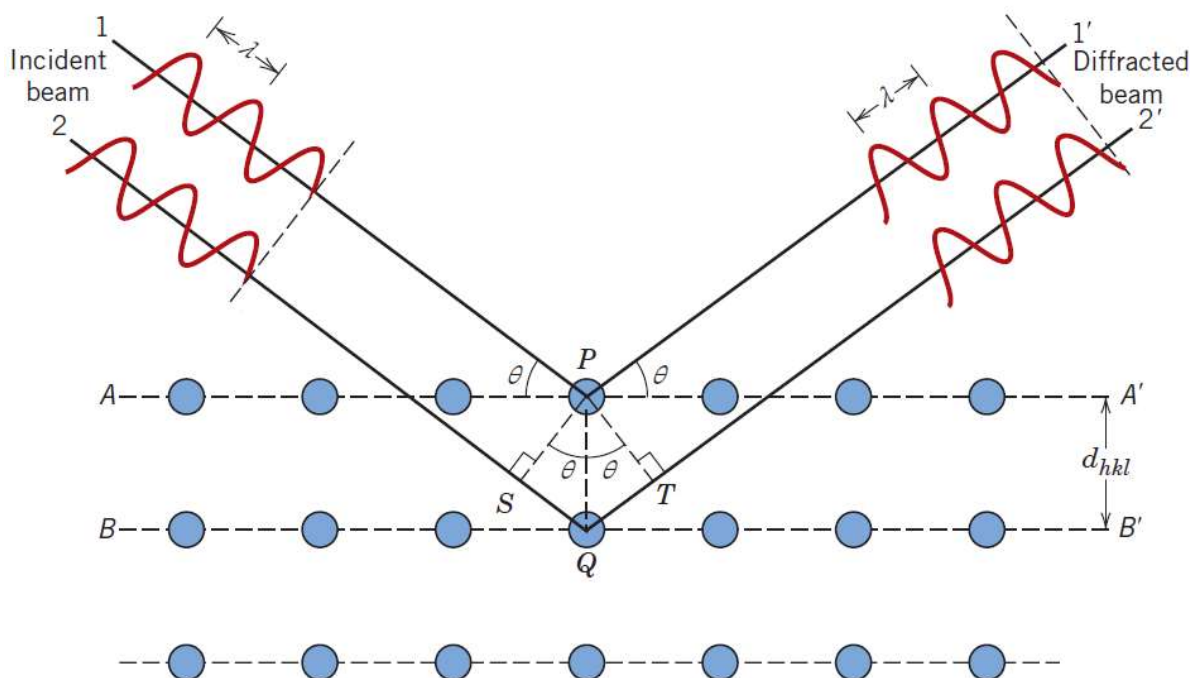
2.4.5 Difração de raios-X (DRX)

Esta técnica consiste na detecção de feixes difratados de raios-X, os quais são emissões eletromagnéticas de elevada energia e comprimentos de onda na ordem de espaçamentos atômicos dos materiais sólidos. Isso possibilita a realização de estudos no nível da estrutura cristalina de um material.

Ao incidirem sobre um material, os raios-X serão dispersos em todas as direções, devido à interação existente entre os fótons da radiação eletromagnética com os elétrons nos orbitais dos átomos. A maior parte destes feixes é anulada devido à dispersão de outros átomos, pois há uma diferença de fase entre as ondas eletromagnéticas. Entretanto, para a incidência a determinados ângulos, alguns planos cristalográficos provocam uma interação construtiva devido à concordância de

fase entre os feixes dispersos dos átomos, fenômeno este denominado de difração, como ilustrado na Fig. 9.

Figura 9 – Difração de raios-X por dois planos de átomos.



Fonte: Callister Junior e Rethwisch (2018).

Para que ocorra a difração, é necessário que a lei de Bragg seja satisfeita, a qual é apresentada na Eq. (2.16). Entretanto, não necessariamente sua satisfação implica em difração, pois átomos situados fora dos cantos das células unitárias podem dispersar os raios-X fora de fase, causando assim uma interação destrutiva. Esta lei correlaciona o espaçamento entre os planos cristalinos (d_{hkl}) com o comprimento de onda da radiação emitida (λ), o seu ângulo (θ) e a ordem de difração (n), o qual é um número inteiro (Callister Junior; Rethwisch, 2018).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin 2\theta . \quad (2.16)$$

2.4.6 Ensaio de tração

O ensaio de tração é um ensaio destrutivo destinado à obtenção de propriedades mecânicas de um material. Neste ensaio, é aplicada uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico com dimensões padronizadas, até sua ruptura. À medida em que se aplica a carga no material, mede-

se a força necessária para fazer com que o comprimento do material varie e essa variação do seu comprimento com relação ao comprimento inicial do corpo de prova, seja pelo uso de um extensômetro ou não (Garcia; Spim; Dos Santos, 2012; Souza, 1982). A partir destas medições, calcula-se a tensão e a deformação específica através das equações

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.17)$$

e

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad (2.18)$$

respectivamente, sendo σ a tensão (Pa), F a força aplicada no instante t (N), A_0 a área inicial da seção transversal do corpo de prova (m^2), ϵ a deformação específica, L o comprimento medido no instante t (mm) e L_0 o comprimento inicial do corpo de prova (mm), sendo este último dado pelo extensômetro ou pela distância entre as garras nas quais é fixa o corpo de prova. Em seguida, a partir destes valores, obtém-se o gráfico de tensão convencional ou de engenharia ($\sigma \times \epsilon$). Este gráfico possui esta nomenclatura pois a tensão calculada não é a tensão real submetida no corpo de prova, visto que a área da seção transversal à medida em que o material se deforma pela aplicação da carga de tração. Entretanto, por dificuldades operacionais, é mais utilizado o gráfico de tensão convencional (Garcia; Spim; Dos Santos, 2012; Souza, 1982).

A depender do tipo de material analisado, após a obtenção do gráfico (tensão x deformação específica) é possível obter uma série de propriedades mecânicas, como, por exemplo: região elástica e plástica; tensão limite de escoamento; tensão limite de resistência a tração; tensão limite de ruptura; módulo de elasticidade; ductilidade; estrição; resiliência; tenacidade; etc (Garcia; Spim; Dos Santos, 2012; Souza, 1982). Em relação aos materiais polímeros, devido aos diferentes mecanismos de deformação apresentados, não é suficiente a divisão da deformação em apenas parte elástica e plástica. São necessárias novas definições como as dos seguintes

mecanismos: elástica; borrachosa; microfibrilamento; pseudo-dúctil; plástico; viscoelástico (Rabello, 2021).

2.4.7 Medidas de corrente vs. voltagem (curva I-V)

Parâmetros como resistência elétrica (R) e resistividade (ρ) são utilizados para descrever o comportamento elétrico dos materiais. Com relação à resistência elétrica, uma propriedade que depende fundamentalmente da geometria do material e está relacionada com a dificuldade de movimentação dos portadores de carga. Assim, ela é também uma propriedade do material (Runyan, 1975; Schroder, 2005).

Para podermos quantificar a resistência elétrica e a sua resistividade são usadas as técnicas de duas pontas e de quatro pontas. Ambas as técnicas permitem a obtenção de curvas corrente vs. voltagem (I-V), mas diferem na quantidade de contatos elétricos fixados na amostra. Em ambas, monitora-se a corrente que atravessa o material à medida em que este é submetido a uma determinada voltagem. A partir do comportamento desta curva, é possível determinar uma série de parâmetros do material. Caso ele se comporte como um resistor, a curva terá um comportamento linear, satisfazendo então a lei de Ohm, que é expressa na Eq. (2.18) (Runyan, 1975; Schroder, 2005).

$$V = RI . \quad (2.19)$$

Então, para calcularmos a resistência elétrica do material, basta lembrarmos que

$$R = \frac{dV}{dI} . \quad (2.20)$$

Isto é, a resistência está relacionada a inclinação da curva (I-V). Com relação as técnicas que podem ser utilizadas, a técnica de duas pontas é bastante utilizada por conta de sua facilidade de implementação e execução, apesar da técnica de quatro pontas ser mais recomendada para a medição da resistência elétrica, por possibilitar a eliminação da resistência de contato da resposta (Runyan, 1975; Schroder, 2005).

3 DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO *LUFFA CYLINDRICA*/POLIPIRROL PARA A REMOÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA DE MEIOS AQUOSOS

3.1 INTRODUÇÃO

O constante crescimento populacional associado ao desenvolvimento industrial vem causando o aumento da poluição ambiental, o que é evidenciado pelo descarte inadequado de contaminantes nos meios aquosos, como metais pesados, agrotóxicos, produtos farmacêuticos e corantes. O descarte incorreto destes compostos pode afetar negativamente o meio ambiente, visto que muitos dos poluentes apresentam propriedades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (Gong; Tang; Zhao, 2016; Lu; Astruc, 2020; Nasar; Mashkoor, 2019). Dentre os diferentes contaminantes, os corantes são encontrados em grandes quantidades em águas residuais, já que sua capacidade de fornecerem cor a outros materiais os tornam atrativos para aplicação em diversos setores industriais, como nas indústrias têxteis, alimentícia, de couro e de cosméticos. Estima-se que cerca de 100 mil corantes distintos são produzidos anualmente, totalizando aproximadamente 700 mil toneladas (Katheresan; Kansedo; Lau, 2018; Yagub et al., 2014). Nesse segmento de coloração, se destaca a tartrazina, também chamada de E102 e *Food Drug & Cosmetic Yellow No. 5* (FD&C Yellow 5), por ser utilizada em diferentes aplicações, como em alimentos, cosméticos e remédios. Entretanto, este corante azo sintético é capaz de causar reações, como alergias, asma e urticária (Amin; Al-Shehri, 2018; Elhkim et al., 2007; Rovina; Siddiquee; Shaarani, 2017). Na Tabela 1, são apresentadas algumas propriedades químicas e físicas do corante E102.

Tabela 1 – Propriedades químicas e físicas do corante E102.

Propriedades	
Fórmula molecular	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$
Massa molecular	534,36 g.mol ⁻¹
Densidade	0,70 g.mL ⁻¹
Solubilidade em água (25 °C)	20 g / 100 mL
Ponto de fusão	Acima de 300 °C
pKa	2, 5, e 10,86

Fonte: O Autor (2023).

A presença dos corantes nos meios aquosos não é desejada, por possuírem baixa biodegradabilidade, devido à sua estrutura orgânica complexa, serem tóxicos para os seres humanos, e também poderem afetar a fauna e flora aquática ao diminuírem a penetração de luz na água, o que ocasiona a diminuição da fotossíntese de plantas e algas (Nasar; Mashkoor, 2019; Zhou; Lü; Luo, 2017). Neste contexto, fica cada vez mais evidente a necessidade de realizar o tratamento da água. Para isto, existem diversas metodologias, como adsorção; coagulação e floculação; osmose reversa; irradiação; filtração por membrana; processos oxidativos avançados e ozonização (Katheresan; Kansedo; Lau, 2018). Dentre os métodos existentes, a adsorção vem se destacando por ser um método de baixo custo, fácil operação e alta eficiência na remoção de corantes (Albadarin et al., 2012; Mozaffari Majd et al., 2022).

A escolha do adsorvente é uma etapa fundamental para a técnica de adsorção. Deseja-se que o adsorvente apresente propriedades como alta área superficial, porosidade, alta capacidade de adsorção, baixo custo, estabilidade, não toxicidade, além de ser ambientalmente amigável e poder ser regenerado. Neste contexto, se destaca o uso de adsorventes baseados em polímeros, em especial os polímeros condutores, pois são materiais que apresentam alta área superficial, porosidade e capacidade de regeneração (Mahmud; Huq; Yahya, 2016; Nasar; Mashkoor, 2019). Dentre os polímeros condutores, destaca-se o polipirrol (PPi), que apresenta propriedades como alta condutividade, facilidade de síntese, funcionalização química, boa estabilidade ambiental, não toxicidade e baixo custo (Bhaumik; McCrindle; Maity, 2013; Mahmud; Huq; Yahya, 2016).

Como opção para a otimização das propriedades dos adsorventes baseados em polímeros condutores, temos o desenvolvimento de compósitos, com destaque para o uso daqueles baseados em polímeros condutores e biopolímeros para a remoção de corantes de meios aquosos (Debnath et al., 2015; Khadir; Negarestani; Ghiasinejad, 2020; Tanzifi et al., 2020; Zhou; Lü; Luo, 2017). Dentre os materiais compostos por biopolímeros com potencial para aplicação na remediação ambiental, temos a *Luffa cylindrica* (LC), uma planta da família *Cucurbitaceae* cujas fibras são compostas por lignina, celulose e hemicelulose. Além de serem abundantes na natureza, renováveis, atóxicas e biodegradáveis, a LC apresenta uma estrutura polimérica tridimensional, alta área superficial e estabilidade química. Desta forma, devido as propriedades de ambos os materiais, temos que o uso de LC recoberta com

polímeros condutores é promissor para aplicação na área de remediação ambiental (Abdelwahab; Amin, 2013; Anastopoulos; Pashalidis, 2020; Liu et al., 2015).

Sendo assim, neste capítulo são discutidas a síntese e a caracterização de fibras compósitas de *Luffa cylindrica*/polipirrol (LC/PPI) por meio da polimerização química *in situ* do pirrol sobre as fibras de LC e o uso deste material para a remoção de tartrazina de meios aquosos. Como será apresentado neste Capítulo, este compósito apresenta uma excelente capacidade de adsorção de corantes. Ressalta-se que este material é bastante promissor, por envolver o recobrimento de uma matriz natural, biodegradável, atóxica e com uma estrutura que permite fácil acesso às cadeias do polímero condutor PPI.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recobrimento das fibras de *Luffa cylindrica* com polipirrol através da polimerização química *in situ* do pirrol;
- Caracterização das propriedades químicas, ópticas e superficiais dos materiais a partir das técnicas de MEV, EDS, FTIR e DRX;
- Avaliação do uso do compósito LC/PPI na adsorção do corante E102 através do estudo dos seguintes parâmetros: tempo de polimerização; efeito do pH inicial; ponto de carga zero; tempo de interação (cinética); concentração inicial do corante (equilíbrio), termodinâmica, dessorção, reutilização e efeito da força iônica; e
- Realização de estudos preliminares dos corantes catiônicos Azul de Metileno (AM) e Azul de Toluidina (AT) e do corante aniônico Remazol Black B (RBB) a fim de avaliar o potencial da LC/PPI na captura de outros corantes de meios aquosos.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, são apresentados os materiais e métodos utilizados para a fabricação do material compósito de fibras de *Luffa cylindrica* recobertas com polipirrol (LC/PPI) e sua posterior aplicação para a adsorção do corante tartrazina de meios aquosos.

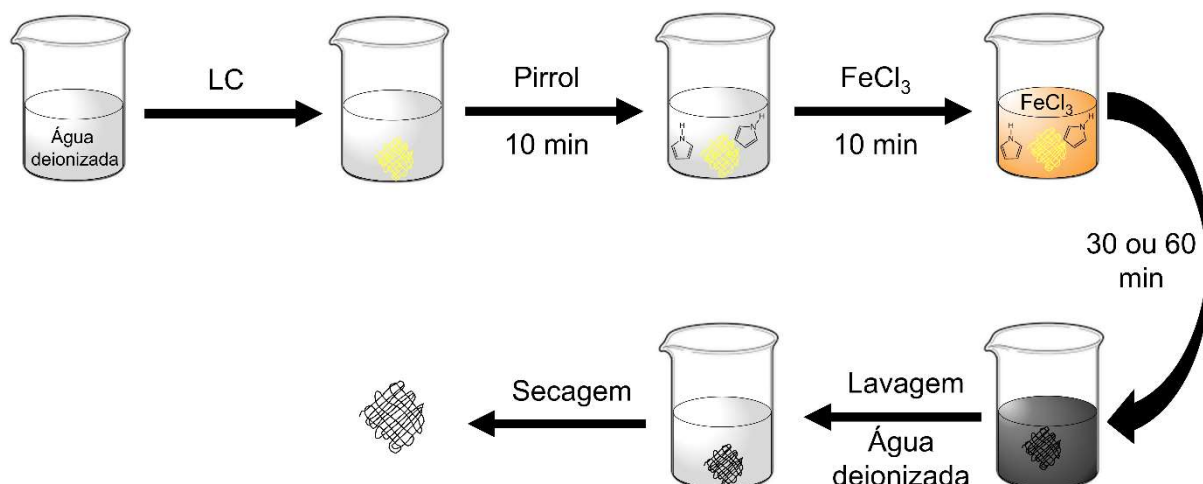
3.3.1 Materiais

A *Luffa cylindrica* foi adquirida da Nous (Brasil). O monômero pirrol (Sigma-Aldrich, EUA) foi previamente destilado sob vácuo e armazenado em um ambiente refrigerado e escuro antes do seu uso. Os reagentes ácido clorídrico (HCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl) e hidróxido de sódio (NaOH) foram adquiridos da Química Moderna (Brasil). Já o cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e dodecil sulfato de sódio (SDS) foram adquiridos da Neon (Brasil) e Sigma-Aldrich (EUA), respectivamente. Os corantes tartrazina (E102), Remazol Black B (RBB), azul de metileno (AM) e azul de toluidina (AT), utilizados nos experimentos de remediação foram adquiridos da Dinâmica (Brasil), Sigma-Aldrich (EUA), CRQ (Brasil) e Nuclear (Brasil). Em todos os experimentos, foi utilizada água deionizada (Fortsan, Brasil).

3.3.2 Recobrimento das fibras de *Luffa cylindrica* com polipirrol

O recobrimento das fibras de *Luffa cylindrica* (LC) com o polímero condutor polipirrol foi realizado através da polimerização *in situ* do monômero pirrol na presença das fibras, conforme o protocolo descrito a seguir. Em um béquer de 250 mL, foram adicionados 48 mL de água deionizada e as fibras de LC, as quais foram cortadas em amostras com uma massa resultante de $(10,0 \pm 0,5)$ mg, mantendo-o sob agitação em uma incubadora *shaker* SL-221 (Solab, Brasil). Passados 10 minutos, adicionou-se ao béquer 1 mmol de pirrol, mantendo-o sob agitação por mais 10 minutos. Depois deste tempo, foram adicionados 2 mL de uma solução 1 M de FeCl_3 ao béquer e mantida a agitação. Após a adição do agente oxidante, inicia-se o processo de polimerização, cuja reação foi mantida por tempos distintos de 30 e 60 minutos a fim de avaliar o efeito da quantidade de massa polimerizada na capacidade de adsorção dos compósitos produzidos. Após o término da polimerização, o compósito *Luffa cylindrica*/polipirrol (LC/PPI) foi retirado do béquer, lavado com água deionizada, seco à temperatura ambiente e, por fim, pesado a fim de avaliar a massa de PPI aderida. Todo o processo de polimerização aconteceu sob as condições de rotação de 120 rpm e temperatura de 5 °C, como ilustrado na Fig. 10.

Figura 10 – Esquematização das etapas da polimerização *in situ* do pirrol na presença de fibras de LC.



Fonte: O Autor (2023).

3.3.3 Caracterização dos materiais

Os materiais investigados foram caracterizados através das técnicas de MEV, EDS, FTIR e DRX. As análises da morfologia das fibras foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN, República Tcheca), enquanto que a superfície das amostras foi investigada por EDS através de um acessório acoplado ao microscópio MIRA3. Para isto, as amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono dupla face, a qual estava fixa em um porta-amostra, e em seguida feita a deposição de uma camada de 20 nm de ouro-paládio através de uma metalizadora SC7620 (Quorum Technologies, Inglaterra). Já as análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro IRTracer-100 (Shimadzu, Japão), através da técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr), com varredura na região de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} . Por fim, as análises de difratometria de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro modelo 7000 (Shimadzu, Japão), utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$. As medidas foram obtidas com passo de $0,02^\circ/\text{min}$ e variação no ângulo 2θ de 5° até 35° .

3.3.4 Estudo de adsorção

Após a síntese e caracterização das fibras de LC e das fibras compósitas LC/PPI, foi dado início ao estudo da adsorção do corante E102, que foi realizado em

batelada, sendo avaliados os efeitos dos seguintes parâmetros: tempo de polimerização; efeito do pH inicial; ponto de carga zero; tempo de interação (cinética); concentração inicial do corante (equilíbrio), termodinâmica, dessorção, reutilização e efeito da força iônica. Para a quantificação da concentração final de corante na solução após a interação com o adsorvente, foram utilizadas medidas de absorbância, em $\lambda = 428$ nm, que foram realizadas usando um espectrofotômetro UV-vis Cary 5000 (Agilent, EUA). Para isto, foram retiradas alíquotas de 3 mL de um recipiente de vidro, que continha 10 mL da solução de corante E102 e o adsorvente e era mantido em agitação de 300 rpm à temperatura ambiente (com exceção do estudo de termodinâmica) em um orbital *shaker* MaxQ 2000 (Barnstead, EUA). Por fim, deve-se destacar que todo o estudo adsorptivo foi realizado em triplicata.

3.3.4.1 Efeito do tempo de polimerização

A fim de avaliar o potencial das fibras de LC e fibras compósitas de LC/PPI na captura do corante E102, foi inicialmente realizado o estudo do efeito do tempo de polimerização do PPI sobre a capacidade de adsorção do material em função do tempo (q_t). Para isto, amostras de LC e LC/PPI, obtidas com diferentes tempos de polimerização, foram colocadas para agitar em uma solução de 20 mg/L do corante E102. Após 24 horas, a absorbância da solução foi quantificada e a capacidade de adsorção quantificada pela relação

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (3.1)$$

onde V é o volume total da solução (L), C_0 é a concentração inicial (mg/L), C_t é a concentração (mg/L) após um tempo t, que neste caso é igual a 24 horas, e m é a massa do adsorvente (g).

3.3.4.2 Efeito do pH inicial

Após a escolha do material com a maior capacidade de adsorção, foi dada sequência ao estudo adsorptivo, a começar pela determinação do pH inicial ótimo para a remoção do corante E102 do meio aquoso. Para isto, foi preparada uma solução de corante com concentração inicial de 20 mg/L, através da dissolução de 5,00 mg do

corante E102 em 250 mL de água deionizada. Em sequência, esta solução foi separada em 5 recipientes contendo 50 mL cada, sendo o pH ajustado para os valores de 2, 4, 6, 8 e 10. Para isto, foram utilizadas soluções de HCl 1 M e NaOH 0,1 M, e usado um pHmetro Q400AS (Quimis, Brasil). Após a preparação dessas soluções, foi adicionado o adsorvente e as soluções colocadas em agitação no orbital por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida, uma alíquota da solução foi retirada e a sua absorbância quantificada. Com isto, foi estimado o percentual de remoção do corante através da relação

$$Remoção (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100, \quad (3.2)$$

onde C_f representa a concentração final do corante (mg/L).

3.3.4.3 Ponto de carga zero

O estudo do ponto de carga zero foi realizado de forma similar ao estudo do efeito do pH inicial na solução do corante, com a diferença da solução utilizada, ou seja, uma solução de KCl 0,1 M, ao invés de uma solução do corante E102. Em seguida, esta solução foi separada em 5 recipientes, que tiveram o pH ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10, através do uso de soluções 1 M de HCl e 0,1 M de NaOH e verificadas por um pHmetro Q400AS (Quimis, Brasil). Após o preparo destas soluções, foram adicionados 10 mL da solução de KCl 0,1 M com o pH ajustado e o compósito de LC/PPi em recipientes de vidro, que foram deixados sob agitação por 24 horas a 300 rpm. Após este tempo, a LC/PPi é retirada da solução e o pH final da solução quantificado.

3.3.4.4 Efeito do tempo de interação (cinética de adsorção)

A fim de avaliar a adsorção do corante E102 através da LC/PPi em função do tempo de adsorção, realizou-se o estudo cinético. Para isto, foram utilizadas as condições experimentais descritas anteriormente (rotação de 300 rpm, temperatura ambiente e o pH ótimo determinado na Seção 3.2.4.2). Em seguida, foi colocado o adsorvente para interagir com o adsorvato e a absorbância da solução quantificada na faixa de (0 – 420) minutos de interação. Para o cálculo da capacidade de adsorção

em função do tempo e o percentual de remoção foram utilizadas as Eqs. (3.1) e (3.2), respectivamente. Após a realização deste estudo, os dados experimentais foram ajustados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Morris-Weber através dos ajustes linear e não linear conforme as equações descritas na Seção 2.2.1.

3.3.4.5 Efeito da concentração inicial do corante

Para a avaliação da capacidade de adsorção das fibras de LC/PPI em função da concentração inicial do corante (experimentos de equilíbrio), foram utilizadas as condições otimizadas encontradas anteriormente (pH e tempo de equilíbrio), a uma rotação de 300 rpm e temperatura ambiente. Este estudo foi realizado para as concentrações iniciais do corante E102 de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg/L. Após a interação do compósito LC/PPI com as soluções de corante, a absorbância da solução resultante foi mensurada, e em seguida feito o cálculo do percentual de remoção e da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) através das Eqs. (3.2) e (3.3), esta última expressa por

$$q_e = \lim_{C_t \rightarrow C_e} q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (3.3)$$

sendo C_e a concentração de corante em equilíbrio na solução (mg/L). Por fim, os dados experimentais foram ajustados através de regressão linear e não linear para as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, cujas equações foram descritas na Seção 2.2.2.

3.3.4.6 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico foi realizado para a situação de equilíbrio das fibras de LC/PPI na presença das soluções de corante E102 nas concentrações na faixa de (20 – 60) mg/L nas temperaturas de 283 K, 298 K e 323 K (10 °C, 25 °C e 50 °C, respectivamente). Este estudo foi realizado a 300 rpm e com o tempo de interação definido através da metodologia da Seção 3.2.4.4. A modelagem matemática dos dados experimentais foi realizada a partir das equações descritas na Seção 2.2.3, a

fim de se determinar os parâmetros termodinâmicos característicos do processo de adsorção.

3.3.4.7 Estudos de dessorção e reutilização

Para o estudo da cinética de dessorção do corante E102 adsorvido nas fibras de LC/PPi, foram utilizados dois meios eluentes: NaOH 0,1 M e SDS 0,1 M. Inicialmente, as fibras de LC/PPi foram colocadas para interagir com 10 mL de uma solução do corante com concentração de 60 mg/L, até que o equilíbrio fosse atingido. Na sequência, a LC/PPi foi retirada do recipiente e adicionada em outro recipiente contendo 10 mL do meio eluente avaliado, que foi colocado sob agitação nas condições descritas na Seção 3.2.4. Durante o período de interação, na faixa entre 0 e 50 minutos para o NaOH e 0 a 180 minutos para o SDS, a absorbância da solução foi quantificada, com o percentual de dessorção sendo calculado através da equação

$$Dessorção (\%) = \frac{Massa\ dessorvida}{Massa\ adsorvida} \cdot 100. \quad (3.4)$$

Após a realização do estudo da cinética de dessorção e a identificação do melhor meio eluente, foi dado início ao estudo de reutilização das fibras de LC/PPi. Para isto, foram implementados ciclos sucessivos de adsorção/dessorção, com as fibras compósitas sendo lavadas com água deionizada antes do início de cada ciclo. Enquanto a adsorção foi realizada durante o tempo necessário para que fosse atingido o equilíbrio, conforme determinado através da metodologia descrita na Seção 3.2.4.4. Já para a comparação dos ciclos, enquanto o percentual de dessorção foi sempre calculado utilizando como referência o ciclo atual (ou seja, quantos % do corante adsorvido em determinado ciclo é dessorvido), o percentual de adsorção era estimado utilizando como referência o primeiro ciclo de adsorção.

