UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

ANDRESSA NATHALLY ROCHA LEAL

USO DA MEMBRANA DE POLIACRILONITRILA-POLIPIRROL-POLIANILINA PARA A REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B: ESTUDO DE ADSORÇÃO, DESSORÇÃO, CINÉTICO E TERMODINÂMICA

Recife
2021

ANDRESSA NATHALLY ROCHA LEAL

USO DA MEMBRANA DE POLIACRILONITRILA-POLIPIRROL-POLIANILINA PARA A REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B: ESTUDO DE ADSORÇÃO, DESSORÇÃO, CINÉTICO E TERMODINÂMICA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Área de concentração: materiais não metálicos

Orientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo

Recife
2021

Catalogação na fonte
Bibliotecária Fernanda Bernardo Ferreira, CRB4-2165

L435u Leal, Andressa Nathally Rocha
Uso da membrana de poliacrilonitrila-polipirrol-polianilina para a remoção do corante remazol black b: estudo de adsorção, dessorção, cinético e termodinâmica / Andressa Nathally Rocha Leal. – 2021.
109 f.: il., fig.

Orientador: Celso Pinto de Melo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.
Inclui referências.

1 Materiais não metálicos 2. Adsorção. 3. Poliacrilonitrila. 4. Polímeros condutores. I. Melo, Celso Pinto de (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 65

ANDRESSA NATHALLY ROCHA LEAL

USO DA MEMBRANA DE POLIACRILONITRILA-POLIPIRROL-POLIANILINAPARA A REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B: ESTUDO DE ADSORÇÃO, DESSORÇÃO, CINÉTICO E TERMODINÂMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 11/03/2021.

BANCA EXAMINADORA

Participação via Videoconferência

_____

Profº. Dr. Celso Pinto de Melo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

_____

Profº. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

_____

Profº. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Nestas poucas linhas de gratidão, tenho a oportunidade de ser eu mesma, sem a necessidade de utilizar uma linguagem formal/acadêmica para me expressar. Apresento a vocês a seção mais humanizada da minha dissertação, a qual exigiu de mim empenho e dedicação, embora necessitasse de muitas pessoas para sua conclusão.

Primeiramente, agradeço a Deus, pois sua graça e amor me alcançam e sustentam ao longo de toda a minha vida. A fé que nele possuo me faz perceber como são grandiosas as obras que ele realiza, como são bons e maravilhosos os seus planos. Palavras não serão suficientes para eu expressar a gratidão pelo que ele fez e faz todos os dias da minha existência. Deus é bom em todo tempo!

Agradeço, de um modo especial, aos meus pais, Ailton e Andrea, pois nunca hesitaram em servir a mim e aos meus irmãos. E, principalmente, agradeço por acreditarem que a educação, o ensino e a ciência são molas propulsoras para uma sociedade mais justa e igual. Penso que vocês deveriam receber este título no meu lugar, porque acreditaram/acreditam nele. Nunca conseguirei pagar essa dívida com vocês, pois todos os dias vocês me oferecem doses de amor, sabedoria, conselhos, apoio e esperança. Aproveito para agradecer aos meus irmãos, Júnior e Bárbara, por me ajudarem, incentivarem, apoiarem e não desistirem de mim.

Agradeço aos meus avós paternos, Antônio e Odila, e meus avós maternos, Alcira e Pedro, pelo apoio dedicado ao longo de toda a minha vida, desde a infância à vida adulta. Apesar do ano que passou ter sido um ano difícil (para todos) para vó Pedro e vô Alcira, mas tenho certeza que estão felizes pelo caminho que estou percorrendo.

No mestrado, eu tive a oportunidade de conhecer uma pessoa muito especial, meu namorado, Maurício. Obrigado pelo apoio, carinho, amizade, compreensão, discussões científicas, com certeza você deixou esses dois anos mais felizes.

Agradeço ao professor Celso por ter me aceito no grupo de pesquisa de polímeros não convencionais, pela sua disponibilidade, seus ensinamentos, sua proatividade e discussão científica. Obrigada por me ajudar na conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, Jéssica, Joyce, Gisele, Bruna, Hérica, Gabriela, Winnie, Larissa, Lizeth, Romário e Elton gratidão por toda ajuda e discussão ao longo desses dois anos.

Também, sou grata aos meus amigos de graduação Anastássia, Luana, Gisela e Iranildo. Nós seguimos caminhos diferentes, mas nunca estávamos alheios à realidade um do outro, obrigada pelas conversas, pelas ajudas científicas e pelos momentos de diversão.

Agradeço ao Diego pela sua disponibilidade em ajudar nos meus pedidos de socorro, por seu suporte técnico e amizade. Você foi fundamental para aquisição dos meus resultados.

Não posso deixar de agradecer a PROAES, na pessoa de Laura, pela ajuda dada durante os primeiros 6 meses que eu estava sem bolsa de mestrado. Com certeza a política assistencial estudantil tem importante papel na produção do conhecimento, na formação de pessoas para atuarem na sociedade e, principalmente, na redução das desigualdades sociais e na equalização de oportunidades. Aproveito também para expressar meus agradecimentos aos meus colegas e amigos da casa do estudante.

Por fim, não menos importante, agradeço ao CNPq por todo o suporte financeiro fornecido, possibilitando a realização deste projeto de pesquisa.

RESUMO

O crescimento populacional, com a consequente expansão das atividades industriais e agrícolas, tem contribuído globalmente para a poluição da água. Quando descartados de forma inadequada no meio ambiente, efluentes tóxicos podem causar sérios danos ambientais e à saúde humana. Entre os contaminantes usuais, os corantes merecem atenção especial por serem agressivos à fauna e flora aquáticas, sendo de difícil biodegradabilidade e com elevada toxicidade. Dessa forma, é constante a busca por alternativas para o tratamento de efluentes com cor, de modo a permitir o aumento da disponibilidade de água potável. Nesse sentido, uma técnica que vem se destacando é a de adsorção, por ser um processo eficiente, flexível e de fácil operação, viável e de baixo custo. O presente trabalho é dedicado ao desenvolvimento de uma membrana compósita PAN/PPi/PANI, obtida por meio da polimerização química *in situ* do polipirrol (PPi) e da polianilina (PANI) sobre uma matriz polimérica eletrofiada de poliacrilonitrila (PAN), e a seu uso na captura e remoção do corante Remazol Black B (RBB) de meios aquosos. Depois de caracterizar as membranas compósitas obtidas por meio das técnicas de MEV, FTIR, UV-Vis, e medidas de ângulo de contato e dos diâmetros das fibras, as usamos na remoção de RBB dissolvido em soluções aquosas, como um sistema modelo para a adsorção de contaminantes. Para isso, realizamos estudos sobre as isotermas e a cinética e termodinâmica do processo de adsorção e dessorção, examinando ainda a possibilidade de sua reutilização em ciclos de adsorção e dessorção. Em pH 2, as membranas de PAN/PPi/PANI apresentaram boa capacidade de remoção do RBB, com uma capacidade adsortiva (q_e) de 314,3 mg/g e um tempo de saturação igual a 225 minutos. Os modelos de isoterma e de cinética da adsorção que melhor descrevem o processo são, respectivamente, o de Langmuir e de pseudo-segunda ordem. A adsorção do RBB é favorecida pelo aumento da temperatura, envolvendo uma variação de entropia de 189,5 J mol^{-1} K^{-1}. A membrana PAN/PPi/PANI permite uma completa dessorção do RBB em cerca de 10 minutos, podendo ser usado em vários ciclos de captura/liberação do corante, sem perda notável de suas propriedades. Esses resultados sugerem que a membrana compósita PAN/PPi/PANI se apresenta como um promissor material adsorvente para a remoção de corantes.

Palavras-chave: Adsorção. Poliacrilonitrila. Polímeros condutores. Remazol Black B.

ABSTRACT

Population growth, with the consequent expansion of industrial and agricultural activities, has contributed globally to water pollution. When disposed of in the environment, toxic effluents can cause serious environmental and human health problems. Among the usual contaminants, dyes deserve special attention because they are aggressive to aquatic fauna and flora, being difficult to biodegradable, and highly toxic. In this way, the search for alternatives to the treatment of color effluents is constant, to increase the availability of potable water. In this sense, a technique that stands out is that of adsorption, because it is an efficient, flexible, and easy to operate, viable, and low-cost process. The present work is devoted to the development of a PAN/PPi/PANI composite membrane, obtained by an *in situ* chemical polymerization of polypyrrole (PPi) and polyaniline (PANI) on a polyacrylonitrile (PAN) polymer matrix, and its use in the capture and removal of the Remazol Black B (RBB) dye from aqueous media. After characterizing the composite membranes obtained through the MEV, FTIR, UV-Vis techniques, and contact angle measurements and fiber diameters, we use them in the removal of RBB dissolved in aqueous solutions, as a model system for adsorption of contaminants. To this end, we have studied the isotherms and the kinetics and thermodynamics of the adsorption and desorption process, examining the possibility of its reuse in adsorption and desorption cycles. At pH 2, the PAN/PPi/PANI membranes showed good RBB removal capacity, with an adsorption capacity (qe) of 314,3 mg/g and a saturation time equal to 225 minutes. The isotherm and adsorption kinetics models that best describe the process are those of Langmuir and pseudo-second order, respectively. The adsorption of RBB is favored by the increase in temperature, involving an entropy variation of 189,5 J mol^{-1} K^{-1}. The PAN/PPi/PANI membrane allows complete desorption of the RBB in about 10 minutes and can be used in several cycles of capture/release of the dye, without noticeable loss of its properties. These results suggest that the PAN/PPi/PANI composite membrane presents itself as a promising adsorbent material for dye removal.

Keywords: Adsorption. Polyacrylonitrile. Conductive polymers. Remazol Black B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação estrutural de alguns monômeros	22
Figura 2-	Ilustração da formação da poliacrilonitrila por meio do monômero acrilonitrila	24
Figura 3-	Estrutura química de alguns polímeros condutores	26
Figura 4-	Representação esquemática das bandas de condução e valência para materiais isolantes, semicondutores e condutores	27
Figura 5-	Representação esquemática da configuração de banda para um sóliton positivo (a), neutro (b) e negativo (c), com spin 0, 1/2 e 0, respectivamente	29
Figura 6-	Ilustração comparativa entre as bandas energéticas do polipirrol neutro e com os defeitos estruturais pólaron e bipólaron positivo	30
Figura 7-	Mecanismo de formação do pólaron e bipólaron do polipirrol	32
Figura 8-	Estrutura química da polianilina	33
Figura 9-	Estados de oxidação da polianilina	34
Figura 10-	Esquema da dopagem da polianilina	35
Figura 11-	Principais aplicações da técnica de eletrofiação	36
Figura 12-	Ilustração do processo de eletrofiação	37
Figura 13-	Estrutura química do corante Remazol Black B	40
Figura 14-	Ilustração do processo de adsorção	41
Figura 15-	Representação esquemática de como se dá a molhabilidade de um líquido dobre uma superfície sólida	50
Figura 16-	Representação das superfícies super-hidrofóbicas (a), hidrofóbicas (b) e hidrofílicas (c), respectivamente	51
Figura 17-	Possíveis transições eletrônicas	52
Figura 18-	O esquema dos componentes de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier	54
Figura 19-	Equipamentos utilizados para a produção das membranas de poliacrilonitrila pela técnica da eletrofiação	57
Figura 20-	Ilustração do tratamento térmico da membrana de PAN	57
Figura 21-	Etapas da polimerização do pirrol sobre a poliacrilonitrila (PAN/PPi)	58

Figura 22- Etapas da polimerização da anilina sobre a membrana compósita PAN/PPi 59

Figura 23- Membrana de PAN antes (A) e depois (B) do tratamento térmico mecânico 64

Figura 24- Recobrimento da membrana de PAN com 2 horas (A), 4 horas (B) e 6 horas (C) de polimerização com o monômero anilina 65

Figura 25- Membrana de PAN, PAN/PPi e PAN/PPi/PANI, respectivamente 66

Figura 26- Capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi nos diferentes tempos de polimerização do pirrol 67

Figura 27- Capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi(30 min)/PANI nos diferentes tempos de polimerização da anilina 68

Figura 28- Capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi(60 min)/PANI nos diferentes tempos de polimerização da anilina 69

Figura 29- Microscopia eletrônica de varredura das membranas de PAN/PPi/PANI com 240 minutos (A) e 300 minutos (B) de polimerização de anilina 69

Figura 30- Micrografia das fibras de 8%, 10%, 12%, 14% de PAN após o processo de eletrofiação 70

Figura 31- Micrografia das fibras de PAN (12%) após o processo de eletrofiação (15000x) (A), após o tratamento térmico-mecânico(15000x) (B) e a membrana lisa 40000x (C) 71