3.3.4.8 Estudo do efeito da força iônica

Para avaliação do efeito da força iônica na remoção do E102, foram preparadas soluções do corante com concentração de 40 mg/L e utilizados dois sais diferentes: NaCl e KCl. Em seguida, os sais foram adicionados em soluções distintas, resultando nas seguintes concentrações: 0,01 M, 0,1 M e 0,5 M (Molavi; Pourghaderi; Shojaei,

2019). Após isso, deixamos a LC/PPI interagir com 10 mL de cada solução, em pH 2,0 e a 298 K, utilizando uma incubadora *shaker* SL-221 (Solab, Brasil) com agitação de 300 rpm por 24 horas. Posteriormente, os espectros de absorbância foram medidos e o percentual de remoção do corante foi quantificado.

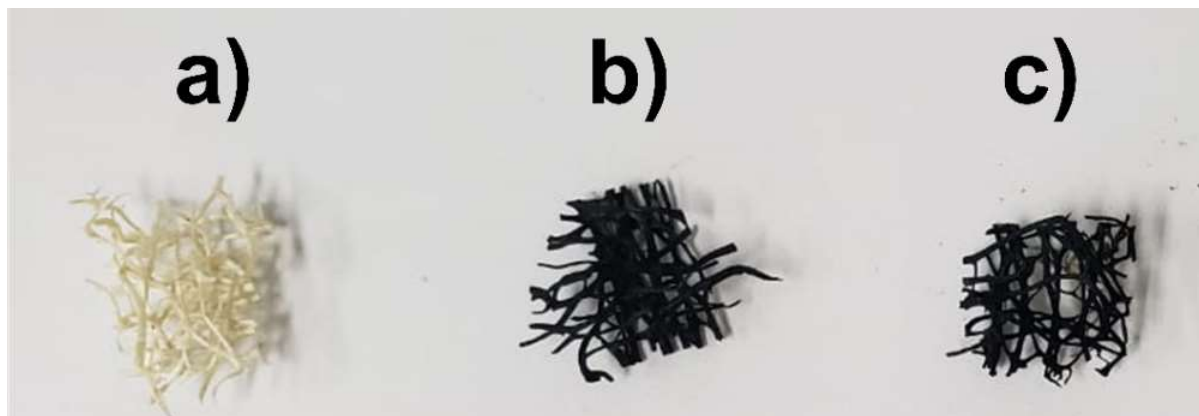
3.3.4.9 Estudo preliminar do potencial da LC/PPI na captura de outros corantes

A fim de avaliar o potencial de uso das fibras compósitas de LC/PPI obtidas após 30 minutos de polimerização para a remoção de outros corantes de meios aquosos, foi realizada a prova do conceito do processo de adsorção para o corante aniônico RBB, e para os corantes catiônicos AM e AT. Para isto, foi adicionado o adsorvente a um recipiente de vidro contendo 10 mL de uma solução de cada corante, cuja concentração era 20 mg/L, sendo o recipiente submetido a uma rotação de 300 rpm durante 24 horas. Após este tempo, uma alíquota da solução foi retirada e a sua absorbância quantificada ($\lambda = 598$ nm para RBB, $\lambda = 664$ nm para AM e $\lambda = 633$ nm para AT). Por fim, o percentual de remoção foi calculado através da Eq. (3.2).

3.4 RESULTADOS

A primeira avaliação a fim de verificar se houve a polimerização do monômero pirrol, e se o polímero formado aderiu na superfície das fibras de LC, é a análise visual. Conforme podemos observar na Fig. 11, após 30 minutos de polimerização as fibras de LC apresentam uma superfície de cor preta, o qual se mantém à medida que aumenta o tempo de polimerização para 60 minutos. Isto é um primeiro indicativo de que houve o recobrimento com PPI, pois o mesmo apresenta essa coloração (Skotheim; Reynolds, 2007).

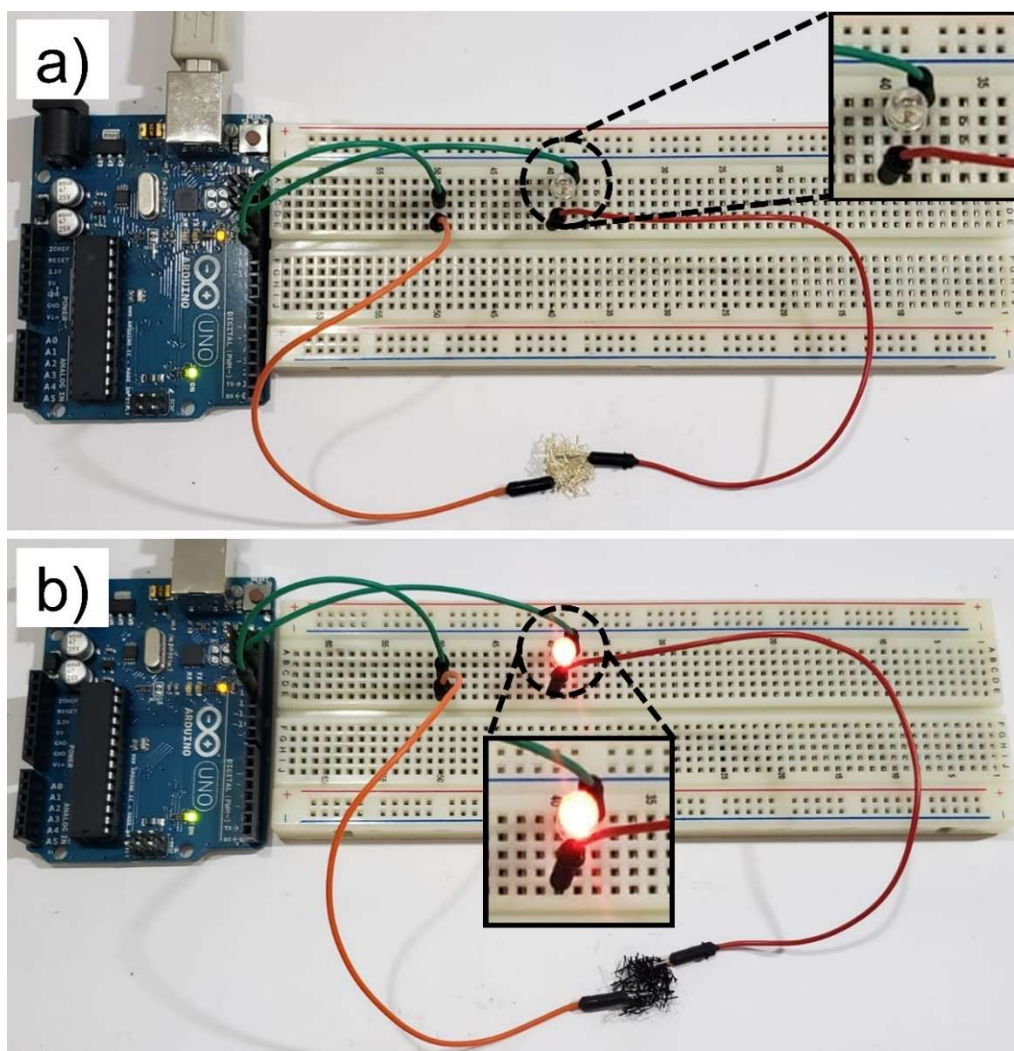
Figura 11 – Fotografia das fibras de LC (a) e LC/PPI obtidas após polimerização de 30 minutos (b) e 60 minutos (c).



Fonte: O Autor (2023).

Continuando com as análises preliminares, na Fig. 12 é apresentado um resultado que corrobora o recobrimento das fibras de LC com PPI, e que o polímero formado se encontra na sua forma condutora. Conforme pode ser visualizado nessa figura, foi montado um circuito elétrico simples (bateria – resistor – LED), sendo o papel da bateria executada por um arduíno UNO, responsável por fornecer 5 V ao sistema, enquanto no papel do resistor temos as fibras de LC e LC/PPI (obtidas após 30 minutos de polimerização). Enquanto na Fig. 12(a) as fibras de LC não possibilitaram que o LED fosse aceso, em um indicativo do caráter isolante do material, na Fig. 12(b) podemos visualizar que o circuito com a LC/PPI permitiu que o LED fosse ativado, indicando que o material de fato apresenta caráter condutor.

Figura 12 – Circuito elétrico para acendimento de uma lâmpada de LED com as fibras de LC (a) e LC/PPi (com 30 minutos de polimerização) (b). Em destaque temos uma ampliação das lâmpadas da imagem.

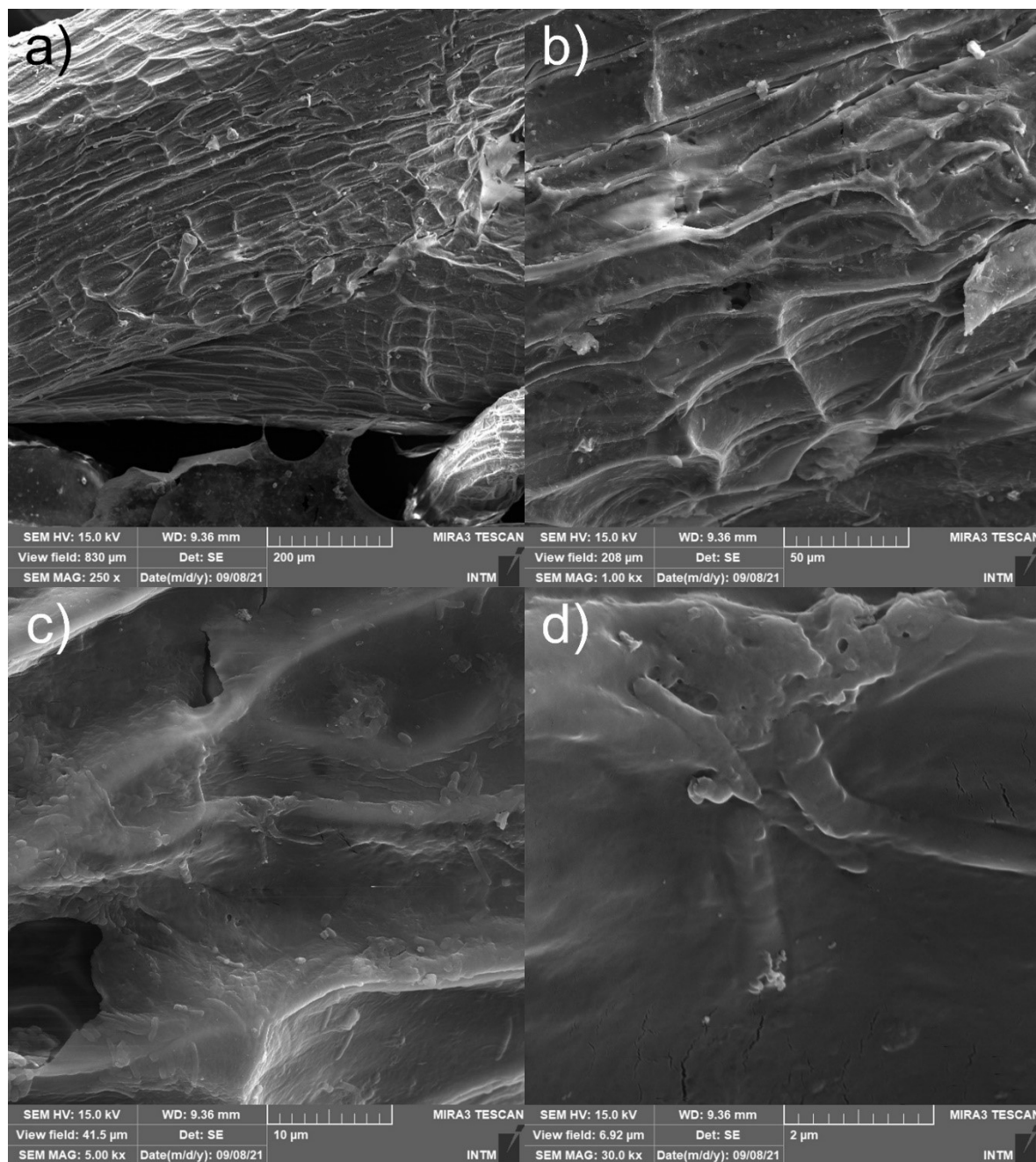


Fonte: O Autor (2023).

3.4.1 Análises morfológicas

Para a avaliação da morfologia das fibras de LC antes e após os diferentes tempos de polimerização (30 e 60 minutos), foram obtidas imagens de MEV, conforme mostrado nas Figs. 13, 14 e 15. Como podemos observar nas imagens da LC da Fig. 13, a superfície é rugosa, com a presença de alguns poros superficiais e sem a ocorrência de particulados ao longo da superfície.

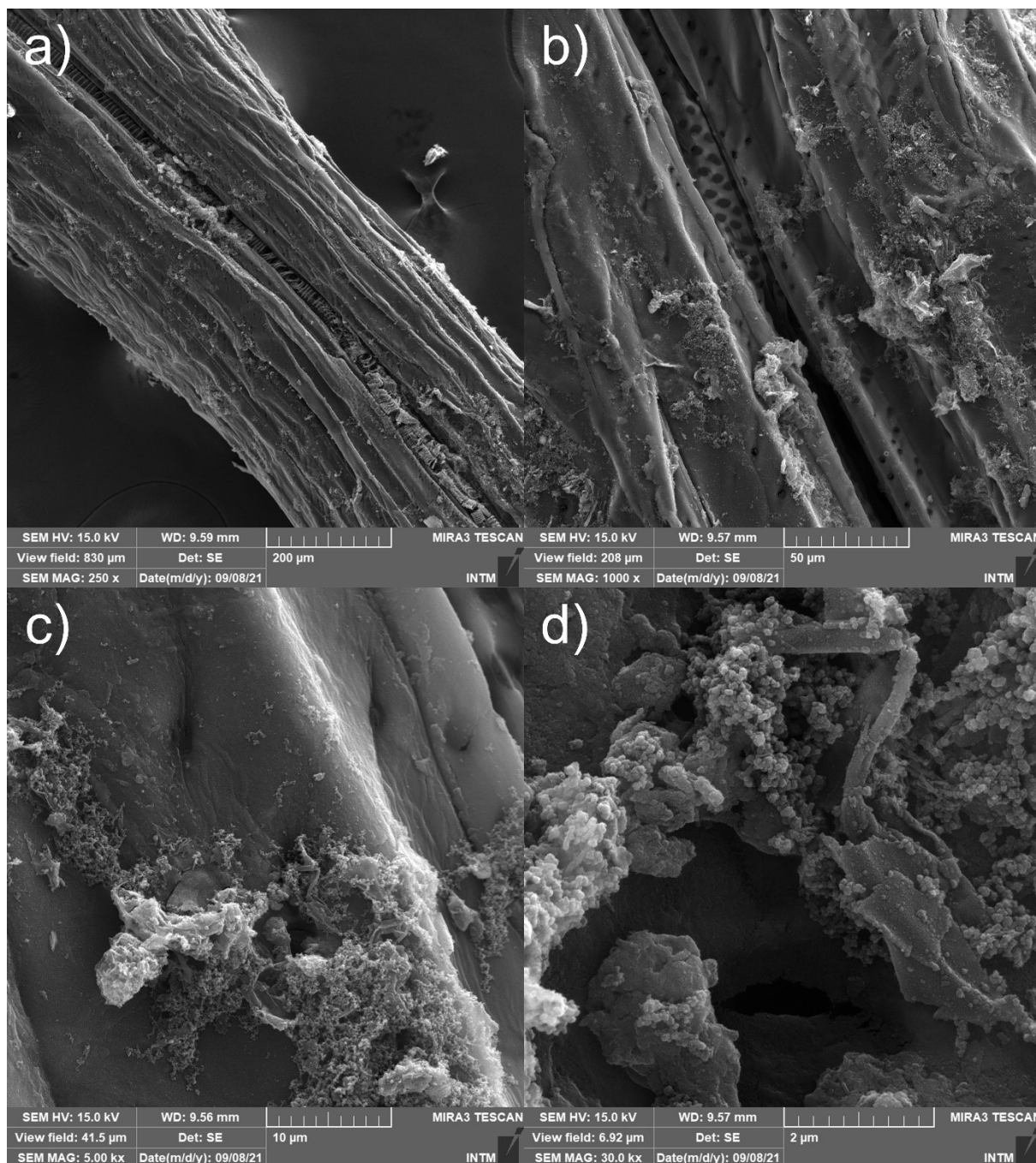
Figura 13 – Micrografias das fibras de LC com magnificação de 250x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 30000x (d).



Fonte: O Autor (2023).

Já após o recobrimento com PPI, tanto para o caso de 30 quanto de 60 minutos de polimerização, é possível observar a presença deste polímero ao longo da superfície das fibras de LC, cuja morfologia obtida é esférica e com dimensões na escala nanométrica.

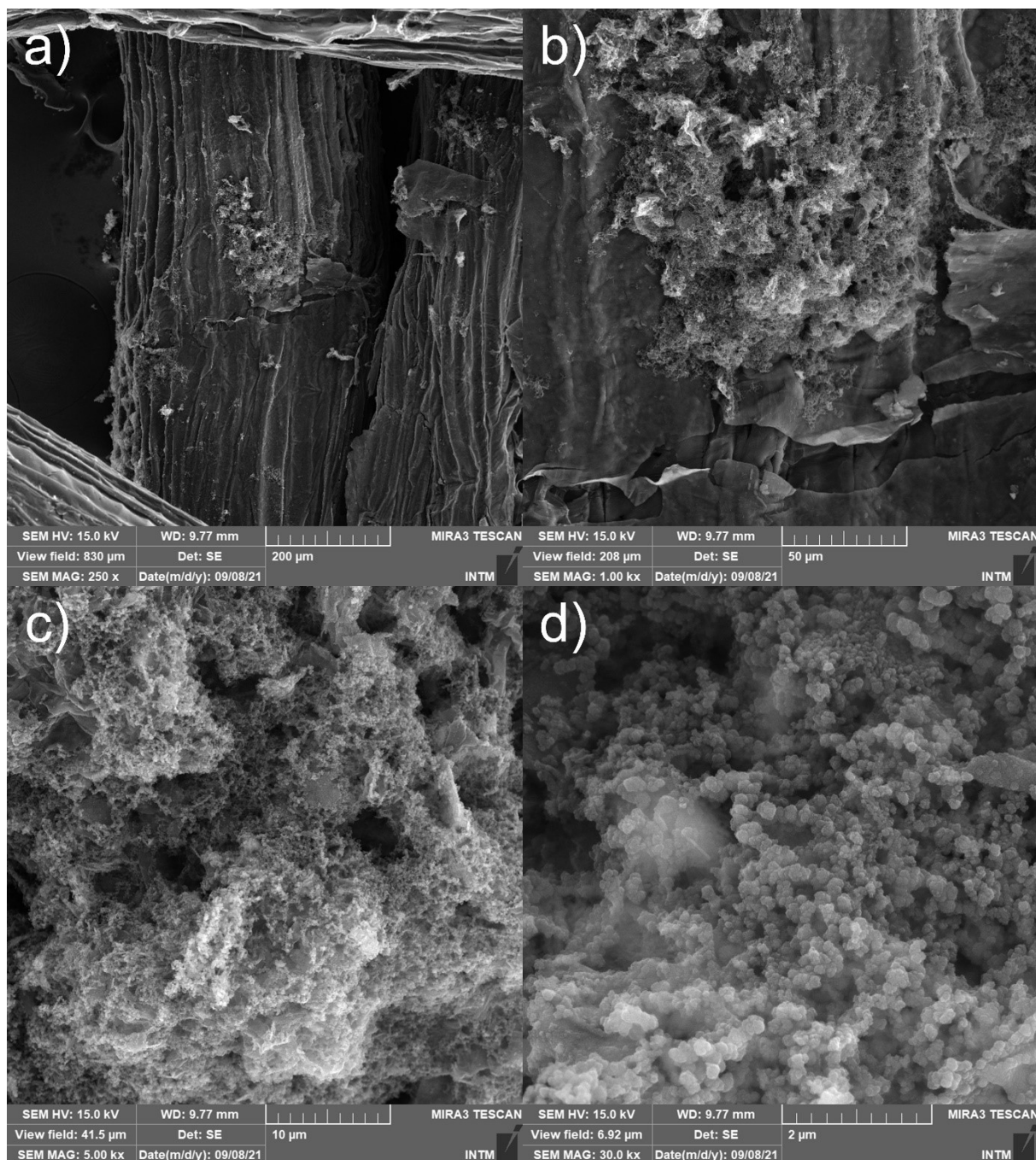
Figura 14 – Micrografias das fibras de LC/PPi, obtidas com 30 minutos de polimerização, com magnificação de 250x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 30000x (d).



Fonte: O Autor (2023).

Apesar deste recobrimento ter ocorrido ao longo da fibra de LC para ambos os compósitos de LC/PPi avaliados, é possível observar a presença de regiões de aglomeração de PPi. Além disto, à medida em que o tempo de polimerização do pirrol aumenta, verifica-se também um aumento tanto na quantidade quanto nos tamanhos destas regiões de aglomeração, conforme podemos visualizar na Fig. 15.

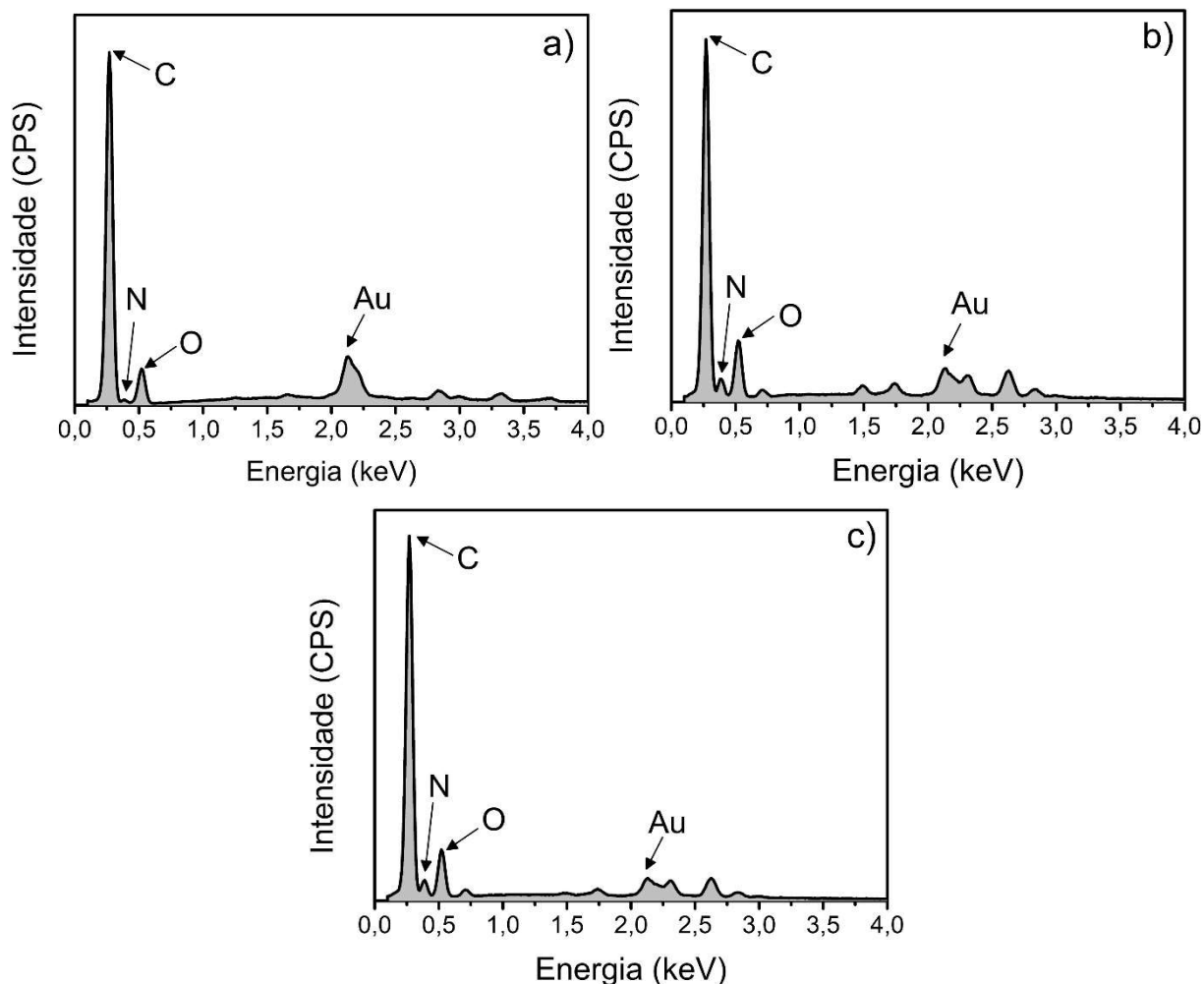
Figura 15 – Micrografias das fibras de LC/PPI, obtidas com 60 minutos de polimerização, com magnificação de 250x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 30000x (d).



Fonte: O Autor (2023).

Por fim, utilizamos a técnica de EDS para avaliarmos a mudança da composição química na superfície das fibras de LC e LC/PPI, cujo resultado pode ser observado na Fig. 16. É possível observar um aumento na intensidade do pico de nitrogênio à medida que o tempo de polimerização aumenta, o que corrobora o fato de haver um aumento crescente da presença das cadeias de PPI na superfície de LC.

Figura 16 – Espectro de EDS das fibras de LC (a), e LC/PPI obtidas após 30 minutos (b) e 60 minutos (c) de polimerização.



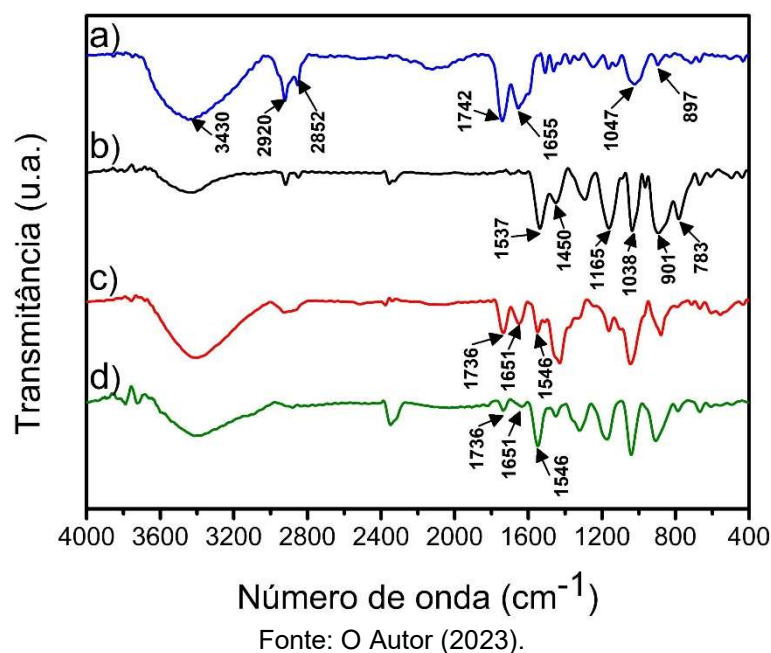
Fonte: O Autor (2023).

3.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Fig. 17, são apresentados os espectros de absorção no infravermelho da LC, do PPI e das fibras compósitas de LC/PPI obtidas após 30 e 60 minutos de polimerização. Em relação ao espectro da LC, podem ser identificadas as bandas características dos seus principais componentes: celulose e lignina. Em 3430 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} , temos vibrações de estiramento e deformação angular das ligações O-H, respectivamente. Já em 2920 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , temos o estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 . Em 1742 cm^{-1} , podemos observar uma banda relacionada com a vibração de estiramento dos grupos funcionais ácidos carboxílicos. Por fim, em 1047 cm^{-1} e 897 cm^{-1} , temos o estiramento

das ligações C-OR e o estiramento assimétrico dos anéis da celulose, respectivamente (Boudechiche et al., 2016; Seki et al., 2012; Tanobe et al., 2005; Ye; Hu; Wang, 2013). Com relação ao espectro do polímero condutor PPI, enquanto em 1537 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} tem-se o estiramento das ligações C=C e C-N dos anéis aromáticos, respectivamente, em 1165 cm^{-1} tem-se uma banda de vibração dos anéis de PPI. Já em 1038 cm^{-1} , temos vibrações de deformação angular no plano das ligações C-H e N-H. Por fim, as bandas de 901 cm^{-1} e 783 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação angular fora do plano das ligações C-H (Alves et al., 2013; Chethan et al., 2019; Minisy et al., 2019; Stejskal; Trchová, 2018).

Figura 17 – Espectro de absorção no infravermelho da LC (a), PPI (b), LC/PPI obtidas após 30 minutos (c) e 60 minutos (d) de polimerização.



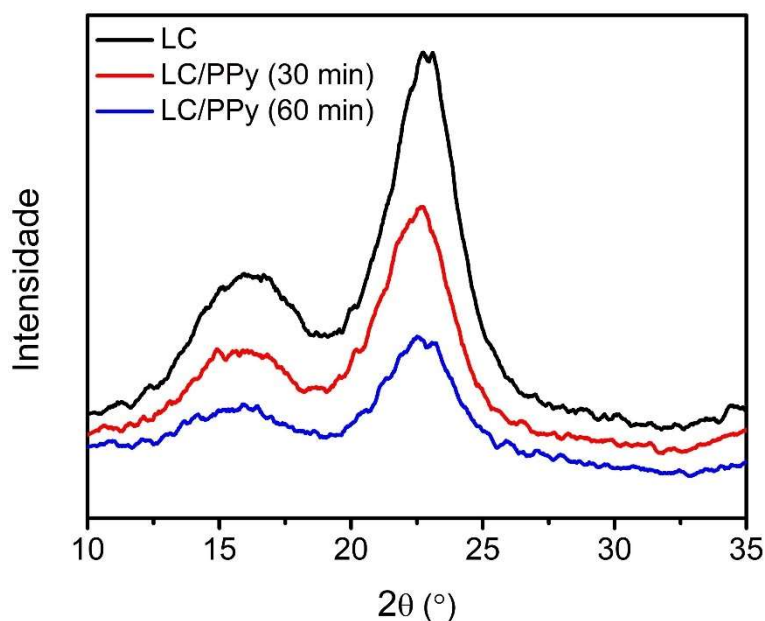
Através dos espectros de FTIR das fibras compósitas, podemos observar bandas relativas aos grupos funcionais característicos de cada material. Com relação à presença da LC, podemos observar vibrações de estiramento dos grupos funcionais ácidos carboxílicos e deformação angular dos grupos hidroxilas em 1736 cm^{-1} e 1651 cm^{-1} , respectivamente. Por outro lado, em 1546 cm^{-1} temos a vibração de estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos do PPI. Devido à sobreposição de bandas do espectro da LC e do PPI, não é possível identificar maioria das bandas de vibração das fibras compósitas se relaciona com a dos materiais base. No entanto, observamos que, com um maior tempo de polimerização, o espectro do material compósito se

aproxima do espectro do PPI puro, o que pode estar relacionado a uma camada mais espessa de recobrimento das fibras por este polímero.

3.4.3 Difração de raios-X

Os espectros de DRX da LC e das fibras compósitas LC/PPI são mostrados na Fig. 18. Como pode ser observado, todos os materiais possuem picos de difração em $2\theta = 16,4^\circ$ e $22,7^\circ$, os quais estão relacionados a LC. Enquanto o pico em $16,4^\circ$ corresponde à difração dos planos cristalográficos (110) e está relacionado a uma alta taxa de produtos amorfos (os quais incluem hemiceluloses, lignina e celulose amorfa), o pico em $22,7^\circ$ corresponde à difração dos planos cristalográficos (002) (Ghali et al., 2009; Martinez-Pavetti et al., 2021).

Figura 18 – Difratoograma de raios-X da LC e LC/PPI obtidas após 30 e 60 minutos de polimerização.



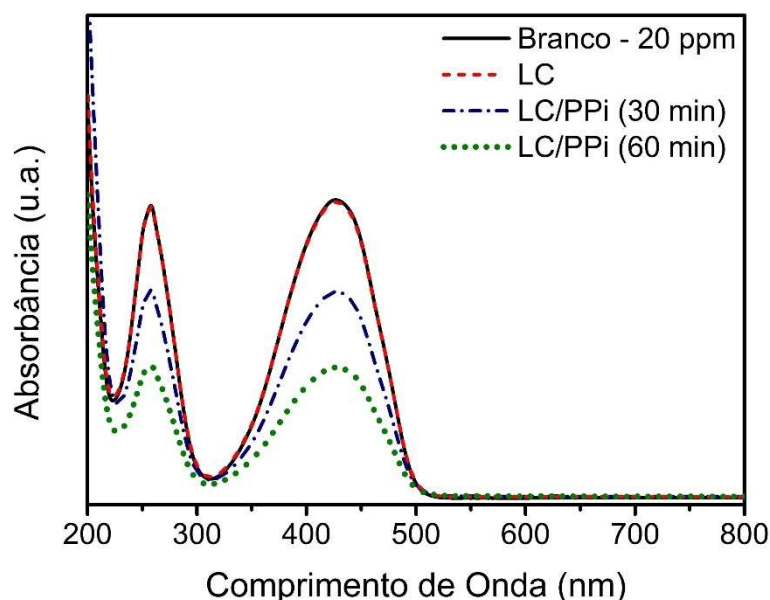
Fonte: O Autor (2023).

3.4.4 Estudo da adsorção do corante E102

Conforme descrito na Seção 3.2.4, a primeira etapa do estudo adsorptivo é a avaliação da capacidade das fibras de LC para a captura do corante E102, seguida da otimização desta capacidade através do tempo de polimerização do pirrol para a obtenção do compósito LC/PPI. Ao colocarmos o adsorvente para interagir com o

corante, e medirmos o espectro de absorção no UV-vis após um período de 24 horas, temos o resultado ilustrado na Fig. 19.

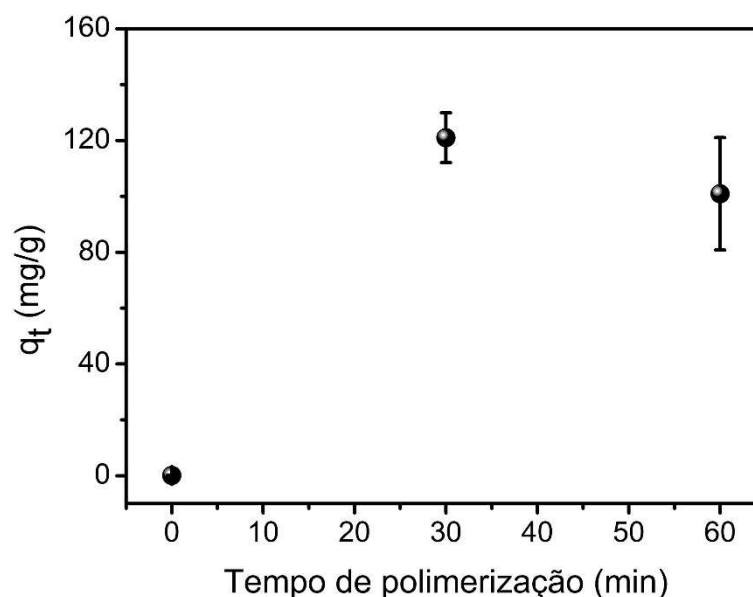
Figura 19 – UV-vis da solução do corante (20 mg/L) e após interação com as fibras de LC e LC/PPI com 30 e 60 minutos de polimerização.



Fonte: O Autor (2023).

Através da medição da absorbância em $\lambda = 428$ nm, conseguimos quantificar a concentração final da solução. Como é possível observar na Fig. 19, quase não há alteração na intensidade do pico de absorção da LC com relação ao espectro da solução de corante, o que indica que este material não adsorve o corante E102. Já em relação aos compósitos LC/PPI, podemos observar um decaimento na intensidade de absorção, o que indica haver uma remoção das moléculas do corante do meio aquoso. Portanto, como não há captura do corante pelas fibras de LC, podemos assumir que todo o potencial adsorptivo das fibras compósitas se dá pela ação do PPI. Desta forma, foi utilizada assim a massa deste polímero na quantificação do q_t , conforme a Eq. (3.1). A partir disto, obtemos o resultado da capacidade de adsorção do material de acordo com o tempo de polimerização, o qual é mostrado na Fig. 20.

Figura 20 – Capacidade de adsorção da LC/PPI como função do tempo de polimerização.



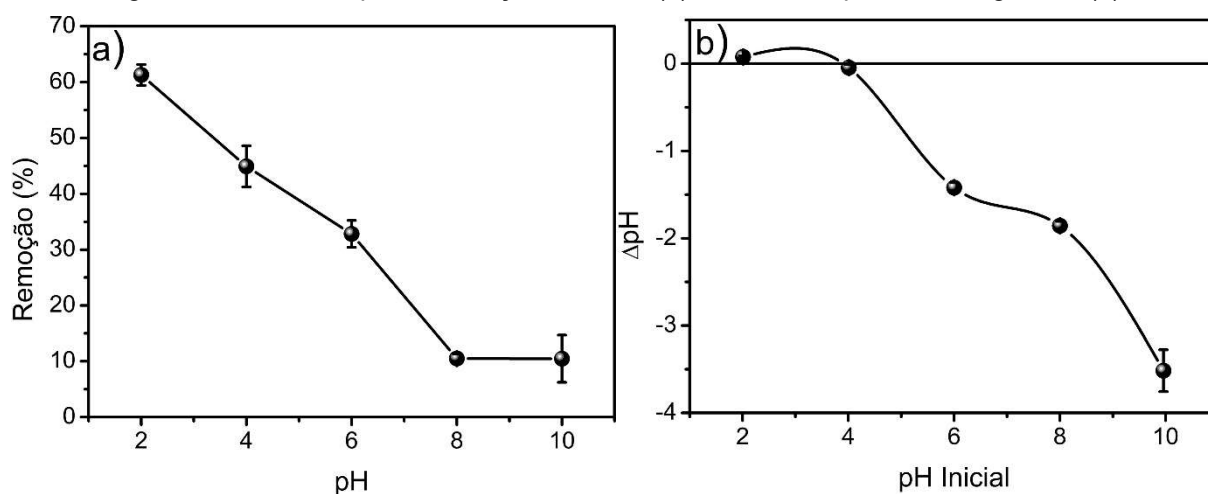
Fonte: O Autor (2023).

Inicialmente, antes que se chegue ao final do processo de polimerização, um maior tempo de polimerização implica em uma maior massa de polímero aderido ao material. Entretanto, esta maior massa não implica necessariamente em um aumento na capacidade de adsorção do corante, como é observado na Fig. 20. Podemos justificar esta diminuição na capacidade adsorptiva do compósito através da redução da proporção da sua área superficial em relação à massa de PPI aderida na superfície das fibras, fato este que pode ser corroborado pela presença de aglomerados observados nas imagens de MEV (Ma et al., 2018). Por fim, como a maior capacidade observada foi para as amostras do compósito LC/PPI obtidas após 30 minutos de polimerização, elas é que foram utilizadas nos estudos subsequentes de adsorção, em que cada uma delas continha 0,5 mg de massa de PPI (adsorvente).

3.4.4.1 Efeito do pH inicial e ponto de carga zero

Na Fig. 21, é mostrado o resultado do efeito do pH inicial sobre a capacidade de remoção do corante pelo adsorvente e o estudo do ponto de carga zero. Conforme podemos observar, à medida em que a acidez do meio é aumentada, a capacidade de remoção do corante também aumenta, sendo o maior percentual obtido para o pH 2. Já em relação ao ponto de carga zero (pH_{pzc}), que consiste no valor do pH inicial para o qual o ΔpH é igual a zero, o valor observado foi aproximadamente 3,90.

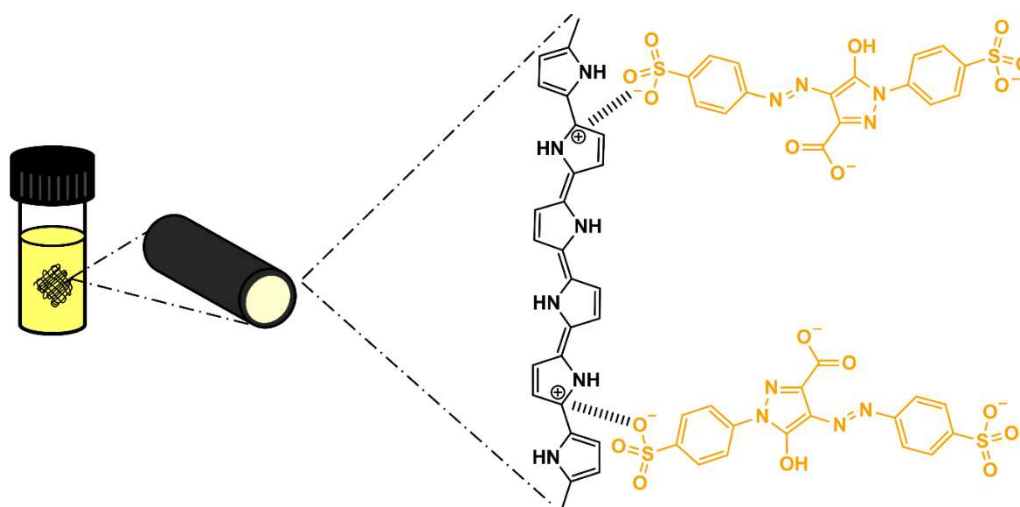
Figura 21 – Efeito do pH na remoção de E102 (a) e estudo do ponto de carga zero (b).



Fonte: O Autor (2023).

Para entendermos o aumento na eficiência na remoção do corante E102 do meio aquoso pelo compósito LC/PPI após a acidificação do meio, é necessário analisarmos ambos os gráficos da Fig. 21 e associarmos com a modificação das cargas presentes na cadeia polimérica do PPI. À medida em que aumentamos a acidez do meio, estamos gradualmente protonando as cadeias de PPI, o que acaba por deixá-las carregadas positivamente, visto que há formação de grupos amino (NH^+). E como o corante estudado é aniônico, pois na sua forma dissociada apresenta carga negativa devido aos grupos sulfona (SO_3^-), o que acarreta numa maior atração eletrostática, com consequente aumento na remoção do corante do meio aquoso. Já se aumentarmos a basicidade do meio, haverá uma desprotonação do PPI, como também uma competição dos íons hidroxila (OH^-) pelos sítios ativos do polipirrol. Consequentemente, ocorre uma diminuição na atração eletrostática, e por conseguinte, uma diminuição no percentual de remoção do corante (Bhaumik; McCrindle; Maity, 2013; Zhou; Lü; Luo, 2017). Na Fig. 22, temos um desenho esquemático da interação eletrostática entre o compósito LC/PPI e o corante tartrazina.

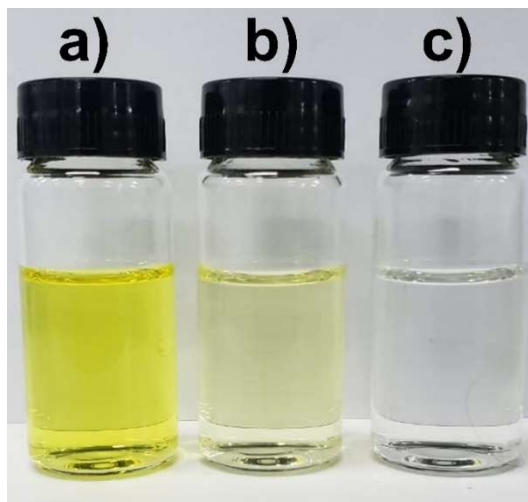
Figura 22 – Desenho esquemático da interação eletrostática entre a LC/PPI e a tartrazina.



Fonte: O Autor (2023).

O resultado obtido através do estudo do pH inicial é de fato corroborado ao analisarmos o experimento de ponto de carga zero. Para valores de pH menores que pH_{pzc} , pode-se afirmar que o material está com uma carga superficial resultante positiva, o que acaba por favorecer na atração eletrostática da tartrazina. Logo, há uma maior remoção do corante do meio aquoso. Entretanto, se o valor do pH inicial for maior que o pH_{pzc} , a carga superficial resultante será negativa, o que implicará no aumento da repulsão eletrostática entre o PPI e o corante, com consequente diminuição da adsorção do mesmo (Bakatula et al., 2018; Boukoussa et al., 2018; Sahnoun et al., 2018). Portanto, como o pH_{pzc} observado na Fig. 18(b) foi aproximadamente 3,90, valor maior que o pH inicial 2, podemos afirmar que o material possui uma carga superficial positiva, o que corrobora o resultado anterior. Sendo assim, como o maior percentual de remoção observado foi para o pH 2, os demais estudos de adsorção foram realizados neste pH inicial. Por fim, na Fig. 23 temos uma fotografia da solução de corante antes da interação e após a interação (para o pH 2), assim como da água deionizada sem a presença do corante E102.

Figura 23 – Solução de 20 mg/L de E102 antes (a) e após (b) tratamento com LC/PPI, e água deionizada (c).

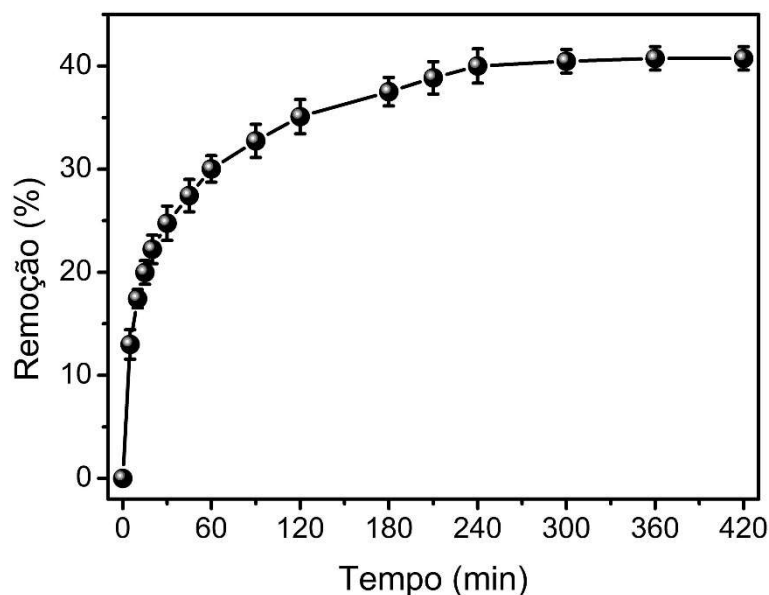


Fonte: O Autor (2023).

3.4.4.2 Efeito do tempo de interação (cinética de adsorção)

O estudo da cinética de adsorção é fundamental para podermos estimar o tempo necessário para que o processo de adsorção entre em equilíbrio, como também analisar o mecanismo envolvido neste processo. Desta forma, o percentual de remoção do corante foi quantificado como função do tempo, conforme pode ser visualizado na Fig. 24.

Figura 24 – Efeito do tempo de interação no percentual de remoção do corante E102 com concentração inicial de 40 mg/L do meio aquoso.



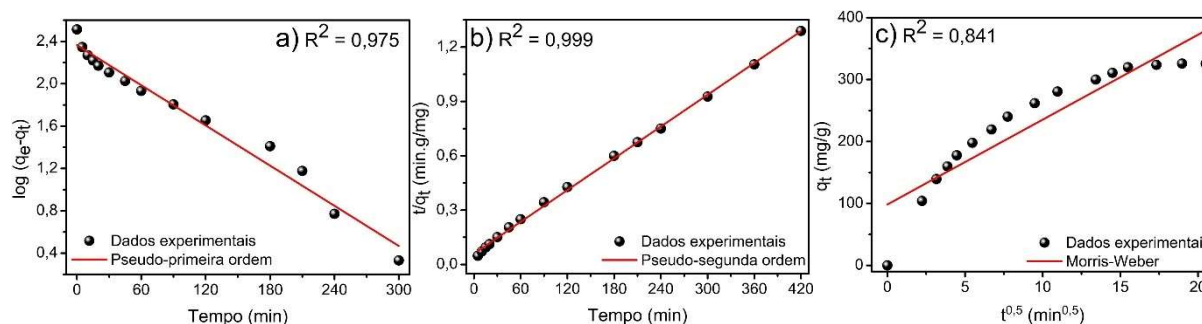
Fonte: O Autor (2023).

Como se pode observar acima, a maior taxa de remoção do corante ocorre nos primeiros 30 minutos, chegando a um valor de remoção de 24,7%, e decaindo constantemente até chegar a um ponto de saturação. Este resultado é esperado, visto que no início do processo há uma maior quantidade de sítios ativos no compósito LC/PPI para interação com o corante E102. A redução na taxa de remoção do E102 ocorre, pois à medida em que o processo adsorptivo transcorre, além da diminuição dos sítios ativos disponíveis para a adsorção há um aumento na força repulsiva entre o corante contido na fase fluida e aquele adsorvido pela LC/PPI (Banerjee; Chattopadhyaya, 2017; Xin et al., 2015). Na continuidade do estudo cinético, atingimos o percentual de remoção máximo igual a 40,7%, o que equivale a uma q_e de 325,86 mg/g, em um tempo de 360 minutos. Logo, este é o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio. Dessa forma, o tempo de interação a ser utilizado nos estudos seguintes foi aquele do equilíbrio (360 minutos).

Para darmos continuidade ao estudo cinético, é necessário realizar a modelagem matemática dos dados experimentais através de modelos cinéticos já estabelecidos na literatura, e assim determinar qual o mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorvato existente neste processo. Para isto, a modelagem foi realizada através da regressão linear e não linear para os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Morris-Weber, conforme as equações descritas na Seção 2.2.1. Portanto, na Fig. 25 apresentamos o resultado do ajuste linear para cada um destes modelos, enquanto na Tabela 2 apresentamos os coeficientes determinados de cada um dos modelos, seja tanto pelo ajuste linear quanto não linear. Além disto, na Tabela 2 apresentamos os parâmetros estatísticos R^2 e χ^2 , os quais foram utilizados na determinação do modelo matemático que melhor descreve o comportamento cinético experimental. Para isto, o parâmetro χ^2 foi calculado através da equação

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,experimental} - q_{e,calculado})^2}{q_{e,calculado}}. \quad (3.5)$$

Figura 25 – Ajuste linear dos dados experimentais para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b) e Morris-Weber (c).



Fonte: O Autor (2023).

Tabela 2 – Coeficientes e parâmetros estatísticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris-Weber obtidos através da regressão linear e regressão não linear.

Modelo	Parâmetro	Regressão Linear	Regressão Não Linear
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg/g)	232,16	302,35
	k_1 (min^{-1})	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$4,13 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,975	0,918
	χ^2	2033,7	79,4
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg/g)	342,47	330,93
	k_2 ($\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0,999	0,978
	χ^2	32,3	20,5
Morris-Weber	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)	13,71	13,71
	C (mg/g)	98,28	98,28
	R^2	0,841	0,841
	χ^2	142,0	142,0

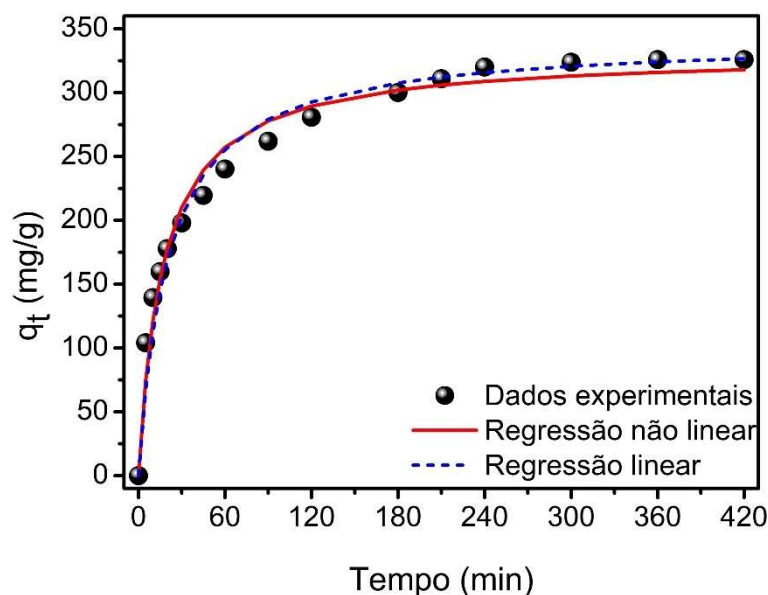
Fonte: O Autor (2023).