Figura 32- Histograma e curva normal da distribuição do diâmetro da membrana de PAN 71

Figura 33- Micrografia eletrônica de varredura das membranas de PAN/PPi com magnificação 104000x (A), 150000x (B) e 227000x (C) 72

Figura 34- Micrografia eletrônica de varredura das membranas de PAN/PPi/PANI com magnificação 87500x (A), 150000x (B) e 230000x (C) 73

Figura 35- Medida do ângulo de contato mostrando o caráter hidrofílico das membranas de PAN (A), PAN/PPi (B), PAN/PPi/PANI (C) 74

Figura 36- Espectro do UV-Vis: da membrana de PAN (a), PAN/PPi (b) e PAN/PPi/PANI (a) 75

Figura 37- Espectro de FTIR das membranas de PAN (a), PAN/PPi (b) e PAN/PPi/PANI (c) 76

Figura 38- Teste de adsorção do corante RBB com a membrana de PAN 77

Figura 39- Efeito do pH sobre a remoção do corante Remazol Black B pela membrana de PAN/PPi/PANI 78

Figura 40- Efeito do tempo de interação para a remoção do corante RBB pelas membranas de PAN/PPi/PANI 79

Figura 41- Ajuste linear dos dados experimentais para adsorção do corante RBB em membranas de PAN/PPi/PANI usando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Morris-Weber, Elovich (quimiossorção), Boyd e ajuste dos dados cinéticos experimentais para o modelo de pseudo-segunda ordem 82

Figura 42- Efeito da concentração inicial do corante RBB sobre a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi/PAN 83

Figura 43- Isotermas de adsorção dos dados experimentais do corante RBB para a membrana de PAN/PPi/PANI e o ajuste linear de acordo com o modelo de Langmuir3 85

Figura 44- Cinética de dessorção para o corante RBB pela base NaOH (A), pelos surfactantes SDS (B) e CTAB (C) 86

Figura 45- Desempenho da membrana de PAN/PPi/PANI ao ser submetida a varios ciclos de adsorção/dessorção do corante RBB 87

Figura 46- Efeito da temperatura no processo de adsorção do corante RBB por membranas de PAN/PPi/PANI 88

Figura 47- Variação da constante de equilíbrio de Langmuir K com a temperatura absoluta para o processo de adsorção do corante RBB pelo adsorvente PAN/PPi/PANI 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros da cinética de pseudo primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Morris-Weber, Elovich (quimissorção), Boyd para a adsorção do corante RBB sobre as membranas de PAN/PPi/PANI 81

Tabela 2- Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin para a adsorção do corante RBB sobre as membranas de PAN/PPi/PANI 84

Tabela 3- Dados termodinâmicos para a adsorção do corante RBB pela membrana PAN/PPi/PANI 89

Tabela 4- Comparação da membrana de PAN/PPi/PANI com outros adsorventes para a remoção do corante RBB 92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Taxa de adsorção do modelo de Elovich
APS	Persulfato de amônio
A_T	Constante de equilíbrio
b	Constante de Langmuir
b	Coeficiente de dessorção do modelo de Elovich
BC	Banda de condução
b_T	Constante isotérmica
B_t	Constante de adsorção do modelo de Boyd
BV	Banda de Valência
C	Constantes de velocidade de difusão intrapartícula
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio
C_e	Concentração no equilíbrio
cm	Centímetros
C_o	Concentração inicial
CTAB	Brometo de cetil-trimetilamônio
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
F	Constante de adsorção do modelo de Boyd
$FeCl_3$	Cloreto férrico
g	Grama
G	Giga
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
J	Joules
K	Kelvin
k_1	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de pseudo-segunda ordem
KBr	Brometo de Potássio

K_f	Constante de Freundlich
kg	Quilogramas
k_{id}	Taxa de adsorção do modelo cinético de Morris-Weber
K_L	Constante de equilíbrio
KPS	Persulfato de potássio
kV	Quilovolts
L	Litros
lim	Limite
m	Mili
m	Massa do adsorvente
M	Molar
min	Minutos
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetros
Pa	Pascal
PA	Poliacetileno
PAN	Poliacrilonitirla
PANI	Polianilina
PCs	Polímeros condutores
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PPi	Polipirrol
ppm	Partes por milhão
PT	Politiofeno
q_e	Capacidade de adsorção
q_m	Capacidade adsortiva máxima
q_t	Capacidade de adsorção no instante t
R	Constante dos gases ideais
R^2	Coeficiente de correlação
RBB	Remazol Black B
RPM	Rotação por minuto

SDS	Dodecil sulfato de sódio
t	Tempo
V	Volume
ΔG^{o}	Energia livre de Gibbs
ΔS^{o}	Entropia
ΔH^{o}	Entalpia
°C	Graus Celsius

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de contato
°	Graus
π	pi
ʎ	Comprimento de onda
ε	Coeficiente de absorção molar
μ	Micro

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**19**
2	**OBJETIVOS**	**21**
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	**REVISÃO DA LITERATURA**	**22**
3.1	POLÍMEROS	22
3.1.1	**Classificação dos polímeros**	**22**
3.1.2	**Poliacrilonitrila**	**24**
3.2	POLÍMEROS CONDUTORES	25
3.2.1	**Mecanismo de condução em polímeros condutores**	**26**
3.2.2	**Polipirrol: propriedades e mecanismo de condução**	**30**
3.2.3	**Polianilina: propriedades e mecanismo de condução**	**32**
3.3	TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO	35
3.3.1	**Princípio de funcionamento da técnica de eletrofiação**	**36**
3.3.2	**Parâmetros fundamentais para o processo de eletrofiação**	**37**
3.4	CORANTES	39
3.5	ADSORÇÃO	41
3.6	MODELAGEM MATEMÁTICA	42
3.6.1	**Isotermas de adsorção**	**42**
3.6.1.1	Isoterma de Langmuir	43
3.6.1.2	Isoterma de Freundlich	43
3.6.1.3	Isoterma de Temkin	44
3.6.2	**Cinética de adsorção**	**44**
3.6.2.1	Pseudo-primeira ordem	45
3.6.2.2	Pseudo-segunda ordem	45
3.6.2.3	Morris-Weber	46
3.6.2.4	Boyd	46
3.6.2.5	Elovich	47
3.6.3	**Termodinâmica**	**48**
4	**FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**	**50**
4.1	ÂNGULO DE CONTATO	50

4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	51
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	53
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	54
5	**MATERIAIS E MÉTODOS**	**56**
5.1	MATERIAIS	56
5.2	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE POLIACRILONITRILA	56
5.3	REVESTIMENTO DA MATRIZ COM POLÍMEROS CONDUTORES	58
5.3.1	**Revestimento com polipirrol**	**58**
5.3.2	**Revestimento com polianilina**	**58**
5.4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	59
5.4.1	**Microscopia eletrônica de varredura**	**59**
5.4.2	**Ângulo de Contato**	**59**
5.4.3	**Espectroscopia de absorção no Ultravioleta e visível**	**60**
5.4.4	**Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier**	**60**
5.5	APLICAÇÃO DA MEMBRANA COMPÓSITA À REMEDIAÇÃO DE MEIOS AQUOSOS	61
5.5.1	**Estudo de pH**	**61**
5.5.2	**Experimento de tempo de interação (cinética do estudo adsortivo)**	**62**
5.5.3	**Experimento de equilíbrio**	**62**
5.5.4	**Experimento de dessorção e reutilização**	**63**
5.5.5	**Estudo termodinâmico**	**63**
6	**RESULTADOS E DISCUSSÕES**	**64**
6.1	PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS DE POLIACRILONITRILA	64
6.2	REVESTIMENTO DAS MEMBRANAS DE POLIACRILONITRILA COM POLIPIRROL E POSTERIORMENTE POLIANILINA	64
6.2.1	**Otimização da membrana de PAN/PPi/PANI para a remoção do corante RBB**	**66**
6.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	69
6.3.1	**Microscopia eletrônica de varredura**	**69**

6.3.2 Ângulo de contato 73
6.3.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível) 74
6.3.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 75
6.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B 76
6.4.1 Influência do pH do meio 77
6.4.2 Efeito do tempo de interação 79
6.4.2.1 Cinética de adsorção 80
6.4.3 Efeito da concentração inicial do contaminante 82
6.4.3.1 Isotermas de adsorção 83
6.4.5 Estudo da dessorção do corante Remazol Black B e reciclagem da membrana PAN/PPi/PANI 85
6.4.6 Estudos de Termodinâmica 87
6.4.7 Comparação dos resultados obtidos com os de outros trabalhos reportados na literatura 90
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 93
REFERÊNCIAS 95

1 INTRODUÇÃO

Devido ao progressivo aumento tanto das atividades industriais e das práticas agrícolas, quanto do crescimento populacional, a contaminação dos mananciais de água tem se tornado um problema importante em todo o mundo devido à presença crescente de poluentes como corantes, metais pesados, produtos farmacêuticos, pesticidas, e surfactantes (ABDELRAHMAN; HEGAZEY; EL-AZABAWY, 2019). Dessa forma, a necessidade de encontrar modos de lidar com a poluição da água de forma rápida e eficiente representa hoje um desafio global (MUDHOO et al., 2020).

Em especial, a presença de corantes na biota aquática traz inúmeros prejuízos para o ser humano e para o meio ambiente (MATE; MISHRA, 2020). Por conta de suas estruturas orgânicas complexas, esses compostos apresentam uma baixa biodegradabilidade em meios aquosos. Por reduzirem a penetração da luz solar na água, sua presença leva a uma diminuição da atividade fotossintética das plantas e algas, e ao consequente aumento da demanda por oxigênio da fauna e flora aquática (GAUTAM; TIWARI, 2020).

A exposição dos organismos aquáticos a corantes tóxicos pode levar à sua inserção na cadeia alimentar humana através do processo de bioacumulação. Ao serem degradados pelo metabolismo humano, esses compostos podem vir a exibir propriedades carcinogênicas, teratogênicas, mutagênicas e alergênicas, causando ainda graves prejuízos aos rins, fígado, cérebro, e sistema nervoso (KIAYI et al., 2019).

Diante da crescente escassez de recursos hídricos, o tratamento de água residuárias tem se tornado uma alternativa eficaz para o controle da poluição e aumento da disponibilidade de água potável para a sociedade. Inúmeras metodologias são utilizadas para a remoção dos corantes e outros contaminantes das águas, como, por exemplo, coagulação, floculação, processo oxidativo avançado (YOKWANA et al., 2018), biossorção (TUKARAM BAI et al., 2020), osmose reversa (NATARAJ; HOSAMANI; AMINABHAVI, 2009) e adsorção (NOREEN et al., 2020). Em especial, a adsorção vem se destacando dentre todos os demais processos por causa da sua viabilidade econômica, flexibilidade, fácil manuseio, alta eficiência no processo de remoção e possibilidade de reciclagem dos adsorventes (MADAN et al., 2019).

Portanto, uma abordagem alternativa para retirar corantes do meio aquoso por meio da adsorção é utilizar matrizes sólidas poliméricas revestidas com polímeros

condutores (PCs). Os PCs são considerados excelentes adsorventes devido à facilidade de funcionalização química, elevada área superficial, versatilidade química e estabilidade térmica e mecânica.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo 2, apresentamos o objetivo geral e específico do trabalho. No Capítulo 3, abordamos conceitos fundamentais sobre polímeros em geral e sobre polímeros condutores, discutindo, em particular, a polianilina e o polipirrol. Nesse capítulo, apresentaremos ainda os fundamentos da técnica de eletrofiação e os principais conceitos de adsorção, modelagem cinética e isotermas de adsorção. No Capítulo 4, fazemos uma revisão das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Em seguida, no Capítulo 5, apresentamos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento e aplicação da membrana compósita. No Capítulo 6, apresentamos os resultados e discussões, e, por fim, as conclusões e perspectivas deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo desenvolver uma membrana compósita por meio da polimerização química in situ do polipirrol (PPi) e polianilina (PANI) sobre a matriz polimérica eletrofiada de poliacrilonitrila (PAN) para aplicação na captura do corante Remazol Black B (RBB).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar membranas poliméricas de poliacrilonitirla (PAN) pelo processo de eletrofiação e fazer sua caracterização quanto à MEV, FTIR, ângulo de contato e UV-visível;
- Fazer a polimerização química *in situ* do pirrol e da anilina, respectivamente, sobre a matriz de PAN;
- Caracterizar a membrana compósita quanto à MEV, FTIR, ângulo de contato e UV-visível;
- Usar a membrana compósita para a remoção do corante Remazol Black B, e otimizar a capacidade de adsorção da membrana, estudando a natureza de interação adsorvato-adsorvente;

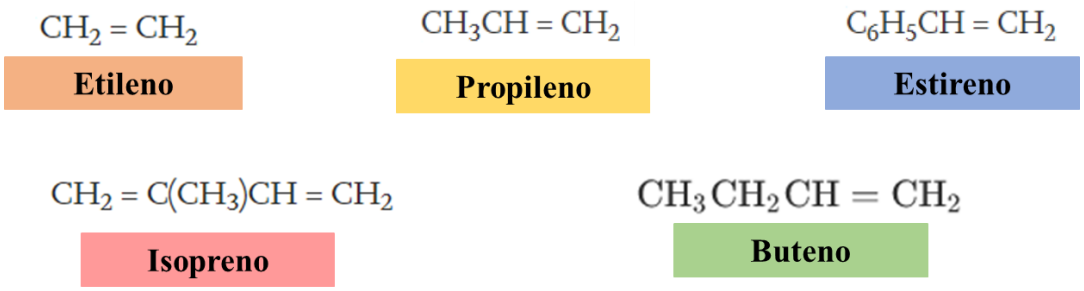
3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo abordaremos alguns conceitos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 POLÍMEROS

Desde a Segunda Guerra Mundial, os polímeros sintéticos vêm transformando o campo da ciência dos materiais. Os polímeros são macromoléculas que possuem ao longo da sua estrutura química unidades repetidas, chamadas de mero. O termo *mero* e *poli* são de origem grega e significam, respectivamente, muitos e parte; assim, polímero possui como significado muitos meros. Um único mero é denominado de monômero (CALLISTER, 2000). Na Figura 1, pode-se observar a estrutura de alguns monômeros.