A escolha do método matemático utilizado para realizar o ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais é um ponto importante a ser discutido. Apesar da regressão linear ser bastante utilizada na literatura, seja por questões de simplicidade mas também por possibilitar a obtenção de bons ajustes, limitações existentes e o mau uso podem prejudicar o estudo do mecanismo de adsorção. Dentre essas limitações, temos a impossibilidade da avaliação de modelos que possuem três ou

mais constantes (Hu; Pang; Wang, 2021). Já o mau uso advém da alteração na distribuição estatísticas dos erros experimentais (El-Khaiary; Malash, 2011; Tan; Hameed, 2017). Sendo assim, a fim de contornar estes problemas, é recomendado o uso da regressão não linear, na qual são ajustados os parâmetros do modelo analisado através de algoritmos iterativos. Entretanto, não basta apenas se preocupar com o método utilizado, deve-se também considerar o uso de diferentes parâmetros estatísticos, os quais auxiliam na escolha do melhor modelo. Apesar da maioria dos trabalhos da literatura reportarem o uso do coeficiente de correlação R^2 , é recomendado o uso de diferentes parâmetros (El-Khaiary; Malash, 2011; Wang; Guo, 2020a). Os resultados obtidos por Lima et al. (2021) deixam claro a importância da escolha tanto do método de regressão quanto do uso de diferentes parâmetros estatísticos. Ao compararem os resultados cinéticos de mais de 50 artigos, os autores observaram que mais de 50% dos experimentos cinéticos eram melhor ajustados pelo modelo de PFO através da regressão não linear, ao invés do modelo de PSO obtido pela regressão linear.

Ao analisarmos os dados da Tabela 2, obtidos após os ajustes dos modelos aos dados experimentais, pode-se afirmar que o modelo cinético PSO é aquele que melhor se ajusta aos dados experimentais. Seja a partir da regressão linear quanto da não linear, foi o modelo de PSO o que apresentou os maiores valores do coeficiente de correlação R^2 , os quais foram iguais a 0,999 e 0,978 respectivamente, quanto os menores valores de χ^2 , iguais a 32,32 e 20,52 respectivamente. Isto sugere que é química a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente, conforme previsto pelo modelo (Guo; Wang, 2019). Além disto, é interessante notarmos que, com base no χ^2 e na diferença entre o q_e teórico e o experimental, o modelo de PFO não se ajusta bem aos dados, apesar do valor de R^2 obtido através da regressão linear diferir apenas na terceira casa decimal do R^2 do modelo de PSO obtido através da regressão não linear. Ao compararmos também os valores do q_e teórico com o q_e experimental, cujo valor corresponde à 325,86 mg/g, podemos afirmar que os parâmetros obtidos pela regressão não linear são os que melhor representam os dados experimentais. Na Fig. 26, podemos visualizar ambas as curvas do modelo de PSO no gráfico q_t versus tempo.

Figura 26 – Ajustes linear e não linear do modelo de PSO para os dados de capacidade de adsorção em função do tempo.

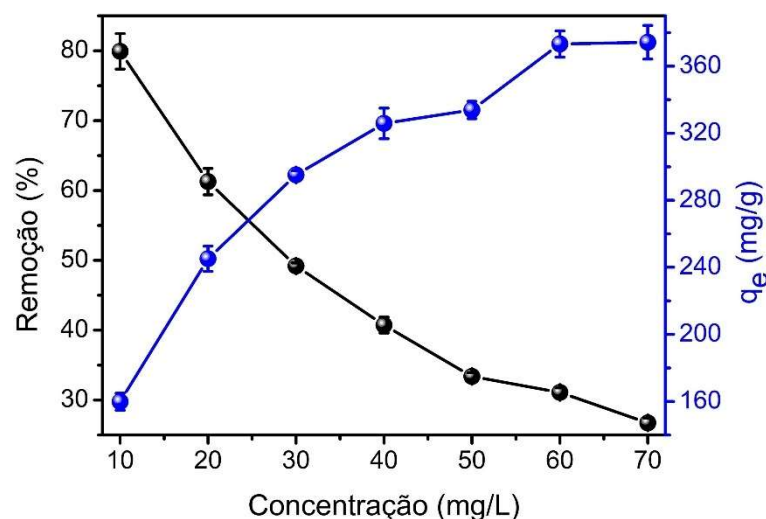


Fonte: O Autor (2023).

3.4.4.3 Efeito da concentração inicial do corante

Na Fig. 27, podemos visualizar o efeito da concentração inicial do corante E102 no percentual de remoção do meio aquoso e na capacidade de adsorção das fibras compósitas de LC/PPI. Conforme se pode observar, à medida em que a concentração inicial do corante aumenta, cresce a capacidade de adsorção do material, chegando a uma q_e máxima de 374,2 mg/g. Isto ocorre devido ao aumento do gradiente de concentração do corante e consequente crescimento da força motriz da interação entre adsorvato e adsorvente, do que resulta o aumento da transferência de massa do corante da fase fluida para a LC/PPI. Em contrapartida, o aumento da concentração inicial ocasiona o decréscimo do percentual de remoção. Isto acontece devido a uma progressiva saturação dos sítios ativos do adsorvente, dado que o número destes sítios é constante e o número de moléculas de corante no meio aquoso aumenta progressivamente (Boukoussa et al., 2018; Gautam et al., 2015a; Xin et al., 2015).

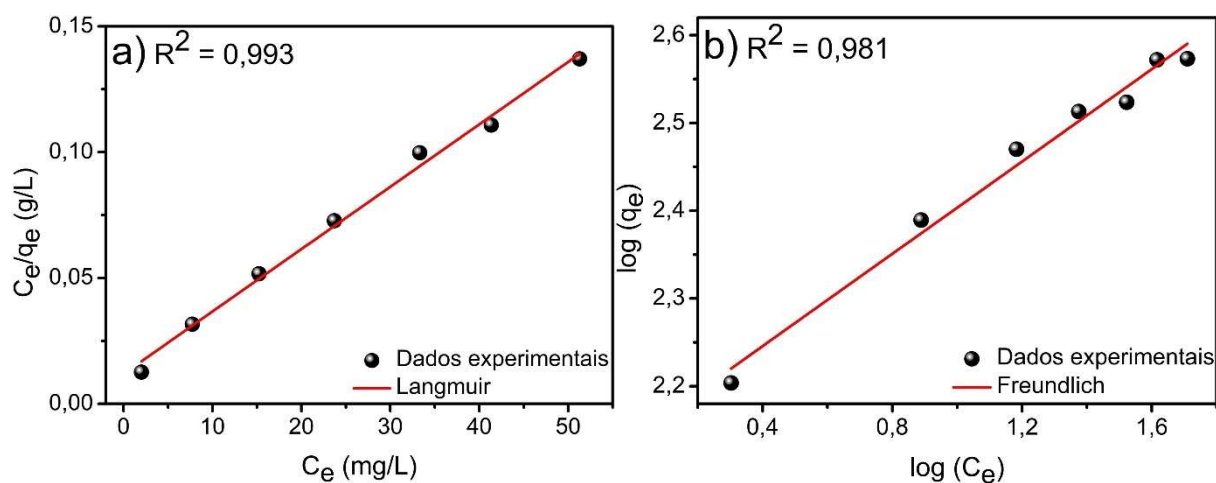
Figura 27 – Efeito da concentração inicial do corante no percentual de remoção e na capacidade de adsorção das fibras compósitas de LC/PPi.



Fonte: O Autor (2023).

Assim como nos estudos da cinética de adsorção, para darmos continuidade à análise do efeito da concentração inicial é necessário avaliar os ajustes dos dados experimentais aos modelos matemáticos, conforme discutido na Seção 2.2.2. Portanto, realizamos os ajustes linear, cujos gráficos estão apresentados na Fig. 28, e não linear segundo os modelos de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 3 são apresentados tanto os coeficientes quanto os parâmetros estatísticos dos modelos para cada uma das regressões.

Figura 28 – Ajuste linear dos dados experimentais para os modelos de isoterma de Langmuir (a) e Freundlich (b).



Fonte: O Autor (2023).

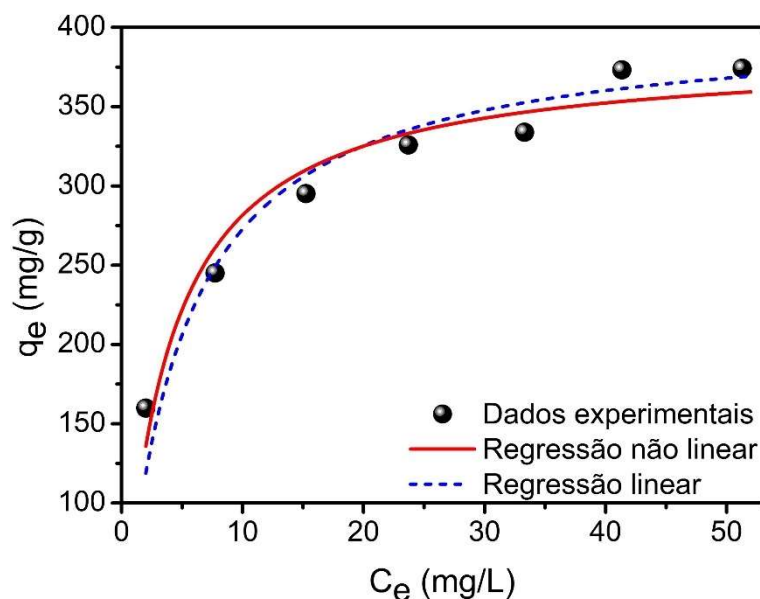
Tabela 3 – Coeficientes e parâmetros estatísticos dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos através de regressão linear e regressão não linear.

Modelo	Parâmetro	Regressão Linear	Regressão Não Linear
Langmuir	q_m (mg/g)	403,2	384,6
	K_L (L/mg)	0,209	0,273
	R^2	0,993	0,936
	χ^2	2,087	3,793
Freundlich	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	138,3	140,7
	n	3,80	4,05
	R^2	0,981	0,977
	χ^2	2,171	3,978

Fonte: O Autor (2023).

A partir dos parâmetros estatísticos obtidos para ambos os modelos de isoterma e para as diferentes regressões utilizadas, conforme pode ser visto na Tabela 3, podemos afirmar que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Langmuir. Quando comparados os ajustes de ambas isotermas de adsorção, foi para o modelo de Langmuir que foram obtidos os menores valores de χ^2 . Quando comparados os resultados obtidos entre os ajustes linear e não linear, foi o modelo de Langmuir obtido pela regressão linear para o qual se obteve o maior R^2 e menor χ^2 . Podemos corroborar que este modelo se ajusta bem ao analisarmos o valor de q_m , visto que o valor da q_e máxima teórica foi de 403,2 mg/g, relativamente próximo da q_e máxima experimental, igual a 374,2 mg/g. Então, como o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais, podemos concluir que: (i) o processo de adsorção ocorre em monocamada; (ii) o número de sítios ativos é fixo e eles são iguais e independentes entre si; (iii) todas os sítios possuem mesma energia de adsorção, (iv) as moléculas de adsorvato não interagem entre si (Boukoussa et al., 2018; Foo; Hameed, 2010; Gautam et al., 2015b). Por fim, na Fig. 29 podemos visualizar o ajuste de ambas as curvas de Langmuir frente aos dados experimentais.

Figura 29 – Ajustes linear e não linear do modelo de Langmuir para os dados experimentais.

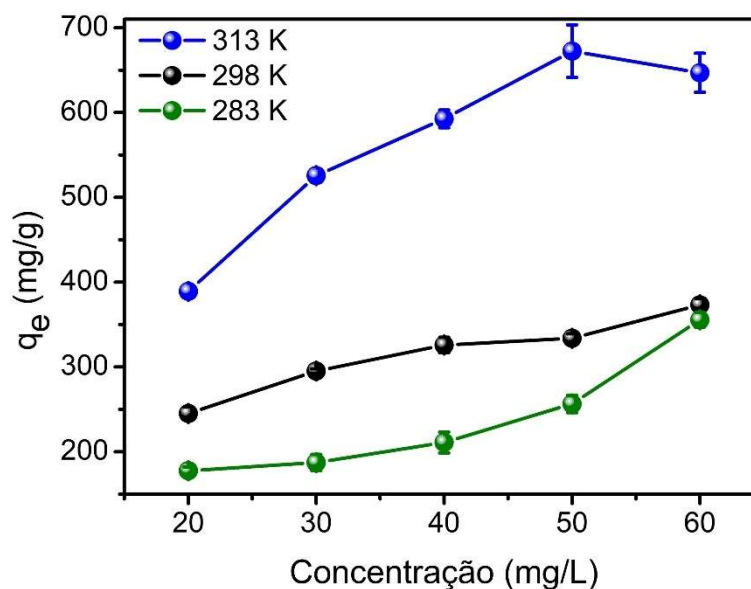


Fonte: O Autor (2023).

3.4.4.4 Estudo termodinâmico

A temperatura na qual ocorre a adsorção é um importante parâmetro a ser avaliado a fim de otimizar o processo adsorptivo, sendo um dado fundamental para o entendimento do processo de adsorção. Sendo assim, foram obtidas isotermas de adsorção para as temperaturas de 10 °C (283 K), 25 °C (298 K) e 40 °C (313 K), como mostrado na Fig. 30. Conforme podemos observar no gráfico, à medida em que a temperatura aumenta, a capacidade de adsorção da LC/PPI também aumenta, chegando a uma capacidade máxima de 672,4 mg/g para 40 °C. Quando comparado a q_e de 374,2 mg/g para 25 °C verificamos um aumento significativo na capacidade de adsorção das fibras compósitas. Sendo assim, como há um aumento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura do meio, sugere-se que o processo de adsorção é endotérmico, o que consiste na adsorção com absorção de calor do meio (Anastopoulos; Kyzas, 2016). Comportamentos semelhantes da influência da temperatura no processo de adsorção do corante E102 foram encontrados para nanopartículas de tenorito recobertas com polipirrol (PPI@TN) (Srivastava et al., 2015), como também no nanocompósito de polipirrol/SrFe₁₂O₁₉/óxido de grafeno (PPI/SrFe₁₂O₁₉/GO) (Ebrahimpour et al., 2021).

Figura 30 – Efeito da temperatura na capacidade de adsorção.



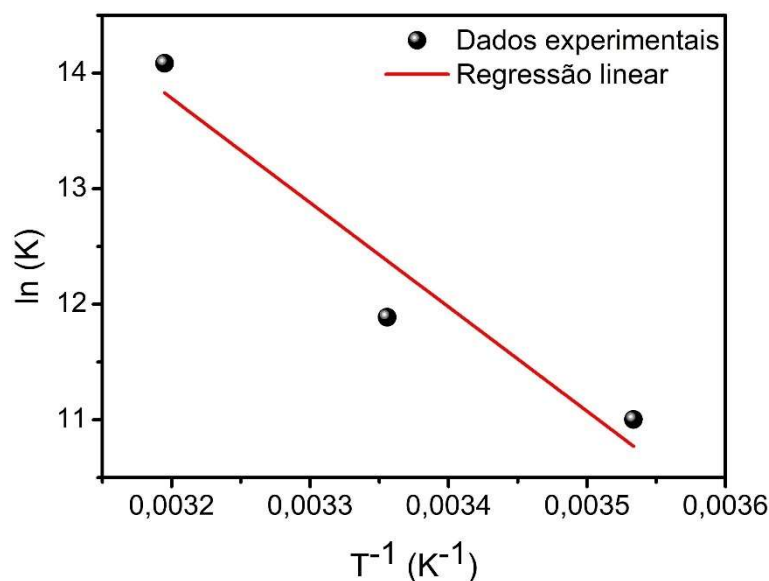
Fonte: O Autor (2023).

Para darmos continuidade ao estudo termodinâmico, e assim compreendermos mais sobre o processo de adsorção, é necessário determinar os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° . Para isto, é necessário obter anteriormente as constantes de adsorção para cada uma das temperaturas para, em seguida, realizarmos a regressão linear dos dados de $\ln(K_{ads}) \times 1/T$. Então, como o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais do que o modelo de Freundlich, será utilizada a constante de Langmuir K_L como base na determinação da constante K_{ads} . Entretanto, não podemos assumir que K_{ads} é igual a constante K_L obtida para cada temperatura. A fim de calcularmos os parâmetros termodinâmicos, segundo o modelo proposto por Lima et al. (2019), é necessário utilizar a Eq. (3.6) para a correta determinação de K_{ads} .

$$K_{ads} = \frac{1000 \cdot K_L \cdot MM \cdot [Adsorvato]^\circ}{\gamma}, \quad (3.6)$$

sendo MM a massa molecular do corante (534,3 g/mol para a tartrazina), $[Adsorvato]^\circ$ a concentração padrão do adsorvato (1 mol/L) e γ o coeficiente de atividade (1). Então, de posse dos valores de K_{ads} , realiza-se a regressão linear dos dados de $\ln(K_{ads}) \times 1/T$, conforme mostrado na Fig. 31.

Figura 31 – Modelagem da equação de van't Hoff para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos.



Fonte: O Autor (2023).

A partir do resultado da Fig. 31 e do uso das equações descritas na Seção 2.2.3, obtemos os parâmetros termodinâmicos do processo adsorptivo, os quais são apresentados na Tabela 4. Conforme pode ser observado, $\Delta G^{\circ} < 0$ para todas as temperaturas estudada, o que indica que o processo de adsorção é espontâneo para essas temperaturas. Além disto, à medida em que a temperatura aumenta, a variação na energia livre de Gibbs diminui (aumenta em módulo), o que sugere que o processo é mais favorável para maiores temperaturas. Já em relação à variação de entalpia, como esperado, foi obtido $\Delta H^{\circ} > 0$, corroborando o fato da adsorção ser endotérmica, conforme visualizado na Fig. 27. Por fim, visto que o ΔS° é positivo, podemos afirmar que existe um aumento na aleatoriedade do adsorvato na interface do adsorvente (Anastopoulos; Pashalidis, 2020; Ansari; Banimahd Keivani; Fallah Delavar, 2011; Khadir; Negarestani; Ghiasinejad, 2020).

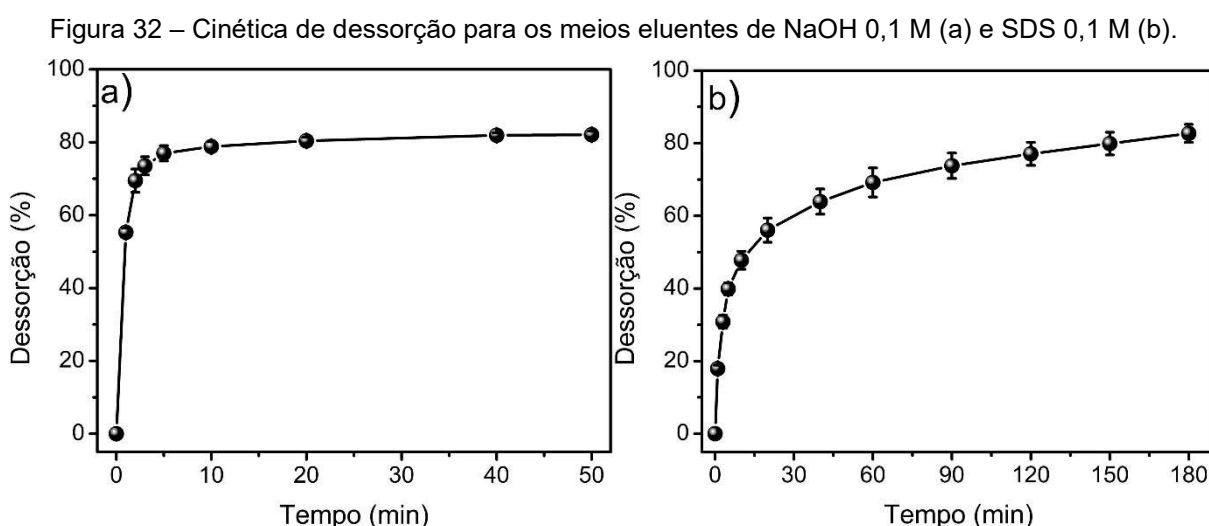
Tabela 4 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de E102 pela LC/PPi.

Temperatura (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
283 K	- 25,9	75,0	354,7
298 K	- 29,4		
313 K	- 36,7		

Fonte: O Autor (2023).

3.4.4.5 Experimento de dessorção e reutilização

Antes de podermos avaliar o potencial de reutilização das fibras compósitas de LC/PPI para a captura do corante E102, foi necessário obtermos as condições otimizadas para a dessorção do corante. Dessa forma, foi realizado o estudo da cinética de dessorção para dois meios eluentes (NaOH 0,1 M e SDS 0,1 M), conforme ilustrado na Fig. 32. Conforme podemos observar, para o caso do NaOH foi conseguido dessorver 80% do corante capturado em apenas 20 minutos. Já para o SDS como meio eluente, a mesma taxa de dessorção de 80% foi atingida apenas após 180 minutos de interação. Dessa forma, independente do SDS necessitar um tempo maior para conseguir atingir o mesmo valor de dessorção que o limite do NaOH, observa-se que ambos os resultados demonstram o potencial de dessorção de corante do adsorvente, o qual é um fator importante para o reuso do material. Entretanto, para o estudo dos ciclos de reutilização (adsorção/dessorção) foi escolhida a solução de NaOH 0,1 M como meio eluente, visto que esta solução dessorveu mais rapidamente o corante capturado, sendo necessário apenas um tempo de 20 minutos. Este comportamento está relacionado com a uma diminuição na atração eletrostática, visto que um meio básico causa uma desprotonação do PPI (Gautam et al., 2015b; Xin et al., 2015).

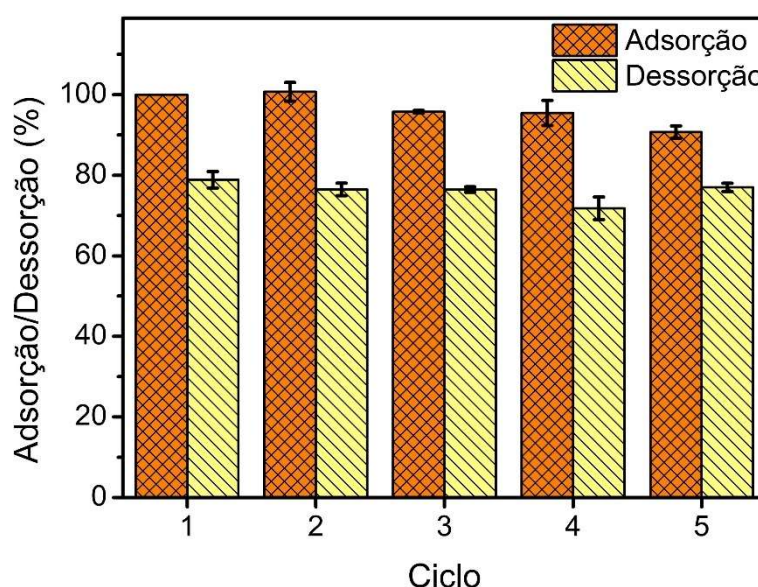


Fonte: O Autor (2023).

A regeneração do adsorvente e o seu reuso são parâmetros fundamentais para avaliar o custo-benefício do uso do material adsorvente. Então, a fim de avaliarmos o potencial de reuso das fibras compósitas de LC/PPI, as submetemos a 5 ciclos de

adsorção/dessorção, conforme pode ser visualizado na Fig. 33. Como pode ser observado, o valor obtido da dessorção foi aproximadamente 80% para todos os ciclos, o que demonstra o potencial de regeneração do compósito. Já em relação à adsorção, apesar da mesma apresentar uma leve queda em relação à adsorção do primeiro ciclo, a LC/PPi mantém um percentual de adsorção acima de 90% para os 5 primeiros ciclos, em uma queda que pode ser justificada pela dessorção incompleta de E102 do material. Sendo assim, conclui-se que as fibras de LC/PPi apresentaram uma resposta satisfatória para seu repetido uso por pelo menos 5 ciclos.

Figura 33 – Ciclo de reutilização (adsorção/dessorção) de LC/PPi para captura de E102 de uma solução contendo 60 mg/L.



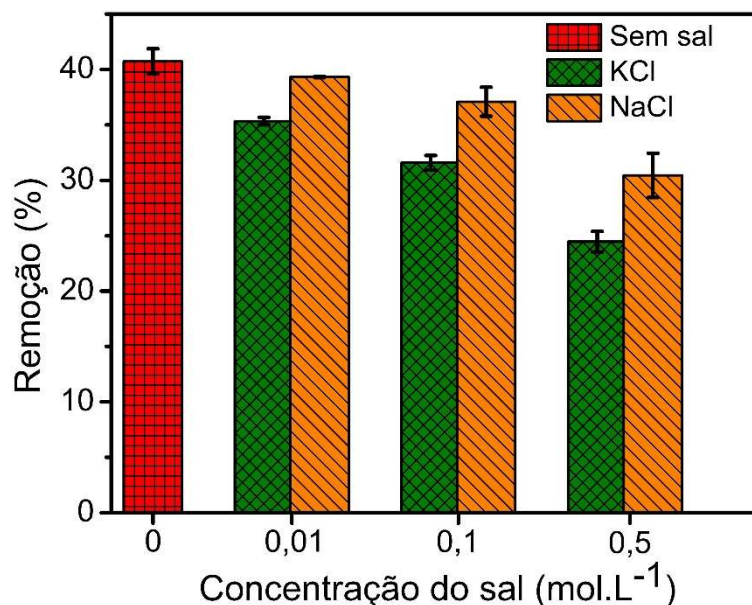
Fonte: O Autor (2023).

3.4.4.6 Efeito da força iônica

O estudo do efeito da força iônica na capacidade de adsorção do corante E102 pela LC/PPi foi realizado utilizando-se os sais de NaCl e KCl. Conforme pode ser observado na Fig. 34, para ambos os sais a capacidade de remoção de corante diminui à medida que a força iônica da solução aumenta (isto é, cresce a concentração do sal). Conforme discutido na Seção 3.3.3.1, a atração eletrostática entre o corante e a cadeia polimérica do PPI tem forte influência sobre o processo de adsorção, de modo que a diminuição nos resultados da capacidade de adsorção está associada com sua variação. Este resultado está relacionado tanto a uma possível competição dos cátions dissociados em sal e do PPI protonado pelo corante carregado

negativamente, quanto à possibilidade de ligação dos ânions aos sítios ativos do PPI (Hu et al., 2019; Molavi; Pourghaderi; Shojaei, 2019)

Figura 34 – Efeito da força iônica na captura do corante E102.



Fonte: O Autor (2023).

3.4.4.7 Comparação com outros materiais da literatura

O estudo comparativo do desempenho das fibras de LC/PPI em relação ao de outros adsorventes descritos na literatura na remoção do corante E102 de meios aquosos é fundamental para avaliar a real viabilidade do uso desse material (Tabela 5). Para a confecção desta tabela, foi realizada uma busca nas bases Web of Science, ScienceDirect e Google Scholar por trabalhos cujos adsorventes envolvessem polímeros condutores ou adsorventes obtidos da natureza.

Conforme pode ser observado nessa análise comparativa, as fibras de LC/PPI se apresentam como um material adsorvente bastante promissor. Apesar do tempo de equilíbrio da LC/PPI ser alto relativamente ao que é requerido por outros materiais, os demais resultados se apresentam como vantagens competitivas, como evidenciado pela elevada capacidade máxima de adsorção no equilíbrio e pelos dados do reuso deste material, expressos pelo percentual de dessorção, tempo de dessorção e ciclos de reuso. A LC/PPI apresentou a maior capacidade de adsorção, com um valor de q_e ainda maior que o da quitosana/PANI (584 mg/g) (Sahnoun; Boutahala, 2018). Quando comparado aos demais, a diferença na capacidade de adsorção é acima de

300 mg/g, conforme pode ser visto ao compararmos com a terceira maior q_e da tabela, a qual corresponde à quitosana/bentonita (Wan Ngah; Ariff; Hanafiah, 2010). Já em relação ao reuso, apesar dos trabalhos de Sahnoun e Boutahala (2018) e Gautam et al. (2015b) apresentarem um maior percentual de dessorção no primeiro ciclo, 100% e 92,8% respectivamente, à medida em que aumenta o número de ciclos, este percentual se reduz, chegando a valores de menores de 80% para o terceiro e quarto ciclos (Sahnoun; Boutahala, 2018) e 71,2% para o sexto ciclo (Gautam et al., 2015b). Já para o material proposto por Ebrahimipoor et al. (2021), apesar do mesmo ser utilizado em até 7 ciclos, o percentual de corante dessorvido por ciclo não é quantificado, sendo apenas quantificado o percentual de corante removido por ciclo. Assim, eles observaram que este percentual decai à medida em que o número de ciclos aumenta, chegando até a aproximadamente 50% do percentual de remoção do primeiro ciclo. Dessa forma, após comparar o resultado do reuso da LC/PPi com o dos demais materiais, vemos que além de um baixo tempo de dessorção, o percentual de dessorção se mostrou constante ao longo dos cinco ciclos. Sendo assim, conclui-se que as fibras de LC/PPi apresentam excelentes propriedades adsorptivas na remoção de E102 de meios aquosos, quando comparadas com as de outros materiais reportados na literatura, o que sugere seu possível uso no tratamento de água.

Tabela 5 – Tabela comparativa das fibras de LC/PPi e outros adsorventes na remoção de E102 de meios aquosos.

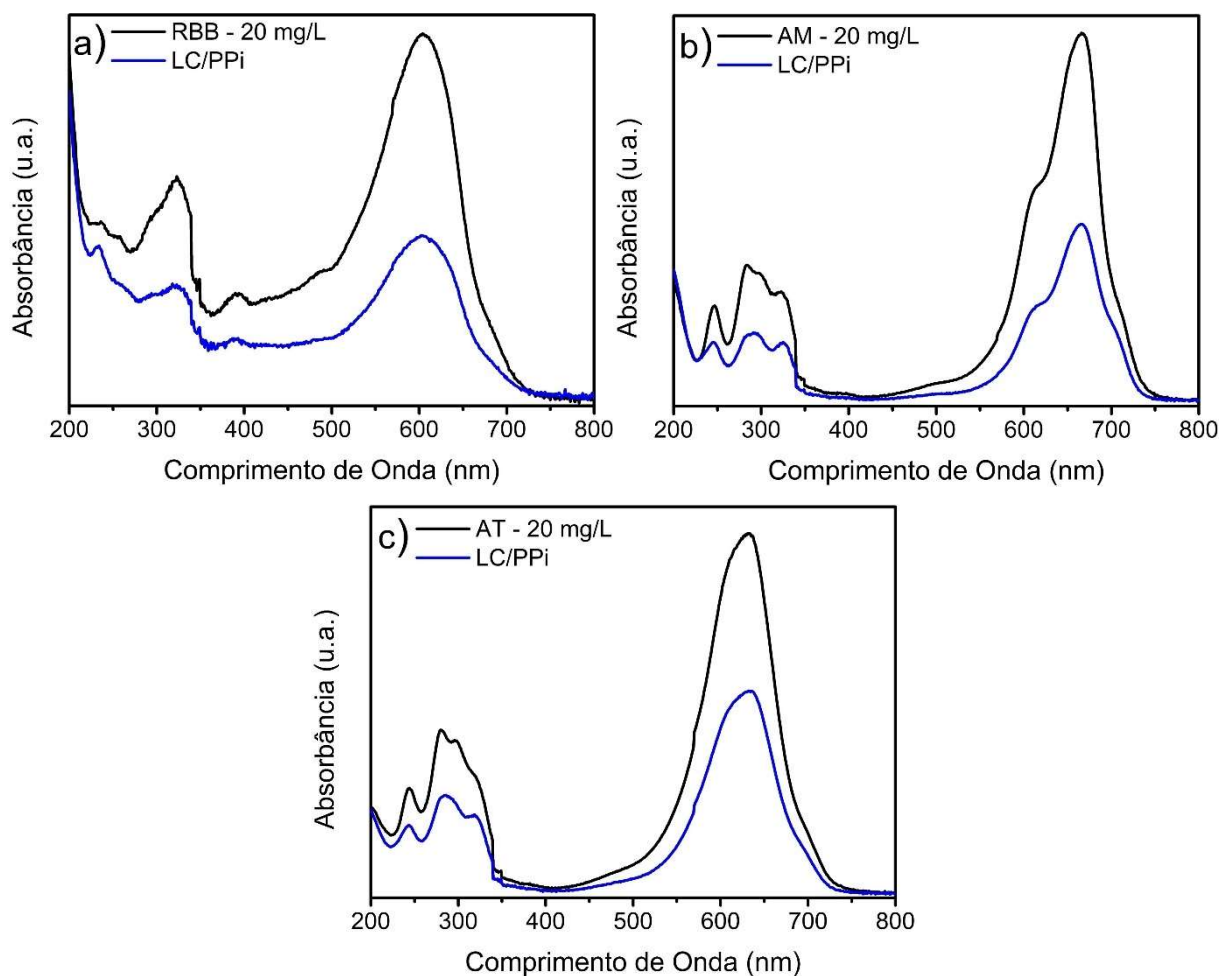
Adsorvente	pH	q _e (mg/g)	Tempo de equilíbrio (min)	Dessorção (%)	Tempo de dessorção (min)	Ciclos de reuso	Referências
PANI/Serragem	2,0 – 5,0	2,47	60	90	60	-	(Ansari; Banimahd Keivani; Fallah Delavar, 2011)
PPi@Tenorito	3,0	42,5	300	-	-	-	(Srivastava et al., 2015)
PPi/SrFe ₁₂ O ₁₉ /GO	6,5	123,5	60	-	15	7	(Ebrahimpoor et al., 2021)
PMMA/Cinzas de casca de arroz/PPi	2,0	165,7	60	≈ 60	30	6	(Da Rocha et al., 2020b)
Serragem	3,0	4,71	70	-	-	-	(Banerjee; Chattopadhyaya, 2017)
Quitosana/PANI	7,2	584	120	100	-	4	(Sahnoun; Boutahala, 2018)
Celulose/CTAC	4,0	18,412	30	-	-	-	(Tejada-Tovar; Villabona-Ortiz; Gonzalez-Delgado, 2021)
Carvão ativado de <i>Lantana camara</i>	2,0	90,9	60	92,8	-	6	(Gautam et al., 2015b)
Quitosana/Bentonita	2,5	294,1	80	< 30	60	-	(Wan Ngah; Ariff; Hanafiah, 2010)
Carvão ativado de resíduos de cana de açúcar (1:3 AC:NaOH)	5,0	106,3	30	-	-	-	(Martini et al., 2018)
Carvão ativado de <i>Alternanthera philoxeroides</i>	2,0	183,4	60	96,11	15	4	(Gautam et al., 2015a)
LC/PPi	2,0	672,4	360	≈ 80	20	5	Este trabalho

Fonte: O Autor (2023)

3.4.4.8 Avaliação da captura de diferentes corantes pelo compósito LC/PPi

A fim de avaliarmos o potencial do uso das fibras compósitas de LC/PPi na captura de outros corantes de meios aquosos, realizamos uma prova do conceito usando diferentes corantes como sistemas modelo. Para tanto, foram escolhidos o corante aniônico Remazol Black B (RBB) e os corantes catiônicos Azul de Metileno (AM) e Azul de Toluidina (AT), com a LC/PPi utilizada sendo aquela obtida após 30 minutos de polimerização. Na Fig. 35 são apresentados os espectros de absorção no UV-vis da solução de corante antes e após 24 horas de interação com as fibras compósitas de LC/PPi.

Figura 35 – UV-vis do branco (antes da interação – 20 mg/L) e após interação com as fibras compósitas de LC/PPi com 30 minutos de polimerização para os corantes Remazol Black B (a), Azul de Metileno (b) e Azul de Toluidina (c).



Fonte: O Autor (2023).

Conforme pode ser observado, a LC/PPI é capaz de adsorver os três corantes de meios aquosos, visto que em cada caso há uma diminuição na absorbância dos espectros do UV-vis das soluções após a interação com o adsorvente. Então, a partir destes resultados e da Eq. (3.2), obtemos o percentual de remoção desses corantes, como sendo 55,1%, 52,0% e 43,5% para o RBB, AM e AT, respectivamente. É importante ressaltar que estes resultados são ainda preliminares. Para melhor concluirmos sobre o real potencial de uso do adsorvente para estes corantes, necessita-se de estudos dos efeitos de outros parâmetros, como pH, tempo de interação, concentração inicial e temperatura, assim como foi realizado para a tartrazina. Entretanto, se comparado com os estudos iniciais para a tartrazina, conclui-se que a LC/PPI é um potencial agente adsorvente para diferentes corantes, sejam eles aniônicos ou catiônicos.

3.5 CONCLUSÕES

No presente capítulo, foram apresentadas a síntese e a caracterização de fibras compósitas de *Luffa cylindrica*/polipirrol obtidas a partir da polimerização *in situ* do pirrol na presença da LC. Na sequência, foi avaliado o uso deste material na área de remediação ambiental através do estudo adsorativo de corantes de meios aquosos. Para tanto, foi utilizado como sistema modelo o corante tartrazina, assim como foi avaliada a possibilidade de captura dos corantes Remazol Black B, azul de metileno e azul de toluidina.

A partir das análises preliminares realizadas, como a de ensaio visual e o uso do compósito como resistor em um circuito elétrico para acionar um LED, verificou-se que o recobrimento com polipirrol foi efetivo e que o compósito obtido é condutor. Confirmou-se esse resultado através das técnicas de caracterização utilizadas. Através das imagens de MEV e espectros do EDS foi verificado que maiores tempos de polimerização resultam em mais e maiores pontos de aglomeração de PPI. Já através dos espectros de FTIR, foi possível observar a presença de bandas características da LC e do PPI nos espectros das fibras compósitas LC/PPI. Por fim, com relação ao resultado do DRX, visto que o PPI é um material com estrutura amorfa, verificou-se a presença das bandas de difração relativas a LC.

Através do estudo detalhado para a captura da tartrazina, foi observado que o maior percentual de remoção ocorria em pH 2, com um tempo de equilíbrio de 360

minutos, com uma q_e experimental máxima de 374,2 mg/g, sendo o processo melhor ajustado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Langmuir. Em relação aos estudos termodinâmicos, foi observado um comportamento endotérmico, atingindo uma q_e máxima de 672,4 mg/g para 40 °C, com a adsorção sendo espontânea para a faixa de temperatura estudada (10 °C – 40 °C). Por fim, os estudos de dessorção e reutilização indicaram uma boa capacidade de regeneração e reuso da LC/PPi, podendo-se utilizar este material por pelo menos 5 ciclos com um percentual de adsorção sempre acima de 90%, enquanto o percentual de dessorção se mantém aproximadamente constante em 80%. Quando comparado seu desempenho ao de outros adsorventes relatados na literatura, observou-se o excelente potencial da LC/PPi para a captura da tartrazina, o que pode vir a se repetir para diferentes corantes, dado os resultados preliminares na captura do RBB, AM e AT. Portanto, podemos concluir que a LC/PPi é uma ótima alternativa para o tratamento de meios aquosos contaminados com corantes.

3.6 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste capítulo da tese demonstram um grande potencial no uso de compósitos obtidos de biopolímeros/polímeros condutores para a remoção de corantes de meios aquosos. Desta forma, ao considerarmos os resultados promissores aqui obtidos, existem três vertentes para continuação dos trabalhos nesta área.

A primeira possibilidade de trabalho está associada ao uso da LC/PPi para remoção de outros contaminantes. Dentre estes contaminantes, podem ser utilizados outros corantes, sendo alguns removidos do meio aquoso na prova de conceito discutido na Seção 3.3.3.7, como também metais pesados, agrotóxicos e fármacos.

A segunda possibilidade consiste na otimização da síntese da LC/PPi. Apesar de neste capítulo ser discutido o efeito do tempo de polimerização do pirrol, ainda é possível otimizar este processo, visto que após a retirada do compósito LC/PPi após 30 minutos de polimerização, ainda há monômeros na solução. Portanto, o uso de LC de maiores massas pode vir a possibilitar a otimização do processo de síntese, resultando na completa polimerização do monômero, diminuindo assim o custo do compósito.

Por fim, a terceira vertente consiste no desenvolvimento de novos compósitos de biopolímeros/polímeros condutores e seu uso para a remoção de contaminantes. Devido aos excelentes resultados aqui obtidos, o desenvolvimento destes materiais de baixo custo são promissores para a área de remediação ambiental.

4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FLEXÍVEIS DE SBS RECOBERTOS COM POLIPIRROL PARA SENSORIAMENTO DE DEFORMAÇÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Os sensores de deformação são dispositivos que convertem deformações físicas em um sinal mensurável. Com relação ao tipo de sinal obtido, podemos separar os sensores em resistivos, capacitivos, impedimétricos, piezoelétricos, triboelétricos e ópticos (Khalid; Chang, 2022; Seyedin et al., 2019). Estes sensores são versáteis, podendo serem encontrados em diversas aplicações do nosso dia a dia, como o monitoramento de movimento e da saúde dos seres humanos, músculos artificiais, robótica mole, e até em entretenimentos (Khalid; Chang, 2022; Liu et al., 2018; Seyedin et al., 2019; Yan; Wang; Pan, 2018).

Visando a otimização das propriedades do sensor, e para que o mesmo venha a ser funcional, é de fundamental importância a escolha do material utilizado em sua fabricação. Neste contexto, vem se destacando o uso de filmes compósitos baseados em elastômeros e partículas condutoras, como grafeno, nanotubos de carbono e polímeros condutores. Por meio desta combinação de materiais, é possível obter um compósito apresentando tanto as propriedades mecânicas dos elastômeros quanto as propriedades elétricas dos materiais condutores (Amjadi et al., 2014; Costa et al., 2013; Liu et al., 2016; Tang et al., 2015; Xu et al., 2021).

Assim, neste capítulo são apresentadas a síntese e a caracterização de filmes compósitos formados pelo copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno) e polipirrol (SBS/PPI). O polímero condutor em estudo foi obtido por meio da polimerização química *in situ* do pirrol sobre os filmes de SBS fabricados pela técnica de *solution casting*. Serão também descritos os resultados preliminares do uso deste material no sensoriamento de deformação.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar filmes elastoméricos de SBS através da técnica de *solution casting*;
- Tratamento superficial dos filmes de SBS através da técnica de plasma;
- Recobrimento do SBS com polipirrol através da polimerização química *in situ* do pirrol;

- Caracterização das propriedades químicas, ópticas, superficiais e elétricas dos materiais sintetizados a partir das técnicas de MEV, ângulo de contato, FTIR, ensaio de tração e medidas elétricas; e
- Avaliação preliminar do uso do compósito SBS/PPi no sensoriamento de deformação através de medidas de resistência elétrica.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção são apresentados os materiais e métodos utilizados para a síntese e caracterização dos filmes de SBS, seguido do seu recobrimento com polipirrol e o uso inicial desses filmes compósitos (SBS/PPi) no sensoriamento de deformação.

4.3.1 Materiais

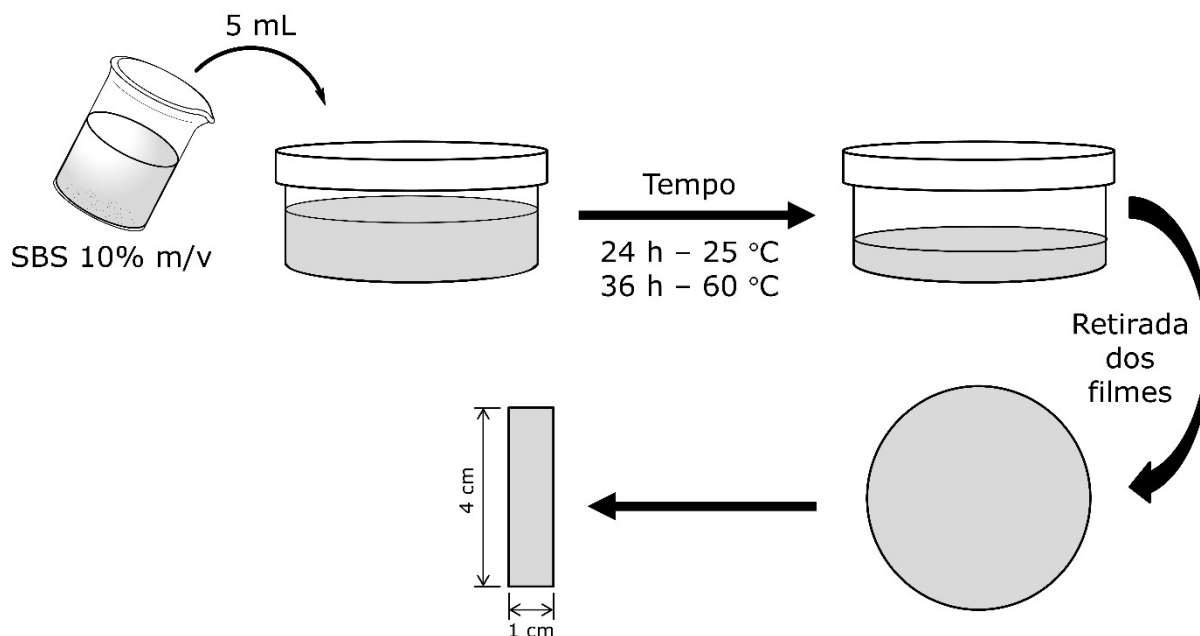
O copolímero SBS D1155 E com relação mássica de butadieno/estireno de 60/40 foi adquirido da Kraton (EUA). O monômero pirrol (Sigma-Aldrich, EUA) foi previamente destilado sob vácuo e armazenado em um ambiente refrigerado e escuro antes do seu uso. Os solventes dimetilformamida (DMF) e tetrahidrofurano (THF) foram adquiridos da Química Moderna (Brasil). Já o agente oxidante cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi adquirido da Neon (Brasil). Por fim, em todos os experimentos foi utilizada água deionizada (Fortsan, Brasil).

4.3.2 Obtenção dos filmes de SBS

A obtenção dos filmes de SBS foi realizada pelo método de *solution casting*. Para isto, foi preparada inicialmente 50 mL de uma mistura de THF/DMF, em uma proporção de 70/30 v/v, adicionada a um recipiente de vidro. Em seguida, a fim de obter uma solução do copolímero a uma concentração de 10% m/v, adicionou-se 5 g do SBS, mantendo a solução sob agitação por 2 horas, para dissolver e homogeneizar a mesma. Após isso, foram retirados 5 mL da solução, o qual foi depositado sob uma placa petri de vidro de 60 mm de diâmetro. Para a evaporação do solvente e obtenção de filmes finos, a placa de petri foi mantida fechada à temperatura ambiente por 24 horas, sendo levada em seguida para uma estufa a 60°C durante 36 horas. Por fim, os filmes foram cuidadosamente retirados da placa de petri com o auxílio de uma pinça e recortados em retângulos nas dimensões de 1 cm x 4 cm para serem utilizados nas

etapas subsequentes. Todo o processo de fabricação dos filmes finos de SBS é ilustrado na Fig. 36.

Figura 36 – Esquematização das etapas de fabricação dos filmes de SBS por *solution casting*.



Fonte: O Autor (2023).

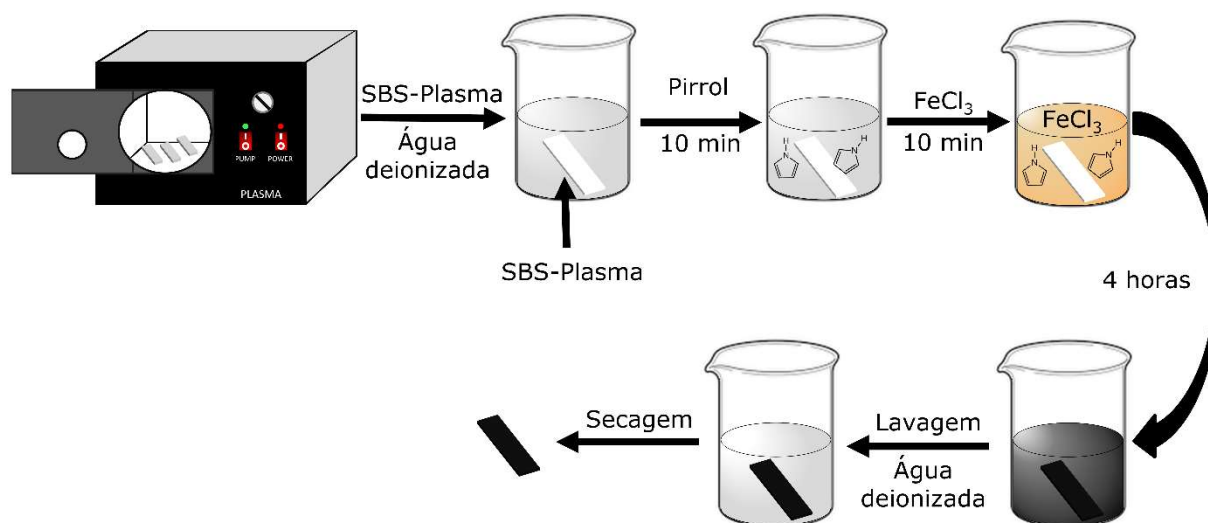
4.3.3 Recobrimento dos filmes de SBS com polipirrol

Para darmos sequência à síntese do compósito SBS/PPi, temos a etapa de recobrimento dos filmes com o polímero condutor polipirrol. Entretanto, devido ao caráter hidrofóbico do SBS, é necessário um tratamento superficial afim de torná-lo hidrofílico antes de realizar este recobrimento. Assim, os filmes de SBS foram submetidos a um tratamento de plasma de ar durante 5 minutos através do uso do equipamento Plasma Cleaner PDC-002 (Harrick, EUA), o que introduziu grupos funcionais na superfície dos filmes (De Aguiar et al., 2021), e assim são obtidos filmes de SBS com caráter hidrofílico (SBS-Plasma).

Após a obtenção dos filmes de SBS-Plasma, foi realizado o seu recobrimento com PPi a partir da polimerização *in situ* do monômero (pirrol) na presença dos filmes, conforme o protocolo descrito a seguir. Foram adicionados 48 mL de água deionizada e os filmes de SBS-Plasma em um béquer de 250 mL, mantido sob agitação em uma incubadora *shaker* SL-221 (Solab, Brasil). Passados 10 minutos, adiciona-se ao béquer 1 mmol de pirrol, mantendo-o sob agitação por mais 10 minutos. Depois deste

tempo, são adicionados 2 mL de uma solução 1 M de FeCl_3 e o béquer mantido sob agitação por 4 horas. Após o término da polimerização, o composto SBS/polipirrol (SBS/PPI) é retirado do béquer, lavado com água deionizada e deixado secar à temperatura ambiente. Todo o processo de polimerização aconteceu sob as condições de rotação de 120 rpm e temperatura de 5 °C, sendo ilustrado na Fig. 37.

Figura 37 – Esquematização das etapas da polimerização *in situ* do pirrol na presença dos filmes de SBS.



Fonte: O Autor (2023).

4.3.4 Caracterização dos materiais

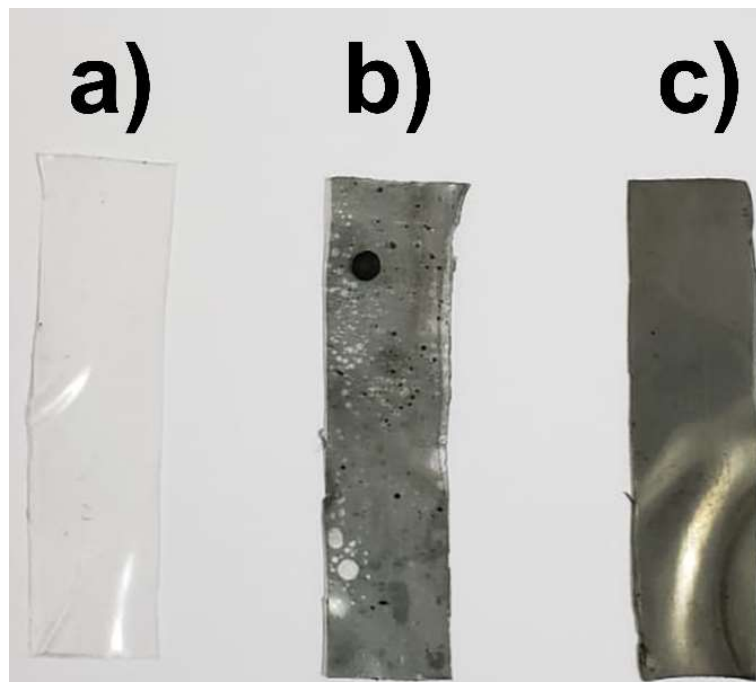
As análises de caracterização dos materiais foram realizadas através das técnicas de MEV, ângulo de contato, FTIR, ensaio de tração e medidas elétricas. As análises da morfologia dos filmes foram realizadas pelo uso de um microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN, República Tcheca). Para isto, as amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono dupla face, a qual estava fixa em um porta-amostra, seguidas da deposição de uma camada de 20 nm de ouro-paládio por meio de uma metalizadora SC7620 (Quorum Technologies, Inglaterra). Já as medidas de ângulo de contato foram realizadas usando um medidor de ângulo de contato CAM 100 (KSV, Finlândia), através de três medições estáticas da interação de gotas de água deionizada com a superfície dos filmes. Com relação às análises de FTIR, enquanto que para o PPI foi usado um espectrofotômetro IRTracer-100 (Shimadzu, Japão) através da técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr) com varredura na região de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} , visto que o mesmo se encontrava em forma de

pó. Já para os filmes de SBS e SBS/PPi, foi utilizado um espectrofotômetro Spectrum 400 (Perkin Elmer, EUA) através da técnica de refletância total atenuada (ATR), com varredura na região de 4000 cm^{-1} até 600 cm^{-1} . A caracterização mecânica dos filmes foi realizada através do ensaio de tração, realizado em uma máquina universal de ensaios modelo DL 10000 (EMIC, Brasil), ao submetermos as amostras, nas dimensões de $1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$, a uma taxa de deformação de 5 mm/min . Por fim, as medidas de elétricas foram realizadas por curva I-V em um analisador de parâmetros 2400 SourceMeter (Keithley, EUA). Para isto, foram fixados contatos elétricos nas extremidades dos filmes com o auxílio de uma fita de cobre, sendo os mesmos submetidos a uma tensão DC de -1 V até 1 V .