Figura 1 – Representação estrutural de alguns monômeros.



Fonte: Adaptado de Speight (2011)

Os polímeros orgânicos encontram uma diversidade de aplicações na área automotiva, aeroespacial, médica, construção, bens de consumo e embalagens, devido à pequena densidade, baixo custo, e simplicidade na fabricação, além do fato de que algumas dessas macromoléculas são biodegradáveis e biocompatíveis (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

3.1.1 Classificação dos polímeros

Devido à diversidade de polímeros existentes, os polímeros podem ser classificados de acordo com sua origem (natural ou sintéticos), composição (homopolímeros ou copolímeros), estrutura química (polímero linear, polímero

ramificado, polímero com ligação cruzada ou polímero em rede), grau de cristalinidade da cadeia polimérica (isotático, sindiotático ou atático), fusibilidade (termoplástico ou termofixos), e de acordo com o tipo de reação de formação (reação de condensação ou de adição)(CALLISTER, 2000).

Os polímeros naturais são aqueles que podem ser extraídas de organismos vivos. Em sua maioria, são biocompatíveis, biodegradáveis e não tóxicos, com as proteínas (como o colágeno e a elastina) e os polissacarídeos (quitosana, alginato, ...) sendo um importante exemplo dessa classe de materiais. Já os polímeros sintéticos são produzidos artificialmente por técnicas de síntese que lhes conferem propriedades físicas e químicas particulares, sendo o poliestireno e a poliacrilonitrila exemplos desse tipo de compostos (CALORI et al., 2020).

Quanto à composição, os polímeros podem ser classificados como homopolímeros ou copolímeros. Os polímeros formados a partir de uma única unidade de repetição são denominados de homopolímeros. Já os copolímeros são estruturados a partir da junção de duas ou mais unidades de meros diferentes. A depender do processo de polimerização e das unidades de monômeros, é possível obter diferentes arranjos de sequência ao longo da cadeia polimérica. Por isso, os copolímeros podem ser ainda divididos em copolímeros alternados, de bloco e de enxerto (SELKE et al., 2016).

As macromoléculas orgânicas também podem ser classificadas de acordo com sua taticidade, a propriedade que descreve como os grupos laterais são estruturados ao longo da cadeia polimérica. Quando os grupos laterais estão do mesmo lado do esqueleto orgânico, temos um polímero com configuração isotática. Já quando os grupos laterais estão dispostos alternadamente ao longo da cadeia polimérica, temos um polímero sindiotático. Por sua vez, a configuração atática ocorre quando não há regularidade na disposição dos grupos laterais. A estereoquímica desses grupos laterais também está associada ao grau de cristalinidade da cadeia polimérica; dessa forma, quanto mais regular e simétrica for a arquitetura das cadeias, maior será a tendência de o polímero ser cristalino. Portanto, espera-se que os polímeros com configurações isotáticas e sindiotáticas tenham estrutura cristalina, enquanto os polímeros com configurações atáticas possuam tendência de ser amorfos (HEATH; COOPER, 2013).

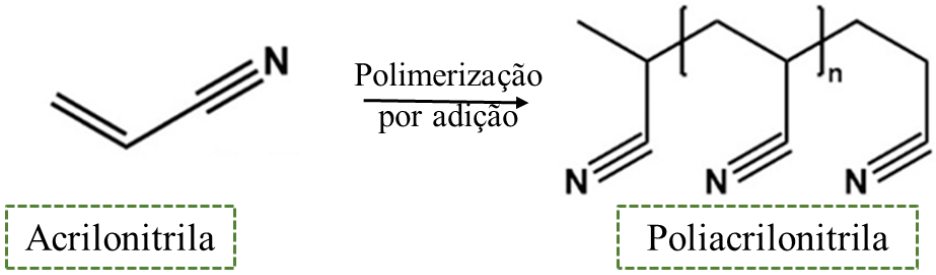
Os polímeros orgânicos são ainda classificados a partir do tipo de reação de polimerização usada para obtê-los, que podem ser de adição ou condensação. Na

reação de polimerização por adição, que ocorre sob condições extremas de temperatura e pressão, cada monômero se liga à cadeia polimérica pela quebra de ligações duplas e triplas, sem que ocorra a perda de átomos. Já uma reação de polimerização por condensação ocorre através da combinação de mais de uma espécie de monômero, tendo como principal característica a eliminação de moléculas pequenas, geralmente, água (SMALLMAN; NGAN, 2007; SPEIGHT, 2020).

3.1.2 Poliacrilonitrila

A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero de adição obtido a partir da polimerização do monômero acrilonitrila (Figura 2). Embora a acrilonitrila já fosse conhecida em 1893, somente a partir de 1925 é que fibras da PAN puderam ser utilizadas, uma vez que havia dificuldade para dissolver o polímero nos solventes à época existentes. A PAN é solúvel em solventes polares, tais como DMF, DMSO, DMAc, tetrametilsulfeto e dimetilsulfona, embora essa solubilidade seja limitada devido à existência de fortes forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas (NATARAJ; YANG; AMINABHAVI, 2012).

Figura 2 – Ilustração da formação da poliacrilonitrila por meio do monômero acrilonitrila.



Fonte: Adaptado de Kopec et al. (2016)

A poliacrilonitrila tem sido frequentemente estudada porque possui boa estabilidade térmica até 300 °C, alta resistência mecânica (com módulo de Young de 9,4 GPa), peso leve e baixo custo. A presença do grupo funcional nitrila permite a funcionalização da membrana de PAN com aditivos, aumentando dessa maneira as possibilidades de sua aplicação (RYŠÁNEK et al., 2019; WANGXI; JIE; GANG, 2003). Por isso, pesquisas recentes têm utilizado a membrana de PAN funcionalizada para filtros de purificação de água e ar, filtros biológicos (RYŠÁNEK et al., 2019), roupas

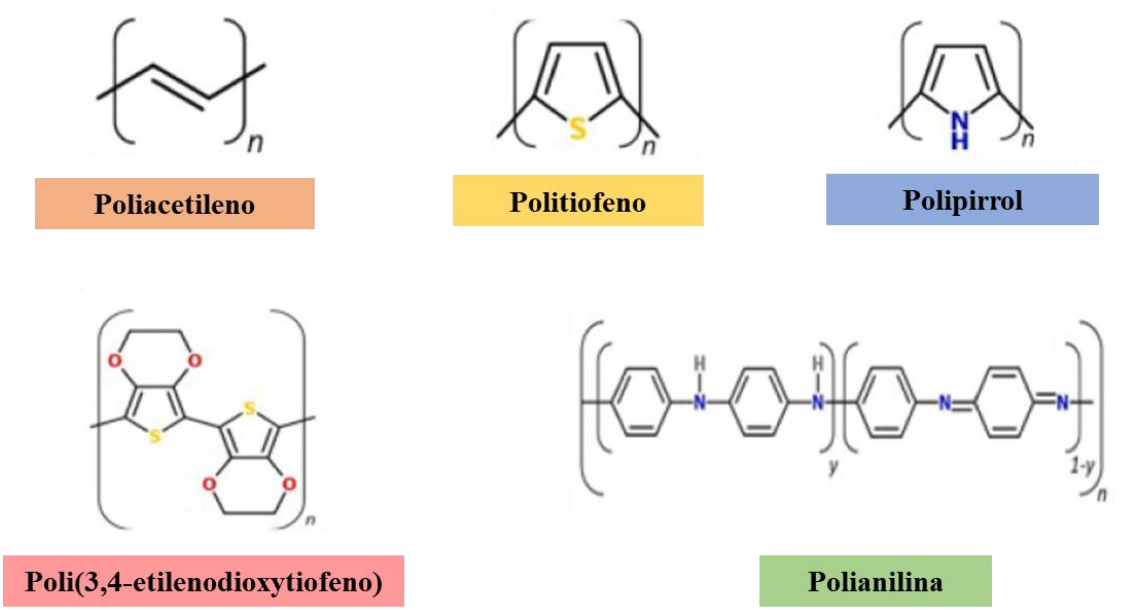
de proteção, supercapacitores e compostos de fibra de carbono (KHAYYAM et al., 2020).

3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Os PCs começaram a ser estudados na década de 1970, após H. Shirakawa e colaboradores terem acidentalmente produzido filmes relativamente estáveis de poliacetileno. Foi imediatamente observado por A. MacDiarmid que a condutividade desses filmes por até 10 milhões de vezes quando de sua exposição a vapores de iodo (no procedimento atualmente conhecido como dopagem) (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; CHANDRASEKHAR, 1999). Devido a essa descoberta, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa receberam em 2000 o Nobel de Química (INZELT, 2008).

Nas últimas décadas, os polímeros orgânicos condutores foram objeto de crescente interesse por conta de reunirem uma alta condutividade elétrica, interessantes propriedades ópticas com as propriedades mecânicas e de processamento dos plásticos. Tanto a condutividade como várias outras dessas propriedades podem ser modificadas por meio do tipo de síntese adotada. Devido a essas características, os polímeros condutores são amplamente utilizados em áreas como supercapacitores, células solares, sensores, inibidores de corrosão e capacitores compactos (AWUZIE, 2017; BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). Atualmente, existem mais de 25 polímeros condutores conhecidos, sendo polianilina (PANI), polipirrol (PPi), politiofeno (PT), poliacetileno (PA), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) os mais utilizados (AWUZIE, 2017; BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). Na Figura 3 a estrutura química de alguns desses polímeros condutores é mostrada.

Figura 3 – Estrutura química de alguns polímeros condutores.



Fonte: Adaptado de Eskandari et al. (2020)

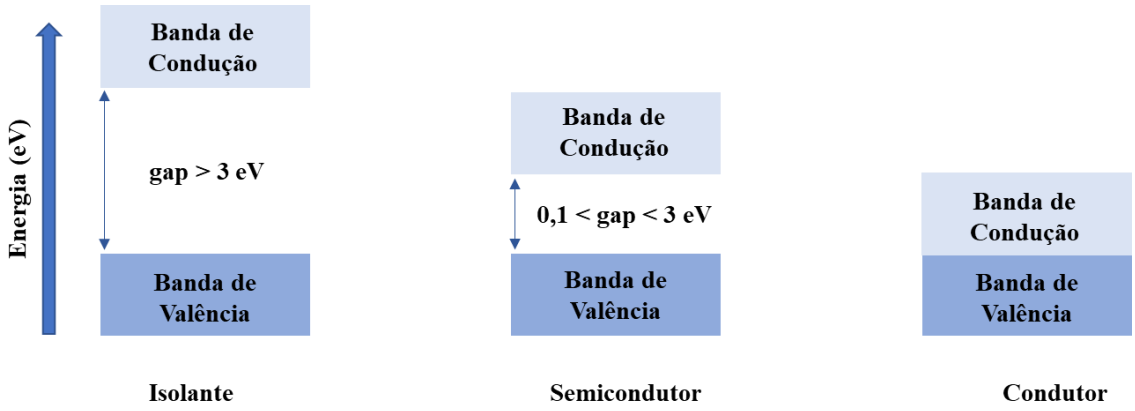
Como pode ser observado, os polímeros condutores são sistemas conjugados, caracterizados pela existência de uma cadeia principal com alternância de ligações C-C simples e duplas (MOLAPO, 2012). As ligações simples são constituídas por ligações σ (sigma) fortemente localizadas (ou seja, com os elétrons da ligação pertencendo basicamente aos dois átomos), enquanto as ligações duplas são formadas por uma ligação σ e uma ligação π (pi), que é fortemente deslocalizada (ou seja, com a densidade eletrônica correspondente se estendendo pelos átomos vizinhos). A condutividade dos polímeros não-convencionais está associada à formação de defeitos conformacionais na estrutura conjugada, que podem se tornar deslocalizados ao longo da cadeia principal. Esses defeitos estruturais podem ser introduzidos pela adição de agentes transferidores de carga (dopante), que introduzem ou retiram elétrons por meio dos processos de oxidação ou redução (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; ZHAO et al., 2019). O mecanismo de condução dos polímeros condutores será explicado na próxima seção.

3.2.1 Mecanismo de condução em polímeros condutores

A interação de uma “célula unitária de um polímero” com as células vizinhas conduz à formação de bandas eletrônicas (BREDAS; STREET, 1985), uma vez que a interação entre átomos vizinhos proporciona uma perturbação leve em seus níveis de

energia. Como o princípio da exclusão de Pauli não permite que dois elétrons de mesmo spin ocupem o mesmo nível de energia, surgem vários estados de energias muito próximas, formando “bandas” de energia. Em semicondutores, existe uma banda de energia mais baixa totalmente preenchida por elétrons, a “banda de valência” (BV), e uma outra de energia mais alta, totalmente desocupada, a “banda de condução” (BC) (ATKINS, 2012; CALLISTER, 2000). A diferença de energia entre o nível mais alto da banda de valência e o mais baixo da banda de valência, o chamado “gap”, determina se o material é isolante, condutor ou semicondutor. Na Figura 4, é possível observar um esquema demonstrativo desses estados. Se o gap de energia entre a BV e BC for muito grande (> 3 eV), para as energias térmicas usuais os elétrons da banda de valência não conseguem alcançar a banda de condução, o material é dito isolante. Já os materiais condutores são aqueles nos quais a diferença de energia entre essas duas bandas não é observada, existindo uma única banda, de modo que os elétrons podem facilmente ser promovidos para níveis desocupados. Já no caso dos semicondutores, o gap entre o estado condutor e isolante tem um valor pequeno, mas não nulo (0,1 eV - 3 eV). Embora à temperatura ambiente a condutividade desses materiais seja pequena, na presença de um estímulo térmico ou fotoquímico crescente, a condução tende a aumentar devido à passagem de um número crescente de elétrons para os níveis mais energéticos ainda desocupados (MOLAPO, 2012).

Figura 4 – Representação esquemática das bandas de condução e valência para materiais isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: Adaptado de Eskandari et al. (2020)

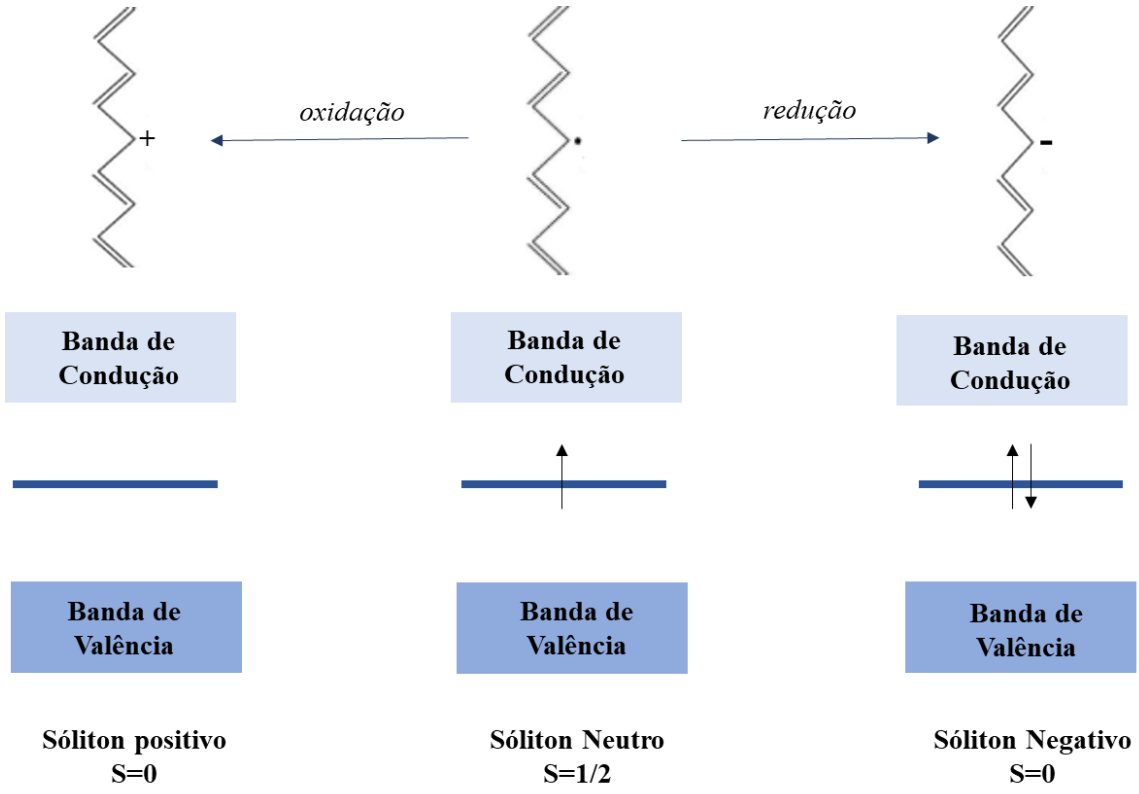
Polímeros conjugados podem ser convertidos de seu estado isolante para o condutor através do processo de dopagem. Em termos da estrutura eletrônica, a

presença de defeitos conformacionais, provoca o aparecimento de um estado eletrônico localizado na região do gap. Como a estrutura química do polímero na maioria das vezes não possui portadores de carga, a inserção de um agente transferidor de carga (dopante) durante a polimerização é capaz de modificar as propriedades elétricas do material. A ação do dopante consiste então quando se usam agentes doadores, em transferir elétrons para o nível localizado; quando se usa dopante aceitador, o elétron do nível localizado no gap é transferido para o agente aceitador. Essa atividade de remoção ou adição de elétron ao polímero é acompanhada de incorporação de contraíons à cadeia orgânica para neutralizar a carga. Como esses defeitos conformacionais devem se mover ao longo da cadeia principal, a estrutura conjugada é essencial para a determinação das propriedades elétricas do polímero (WAN, 2008).

Os defeitos estruturais que surgem ao longo da cadeia polimérica durante os processos de polimerização ou dopagem tornam possível o controle em certo grau da condutividade dos polímeros, e a manifestação de novos fenômenos elétricos e ópticos. Na linguagem da física da matéria condensada, esses defeitos são conhecidos como sólitons, pólarons e bipólarons (FURUKAWA, 1996).

A condutividade dos polímeros conjugados não encontra explicação direta na teoria de bandas, mas requer o entendimento dos efeitos dos defeitos conformacionais sobre a estrutura eletrônica e as propriedades de transporte desses materiais (BREDAS; STREET, 1985). Com relação à alternância das ligações simples e duplas, o poliacetileno possui dois isômeros geométricos, cis e trans, que são energeticamente distintos. O trans-poliacetileno, que se torna mais condutor após a dopagem, apresenta duas conformações degeneradas (ou seja, de mesma energia) (SÁ DA COSTA; FREIRE; LOPES DA SILVA, 1977). Su e colaboradores (1979) propuseram um modelo para explicar a condutividade do trans-poliacetileno que era baseado na ocorrência de defeitos estruturais durante o processo de polimerização, com a formação de um radical não dopado, denominado de “sóliton neutro”. No isômero trans, esse defeito que pode se tornar móvel, isto é, deslocalizado ao longo da cadeia principal, está associado ao aparecimento de um nível eletrônico no meio do gap, que está semipreenchido, ou seja, com spin total igual a ½. Assim, um agente dopante pode remover ou adicionar elétrons ao “sóliton neutro”, com a oxidação originando um “sóliton positivo”, e a redução resultando em um “sóliton negativo” (Figura 5) (BREDAS; STREET, 1985; ZOPPI, R. A.; PAOLI, 1993).

Figura 5 – Representação esquemática da configuração de banda para um sóliton positivo (a), neutro (b) e negativo (c), com spin 0, 1/2 e 0, respectivamente.

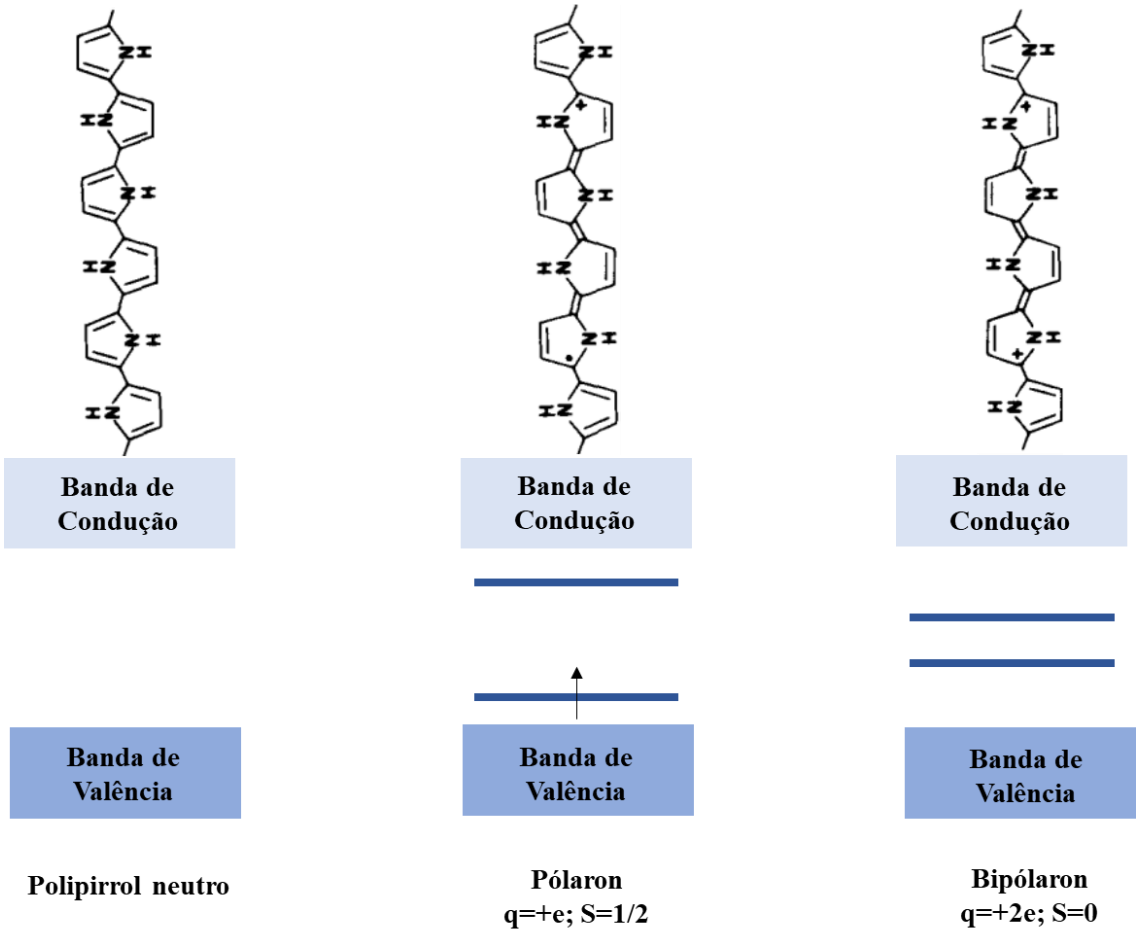


Fonte: Adaptado de Zoppi e Paoli (1993)

Contudo, o modelo de sólitons é limitado, por não poder ser usado para explicar a condutividade em polímeros conjugados que possuem anéis heterocíclicos, moléculas que não possuem estruturas conformacionais alternativas com mesma energia. Esse é o caso do polipirrol e da polianilina, cujos anéis aromáticos são distintos para diferentes alternâncias das ligações conjugadas (ZOPPI, R. A.; PAOLI, 1993). Para esses sistemas, os defeitos conformacionais, chamados de pólarons e bipólarons, são mais complexos, resultando da associação de dois defeitos tipo sólitons. A ocorrência de um defeito tipo pólaron está associada ao aparecimento de dois níveis localizados, com energias próximas, na região central do gap. Um pólaron neutro corresponderia ao acoplamento de dois elétrons com spin total nulo (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007; WOHLGENANNT; JIANG; VARDENY, 2004). No entanto, como resultado do processo de oxidação/redução (dopagem) esse defeito usualmente se torna carregado, resultando em um pólaron positivo ou negativo. O nome bipólaron é dado a espécies duplamente carregadas, que apresentam spin zero. Estudos teóricos indicam que a formação do bipólaron é favorecida em relação à

formação de dois pólarons, com o ganho de energia devido à interação de duas cargas de mesmo sinal com o retículo sendo termodinamicamente mais estável do que a repulsão elétrica entre elas (FAEZ et al., 2000; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007). Na Figura 6, é mostrada uma ilustração comparativa entre as bandas energéticas do polipirrol neutro e com os defeitos estruturais pólaron e bipólaron positivo.