4.4 RESULTADOS

Tal como foi realizado nas análises do compósito LC/PPi no Capítulo 3, a primeira caracterização a ser realizada nos filmes de SBS e SBS/PPi foi a análise visual. Conforme pode ser observado na Fig. 38(a), os filmes de SBS são transparentes. Contudo, após a polimerização do pirrol, eles apresentam uma coloração escura, em tons de preto e cinza, como podemos observar nas Figs. 38(b) e (c), os quais são característicos do PPi. Portanto, temos de fato o primeiro indicativo do recobrimento das cadeias de PPi na superfície do filme de SBS (Skotheim; Reynolds, 2007). Entretanto, ao comparamos os filmes das Figs. 38(b) e 34(c), é possível observar uma diferença no grau de recobrimento destes filmes, sendo a cobertura não homogênea para o filme apresentado na Fig. 38(b). Nele, temos a presença de regiões transparentes, indicativo de que não houve crescimento de PPi na região. Esta diferença decorre do método de preparação das amostras. Enquanto o filme da Fig. 38(b) foi preparado sem o tratamento de plasma, o filme da Fig. 38(c) foi obtido após o SBS passar pelo tratamento de plasma de ar. Assim, visando a obtenção de um recobrimento homogêneo, realiza-se sempre o tratamento de plasma do SBS antes do seu recobrimento com PPi.

Figura 38 – Fotografia dos filmes de SBS (a) e SBS/PPi, sendo o compósito obtido através do recobrimento de SBS sem o tratamento prévio de plasma (b) e após este tratamento (c).

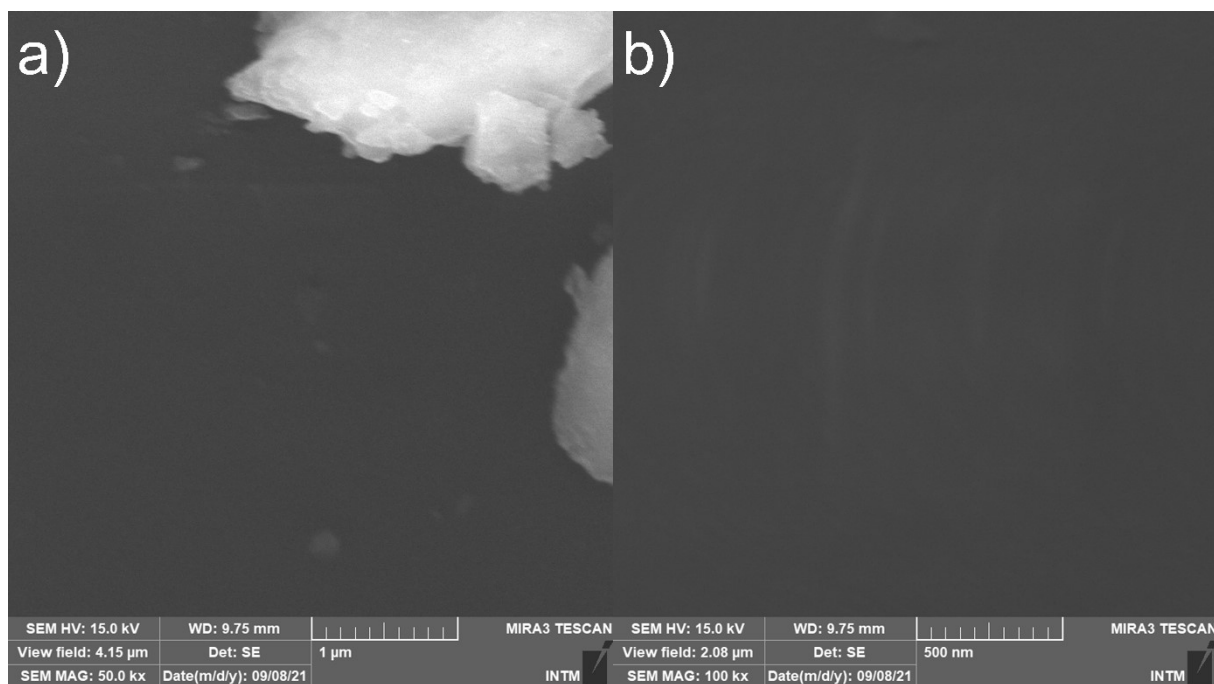


Fonte: O Autor (2023).

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

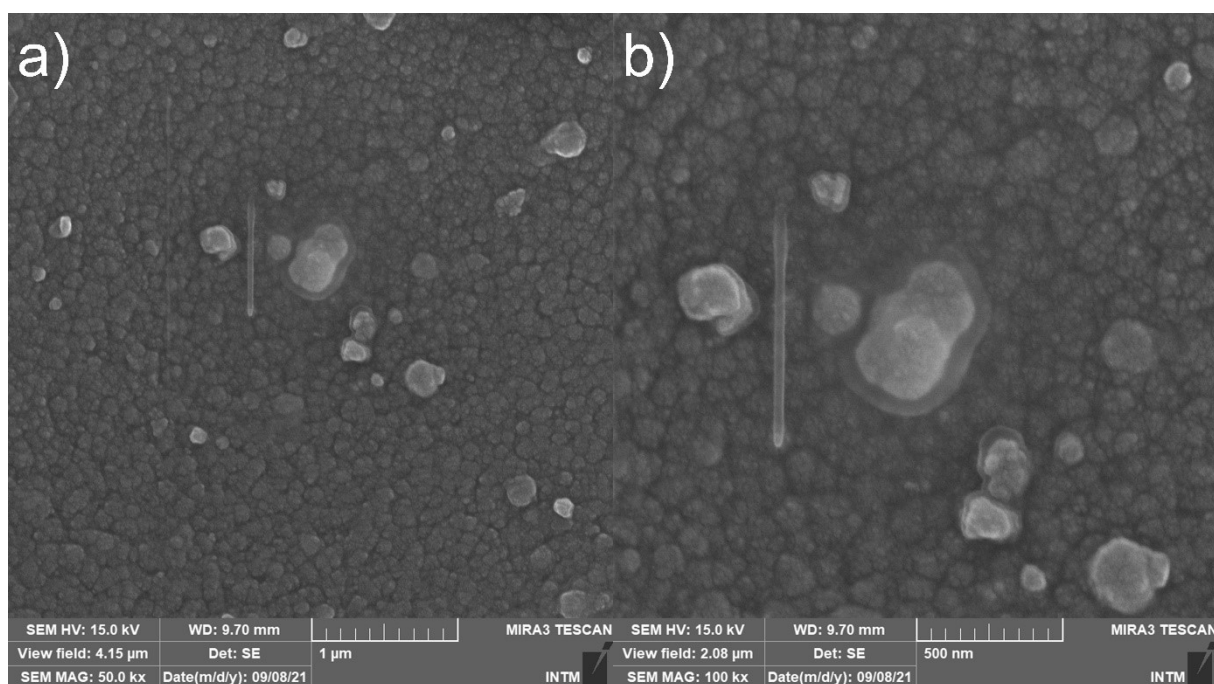
Para avaliarmos a morfologia da superfície dos filmes de SBS antes e após o recobrimento com PPi foram obtidas imagens de MEV, apresentadas nas Figs. 39 e 40. Com relação aos filmes de SBS, é possível observar, em geral, a presença de uma superfície lisa, como evidenciado na Fig. 39(b). Entretanto, como podemos ver na parte superior da Fig. 39(a), pode-se observar também partículas na superfície, apesar de ocorrerem em pequenas partes. Estas partículas decorrem da etapa de evaporação do solvente, mesmo após sua realização em ambiente controlado, com temperatura e superfície em contato com ar regulados. Já no que se refere aos filmes de SBS/PPi, nas Figs. 40(a) e 40(b) podemos observar uma rugosidade na superfície do filme, decorrente do recobrimento da superfície com outro polímero, o polipirrol. Desta forma, podemos visualizar o recobrimento dos filmes de SBS com PPi, que apresentam uma morfologia esférica na escala nanométrica. Além disto, observa-se que o PPi recobriu o filme de maneira homogênea, ao longo de toda a superfície.

Figura 39 – Micrografias dos filmes de SBS com magnificação de 50.000x (a) e 100.000x (b).



Fonte: O Autor (2023).

Figura 40 – Micrografias dos filmes de SBS/PPI com magnificação de 50.000x (a) e 100.000x (b).



Fonte: O Autor (2023).

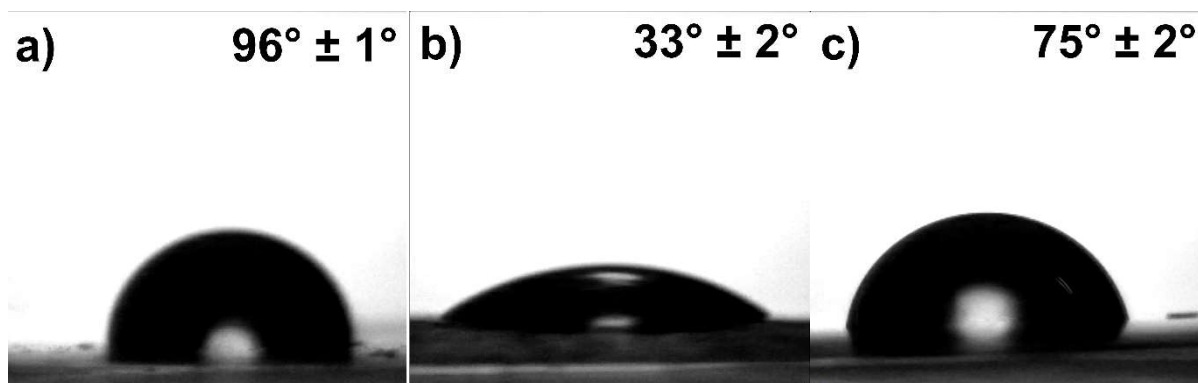
4.4.2 Ângulo de contato

A análise da molhabilidade de um material é uma etapa fundamental para avaliarmos o grau de recobrimento de um filme com as cadeias de polipirrol. Para que

o recobrimento ocorra de uma maneira eficiente, é necessário que a superfície apresente um caráter hidrofílico. Desta forma, necessita-se que materiais hidrofóbicos sejam submetidos a um tratamento superficial de modo a aumentar a hidrofilicidade, o que, no caso deste trabalho, foi realizado através de um tratamento de plasma de ar. A explicação por trás deste fenômeno se dá pela maior adesão do monômero à superfície do filme quando este apresenta um caráter hidrofílico. Portanto, após o monômero entrar em contato com o agente oxidante, iniciando então o processo de polimerização, ele crescerá externamente ao filme de SBS, recobrindo-o (Alcaraz-Espinoza et al., 2015; De Aguiar et al., 2021).

Conforme vimos anteriormente na Fig. 38, é visualmente perceptível a diferença no grau de recobrimento do SBS quando submetido ao tratamento de plasma em relação a um que não foi submetido a esse tratamento. Para que se possa confirmar a obtenção de SBS hidrofílico, e avaliar a molhabilidade dos compósitos de SBS/PPI, na Fig. 41 são apresentados os resultados das medidas de ângulo de contato do SBS, SBS-Plasma e SBS/PPI.

Figura 41 – Medidas de ângulo de contato dos filmes de SBS (a), SBS-Plasma (b) e SBS/PPI (c).



Fonte: O Autor (2023).

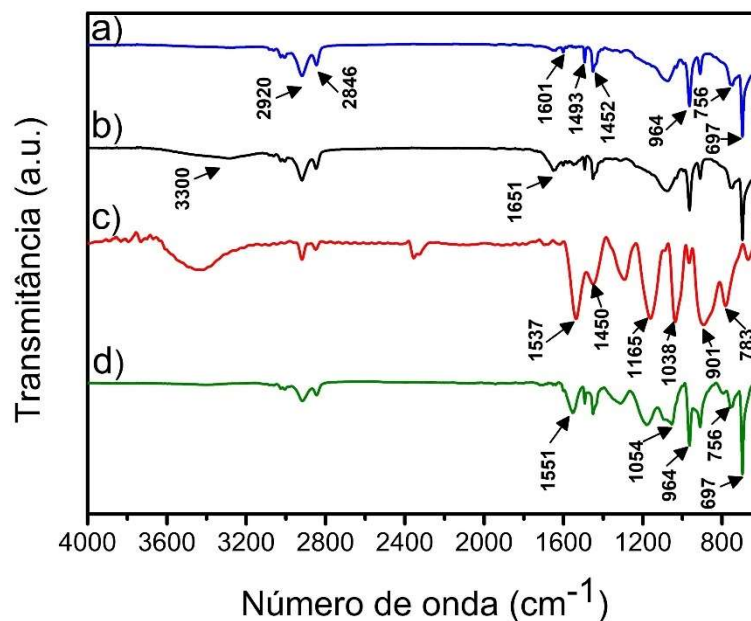
Conforme observado na Fig. 41(a), o SBS apresentou um caráter hidrofóbico, visto que o ângulo de contato foi $96^\circ \pm 1^\circ$, um resultado consistente com o obtido em outros trabalhos da literatura (Duong et al., 2018; Mousavinezhad; Mousavi; Saljoughi, 2019; Remya et al., 2021). Contudo, após o tratamento superficial com plasma de ar, temos o valor do ângulo de contato de $33^\circ \pm 2^\circ$ para os filmes SBS-Plasma, o que os caracteriza como materiais hidrofílicos. A explicação por trás desta mudança superficial decorre da introdução de grupos funcionais polares na superfície do filme (Guruvenket et al., 2004; Zhang; Dougal; Yeganeh, 2000). Desta forma, conseguimos

justificar a diferença dos filmes de SBS/PPI quando obtidos a partir dos filmes de SBS e SBS-Plasma. Por fim, com relação à molhabilidade do SBS/PPI, temos um ângulo de contato de $75^\circ \pm 2^\circ$. Apesar deste valor estar na faixa de materiais hidrofílicos, tivemos uma diminuição da hidrofilicidade, se comparado ao SBS-Plasma, um resultado que pode ser atribuído da natureza hidrofóbica do PPI (De Aguiar et al., 2021; Talebi; Labbaf; Karimzadeh, 2020; Yuan; Lee, 2013).

4.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Fig. 42, podemos observar os espectros de absorção no infravermelho do SBS, SBS-Plasma, PPI e SBS/PPI. Com relação ao SBS, é observado tanto bandas características do butadieno quanto do estireno, os quais compõem o copolímero SBS. Quanto ao butadieno, temos em 964 cm^{-1} um pico relacionado à deformação angular fora de fase da ligação trans-1,4 C=C (Kennedy et al., 2009; Kennedy; Higginbotham, 2011). Já para o estireno, observa-se tanto em 1601 cm^{-1} um pico relativo à vibração de estiramento das ligações C=C do anel aromático, quanto em 756 cm^{-1} e 697 cm^{-1} picos devidos à deformação angular fora do plano das ligações C-H, que são características dos anéis de benzeno monossubstituído. Por fim, além destes picos, observa-se em 2920 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} o estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos CH_2 , respectivamente, como também a vibração de deformação angular das ligações C-H em 1493 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} (Kennedy et al., 2009; Kepić et al., 2018; Zhang et al., 2014). Já ao analisarmos o espectro do SBS-Plasma, observamos as mesmas bandas descritas anteriormente para o SBS. Contudo, além delas, tem-se o surgimento de uma banda em 3300 cm^{-1} e o alargamento de banda em 1651 cm^{-1} , que estão relacionadas ao tratamento superficial com o plasma de ar. Então, enquanto a primeira é devido à vibração de estiramento das ligações O-H, a segunda corresponde à vibração de deformação angular das ligações O-H (Guruvenket et al., 2004; Morent et al., 2008).

Figura 42 – Espectro de absorção no infravermelho do SBS (a), SBS-Plasma (b), PPI (c) e SBS/PPI (d).



Fonte: O Autor (2023).

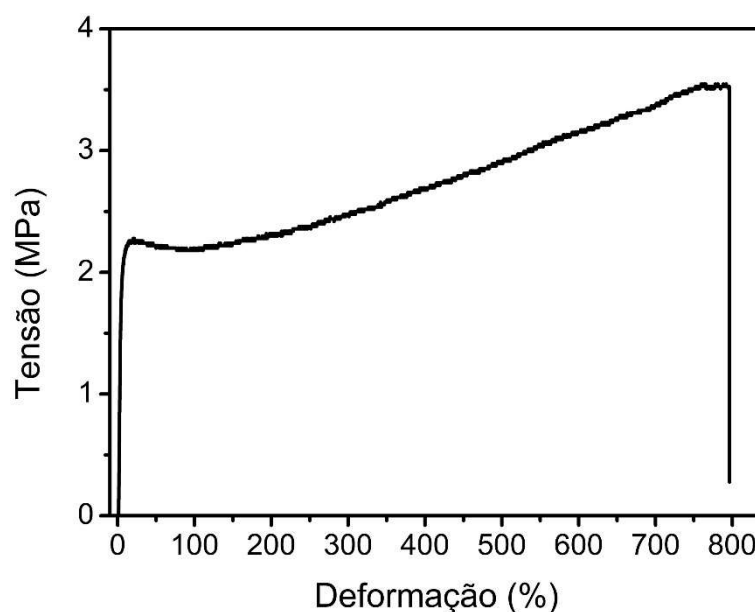
Com relação ao espectro do polímero condutor PPI, enquanto em 1537 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} temos o estiramento das ligações C=C e C-N dos anéis aromáticos, respectivamente, em 1165 cm^{-1} há uma banda de vibração dos anéis de PPI. Já em 1038 cm^{-1} , visualiza-se vibrações de deformação angular no plano das ligações C-H e N-H. Por sua vez, as bandas de 901 cm^{-1} e 783 cm^{-1} estão relacionadas a deformação angular fora do plano das ligações C-H (Alves et al., 2013; Chethan et al., 2019; Minisy et al., 2019; Stejskal; Trchová, 2018).

Por fim, temos o espectro do SBS/PPI. Além de observarmos a sobreposição de bandas do SBS e do PPI, é possível identificar também bandas características de cada material separadamente. A respeito do SBS, enquanto em 964 cm^{-1} temos uma banda característica do polibutadieno, em 756 cm^{-1} e 697 cm^{-1} temos bandas de vibração características do poliestireno. Já a presença de bandas do PPI pode ser observada em 1551 cm^{-1} , que é devida a vibração de estiramento das ligações C=C, e em 1054 cm^{-1} , relacionada com a deformação angular no plano das ligações C-H e N-H.

4.4.4 Ensaio de tração

Na Fig. 43, podemos observar a curva (tensão x deformação) dos filmes de SBS/PPi obtidas pelo ensaio de tração. Conforme é possível visualizar, independente do recobrimento do SBS com o PPi, os filmes mantêm o caráter elastomérico do SBS, visto que o alongamento dos filmes está na ordem de $819,6\% \pm 33,4\%$. Além deste comportamento, na Tabela 6 apresentamos outras propriedades do SBS/PPi extraídas do ensaio de tração.

Figura 43 – Curva tensão x deformação para os filmes de SBS/PPi obtidos pelo ensaio de tração.



Fonte: O Autor (2023).

Tabela 6 – Propriedades dos filmes de SBS/PPi obtidos pelo ensaio de tração.

Tensão de escoamento (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
$2,42 \pm 0,20$	$3,65 \pm 0,21$	$819,6 \pm 33,4$	$63,7 \pm 2,3$

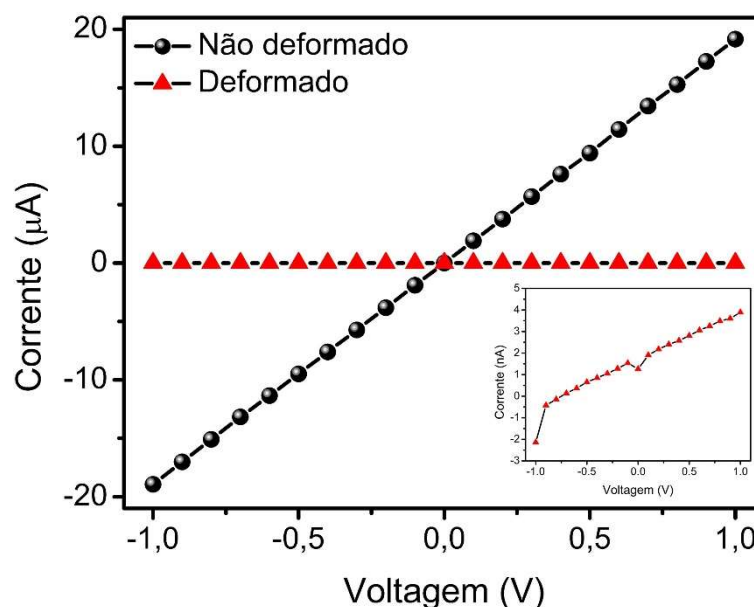
Fonte: O Autor (2023).

4.4.5 Sensoriamento de deformação

Na Fig. 44, podemos observar o resultado preliminar do uso do compósito SBS/PPi no sensoriamento de deformação. As medidas realizadas no filme para uma deformação específica de 0% (estado não tracionado) e 100% (estado tracionado)

apresentaram uma distribuição linear, resultado característico de um comportamento ôhmico. Desta forma, após o ajuste linear dos dados e obtenção da resistência para ambos os estados, obtemos as resistências elétricas do filme no estado não tracionado (R_0) e no estado tracionado (R_f), conforme explicitado na equação 2.20. Através destes valores, verificou-se uma variação da resistência elétrica ($\Delta R/R_0$) na ordem de 8500. Este aumento está possivelmente relacionada a uma separação das cadeias de polipirrol da superfície do SBS, o que assim altera a rede de condução elétrica, e também à presença de rupturas no recobrimento polimérico (Lu et al., 2019; Seyedin et al., 2019; Xu et al., 2021).

Figura 44 – Medidas de curva I-V do filme de SBS/PPi antes e após ser tracionado. Inset: curva I-V do filme de SBS/PPi após tração.



Fonte: O Autor (2023).

4.5 CONCLUSÕES

No presente capítulo foram apresentadas a obtenção e a caracterização dos filmes de SBS, obtidos pelo método de *solution casting*, e dos filmes compósitos de SBS/PPi, obtidos a partir da polimerização *in situ* do pirrol na presença do SBS. Para que o PPi pudesse recobrir o SBS de maneira homogênea, conforme foi visualizado por imagens fotográfica e de MEV, foi necessário previamente tornar o SBS hidrofílico através do tratamento superficial por plasma de ar. Esta mudança no comportamento foi confirmada a partir das medidas de ângulo de contato, o qual era $96^\circ \pm 1^\circ$, e passou

a ser de $33^{\circ} \pm 2^{\circ}$ para o SBS-Plasma e $75^{\circ} \pm 2^{\circ}$ para o SBS/PPi, como também através dos espectros de FTIR, devido ao surgimento de bandas características do tratamento de plasma. Além disto, também a partir do FTIR, foi confirmada a obtenção dos filmes compósitos de SBS/PPi. Já com relação ao ensaio de tração, foi verificado que o SBS apresenta uma alta ductilidade, na ordem de 819,6%. Por fim, a análise preliminar do SBS/PPi no sensoriamento de deformação se mostrou promissor, uma vez que foi observada uma variação da ordem de 8500 para a resistência elétrica.

4.6 PERSPECTIVAS

Conforme discutido anteriormente neste capítulo, a prova de conceito dos filmes de SBS/PPi confirmou o potencial deste compósito para atuar no sensoriamento de deformação. Desta forma, como principal perspectiva futura temos o desenvolvimento desta aplicação através da obtenção da curva de variação da resistência elétrica em função da taxa de deformação, sensibilidade, histerese, estabilidade da resposta ao ser submetido a ciclos de deformação e determinação do mecanismo de sensoriamento. Para a determinação das propriedades do sensor, medidas de resistência elétrica dos filmes deverão ser realizadas ao os fixarmos em uma máquina universal de ensaios, possibilitando assim o controle da taxa de deformação.

Na continuidade, também há a perspectiva de investigar o efeito de polimerizações sucessivas de PPi sobre as respostas do sensor, assim como avaliar o uso de filmes de SBS/PPi obtidos através do recobrimento de filmes de SBS já no estado deformado. Por fim, também há a perspectiva de estudar o grau de anisotropia da condutividade do SBS/PPi ao ser deformado. Contudo, neste caso, será necessário realizar adaptações tanto na forma dos filmes utilizados quanto na metodologia de ensaio.

5 CONCLUSÃO GERAL

Ao longo deste trabalho de Doutorado foram discutidas as sínteses e caracterizações de diferentes compósitos baseados em polímeros condutores, e suas aplicações na remoção de corantes de meios aquosos e no sensoriamento por deformação. A fabricação destes compósitos foi realizada por meio da polimerização química *in situ* do monômero pirrol na presença de matrizes poliméricas previamente escolhidas para cada uma das aplicações, as quais foram selecionadas com a finalidade de otimizar as propriedades do material para a respectiva aplicação.

Para o desenvolvimento do compósito com o objetivo de remover de contaminantes dos meios aquosos, foi escolhida como matriz a *Luffa cylindrica*. Além dela ser um material abundante na região do Nordeste, ele possui uma elevada área superficial, não é tóxica e é biodegradável. Desta forma, o compósito obtido se mostrou um material bastante promissor para o recobrimento com o PPI (LC/PPI). Por meio dos diversos fatores e parâmetros de adsorção, otimizou-se o processo de captura da tartrazina. Através dos estudos, pode-se verificar que a LC/PPI possui uma excelente capacidade de adsorção e possibilidade de reutilização. Além disto, mostramos também que a LC/PPI é capaz de capturar corantes diferentes, sejam eles catiônicos (Azul de Toluidina e Azul de Metileno) ou aniônico (Remazol Black B).

Através deste trabalho, foi verificado que o desenvolvimento de um compósito entre polímero condutor e um biopolímero tem um grande potencial para a remoção de contaminantes de meios aquosos. Desta forma, temos como perspectivas futuras a busca de outro biopolímero para atuar como matriz, cujas propriedades possibilitem uma maior capacidade de adsorção de contaminantes, ou o aprimoramento do uso deste material, seja através da captura de diferentes contaminantes ou na otimização da polimerização.

Outro material desenvolvido durante esta tese consiste em filmes elastoméricos de SBS/PPI para o sensoriamento de deformação. Após a síntese e caracterização deste material, verificou-se que o compósito obtido possui tanto as propriedades elastoméricas, advindas do SBS, como também a condutividade elétrica do PPI. Ensaio preliminares demonstraram com sucesso o seu potencial para ser utilizado no sensoriamento de deformação. Como perspectiva futura há a continuidade do desenvolvimento da aplicação deste material pelo grupo de pesquisa, assim como

estudar o efeito dos graus de polimerização e o grau de anisotropia da condutividade durante o processo de deformação dos filmes.