Figura 6 – Ilustração comparativa entre as bandas energéticas do polipirrol neutro e com os defeitos estruturais pólaron e bipólaron positivo.



Fonte: Adaptado de Mishra (2018)

3.2.2 Polipirrol: propriedades e mecanismo de condução

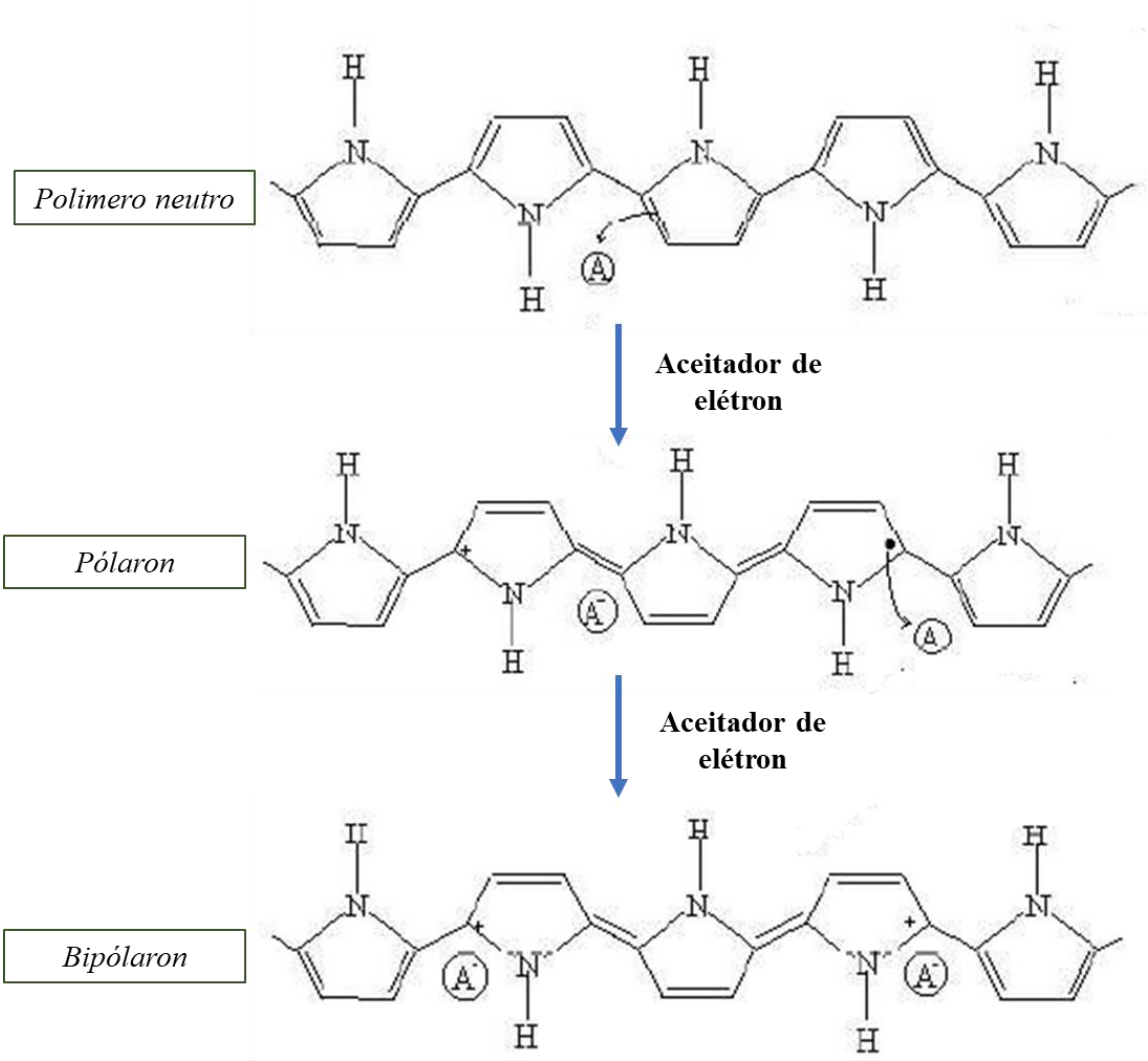
O polipirrol, o polímero conjugado obtido a partir do monômero pirrol, foi sintetizado em 1915 (RASMUSSEN, 2015), muito embora apenas com a descoberta da condutividade do poliacetileno é que suas propriedades tenham passado a ser melhor investigados (GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT, 2007). O PPi apresenta alta estabilidade térmica, processamento de baixo custo, alta solubilidade em água, tendo

uma condutividade significativa (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020; PARASHAR et al., 2020). Devido às suas propriedades especiais, o polipirrol tem encontrado aplicação em supercapacitores (CHOUDHARY; ANSARI; PURTY, 2020), células fotovoltaicas e biossensores de enzimas, anticorpos ou DNA (LAWAL; WALLACE, 2014)**.**

Basicamente, o polipirrol pode ser sintetizado por polimerização eletroquímica ou química. A primeira metodologia consiste na deposição do PC sobre uma superfície do eletrodo por meio de uma oxidação anódica do pirrol em uma solução eletrolítica. Já a técnica de polimerização química se faz com a utilização de um agente oxidante, geralmente $FeCl_3$ (cloreto férrico), que atua também como dopante. O início da polimerização é marcado por uma mudança de cor da solução reacional, que varia sequencialmente de amarelada para preta (ASHASSI-SORKHABI; KAZEMPOUR, 2020; PARASHAR et al., 2020).

A condutividade do PPi depende do nível de dopagem e do tipo de dopante, do solvente utilizado e da temperatura de síntese (LAWAL; WALLACE, 2014). Em geral, a dopagem oxidativa do polipirrol ocorre por meio da remoção de um elétron de sua cadeia principal, o que resulta na formação de pólarons, defeitos conformacionais móveis. Como discutido anteriormente, um novo estado eletrônico com energia localizada na região central do gap está associado a esse defeito. Após nova oxidação, outro elétron é removido, originando um novo defeito estrutural, o bipólaron, cuja energia é menor que aquela correspondente a dois pólarons independentes (MISHRA, 2018). Assim, no polipirrol o processo de dopagem introduz portadores de carga na cadeia polimérica na forma de pólarons carregados (cátions) ou bipólarons (dicátions), que podem se deslocalizar ao longo da cadeia, permitindo a mobilidade da carga introduzida (GUIMARD; GOMEZ; SCHMIDT, 2007). Na Figura 6 é possível observar as bandas energéticas do polipirrol neutro e com defeitos estruturais a partir do processo de dopagem. O mecanismo de formação do pólaron e bipólaron do polipirrol é mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo de formação do pólaron e bipólaron do polipirrol.



Fonte: Adaptado de Mishra (2018)

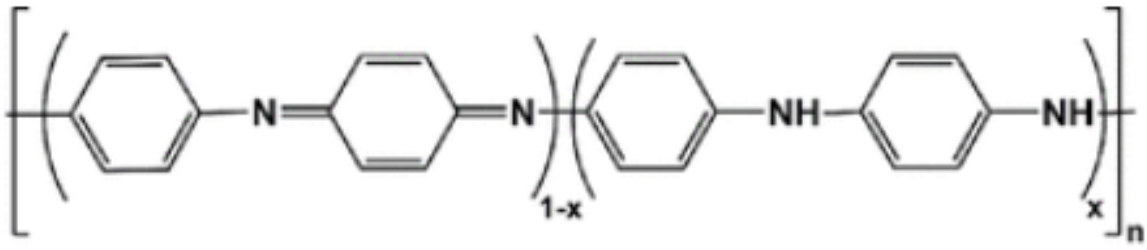
3.2.3 Polianilina: propriedades e mecanismo de condução

Os polímeros de anilina foram identificados pela primeira vez em 1835, com qualquer produto oriundo da oxidação da anilina sendo conhecido como “anilina preta” (ESKANDARI et al., 2020). Esse polímero conjugado tem sido amplamente estudado devido a sua boa estabilidade ambiental, facilidade de síntese (BOGOMOLOVA; SERGEYEV, 2018), baixo custo (DALLAS; GEORGAKILAS, 2015), excelente processabilidade e condutividade elétrica controlável por meio do processo de dopagem. Essa característica elétrica ajustável da PANI ocorre devido às interessantes propriedades oxirredutoras associadas aos heteroátomos de nitrogênio da cadeia (KANG; NEOH; TAN, 1998). Por causa dessas particularidades promissoras, a PANI tem sido utilizada em uma diversidade de aplicações, como

sensores (MEGHA et al., 2018), baterias, diodos emissores de luz, capacitores e dispositivos fotovoltaicos (BOGOMOLOVA; SERGEYEV, 2018). Estudos revelam que a condutividade elétrica da PANI está associada ao tipo do dopante e, principalmente, aos diferentes estados de oxidação que a polianilina pode assumir. Em especial, e diferentemente de outros polímeros condutores, sua condutividade é afetada pelo grau de protonação da cadeia (ZARE et al., 2020).

A polianilina pode ser obtida pela polimerização química ou por meio de uma polimerização eletroquímica. Comumente, o método químico é utilizado para preparação em larga escala do polímero, enquanto a síntese eletroquímica é usada para escalas menores (ZARE et al., 2020). De modo resumido, a obtenção da polianilina por oxidação química se faz pela exposição do monômero anilina à presença de iniciadores como o persulfato de amônio (APS), persulfato de potássio (KPS) (ZARE et al., 2020), cloreto férrico ($FeCl_3$)(ESKANDARI et al., 2020), em solução ácida. Já o método eletroquímico envolve abordagens de codeposição e revestimentos de eletrodos (ZARE et al., 2020). Para as duas metodologias, a morfologia da cadeia da PANI pode ser diversa, a depender de quatro parâmetros reacionais: a natureza do meio (a), a concentração do agente oxidante (b), o tempo da polimerização (c) e a temperatura do meio (d) (BOGOMOLOVA; SERGEYEV, 2018). Na Figura 8 é mostrada a estrutura química da polianilina em seu estado não dopado.

Figura 8 – Estrutura química da polianilina.