Por fim, ao decorrer destes 4 anos de doutoramento, diversos trabalhos foram publicados em periódicos internacionais e em congressos científicos. No apêndice A é apresentado todos os trabalhos publicados, assim como os artigos que estão em processo de preparação/submissão.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 4, p. 215–223, 2013.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- ALBADARIN, A. B. et al. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 193–202, 2012.
- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J. et al. Hierarchical Composite Polyaniline–(Electrospun Polystyrene) Fibers Applied to Heavy Metal Remediation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 13, p. 7231–7240, 2015.
- ALVES, K. G. B. et al. Magnetite/Polypyrrole Hybrid Nanocomposites as a Promising Magnetic Resonance Imaging Contrast Material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 3170–3176, 2013.
- AMIN, K. A.; AL-SHEHRI, F. S. Toxicological and safety assessment of tartrazine as a synthetic food additive on health biomarkers: A review. **African Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 6, p. 139–149, 2018.
- AMJADI, M. et al. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite. **ACS Nano**, v. 8, n. 5, p. 5154–5163, 2014.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.
- ANASTOPOULOS, I.; PASHALIDIS, I. Environmental applications of *Luffa cylindrica*-based adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 319, p. 114127, 2020.
- ANSARI, R.; BANIMAHDI KEIVANI, M.; FALLAH DELAVAR, A. Application of

polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 1931–1939, 2011.

ASAD, S. A. et al. Integrated phytochemical heavy metal remediation strategies for a sustainable clean environment - A review. **Chemosphere**, v. 217, p. 925–941, 2019.

AWAD, A. M. et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, p. 115719, 2019.

BAKATULA, E. N. et al. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7823–7833, 2018.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 2017.

BHAUMIK, M.; MCCRINDLE, R.; MAITY, A. Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole–polyaniline nanofibres. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 506–515, 2013.

BOECKEL, C. **Poluição por lixo doméstico na Baía de Guanabara cresce durante isolamento social, diz Inea**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2020/06/11/poluicao-por-lixo-domestico-na-baia-de-guanabara-cresce-durante-isolamento-social-diz-inea.ghtml>>. Acesso em: 22 jul. 2021.

BOUDECHICHE, N. et al. Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 167–180, 2016.

BOUKOUSSA, B. et al. Adsorption behaviors of cationic and anionic dyes from aqueous solution on nanocomposite polypyrrole/SBA-15. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 10, p. 7372–7386, 2018.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting

Polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.

BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction**. [s.l.] Springer, 2007.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering : an introduction**. 10. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2018.

CARRAHER JUNIOR, C. E. **Seymour/Carraher's Polymer Chemistry**. 6. ed. [s.l.] Marcel Dekker, Inc, 2003.

CHETHAN, B. et al. Polypyrrole based core-shell structured composite based humidity Sensor operable at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 296, p. 126639, 2019.

CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.

COSTA, P. et al. Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene-butadiene- styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensor applications. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 201, p. 458–467, 2013.

CUI, Z. et al. Radiolytic Method as a Novel Approach for the Synthesis of Nanostructured Conducting Polypyrrole. **Langmuir**, v. 30, n. 46, p. 14086–14094, 2014.

DA ROCHA, H. D. et al. Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 110, p. 8–20, 2020a.

DA ROCHA, H. D. et al. Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 110, p. 8–20, 2020b.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and**

Interface Science, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DE AGUIAR, M. F. et al. Polypyrrole-coated electrospun polystyrene films as humidity sensors. **Talanta**, v. 234, p. 122636, 2021.

DEBNATH, S. et al. Single stage batch adsorber design for efficient Eosin yellow removal by polyaniline coated ligno-cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 732–739, 2015.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 14, p. 635–636, 1979.

DIAZ, A. F.; LOGAN, J. A. Electroactive polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 111, n. 1, p. 111–114, 1980.

DOS REIS, G. S. et al. Flexible supercapacitors of biomass-based activated carbon-polypyrrole on eggshell membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106155, 2021.

DUONG, H. C. et al. A novel electrospun, hydrophobic, and elastomeric styrene-butadiene-styrene membrane for membrane distillation applications. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 420–427, 2018.

EBRAHIMPOOR, S. et al. Optimization of Tartrazine Adsorption onto Polypyrrole/SrFe₁₂O₁₉/Graphene Oxide Nanocomposite Using Central Composite Design and Bat Inspired Algorithm with the Aid of Artificial Neural Networks. **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 1, p. 159–170, 2021.

EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM**. 2. ed. [s.l.] Springer, 2016.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3, p. 314–320, 2011.

ELHKIM, M. O. et al. New considerations regarding the risk assessment on Tartrazine. An update toxicological assessment, intolerance reactions and maximum theoretical daily intake in France. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 47, n. 3, p.

308–316, 2007.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

G1. **Rejeitos de fábricas de jeans deixam água do Rio Capibaribe vermelha.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2017/01/rejeitos-de-fabricas-de-jeans-deixam-agua-do-rio-capibaribe-vermelha.html>>. Acesso em: 22 jul. 2021.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GAUTAM, P. K. et al. Preparation of activated carbon from Alligator weed (*Alternanthera philoxeroides*) and its application for tartrazine removal: Isotherm, kinetics and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2560–2568, 2015a.

GAUTAM, R. K. et al. Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of *Lantana camara*: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 79–88, 2015b.

GHALI, L. et al. Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties. **Materials Letters**, v. 63, n. 1, p. 61–63, 2009.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4. ed. [s.l.] Springer, 2018.

GONÇALVES JÚNIOR, A. A.; DE SOUSA, A. R. **Fundamentos de Metrologia Científica e Industrial**. 1. ed. [s.l.] Manole, 2008.

GONG, Y.; TANG, J.; ZHAO, D. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review. **Water Research**, v. 89, p. 309–320, 2016.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, p. 111100, 2019.

GURUVENKET, S. et al. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene.

Applied Surface Science, v. 236, n. 1–4, p. 278–284, 2004.

HE, X. et al. Cellulose and cellulose derivatives: Different colloidal states and food-related applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117334, 2021.

HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2591–2611, 2001.

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

HU, Q.; PANG, S.; WANG, D. In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review. **Separation & Purification Reviews**, p. 1–19, 2021.

HU, Y. et al. Dyes Adsorption onto Fe₃O₄-Bis(trimethoxysilylpropyl)amine Composite Particles: Effects of pH and Ionic Strength on Electrostatic Interactions. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 2, p. 617–622, 17 jan. 2019.

ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 12, n. 1, p. 11–20, 1974.

JAIN, R.; JADON, N.; PAWAIYA, A. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 363–373, 2017.

JAKOB, M. et al. The Strength and Stiffness of Oriented Wood and Cellulose-Fibre Materials: A Review. **Progress in Materials Science**, v. 125, p. 100916, 2021.

JEEVAHAN, J. et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 15, n. 2, p. 231–250, 2018.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**,

v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KENNEDY, J. E. et al. Synthesis and characterisation of styrene butadiene styrene-g-acrylic acid for potential use in biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 5, p. 1655–1661, 2009.

KENNEDY, J. E.; HIGGINBOTHAM, C. L. Synthesis and characterisation of styrene butadiene styrene-g-N-vinyl-2- pyrrolidinone for use in biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 2, p. 246–251, 2011.

KEPIĆ, D. P. et al. Simple route for the preparation of graphene/poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) nanocomposite films with enhanced electrical conductivity and hydrophobicity. **Polymer International**, v. 67, n. 8, p. 1118–1127, 2018.

KHADIR, A.; NEGARESTANI, M.; GHIASINEJAD, H. Low-cost sisal fibers/polypyrrole/polyaniline biosorbent for sequestration of reactive orange 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103956, 2020.

KHALID, M. A. U.; CHANG, S. H. Flexible strain sensors for wearable applications fabricated using novel functional nanocomposites: A review. **Composite Structures**, v. 284, p. 115214, 2022.

KUMAR, G.; PRABHU, K. N. Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 133, n. 2, p. 61–89, 2007.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American chemical society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LI, C.; HSIEH, J. H.; LEE, Y. T. Fabrication and structural characterization of plasma polymerized polypyrrole thin film. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 206–212, 2017.

LI, R. et al. Aquatic environment remediation by atomic layer deposition-based multi-

functional materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. 135, p. 123513, 2021.

LIMA, E. C. et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425–434, 2019.

LIMA, E. C. et al. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 104813, 2021.

LIN, J. W.-P.; DUDEK, L. P. Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 18, n. 9, p. 2869–2873, 1980.

LIU, H. et al. Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 1, p. 157–166, 2016.

LIU, H. et al. Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 45, p. 12121–12141, 2018.

LIU, L. et al. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 3, p. 432–442, 2015.

LU, F.; ASTRUC, D. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 408, p. 213180, 2020.

LU, Y. et al. Recent developments in bio-monitoring via advanced polymer nanocomposite-based wearable strain sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 123, p. 167–177, 2019.

MA, F. et al. Polydopamine-assisted deposition of polypyrrole on electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibers for bidirectional removal of cation and anion dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 432–444, 2018.

MACDIARMID, A. G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel

Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.

MAHMUD, H. N. M. E.; HUQ, A. K. O.; YAHYA, R. B. The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p. 14778–14791, 2016.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. . Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens - UFSC, [s.d.]. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2022

MARTINEZ-PAVETTI, M.-B. et al. Study on two eco-friendly surface treatments on *Luffa cylindrica* for development of reinforcement and processing materials. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2420–2427, 2021.

MARTINI, B. K. et al. Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6669–6679, 2018.

MINISY, I. M. et al. Cationic dyes as morphology-guiding agents for one-dimensional polypyrrole with improved conductivity. **Polymer**, v. 174, p. 11–17, 2019.

MOLAPO, K. M. et al. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 11859–11875, 2012.

MOLAVI, H.; POURGHADERI, A.; SHOJAEI, A. Experimental Study on the Influence of Initial pH, Ionic Strength, and Temperature on the Selective Adsorption of Dyes onto Nanodiamonds. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 4, p. 1508–1514, 2019.

MORENT, R. et al. Comparison between XPS- And FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 3–4, p. 597–600, 2008.

MOUSAVINEZHAD, S. A.; MOUSAVI, S. M.; SALJOUGH, E. Preparation and

characterization of styrene-butadiene-styrene membrane incorporated with graphene nanosheets for pervaporative removal of 1,2,4-trimethylbenzene from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 378, p. 120689, 2019.

MOZAFFARI MAJD, M. et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of the Total Environment**, v. 812, p. 151334, 2022.

NASAR, A.; MASHKOOR, F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 5333–5356, 2019.

PARK, J.-E.; ATOBE, M.; FUCHIGAMI, T. Sonochemical synthesis of conducting polymer–metal nanoparticles nanocomposite. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 5, p. 849–854, 2005.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

POLIGNANO, M. V.; LEMOS, R. S. Rompimento da barragem da Vale em Brumadinho: impactos socioambientais na Bacia do Rio Paraopeba. **Ciência e Cultura**, v. 72, n. 2, p. 37–43, 2020.

POPLE, J. A.; WALMSLEY, S. H. Electronic states of long polyenes with alternating bond lengths. **Transactions of the Faraday Society**, v. 58, n. 0, p. 441–448, 1962.

QAZI, T. H.; RAI, R.; BOCCACCINI, A. R. Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: A review. **Biomaterials**, v. 35, n. 33, p. 9068–9086, 2014.

RABELLO, M. S. **Estrutura e Propriedades de Polímeros**. 1. ed. Campina Grande: Ed. do Autor, 2021.

REGUEIRA, C. **Cheiro e gosto ruins na água do RJ não foram por geosmina, segundo análises da UFRJ**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2020/06/04/cheiro-e-gosto-ruins-na-agua-do-rj-nao-foram-causados-pela-geosmina-segundo-analises-da-ufrj.ghtml>>. Acesso em: 22 jul. 2021.

REMYA, V. P. R. et al. Compatibilization of epoxidized triblock copolymer on the generation of self-assembled nanostructured epoxies and their surface wettability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 10, p. 49985, 2021.

ROTH, S.; CARROLL, D. **One-dimensional metals: conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004.

ROUF, T. B.; KOKINI, J. L. Biodegradable biopolymer–graphene nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 22, p. 9915–9945, 2016.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. [s.l.: s.n.].

ROVINA, K.; SIDDIQUEE, S.; SHAARANI, S. M. A Review of Extraction and Analytical Methods for the Determination of Tartrazine (E 102) in Foodstuffs. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 309–324, 2017.

RUNYAN, W. R. **Semiconductor Measurements and Instrumentation**. [s.l.] McGraw-Hill, 1975.

SAHNOUN, S. et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 3, p. 391–398, 2018.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 2018.

SAYYED, A. J. et al. Cellulose-based nanomaterials for water and wastewater treatments: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106626, 2021.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2005.

SEKI, Y. et al. Characterization of Luffa cylindrica fibers and the effect of water aging on the mechanical properties of its composite with polyester. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 4, p. 2330–2337, 15 fev. 2012.

SETHUPATHY, S. et al. Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 347, p. 126696, 2022.

SEYEDIN, S. et al. Textile strain sensors: A review of the fabrication technologies, performance evaluation and applications. **Materials Horizons**, v. 6, n. 2, p. 219–249, 2019.

SHARMA, B.; MALIK, P.; JAIN, P. Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review. **Materials Today Communications**, v. 16, p. 353–363, 2018.

SHIRAKAWA, H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2574–2580, 2001.

SIMS, R. A.; HARMER, S. L.; QUINTON, J. S. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. **Polymers**, v. 11, n. 3, 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. [s.l.] Bookman, 2002.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. [s.l.] CRC Press, 2007.

SOUZA, S. A. DE. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos**. 5. ed. São Paulo: Editora Blucher, 1982.

SRIVASTAVA, V. et al. Synthesis and application of polypyrrole coated tenorite nanoparticles (PPy@TN) for the removal of the anionic food dye 'tartrazine' and divalent metallic ions viz. Pb(ii), Cd(ii), Zn(ii), Co(ii), Mn(ii) from synthetic wastewater. **RSC Advances**, v. 5, n. 98, p. 80829–80843, 2015.

STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M. Conducting polypyrrole nanotubes: a review. **Chemical Papers**, v. 72, n. 7, p. 1563–1595, 2018.

STRANDWITZ, N. C. et al. In Situ Photopolymerization of Pyrrole in Mesoporous TiO₂. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5319–5322, 2010.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [s.l.] John Wiley and Sons, 2004.

SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. **Physical Review B**, v. 22, n. 4, p. 2099–2111, 15 ago. 1980.

TALEBI, A.; LABBAF, S.; KARIMZADEH, F. Polycaprolactone-chitosan-polypyrrole conductive biocomposite nanofibrous scaffold for biomedical applications. **Polymer Composites**, v. 41, n. 2, p. 645–652, 2020.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TANG, Y. et al. Highly Stretchable and Ultrasensitive Strain Sensor Based on Reduced Graphene Oxide Microtubes-Elastomer Composite. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27432–27439, 2015.

TANOBE, V. O. A. et al. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer Testing**, v. 24, n. 4, p. 474–482, 2005.

TANZIFI, M. et al. Carboxymethyl cellulose improved adsorption capacity of polypyrrole/CMC composite nanoparticles for removal of reactive dyes: Experimental optimization and DFT calculation. **Chemosphere**, v. 255, p. 127052, 2020.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, Á.; GONZALEZ-DELGADO, Á. D. Adsorption of azo-anionic dyes in a solution using modified coconut (*Cocos nucifera*) mesocarp: Kinetic and equilibrium study. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 10, p. 1382, 2021.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Recent advances in green hydrogels from lignin: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 834–847, 2015.

UDAYAKUMAR, G. P. et al. Ecofriendly biopolymers and composites: Preparation and their applications in water-treatment. **Biotechnology Advances**, v. 52, p. 107815,

2021.

UN. **Water and Industry in the Green Economy**. Disponível em: <https://www.un.org/waterforlifedecade/green_economy_2011/pdf/info_brief_water_and_industry_eng.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2021.

VIEIRA, B. M. **Principal causa de poluição da água, falta de coleta de esgoto atinge 83% dos alagoanos e ameaça saúde e turismo**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/natureza/desafio-natureza/noticia/2019/07/23/principal-cao-de-poluicao-da-agua-falta-de-coleta-de-esgoto-atinge-83percent-dos-alagoanos-e-ameaca-saude-e-turismo.ghtml>>. Acesso em: 22 jul. 2021.

WALTMAN, R. J.; BARGON, J.; DIAZ, A. F. Electrochemical studies of some conducting polythiophene films. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 1459–1463, 1983.

WAN NGAH, W. S.; ARIFF, N. F. M.; HANAFIAH, M. A. K. M. Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 206, n. 1–4, p. 225–236, 2010.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, 2020a.

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

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.

XIN, Q. et al. Polypyrrole nanofibers as a high-efficient adsorbent for the removal of methyl orange from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1637–1647, 2015.

XU, X. et al. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on polypyrrole coated bacterial cellulose fibrous network for human motion detection. **Composites Part B: Engineering**, v. 211, p. 108665, 2021.

YADAV, B. S.; DASGUPTA, S. Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 137, n. September 2021, p. 109203, 2022.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAN, T.; WANG, Z.; PAN, Z. J. Flexible strain sensors fabricated using carbon-based nanomaterials: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 22, n. 6, p. 213–228, 2018.

YE, C.; HU, N.; WANG, Z. Experimental investigation of *Luffa cylindrica* as a natural sorbent material for the removal of a cationic surfactant. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 1, p. 74–80, 2013.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: **Surface Science Techniques**. [s.l.] Springer, 2013. p. 3–34.

ZARE, E. N. et al. Electroconductive multi-functional polypyrrole composites for biomedical applications. **Applied Materials Today**, v. 24, p. 101117, 2021.

ZARRAS, P. et al. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 387–394, 2003.

ZHANG, D.; DOUGAL, S. M.; YEGANEH, M. S. Effects of UV Irradiation and Plasma Treatment on a Polystyrene Surface Studied by IR–Visible Sum Frequency Generation Spectroscopy. **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4528–4532, 2000.

ZHANG, J. Physical insights into kinetic models of adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 229, p. 115832, 2019.

ZHANG, Q. et al. Evaluation of the properties of bitumen modified by SBS copolymers with different styrene-butadiene structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 12, p. 1–7, 2014.

ZHOU, J.; LÜ, Q.-F.; LUO, J.-J. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto polypyrrole–based composites. **Journal of Cleaner**

Production, v. 167, p. 739–748, 2017.

ZHOU, M. et al. Lignin fractionation from lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents and its valorization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 156, p. 111986, 2022.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

• Artigos científicos publicados

Research Article



Received: 26 November 2022

Revised: 29 June 2023

Accepted article published: 15 July 2023

Published online in Wiley Online Library:

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/pi.6563

Use of a *Luffa cylindrica*/polypyrrole composite for removing dyes from aqueous media

Maurício F. de Aguiar,^a Andressa N. R. Leal,^b Joyce Silva,^c
Gizele G. F. de Andrade,^d Celso P. de Melo^{c,d} and Kleber G. B. Alves^{a*}



Abstract

We report the preparation of a *Luffa cylindrica*/polypyrrole (LC/PPy) composite and its use for the removal of tartrazine dye (E102) from aqueous media. By use of Fourier transform infrared (FTIR) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopies, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), we were able to confirm that the PPy chains thoroughly coat the LC matrix, with the composite presenting both amorphous and crystalline phases such as pristine LC. We examined the effects of varying parameters, such as the times allotted for the polymerization and the dye-adsorbent interaction, the E102 initial concentration and the temperature and pH of the solution, on the removal capacity (q_e) of the composite. The largest adsorption rate was exhibited by the composite resulting from a 30 min polymerization. At 298 K, the highest value of q_e (374.2 mg g^{-1}) occurred at pH 2.0, after 360 min of interaction. The adsorption process occurs spontaneously and is favored by an increase in temperature, with $q_e = 672.4 \text{ mg g}^{-1}$ at 313 K. We determined that the composite could be used in at least five consecutive adsorption-desorption cycles without noticeable losses of properties. Preliminary experiments indicate that good results were also obtained for the removal of the dyes Remazol Black B, methylene blue and toluidine blue. Overall, these results suggest that the LC/PPy composite is a promising material for use in protocols of removal of dyes from aqueous media. © 2023 Society of Industrial Chemistry.

Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: *Luffa cylindrica*; polypyrrole; tartrazine; adsorption; water remediation

INTRODUCTION

Population growth and continuing industrial development have caused increasing environmental pollution, due to the increasing amounts of sewage and wastewater that are aggravated by the inadequate disposal of discarded contaminants.^{1–6} Heavy metal ions, pesticides, pharmaceuticals and dyes, which are among the pollutants most commonly found in aqueous media, can have toxic, mutagenic and carcinogenic properties.^{1, 2, 7–10} Dyes in particular are found in large quantities in wastewater. For imparting color to other materials, they are widely used in different types of industries, such as textiles, food, leather and cosmetics. It is estimated that about 100 000 different dyes are produced, amounting to approximately 700 000 tons each year.¹¹ In the food and pharmaceutical sectors, tartrazine, a synthetic azo dye also known as E102 or Food Drug & Cosmetic Yellow No. 5 (FD&C Yellow 5), deserves special attention, since it can cause health problems in humans, like allergies, asthma and urticaria.^{12–14} In Table 1, we list some chemical and physical properties of E102.^{14, 15} It is desirable to minimize the presence of dyes in aqueous media, due to their low biodegradability and the fact that their complex organic structures are toxic and can affect aquatic fauna and flora by reducing the penetration of light into water, hence disrupting the photosynthesis of plants and algae.^{7, 16} In addition, through bioaccumulation processes, dyes can be inserted into the human food chain, causing problems such as cancer, mutation, allergies and damage to the nervous system, liver and brain.¹⁷

Although several other methodologies, such as reverse osmosis, irradiation, membrane filtration, advanced oxidative processes, ozonation, coagulation and flocculation, have been used in water remediation protocols,¹¹ adsorption methods are of especial interest for being of low cost and easy operation, while exhibiting a high efficiency for the removal of a wide range of contaminants, such as dyes and heavy metals.^{18, 19} For an efficient adsorption process, desirable properties of an adsorbent material include a high surface area, high porosity, high adsorption capacity, low cost, stability, nontoxicity, eco-friendly and the possibility of reuse. In this regard, conducting polymer-based composites appear as promising materials, presenting a high surface area, adequate porosity and regeneration capacity.^{7, 20} Among them,

* Correspondence to: KGB Alves, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil, E-mail: kleber.gb.alves@ufpe.br

a Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

b Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

c Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

d Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil



Polypyrrole-coated electrospun polystyrene films as humidity sensors

Maurício F. de Aguiar^a, Andressa N.R. Leal^b, Celso P. de Melo^c, Kleber G.B. Alves^{a,*}

^a Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50670-901, Brazil

^b Programa de Pós-Graduação Em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50670-901, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50670-901, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Humidity sensor
Conducting polymer
Polypyrrole
Electrospinning
Polystyrene

ABSTRACT

We report the preparation of flexible polystyrene/polypyrrole (PS/PPy) mats and their successful use as a resistive humidity sensor. These composite membranes were prepared by first obtaining PS films through the electrospinning technique, and then incorporating PPy chains by an *in situ* chemical polymerization of the pyrrole monomer. The PS fibers were homogeneously distributed, with diameters that obeyed a normal distribution with an average value of $(1.04 \pm 0.12) \mu\text{m}$. The deposition of conducting PPy chains on the surface of the PS fibers was confirmed after characterizing the PS/PPy mats by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurements, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). When used as humidity sensors, the PS/PPy mats exhibited a sensor response of 128.6%, with fast response $((54.9 \pm 3.5)\text{s})$ and recovery times $((76.8 \pm 11.1)\text{s})$, and stable response under different humidity conditions over several days. These performance characteristics compare favorably to those of previous resistive humidity sensors discussed in the literature.

1. Introduction

Industrial and agricultural activities, the construction sector, food storage, human comfort, and health care services are important areas of modern society where there is a need for adequate monitoring and control of environmental humidity [1–4]. Relative humidity (RH), defined as the ratio of the partial pressure of water vapor to the equilibrium vapor pressure of water at a given temperature, is the most used variable to assess the content of water vapor in gases [2,5]. It is usually estimated by following the humidity-induced variation of different properties, such as resistance [6], capacitance [7], impedance [8], and techniques, fiber Bragg grating [9], and quartz crystal microbalance [10]. Practical sensors based on different materials must be of low cost and exhibit reliable accuracy, high sensibility, and fast and stable responses [3,11].

Relative to other materials, polymer-based humidity sensors present advantages due to characteristics such as low weight, easy fabrication, and flexibility [12,13]. Besides this, there is a special interest in the use of conducting polymers (CPs) for the development of humidity sensors that exploit the possibility of controlling its electrical property through doping [7,14–16]. Amongst them, polypyrrole (PPy) stands out because of its good environmental stability, high electrical conductivity, and

facile synthesis [16–19]. PPy is mainly obtained through electrochemical or chemical polymerization, although the use of other methods, such as ionizing radiation, emulsion polymerization, sonochemical, photopolymerization, and plasma polymerization, has been reported [20–25]. Chemical polymerization has the advantages of an easier scaling up when necessary, allowing higher productivity and controllability [26,27].

The surface area of a sensor has a great influence on its response since a more extensive interaction with water molecules favors a higher sensibility. In that regard, electrospinning appears as an interesting technique for the preparation of humidity sensors [28,29]. The resulting films are composed of fibers that are formed after the elongation of a viscoelastic polymeric jet under applied high voltage bias. Usually, these fibers have diameters in the scale of nano to micro and exhibit a large surface-to-volume ratio [30,31].

New composite materials based on electrospun fibers of ceramic semiconductors and CPs have been developed in the search for optimized sensors [32,33]. As demonstrated by Pascariu [34] and Wang [35], by increasing the ceramic semiconductor contact area through polymeric matrix calcination, the sensor response is improved. Coating the fibers with CPs is another possibility of increasing the sensor contact area while maintaining film flexibility. However, little attention has

* Corresponding author.