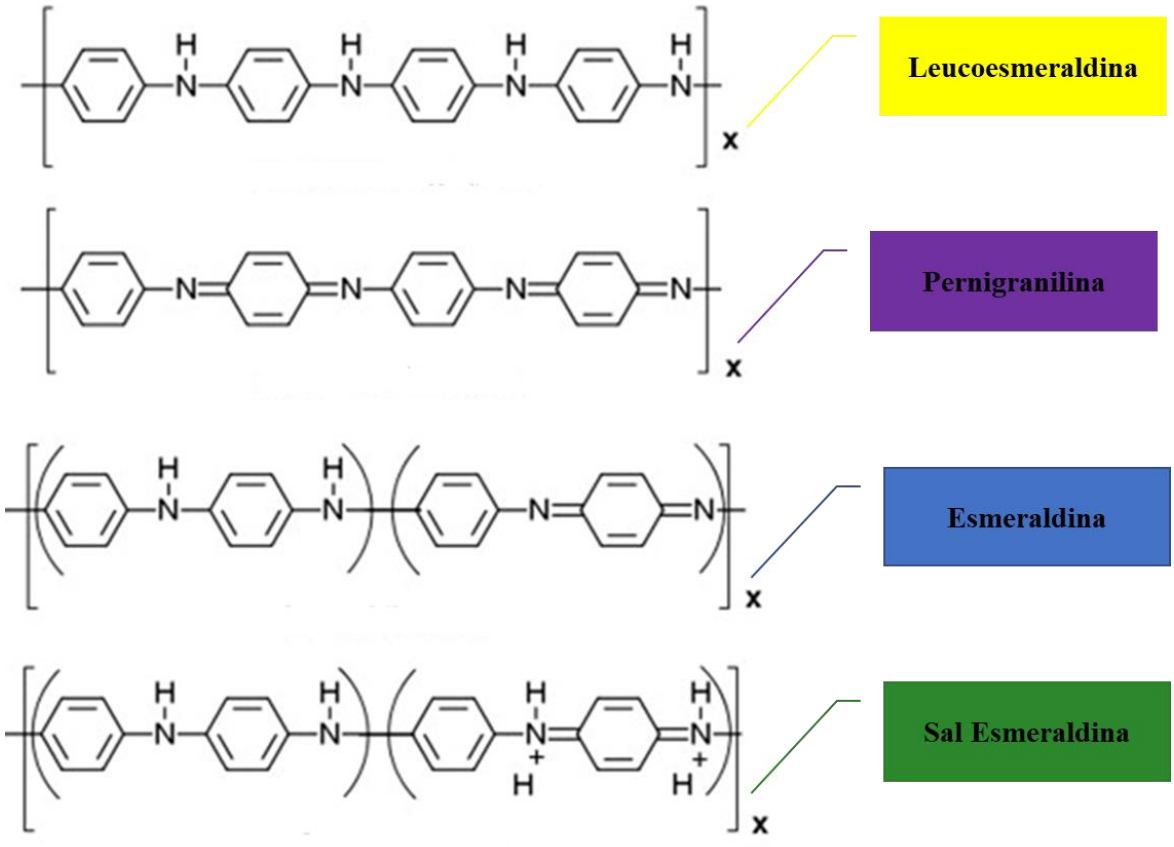


Fonte: Adaptado de Zare et al. (2020)

A estrutura química da polianilina consiste essencialmente em dois blocos. No lado direito da Figura 8, estão representados os blocos reduzidos (x) da PANI, enquanto que no lado esquerdo é mostrada a parte oxidada (1-x) da molécula, onde x pode variar de 0 a 1 ($0 \leq x \leq 1$). Quando x for igual a 1, a PANI estará totalmente reduzida, já para x=0, a PANI estará totalmente oxidada (ZARE et al., 2020). Assim,

dependendo da proporção de amina benzenóide reduzida e imina quinóide oxidada, a PANI pode ser observada em diferentes estados de oxidação: leucoesmeraldina (x=1), pernigranilina (x=0) e base esmeraldina (x=0,5, estado semioxidado) (WANG et al., 2009). Uma maneira de diferenciar os diversos estados oxidativos da PANI é por meio de suas características eletrocrômicas. Por exemplo, a leucoesmeraldina exibe uma coloração amarelada, a pernigranilina possui cor violeta, enquanto a base esmeraldina é azulada, sendo a forma sal esmeraldina (verde) o único estado condutor (INZELT, 2008). Na Figura 9 é possível observar as estruturas química dos diferentes estados oxidativos da PANI.

Figura 9 – Estados de oxidação da polianilina.

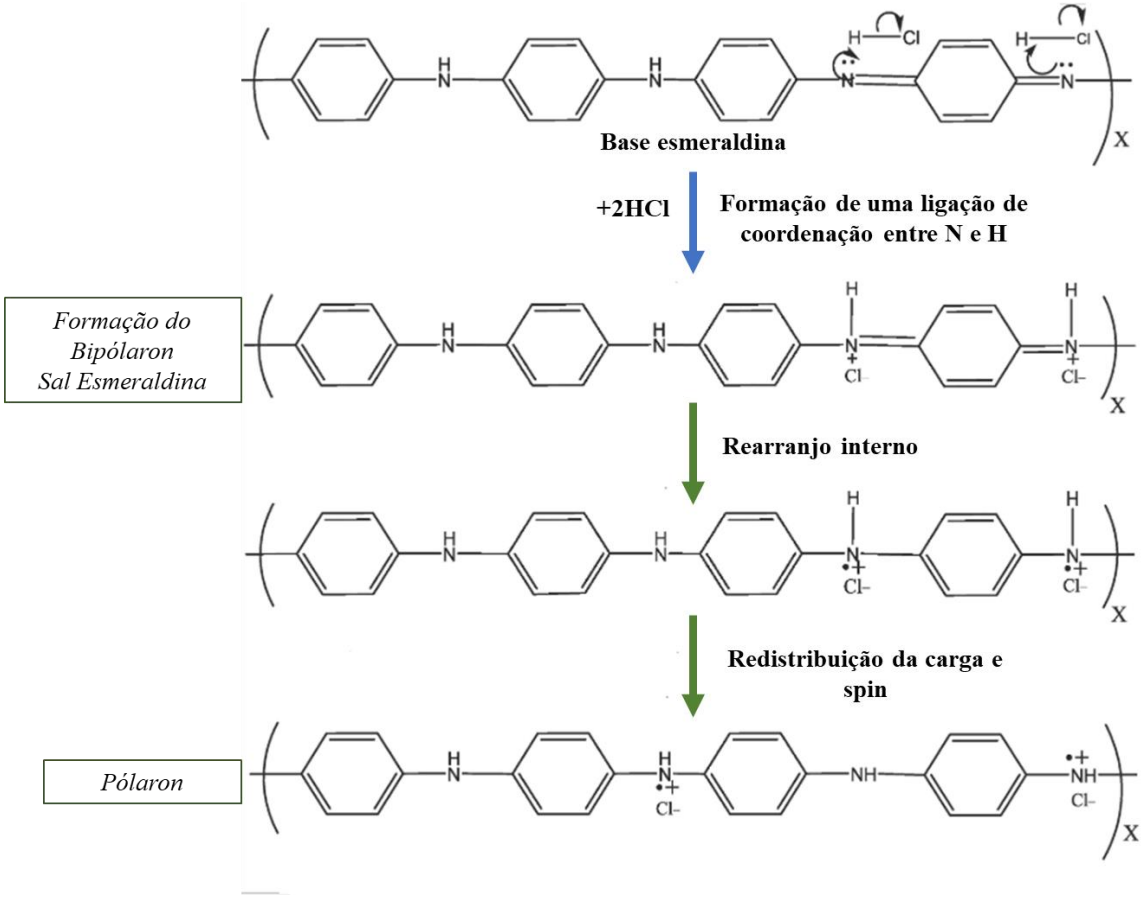


Fonte: Adaptado de Zare et al. (2020)

A base esmeraldina é a forma mais estável da PANI, e por isso ela é a geralmente usada para originar o sal esmeraldina (estado condutor) por meio de uma dopagem ácida. Para isso, a base esmeraldina é submetida a um ambiente ácido (HCl, H_2SO_4), o que induz a protonação do grupamento imina (=N-) e, consequentemente, a formação do bipólaron. Por meio de um rearranjo interno, com a redistribuição de

carga e de spin, pólarons são formados. Assim, a depender das condições de dopagem, defeitos estruturais (pólaron, bipólaron) são introduzidos ao longo da estrutura química da polianilina (CIRIC-MARJANOVIC, 2013; KUMARI JANGID; JADOUN; KAUR, 2020). Na Figura 10, é mostrado um esquema do processo de dopagem da polianilina.

Figura 10 – Esquema da dopagem da polianilina.



Fonte: Adaptado de Nicolas-Debarnot e Poicin-Epaillard (2003)

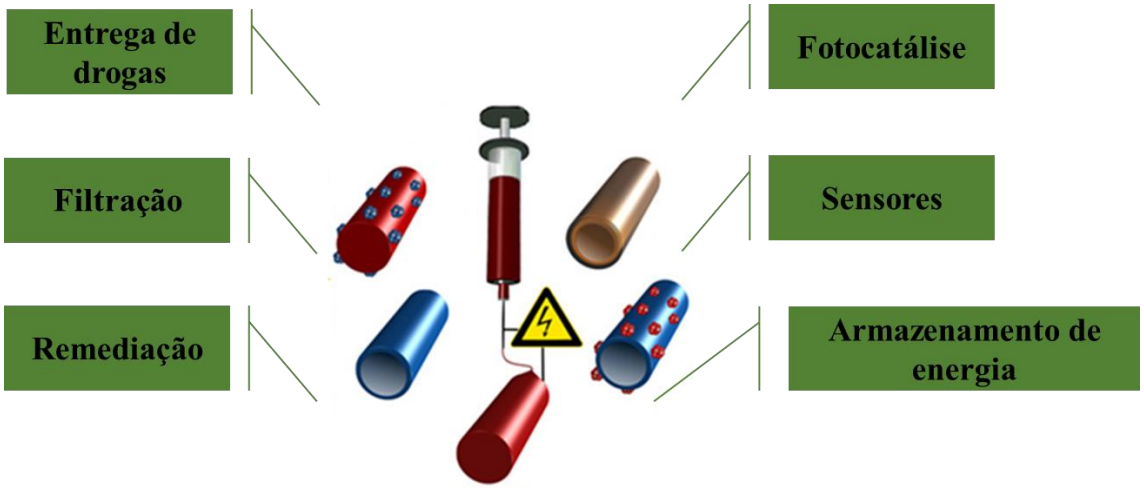
3.3 TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

O primeiro equipamento capaz de realizar a técnica de eletrofiação surgiu em 1900, com uma patente obtida por John Francis Cooley (MERCANTE et al., 2017). Na investigação subsequente para desvendar a física e matemática por trás desse processo, em 1914 John Zeleny estuda a física dos fluidos sob um campo eletromagnético. De 1931 a 1944, Antom Formhals patenteou vários trabalhos sobre o processo de preparação e fiação de fibras. Em 1960, Sir Geoffrey Taylor examinou a dinâmica dos fluidos, modelando matematicamente o cone formado quando uma

gota está submetida a um campo elétrico, que passou a ser chamado de cone de Taylor. A eletrofiação vem ganhando destaque na comunidade científica e industrial devido a seu baixo custo e versatilidade, e poder levar à obtenção de fibras de alta área superficial e elevada porosidade, oferecendo um fácil controle da morfologia do material resultante (MERCANTE et al., 2017).

A técnica de eletrofiação permite a preparação de membranas poliméricas para uso nas áreas de remoção de contaminantes, filtração, engenharia de tecidos, entrega de medicamentos, imobilização de enzimas, curativos, sensoriamento e membranas antibactericidas(HAIDER; HAIDER; KANG, 2018). Na Figura 11, as principais aplicações da técnica de eletrofiação são ilustradas.

Figura 11 – Principais aplicações da técnica de eletrofiação.



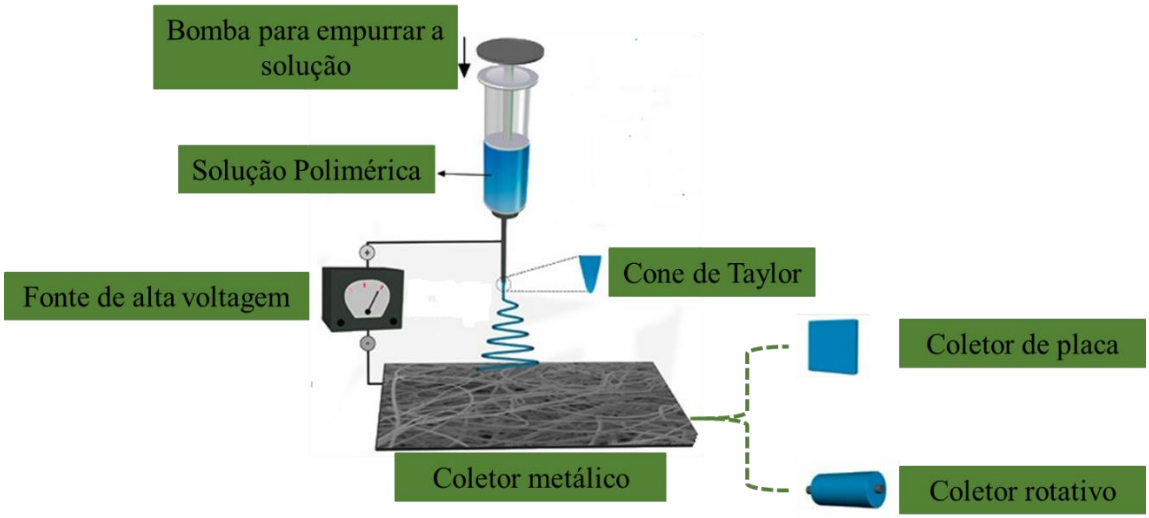
Fonte: Adaptado de Vempati et al. (2020)

3.3.1 Princípio de funcionamento da técnica de eletrofiação

Um sistema de eletrofiação consiste basicamente em uma seringa, contém a solução polimérica a ser processada, uma agulha metálica, uma fonte de alimentação e um coletor metálico. Para iniciar o processo de eletrofiação, é necessário conectar a fonte de alimentação à agulha (eletrodo positivo) e ao coletor (eletrodo negativo). Pela aplicação de uma diferença de potencial é possível induzir cargas elétricas na solução polimérica que migram para a agulha metálica. Dessa maneira, à medida que a força elétrica supera a tensão superficial, a solução do polímero vai fluindo na direção do campo elétrico, causando o aparecimento de uma gota na extremidade da agulha. Um aumento adicional de campo elétrico faz com que essa gota esférica

rapidamente se deforme, formando o cone de Taylor, um jato cônico alongado da solução. Nesta fase, a solução polimérica é expelida em direção ao coletor metálico (região de menor potencial), e o solvente é evaporado. O movimento de deposição sobre o coletor permite que as cadeias de polímeros se estendam e deslizem entre si, o que promove a formação de nanofibras (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018). Na Figura 12 é apresentado o aparato experimental para execução do processo de eletrofiação.