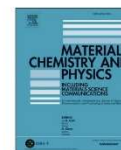
E-mail address: kleber.gbvalves@ufpe.br (K.G.B. Alves).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122636>

Received 12 March 2021; Received in revised form 16 June 2021; Accepted 21 June 2021

Available online 29 June 2021

0039-9140/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Use of hybrid polyacrylonitrile/polypyrrole/polyaniline nonwoven mats for removal of the Remazol Black B dye

Andressa N.R. Leal^a, Maurício F. de Aguiar^b, Winnie Q. Brandão^a, Hérica D. da Rocha^a, Iranildo J. da Cruz Filho^c, Celso P. de Melo^{a,d,*}

^a Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^b Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil

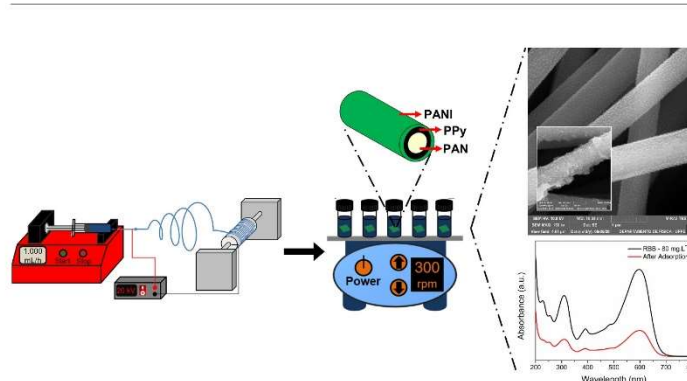
^c Departamento de Antibióticos, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^d Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil

HIGHLIGHTS

- We deposited polypyrrole and polyaniline on electrospun polyacrylonitrile films.
- The PAN/PPy/PANI mats exhibited excellent capacity for adsorbing Remazol Black B.
- The dye captured by the membranes can be completely desorbed in just 5 min.
- These composite mats can be used in several adsorption/desorption cycles.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Polyacrylonitrile
Polypyrrole
Polyaniline
Remazol Black B
Electrospinning

ABSTRACT

We report the preparation of polyacrylonitrile/polypyrrole/polyaniline (PAN/PPy/PANI) mats, a new type of composite membrane obtained through an *in situ* chemical polymerization of pyrrole and aniline on an electrospun polymeric matrix of polyacrylonitrile, and their use for the capture and removal of Remazol Black B (RBB) dye molecules dissolved in an aqueous media. We characterized these membranes through scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet–visible spectroscopy (UV–vis), thermogravimetric analysis (TGA), and contact angle measurements. We observed that the coating of electrospun PAN fibers was uniform, with the resulting membrane exhibiting a hydrophilic character. When exposed to RBB aqueous solutions at room temperature, the PAN/PPy/PANI mats presented the highest adsorption capacity (247.7 mg g^{-1}) at pH 2. While the kinetics and adsorption isotherm data were best described by pseudo-second-order (PSO) and Langmuir models, respectively, the RBB adsorption was favored by an

* Corresponding author. Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brazil.

E-mail address: celso.melo@ufpe.br (C.P. de Melo).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128447>

Received 11 July 2023; Received in revised form 1 September 2023; Accepted 11 September 2023

Available online 12 September 2023

0254-0584/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Electrospun polystyrene/graphene oxide fibers applied to the remediation of dye wastewater

Larissa M.S. de Farias^a, Marcos G. Ghislandi^{b,c,*}, Maurício F. de Aguiar^a, Dáfenes B.R.S. Silva^a, Andressa N.R. Leal^d, Felipe de A.O. Silva^b, Tiago J.M. Fraga^c, Celso P. de Melo^d, Kleber G. B. Alves^a

^a Department of Mechanical Engineering, Federal University of Pernambuco UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^b Engineering Campus (UACSA), Federal Rural University of Pernambuco UFRPE, 54518-430, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brazil

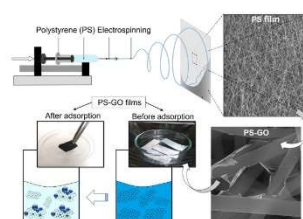
^c Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco UFPE, Av. Prof. Moraes Rego 1235, Cidade Universitária, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^d Department of Physics, Federal University of Pernambuco UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil

HIGHLIGHTS

- Fabrication and use of electrospun polystyrene fiber covered with graphene oxide.
- GO-coated polystyrene is a promising adsorbent of the Methylene Blue dye.
- Outstanding adsorptive capacity in comparison to other reported adsorbents.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Polystyrene fiber
Electrospinning
Graphene oxide
Remediation
Textile wastewater
Polymeric composite

ABSTRACT

After preparing composite PSGO films by coating electrospun polystyrene (PS) fibers with graphene oxide (GO), we examined their use as dye adsorbents for water remediation. The GO, which was synthesized via a modified Hummers' method, was adsorbed on the surface of the PS fibers. Through X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetry (TGA) analyses, we characterized the structure and morphology of the composite films, confirming that the GO was successfully incorporated onto the PS fibers. SEM images revealed that the PS fibers exhibited a smooth surface and that the GO was uniformly deposited on them. TGA analysis indicated that the PSGO is composed of ~13 wt % GO and ~87 wt% PS, and that both components exhibited similar thermogravimetric behavior. We examined the removal of the methylene blue (MB) dye from aqueous solutions as a model system to assess the adsorptive properties of the PSGO films. The composite films had a removal capacity that was approximately 2.3 times greater than that of pure PS membranes. For all MB concentrations investigated, the removal of the dye, which was very fast in the first 30 min, the equilibrium value of the adsorption capacity ($q_e = 114 \text{ mg g}^{-1}$) was reached after 120 min. The kinetics of the adsorption process was best described by the pseudo-second-order (PSO) model, which predicted an adsorption capacity (q_p) of 116.69 mg g^{-1} .

* Corresponding author. Engineering Campus (UACSA), Federal Rural University of Pernambuco UFRPE, 54518-430, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brazil.
E-mail address: marcos.ghislandi@ufrpe.br (M.G. Ghislandi).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125356>

Received 14 July 2021; Received in revised form 11 October 2021; Accepted 13 October 2021

Available online 15 October 2021

0254-0584/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.



Antimicrobial plastic films against SARS-COV-2 and pathogenic bacteria

José Wellington Vasconcelos Guerra¹ | Grazielle Rozendo de Cerqueira² |
Maurício Fonsêca de Aguiar¹ | Giselly Alves da Silva³ |
Jessica Catarine Frutuoso do Nascimento⁴ | Duschinka Ribeiro Duarte Guedes⁴ |
Constância Flávia Junqueira Ayres⁴ | Lindomar José Pena⁴ |
Glória Maria Vinhas^{2,3} | Yêda Medeiros Bastos de Almeida^{2,3} |
Carolina Lipparelli Morelli^{1,2}

¹Department of Mechanical Engineering, Federal University of Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil

²Materials Science Program, Federal University of Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil

³Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil

⁴Aggeu Magalhães Institute—Oswaldo Cruz Foundation (Fiocruz), Recife, Brazil

Correspondence

Carolina Lipparelli Morelli, Department of Mechanical Engineering, Federal University of Pernambuco (UFPE), Recife, 50670-901, Pernambuco, Brazil.
Email: carolina.morelli@ufpe.br

Funding information

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco

Abstract

Polymeric films are used in numerous applications in the biomedical area. The incorporation of antimicrobial agents into these materials can prevent their surface from acting as a source of contamination of viruses and bacteria. In the present work, cinnamon and eucalyptus essential oils were incorporated into low-density polyethylene (LDPE) by melt extrusion, as confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. For the success of incorporation, talc was used as an oil carrier and fixer. Despite high processing temperatures used (up to 175°C), the oleophilic character of talc was able to minimize oil losses, as proven by thermogravimetry. Good thermal and mechanical properties evaluated by differential scanning calorimetry and tensile tests were confirmed. In addition, antimicrobial tests confirmed film activity against virus SARS-CoV-2 and bacteria *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. LDPE films incorporated with both oils showed significant antiviral properties against SARS-CoV-2, with viral titers reduction between 95.89% and 100%. Cinnamon oil showed more efficient antibacterial properties than eucalyptus oil, with relative bacterial growths of films next to zero (0.37% for *E. coli* and 2.07% for *S. aureus*). To the best of our knowledge, no previous work has developed plastic films incorporated with essential oils with confirmed antiviral properties against SARS-CoV-2.

KEYWORDS

antimicrobial, antiviral, essential oil, extrusion, plastic film, polyethylene, SARS-CoV-2

1 | INTRODUCTION

Polymer based films can be applied in biomedicine in several areas as bulk materials or coatings, in applications outside the body or intracorporeal.^{1–3} Among these applications can be mentioned wound dressings, contact lenses,

vehicles for encapsulation and controlled release of drugs, coatings for implants or prostheses, blood bags, packagings for medical devices or drugs, clothing, and hospital personal protective equipments (PPE), among others.^{4–7}

In many of these applications, exposure to disease-causing microorganisms such as bacteria and viruses can



Synthesis and Characterization of Polypyrrole/ Fe_3O_4 Nanocomposites: A Promising Material Against Carbon Steel Corrosion

Maurício F. de Aguiar^a, Raissa A. Borges^a, Mônica F.B. Rocha^a, Nadège Bouchonneau^a,
Celso P. de Melo^b, Helinando P. de Oliveira^c, Kleber G.B. Alves^{a*}

^aUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

^bUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

^cUniversidade Federal do Vale do São Francisco, Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, 48902-300, Juazeiro, BA, Brasil.

Received: December 14, 2022; Revised: March 20, 2023; Accepted: May 03, 2023

The use of conducting polymers as coating layers for the protection of surfaces against corrosion represents an important topic for investigation, as reported in the literature. In this work, polypyrrole/ Fe_3O_4 nanoparticles (Fe_3O_4 -NPs/PPy) hybrid nanocomposites (HN) were incorporated as anticorrosive additives in an epoxy paint to protect SAE 1010 carbon steel from corrosion. The HN particles were obtained by chemical polymerization of pyrrole in an aqueous solution in the presence of Fe_3O_4 -NPs and were characterized by infrared absorption spectrophotometry, dynamic light scattering (DLS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used in the analysis of the electrochemical response of the coated surface with and without HN. DLS data showed that the Fe_3O_4 -NPs and Fe_3O_4 -NPs/PPy obtained in solution present average diameters of (19.7 ± 9.6) nm and (63.5 ± 27.7) nm, respectively. TEM images showed Fe_3O_4 -NPs with smaller sizes (10 nm - 30 nm), and that the HN had diameters smaller than 100 nm, consisting of Fe_3O_4 cores coated with polypyrrole. EIS measurements have shown that the addition of HN to the epoxy paint could improve the efficiency of the anticorrosive coating when compared to the original epoxy paint prepared without any corrosion inhibitor.

Keywords: Conducting polymers, nanocomposites, iron oxide, polypyrrole, corrosion.

1. Introduction

Organic coatings are widely used to protect metal structures from corrosive environments as they can be easily applied at a reasonable cost¹. In addition, due to its excellent adhesion, good mechanical properties and chemical resistance in various aggressive environments, such as under conditions of high humidity and wet surfaces², epoxy resins have been used in a wide variety of polymeric coatings to protect surfaces against corrosion. Most of the primer coatings contain iron oxide as one of their additives¹.

The use of conductive polymers in corrosion protection was reported in 1985, by DeBerry³ and in 1987, by MacDiarmid and Ahmad⁴. Many studies involving conductive polymers (CP), such as polyaniline, polypyrrole, and polythiophene, have been performed and reported in the literature⁵⁻⁷, with of aim of investigating the efficiency of conductive polymer coatings in corrosion protection of steels. In this context, polypyrrole (PPy) and polyaniline (PANI), and other CP can also be mixed with non-conductive paints for corrosion control or used as primer coatings⁸⁻¹¹.

The conductive polymer coating acts as an oxidant for the metal substrates, and a stable oxide passivation film is formed. The CP coatings have been investigated and

applied in various technological applications due to their peculiar properties, such as good environmental stability, processability, high conductivity, and low cost^{10,12}.

Several studies also investigated the use of conducting polymer-based nanocomposites for corrosion protection in metal coatings¹³⁻¹⁶. By adding metal, metal oxides, graphene, or graphene oxide in conducting polymers, several works developed hybrid and nanohybrid conducting polymers. Reported results confirmed that these new materials can improve the performance of devices applied in several fields, such as sensors, electronic devices, biomedical applications, or anti-corrosion coatings¹⁵.

On the other hand, magnetite (Fe_3O_4) has found a wide range of applications in several areas, as a result of its good catalytic, electrical, electronic and optical properties¹⁷⁻¹⁹. In a previous study, PPy/ Fe_3O_4 composites were electrochemically synthesized on iron to provide corrosion protection by maintaining the substrate in a passive state²⁰. Fe_3O_4 has been pointed out as an interesting support to be used in anti-corrosive coatings due to the characteristic low-cost, which makes this system as a promising support for further studies in corrosion protection.

Herein, it is reported the synthesis, characterization and electrochemical evaluation of Fe_3O_4 -NPs and Fe_3O_4 -NPs/PPy

*e-mail: kleber.gbalves@ufpe.br



Substrate Coating Produced via Additive Manufacturing with Conducting Polymers: Assessment in The Development of Electrodes

José Victor B. D. Silveira^a, Maurício F. de Aguiar^a, Jardel J. O. Silva^a, Celso P. de Melo^b,
César A. S. Andrade^c, Alberto G. Silva-Junior^c, Helinando P. de Oliveira^d , Kleber G. B. Alves^{a*} 

^aUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

^bUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

^cUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Bioquímica e Biofísica, 50670-420, Recife, PE, Brasil.

^dUniversidade Federal do Vale do São Francisco, Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, 48902-300, Juazeiro, BA, Brasil.

Received: December 06, 2022; Revised: May 17, 2023; Accepted: June 19, 2023

The production of conductive and organic devices from a 3D printer represents a promising strategy for several areas. In particular, the synthesis of polypyrrole-coated acrylonitrile butadiene styrene (ABS) composites can be considered an important step to produce conductive supports for 3D printing. Herein, it is reported the production of ABS samples through the additive manufacturing process (3D printing) accordingly to the Fused Deposition Modeling (FDM) method. The hydrophilic behavior was controlled by the surface treatment using air plasma for the following step of coating with polypyrrole (PPy) via an *in situ* polymerization, using two different oxidants: ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ammonium persulfate (APS). The chemical, optical, surface, and electrical properties of these materials were characterized through Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle measurements, cyclic voltammetry, Scanning Electron Microscopy (SEM), 4-probe electrical measurement, and mechanical tensile testing. The ABS/PPy (FeCl_3) composite exhibited a low electrical contact resistance and better performance for applications that require electrodes with a good conductance level.

Keywords: Additive manufacturing, ABS, Conductive polymer, Polypyrrole.

1. Introduction

Additive manufacturing (AM) technology, first introduced in the 1980s for model building and prototyping, has been commercially available in various forms of 3D printers¹. Unlike conventional conformity and subtractive manufacturing, the strength of 3D printing is the ability to manufacture high-quality, customizable parts from polymers, metals, and ceramics without the requirements from expensive molding or machining procedures^{1,2} favoring the development of shorter and less expensive new product development cycles, through the additive manufacturing technique, it is possible to revalidate geometries and models. In addition to being widely applied in the area of product development and design, the technique is already well known in the medical field for making custom surgical guides and prostheses, for the acquisition of tomographic data and to produce a CAD file that can be a 3D printed template to reproduce the dimensions and specific features of each patient in a personalized way^{3,4}. Furthermore, the use of several new materials, including nanomaterials, functional/smart materials, or even quick-drying concrete, has become possible, enabling

the technique to be applied in the civil construction and architecture market. 3D printing technology has already been shown to allow the manufacture of several houses in a single day⁵⁻⁷. In the electronics industry, the technique has been heavily used in the fabrication of devices capable of storing electrochemical energy, where the unique properties offered by 3D printing can be explored⁸. Some studies already report that carefully designed 3D structures show better performance in batteries and supercapacitors^{9,10}. In addition, some studies have incorporated conductive polymers in the 3D printing process, enabling applications in gas sensing^{11,12} and also in the field of biomedical applications for bone regeneration and drug transport throughout the body¹³⁻¹⁵.

All of these technological achievements show that 3D printing has the potential to revolutionize the traditional manufacturing process, from the aerospace industry to construction and electronics¹⁶. Conducting polymers represent a new class of electronic materials that have attracted growing interest in additive manufacturing, due to the competitive advantages of their electronic and optical properties over conventional polymers, with applications in artificial muscles, manufacturing of electronic devices, solar energy

*e-mail: kleber.gbalves@ufpe.br



Preparation and Characterization of PLA/Polypyrrole Blends with Antibacterial Properties

Mônica F. B. Rocha^a, Maurício F. de Aguiar^a, Glória M. Vinhas^b, Celso P. de Melo^c,

Carolina L. Morelli^a , Kleber G. B. Alves^{a*}

^aUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

^bUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

^cUniversidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, 50670-901, Recife, PE, Brasil.

Received: January 14, 2023; Revised: April 04, 2023; Accepted: May 09, 2023

We discuss the preparation of Polypyrrole and Polylactic Polyacid (PPy/PLA) based blends and the subsequent investigation of their antibacterial properties. After being molded through injection processing, the blends were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Impedance Spectroscopy (IS), contact angle, thermogravimetry (TGA), and dynamic mechanical analysis (DMA). FTIR analysis confirmed the presence of PPy chains and the IS results indicated that the blends prepared with a 50% mass fraction of PPy have a conductive character. While the SEM images reveal the presence of small cracks on the surface of the samples, DMA analyses show that a decrease in their mechanical strength occurs in the 50°C-60°C range, with the blend with a 50% PPy load exhibiting the greater resistance and being able to withstand temperatures of the order of 120°C. The TGA degradation profile varies according to the amount of polypyrrole present in the blends, with those containing 50% PPy being able to retain about 32% of the polypyrrole mass at 600°C. The antibacterial activity tests done with the injected blends reveal that while no inhibition halo was formed for the *Escherichia coli* bacterium, the growth of *Staphylococcus aureus* is inhibited in the 50% PPy blend.

Keywords: Polypyrrole, Polylactic acid, Extrusion, Injection, Antibacterial activity.

1. Introduction

Microbial infection or contamination is a serious problem in clinical/hospital environments, medical devices, hygiene products, water purification systems, textile materials, food packaging, and food storage. To face this, antibiotics are designed to interfere with cell synthesis, proteins, DNA, and other cellular activities¹.

Although a natural process, antibiotic resistance is becoming one of the most pressing threats to global health, due to the large-scale misuse of antibiotics in humans and animals. Many infections (such as pneumonia, salmonellosis, gonorrhea, and tuberculosis) are increasingly more difficult to treat as the most used antibiotics gradually become ineffective². Consequently, some hospital stays become longer, and larger mortality rates and higher medical costs result. The emergence of resistant bacteria has spurred intensive research in different fields, including the development of antimicrobial fabrics and packaging and the introduction of new wide-range biocides for textiles and coatings that can potentially better control and reduce the spread of antibiotic-resistant bacterial strains³.

Polymers with antibacterial properties or polymeric biocides are stable, non-volatile, and do not penetrate the skin, factors that contribute to their low cytotoxicity⁴. In its

turn, conductive polymers (CPs), such as polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy), have received significant attention for reuniting advantageous properties such as easy preparation, low cost, low toxicity, and biocompatibility⁵⁻⁶. Also, they have recently shown excellent antibacterial properties in textiles, with PPy deserving special mention in that regard⁶. The bioactivity of PPy seems to be associated with the presence of positive charges along the main chain, as this cationic behavior confers to them an important antibacterial action. These charges, which are a result of the polymerization process, can be stabilized by anions introduced as counterions into the polymeric matrix⁷.

Due to these properties, polypyrrole has found several applications in sensors and biosensors⁸, supercapacitors⁹, bactericidal agents¹⁰, water remediation¹¹ and disinfection¹², and food packaging¹³. PPy, which is shown to be able to inhibit methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*¹⁴, among other bacteria, has also been used in recent years as an antimicrobial agent in textile applications¹⁵.

The use of antimicrobials is fundamental in various fields, such as the food and textile industries and medicine¹⁶. Blends and conductive composites based on PPy have found applications in the development of biofilms with antibacterial properties¹⁷ against Gram-positive and Gram-negative pathogens. Poly(lactic acid) (PLA) is a biobased polymer suitable

*e-mail: kleber.gbalves@ufpe.br



REMAZOL RED DYE REMOVAL IN WATER SOLUTIONS USING A MIXED ADSORVENT COMPOSED OF *ASPERGILLUS NIGER* AND ELEPHANT GRASS

Andressa N. R. Leal^{1*}
 Luana B. C. de Oliveira²
 Alice C. A. de Lima³
 Maurício F. de Aguiar⁴
 Joyce Silva⁵
 Iranildo J. da Cruz Filho⁶

ABSTRACT

The disposal of untreated textile effluents in aquatic medium can quickly lead to the depletion of dissolved oxygen, resulting in an imbalance in this ecosystem. Several treatment methods are used to remove the color, and among them adsorption has been shown to be a simple, cheap and efficient method of treatment. The objective of this work was to evaluate the ability to remove the Remazol Red dye from a synthetic aqueous solution through the use of a mixed biomass of *Aspergillus niger* and elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum), under different temperature conditions (30, 40 and 50 °C), in concentrations ranging from 25 to 105 mg L⁻¹, time from 0 to 200 minutes and pH 2.0. The kinetic study was characterized by the pseudo-second order model. The Langmuir isotherm model presented the best fit to the linearization technique and presented an adsorption capacity of 3.42 mg g⁻¹ for the model. The spontaneity of the adsorption reaction was obtained by Gibbs free energy. The thermodynamic study indicated that the adsorption was favorable and spontaneous, and that the increase in temperature causes a reduction in the adsorptive capacity. These results using synthetic effluents show that the mixed adsorbent produced in this study is a promising alternative in the treatment of effluents contaminated by Remazol Red.

Keywords: Adsorption; Mixed biomass; Dye removal.

¹ *Corresponding author. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-590, Recife, PE, Brazil.

² Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-560, Recife, PE, Brazil

³ Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-560, Recife, PE, Brazil

⁴ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-901, Recife, PE, Brazil

⁵ Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-560, Recife, PE, Brazil

⁶ Departamento de Antibióticos, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-520, Recife, PE, Brazil

- **Artigos em preparação/submissão:**

- Andrade, G. F.; Andrade, J. S.; Silva, J.; Monte, R. S.; Leal, A. N. R.; **Aguar, M. F.**; Silva, R. J.; Melo, C. P. Protein purification using Chitosan-functionalized Polyacrylonitrile membranes.
- Leal, A. N. R.; Brandão, W. Q.; **Aguar, M. F.**; Kór, D. G.; Melo, C. P.; Almeida, Y. M. B. Use of green Zinc Oxide nanoparticles as a sensing platform of ascorbic and citric acids.
- Leal, A. N. R.; **Aguar, M. F.**; Brandão, W. Q.; Cavalcanti, L. F. M.; Melo, C. P.; Almeida, Y. M. B. Electrospun Polystyrene membranes incorporated with Stearic acid and Zinc Oxide for removing oils from aqueous media.
- Silva, J.; Andrade, G. F.; Leal, A. N. R.; **Aguar, M. F.**; Melo, C. P. Electrospun Polyacrylonitrile membranes coated with Polypyrrole for Glyphosate removal.

- **Patente em preparação:**

- **Aguar, M. F.**; Leal, A. N. R.; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Síntese e caracterização de filmes flexíveis de SBS recobertos com polipirrol para sensoramento de deformação. Patente em preparação para depósito junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial –INPI.

- **Resumos publicados em anais de congresso:**

- **Aguar, M. F.**; Leal, A. N. R.; Rocha, M. F. B.; Cavalcanti, L. F. M.; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Synthesis of SBS/Polypyrrole Flexible Films: Evaluation as Strain Sensors. In: 17th Brazilian Polymer Congress, 2023, Joinville/SC.
- Leal, A. N. R.; **Aguar, M. F.**; Cavalcanti, L. F. M.; Brandão, W. Q.; Alves, K. G. B.; Melo, C. P.; Almeida, Y. M. B. Hydrophobicity Evaluation of Polystyrene/Stearic Acid Electrospun Membranes. In: 17th Brazilian Polymer Congress, 2023, Joinville/SC.
- Cavalcanti, L. F. M.; Brandão, W. Q.; Leal, A. N. R.; **Aguar, M. F.**; Melo, C. P.; Barros, B. S.; Alves, K. G. B. Synthesis of Electrospun Polystyrene Membranes Coated with Graphene Oxide and Polypyrrole: Study of the

Removal of Eriochrome Black T from Aqueous Media. In: 17th Brazilian Polymer Congress, 2023, Joinville/SC.

- Silva, E. F. M.; Silva, D. B. R. S.; **Aguilar, M. F.**; Rocha, M. F. B.; Leal, A. N. R.; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Use of Polystyrene/Polypyrrole/Organophilic Montmorillonite Membrane as a Humidity Sensor. In: 17th Brazilian Polymer Congress, 2023, Joinville/SC.
- **Aguilar, M. F.**; Matias, A. K. S.; Rocha, M. F. B.; Silva, D. B. R. S.; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Polipirrol/Fe₃O₄: um Material Promissor Contra Corrosão do Aço Carbono. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 2022, Águas de Lindóia/SP.
- Silveira, J. V. B. D.; **Aguilar, M. F.**; Silva, J. J. O.; Rocha, M. F. B.; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Recobrimento de Substratos Produzidos via Manufatura Aditiva com Polímeros Condutores: Avaliação no Desenvolvimento de Eletrodos. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 2022, Águas de Lindóia/SP.
- Rocha, M. F. B.; **Aguilar, M. F.**; Morelli, C. L.; Vinhas, G. M.; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Preparação e Caracterização de Blendas Antibacterianas de PLA/Polipirrol Obtidas por Extrusão e Moldadas por Injeção. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 2022, Águas de Lindóia/SP.
- Oliveira, D. A.; Pedrosa, T. L.; Guerra, J. W. V.; Cerqueira, G. R.; Feitosa, R. L. M.; **Aguilar, M. F.**; Almeida, Y. M. B.; Araujo, R. E.; Morelli, C. L. Ativação de superfície de poliuretano através de radiação ultravioleta. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 2022, Águas de Lindóia/SP.
- Silva, J.; Andrade, G. G. F.; Andrade, J. S.; Leal, A. N. R.; **Aguilar, M. F.**; Melo, C. P. Preparation and Characterization of PAN/PPy Membranes for Glyphosate Removal. In: 16th Brazilian Polymer Congress, 2021, Ouro Preto/MG.
- Leal, A. N. R.; **Aguilar, M. F.**; Brandão, W. Q.; Rocha, H. D.; Silva, J.; Da Cruz Filho, I. J.; Melo, C. P. Use of Electrospun Polyacrylonitrile

Membrane Coated with Polypyrrole and Polyaniline for Removal of the Remazol Black B Dye: Kinetic and Equilibrium Studies. In: 16th Brazilian Polymer Congress, 2021, Ouro Preto/MG.

- Silva, D. B. R. S.; **Aguar, M. F.**; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Síntese e Caracterização de Nanofibras de Álcool Polivinílico/Polipirrol/Argila Montmorilonita. In: XX Congresso Internacional de Engenharia Mecânica e Industrial – CONEMI, 2020.
- Silva, D. B. R. S.; **Aguar, M. F.**; Melo, C. P.; Alves, K. G. B. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Polianilina/Álcool Polivinílico/Argila Montmorilonita Organofílica. In: XX Congresso Internacional de Engenharia Mecânica e Industrial – CONEMI, 2020.