Figura 12 – Ilustração do processo de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de Vempati et al. (2020)

3.3.2 Parâmetros fundamentais para o processo de eletrofiação

Existem basicamente três tipos de parâmetros no processo de eletrofiação que podem alterar a morfologia das fibras poliméricas. O primeiro grupo está relacionado aos parâmetros da solução (a), como, por exemplo, a concentração do polímero, a viscosidade, a tensão superficial, a condutividade da solução e a volatilidade do solvente. Parâmetros adicionais dizem respeito à condição de processamento (b), tais como o potencial eletrostático, força do campo elétrico, distância de trabalho, taxa de alimentação, diâmetro da seringa. E, por fim, existem os parâmetros ambientais (c), como a temperatura e a umidade do ambiente (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015). De acordo com o material desejado, todos esses aspectos devem ser bem controlados para possibilitar a obtenção das fibras desejadas.

Um parâmetro da solução a ser inicialmente estudado é o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas, o que tem a ver com o peso molecular do polímero, e a viscosidade e tensão superficial de sua solução. Em uma solução de

polímeros de alto peso molecular as fibras tendem a assumir a forma de bastonetes, sem grânulos, enquanto que grânulos costumam ser formados em soluções de polímeros de baixo peso molecular (JAIN; SHETTY; YADAV, 2020; ROSTAMABADI et al., 2020).

Sabe-se que a viscosidade de uma solução está diretamente relacionada com a sua concentração. Assim, ao aumentarmos a concentração de uma solução polimérica, sua viscosidade cresce como resultado de um maior emaranhamento das cadeias. Ao aplicarmos uma diferença de potencial a uma solução polimérica de baixa viscosidade, o jato se rompe, formando gotículas que nas nanofibras de pequenos diâmetros coalescem em grânulos. Já soluções poliméricas de viscosidades mais altas leva à formação de fibras com maiores diâmetros e com uma quantidade reduzida de grânulos. No entanto, cuidado especial deve ser tomado com soluções de alta viscosidade, para as quais pode se tornar difícil a ejeção da solução do polímero pela seringa (JAIN; SHETTY; YADAV, 2020; ROSTAMABADI et al., 2020).

Um outro fator que pode alterar a morfologia das fibras de polímeros é a condutividade da solução polimérica. A mobilidade iônica da solução pode ser alterada através da incorporação de sais inorgânicos (NaCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$). Estudos revelam que o aumento da condutividade proporciona a formação de fibras mais homogêneas (ROGINA, 2014). Logo, a natureza do sal é mais um parâmetro que pode influenciar a morfologia da fibra a ser produzida. Sabe-se que sais com menor raio iônico possuem maior densidade de carga e maior mobilidade quando submetidos a um campo elétrico, resultando em maior condutividade, uma maior força de alongamento e formação de fibras mais finas. É importante mencionar que a condutividade da solução polimérica pode ser alterada pela adição de biomoléculas ou surfactantes (ROGINA, 2014). Outra escolha importante é a do tipo de solvente utilizado para solubilizar o polímero. Solventes com baixo ponto de ebulição (ou seja, alta volatilidade) podem tornar mais fácil o entupimento da ponta da agulha, e evaporar mais rapidamente durante a trajetória do jato da ponta da agulha ao coletor, prejudicando assim a fiação das fibras. Por sua vez, solventes com baixa volatilidade não chegam a evaporar completamente antes das fibras atingirem o coletor, o que causa a formação de fibras interconectadas e a formação de grânulos (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MOHEMAN; ALAM; MOHAMMAD, 2016).

Os parâmetros referentes às condições de processamento são também fundamentais para a determinação da morfologia das fibras. Como discutido

anteriormente, para que se inicie o processo de eletrofiação é necessário gerar um campo elétrico através da aplicação de uma diferença de potencial entre os dois eletrodos. Para uma mesma distância, a diferença de potencial e o campo elétrico são diretamente proporcionais. Estudos de Haider e colaboradores (2018) sobre eletrofiação mostraram que um aumento do campo elétrico, e consequentemente da voltagem, o que na maioria das vezes leva a uma redução dos diâmetros das fibras devido ao alongamento do jato do polímero. Já para uma voltagem constante, o campo elétrico produzido é inversamente proporcional à distância entre a agulha e o coletor, sendo diretamente proporcional à força elétrica. Dessa forma, quanto maior a distância entre esses dois eletrodos, menor será a intensidade do campo elétrico e menor será a força elétrica. Assim, a distância mínima entre o coletor e a agulha é um parâmetro importante principalmente para determinar o tempo mínimo necessário para que o solvente evapore, possibilitando que as fibras cheguem ao coletor praticamente secas. Portanto, a depender da distância entre os eletrodos pode-se obter fibras não uniformes ou contendo grânulos. Por sua vez, uma baixa vazão da solução polimérica pode ocasionar o entupimento da agulha devido à secagem das gotículas e uma diminuição no diâmetro das fibras, enquanto que uma vazão alta pode levar à formação de grânulos nas fibras. Por fim, o tipo de coletor também pode influenciar a morfologia das fibras, com um coletor rotativo favorecendo a formação de fibras mais uniformes e direcionadas quando comparado com o uso de um coletor em forma de placa (DING et al., 2019; JUNCOS BOMBIN; DUNNE; MCCARTHY, 2020). Um aumento da umidade ambiental leva à formação de poros nas fibras, enquanto em baixa umidade uma diminuição na formação de grânulos pode ser observada. Já um aumento da temperatura ocasiona a diminuição da viscosidade da solução, possibilitando a eletrofiação de fibras mais finas (JAIN; SHETTY; YADAV, 2020; ROSTAMABADI et al., 2020). Assim, de um modo geral, a variação de parâmetros ambientais, temperatura e umidade pode determinar alterações na morfologia e no diâmetro das fibras.

3.4 CORANTES

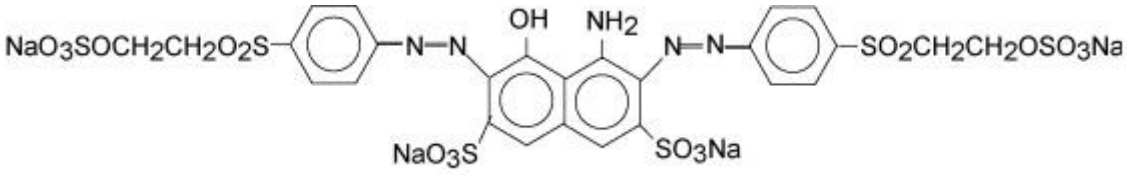
Durante muito tempo, os corantes, moléculas orgânicas complexas, só podiam ser obtidos pelo processamento de materiais naturais, como minerais, plantas e

animais. Em 1865, William Perkin obteve o primeiro corante orgânico sintético, em uma descoberta que desde então alavancou a indústria química, fazendo com que existam hoje mais de 100.000 corantes orgânicos sintéticos comercializados em todo o mundo (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020). Esses materiais possuem como característica predominante a absorção da luz na região do visível (380 a 750 nm), o que se deve à presença de ligações duplas conjugadas na estrutura química dos compostos. A cor observada corresponde à luz refletida e não à luz absorvida, e essa capacidade de refletir luz na região do visível permite classificá-los como compostos cromóforos (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020). Os corantes encontram uma diversidade de aplicações na indústria têxtil, e de papel, couro e plástico (CHEN; HUANG, 2010).

A diversidade de corantes permite que sejam classificados quanto à estrutura, à cor, aos métodos de aplicações, e com base na carga introduzida nas moléculas após sua dissolução em um meio aquoso. Com relação à carga, os corantes podem ser classificados como aniônicos (corantes ácidos com cargas negativas), corantes catiônicos (corantes básicos com cargas positivas) e corantes não iônicos (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; YAGUB et al., 2014).

Um corante bastante utilizado na indústria é o Remazol Black B (fórmula empírica $C_{26}H_{21}O_{19}N_5S_6Na_4$), cuja estrutura química é ilustrada na Figura 13. Ele é caracterizado como um corante azo (contêm átomos de nitrogênios como grupos funcionais), de natureza aniônica ou ácida, uma vez que possui cargas negativas na parte sulfonada da molécula (AKSU; AKIN, 2010). Dessa maneira, a molécula do Remazol Black B pode ser capturada por uma superfície carregada positivamente, e por meio de interações π-π e ligações de hidrogênio com os átomos de nitrogênio e oxigênio das moléculas do corante RBB.

Figura 13 – Estrutura química do corante Remazol Black B.



Fonte: Adaptado de Dafale et al. (2008)

Quando descartados no meio ambiente sem um tratamento prévio, corantes podem causar enormes prejuízos a todo o ecossistema. Por isso, foram desenvolvidos

diversos tratamentos físicos, químicos e biológicos para a mitigação desse problema; dentre eles, se destacam as técnicas de coagulação, floculação, filtração por membrana, processo oxidativo avançado e adsorção (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIAK, 2020).

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a existência de um gradiente de concentração da fase fluida (gás ou líquido) para a fase sólida. A transferência de massa da fase fluida para a fase sólida pode ocorrer através de três processos: (a) transferência de massa externa (reação de superfície), (b) difusão intrapartícula, ou (c) ambos os processos ocorrendo simultaneamente (MOHAN et al., 2017).

Esse é um processo bastante utilizado para a purificação e remoção de poluentes orgânicos (corantes e pesticidas) e inorgânicos (metais tóxicos) de meios aquosos (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Essa técnica se destaca devido à rapidez e simplicidade, aos baixos custos operacionais, alta eficiência e uma ampla disponibilidade de adsorventes (AWAD et al., 2019). Na Figura 14, é ilustrado como ocorre o processo de adsorção. As espécies que estão na fase fluida (gás ou líquido) são chamadas de adsorvato, enquanto a superfície sólida no qual ocorre a adsorção é denominada adsorvente. Exemplos importantes de adsorventes são a sílica, o carvão ativado, as argilas e os polímeros condutores (DA SILVA et al., 2021; LIN et al., 2021).

Figura 14 – Ilustração do processo de adsorção.

Fonte: Adaptado de Tian et al. (2013)

O processo pelo qual o adsorvato é liberado do adsorvente, voltando para a fase fluida, é denominado de dessorção. Diversos fatores podem promover essa liberação, com destaque para a temperatura e o pH do meio (TIAN et al., 2013).

A adsorção pode ser descrita através dos processos de quimissorção e fisissorção, o que os diferenciam pela natureza das forças de interação entre adsorvente e adsorvato. A adsorção física entre adsorvato e a superfície do adsorvente ocorre predominantemente através de mecanismos envolvendo forças de London, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals, que se caracterizam por serem fracas e poderem ser facilmente quebradas para que ocorra o processo adsortivo. Já uma adsorção química ocorre quando o adsorvato se liga covalentemente ao substrato através do compartilhamento de elétrons (ou seja, através da formação de ligações químicas). Assim, as interações de quimissorção são duas ordens de grandeza mais fortes que as de fisissorção (SIMS; HARMER; QUINTON, 2019). Entre os diversos fatores que podem influenciar o processo adsortivo, merecem atenção especial a área superficial do adsorvente, e a temperatura e o pH do meio.

3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

Pela modelagem matemática dos processos físico-químicos relacionados com o processo de adsorção, é possível obter uma estimativa dos parâmetros relevantes para a descrição dos mecanismos envolvidos e das principais características físicas do sistema. Dessa forma, o valor obtido teoricamente para uma variável física pode ser comparado com aquele determinado experimentalmente.

3.6.1 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção permite uma descrição do processo de transferência de uma substância do meio aquoso para uma superfície sólida, a uma temperatura e pH constante (LIMOUSIN et al., 2007). Através do estudo das isotermas de adsorção, é possível estudar as condições para a existência de equilíbrio das concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida (ou seja, para a igualdade das velocidades da reação na ordem direta e inversa). Os modelos isotérmicos mais comumente encontrados na literatura para analisar dados experimentais e descrever o equilíbrio da adsorção são os de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Para atingir as condições de equilíbrio, é necessário colocar uma quantidade de massa (m) do adsorvente em contato com um volume (V) de uma solução de adsorvato com concentração inicial conhecida (C_o, mg/L). A interação entre o

adsorvato e a superfície sólida começa a acontecer, levando um certo tempo para que a situação de equilíbrio seja alcançada, quando a concentração do adsorvato no meio líquido se torna constante. A capacidade de adsorção (q_e) do adsorvato pode ser calculada (em mg/g) através da equação

$$q_e = \frac{V\,(C_o - C_e)}{m} \quad , \tag{1}$$

onde C_o e C_e (mg/L) correspondem, respectivamente, à concentração inicial e de equilíbrio do adsorvato, m (g) é a massa do adsorvente e V (L) é o volume da solução (GIMBERT et al., 2008).

3.6.1.1 Isoterma de Langmuir

Em 1918, com base em estudos dos processos de adsorção gás-sólido, Irvin Langmuir propôs um modelo de isoterma de adsorção que pode ser expandida para descrever a adsorção de um soluto a partir de uma solução líquida. Esse modelo empírico presume que (a) todos os sítios de adsorção são iguais e independentes, (b) cada sítio acomoda apenas uma molécula de adsorvente (ou seja, com a ocorrência da formação de uma monocamada), (c) as moléculas adsorvidas não interagem entre si, (d) todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção (ou seja, a superfície é energeticamente homogênea) (HAERIFAR; AZIZIAN, 2013; LAN et al., 2001). O modelo relaciona a concentração de adsorvato no equilíbrio e a capacidade adsortiva por meio da Equação 2.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + bC_e} \quad . \tag{2}$$

Para obter a forma linearizada da expressão da isoterma de Langmuir, é necessário realizar uma regressão linear dos dados C_e/q_e em função de C_e

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad , \tag{3}$$

onde q_m (mg/g) é a quantidade máxima de moléculas adsorvidas por massa de adsorvente, b é a constante de Langmuir, C_e (mg/L) é a concentração no equilíbrio e q_e (mg/g) é a capacidade adsortiva no equilíbrio (SRINIVASAN et al., 2020).

3.6.1.2 Isoterma de Freundlich

Um primeiro modelo empírico de isoterma de adsorção foi proposto por Herbert Freundlich, em 1906. Este modelo descreve a adsorção de uma multicamada sobre uma superfície heterogênea, onde os sítios do adsorvente possuem diferentes energias de adsorção. Mais de uma molécula pode estar em um único sítio, com elas podendo interagir entre si e com moléculas vizinhas (HO; PORTER; MCKAY, 2002). A equação de Freundlich para a descrição desse processo é

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad . \tag{4}$$

Para se obter a forma linearizada da isoterma de Freundlich, é feita a regressão linear de log q_e em função de log de C_e, resultando em

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad , \tag{5}$$

onde qe (mg/g) é a capacidade de adsorção, K_f é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção de Freundlich, 1/n é a constante de heterogeneidade da superfície, e C_e (mg/L) é a concentração no equilíbrio do adsorvato (SRINIVASAN et al., 2020).

3.6.1.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin se baseia na hipótese da existência de uma distribuição uniforme das energias de ligação adsorvente-adsorvato. O modelo pressupõe ainda que o calor de adsorção do adsorvato diminui linearmente à medida que aumenta a cobertura da superfície. A expressão linearizada do modelo isotérmico de Temkin é

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad , \tag{6}$$

onde q_e (mg/g) é a capacidade adsortiva do adsorvente, C_e é a concentração adsorvato no equilíbrio (mg/L), R (8,134 J/mol K) é a constante de gás, T (K) é a temperatura absoluta em Kelvin, A_T constante de equilíbrio de ligação e b_T a constante isotérmica. A expressão acima é obtida pela linearização dos dados q_e em função do ln C_e (SAINI et al., 2020).

3.6.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção expressa a evolução temporal do processo de adsorção. Para isso, é fundamental investigar a velocidade com que os adsorvatos são adsorvidos na superfície do sólido, tornando possível interpretar como ocorre o mecanismo de interação entre adsorvato e adsorvente, ou seja, se o processo ocorre por difusão ou por meio de uma reação (FANG et al., 2020). Na literatura, podem ser encontrados diversos modelos cinéticos que sugerem qual mecanismo adsortivo se aplica a um determinado sistema, como os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Morris-Weber, Boyd e Elovich (AHAMAD et al., 2018; HO; MCKAY, 1998a; MOUSSOUT et al., 2018; SRINIVASAN et al., 2020).

3.6.2.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren (1894), foi um dos primeiros a descrever a evolução cinética da adsorção (LAGERGREN, 1894). Esse modelo está relacionado com a existência de processos físicos, onde a taxa de adsorção está relacionada com a capacidade de adsorção na forma

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad . \tag{7}$$

Integrando, e aplicando as condições de contorno t=0, q_t=0 e t=t, q_t=q_t, obtém-se a equação

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2{,}303}\, t \quad , \tag{8}$$

onde q_e e q_t (mg/g) são as capacidades adsortivas do adsorvente no equilíbrio e em um instante t, e k_1 é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) (MOUSSOUT et al., 2018). Para obter os valores das constantes, é necessário realizar a regressão dos dados log (q_e-q_t) em função do tempo.

3.6.2.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem foi proposto em 1999 por Ho e McKay (HO; MCKAY, 1998b). A equação que descreve esse modelo é

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad . \tag{9}$$

Integrando, e aplicando as condições de contorno t=0, q_t=0 e t=t, q_t=q_t, obtém-se

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad . \tag{10}$$

Linearizando a equação, tem-se

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad , \tag{11}$$

onde q_e e q_t são respectivamente a quantidade de material adsorvido no equilíbrio e em um instante t (mg/g), e k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (mg/g min) (WU et al., 2009). Realizando uma regressão linear dos dados t/q_t em função de t, é possível obter as constantes do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

3.6.2.3 Morris-Weber

O modelo cinético de J. Carrell Morris e Walter J. Weber, que foi proposto em 1963, afirma que em um processo de adsorção em batelada, a adsorção pode ocorrer inicialmente na superfície do sólido, existindo também a possibilidade do adsorvato se difundir no interior dos poros do adsorvente, em um fenômeno denominado de difusão intra-partícula (SRINIVASAN et al., 2020). A equação característica desse modelo é obtida pela linearização da quantidade de soluto adsorvido em um determinado tempo t (q_t) em função da raiz quadrada do tempo.

$$q_t = k_{id} t^{0,5} + C \quad , \tag{12}$$

onde k_{id} (min^{-1}) e C são as constantes de velocidade de difusão intrapartícula obtidas pela regressão linear dos dados. O modelo afirma que, se a reta obtida quando da regressão linear passar pela origem, o processo de adsorção está ocorrendo devido à difusão intrapartícula. Se isso não ocorrer, não é esse o mecanismo a controlar o processo de adsorção.

3.6.2.4 Boyd

O modelo de Boyd (ADAMSON A N et al., 1947), utilizado para descrever a difusão intrapartículas de um adsorvato através de um filme líquido, é expresso na forma

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B_t) \quad , \tag{13}$$

onde F é a relação da capacidade de adsorção do adsorvente em um tempo t e no equilíbrio, e B_t é uma função de F

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad . \tag{14}$$

Se F < 0,85, B_t é dado por

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 . \tag{15}$$

Se F > 0,85, B_t assume a forma

$$Bt = -0{,}4977 - \ln(1 - F) \quad . \tag{16}$$

A linearização dos dados B_t em função de t é utilizada para permitir distinguir o fator limitante da taxa de adsorção. Se o gráfico resultante for linear e passar pela origem, pode-se afirmar que o processo de adsorção é controlado pela difusão intra-partícula. Em caso contrário, o processo de adsorção é controlado pela difusão em filme (ou seja, difusão do adsorvato por meio do filme líquido em torno da partícula adsorvente) ou por difusão em filme e intrapartícula (WANG et al., 2020; YAO; CHEN, 2017).

3.6.2.5 Elovich

O modelo de Elovich, apresentada originalmente em 1939, assume existir o fenômeno de quimissorção em uma superfície sólida energeticamente heterogênea (JUANG; CHEN, 1997; WU; TSENG; JUANG, 2009). Muitos pesquisadores utilizam

esse modelo para descrever a evolução cinética de adsorção dos contaminantes através da equação

$$q_t = \frac{1}{b}\ln(ab) + \frac{1}{b}\ln t \quad , \tag{17}$$

onde a (mg/g min) é a taxa de adsorção inicial, b (g/mg) é o coeficiente de dessorção, e q_t (mg/g) é a quantidade de material adsorvido em diferentes tempos. Para obter os parâmetros a e b, basta realizar uma regressão linear dos dados q_t em função de ln t. Assim, valores mais altos de a que de b sugerem que a taxa de adsorção é mais alta que a de dessorção, ou seja, o processo de dessorção se mostrou mais viável (AHAMAD et al., 2018).

3.6.3 Termodinâmica

O estudo termodinâmico fornece informações importantes para se analisar a espontaneidade de um processo adsortivo, a viabilidade de adsorção na superfície do adsorvente, o mecanismo de adsorção e a variação de calor durante a adsorção (HUSSAIN et al., 2021). As grandezas termodinâmicas energia livre de Gibbs ($\Delta G°$), entropia ($\Delta S°$) e entalpia ($\Delta H°$) podem ser estimadas a partir das equações

$$\Delta G° = RT\ ln\ K_L \tag{18}$$

e

$$ln\ K_L = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \quad , \tag{19}$$

onde K_L representa a constante de equilíbrio em diferentes temperaturas, R é a constante universal de gás e T (K) é a temperatura na qual os dados de adsorção foram coletados. Pelo uso da equação Van't Hoff (Equação 19) (DA SILVA et al., 2021) permite traçar o gráfico ln K_L versus T^{-1}, e pelos valores da interceptação e inclinação da reta resultante é possível estimar os valores de $\Delta S°$ (J/mol K) e $\Delta H°$ (J/mol)(PRIYADARSHINI; PATRA; SAHOO, 2020).

Dessa maneira, pelo uso da Equação 18 pode-se determinar a espontaneidade do processo adsortivo. Se $\Delta G°$ for maior que zero, o processo é dito não espontâneo e, se valor desse termo for menor que zero, a adsorção ocorre de forma espontânea. Por sua vez, o valor de $\Delta H°$ permite determinar se o processo é endotérmico ou exotérmico. Se o valor da entalpia for positivo, o processo é endotérmico, e se ele for

negativo, o processo adsortivo é caracterizado como exotérmico. Como é sabido, em um processo endotérmico o aumento de temperatura favorece a adsorção, enquanto que uma adsorção exotérmica é favorecida pela diminuição da temperatura. Por fim, o valor da entropia é indicativo do grau de aleatoriedade do processo de captura na interface adsorvente-adsorvato, com valores positivos de entropia descrevendo o aumento da aleatoriedade do processo adsortivo (BHAUMIK et al., 2016; DA ROCHA et al., 2020; DA SILVA et al., 2021; HUSSAIN et al., 2021; PRIYADARSHINI; PATRA; SAHOO, 2020).

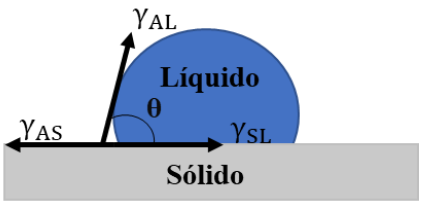
4 FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, iremos apresentar uma breve revisão sobre os princípios das diferentes técnicas de caracterização que foram utilizadas no decorrer deste trabalho.

4.1 ÂNGULO DE CONTATO

A medida do ângulo de contato (θ) entre um líquido e uma superfície sólida é frequentemente utilizada para a quantificação das características de molhabilidade, como umedecimento e desumidificação de uma superfície e a penetração capilar em um meio poroso. O grau de molhabilidade de um material é determinado pelo modo como as gotas de um líquido se espalham sobre sua superfície (KUMAR; PRABHU, 2007) (Figura 15).

Figura 15 – Representação esquemática de como se dá a molhabilidade de um líquido dobre uma superfície sólida.



Fonte: Adaptado de Chau et al. (2009)

A relação entre ângulo de contato e tensão superficial foi primeiramente estudada por Thomas Young, em 1805 (LAW; ZHAO, 2016). O ângulo de contato de Young é descrito pela equação

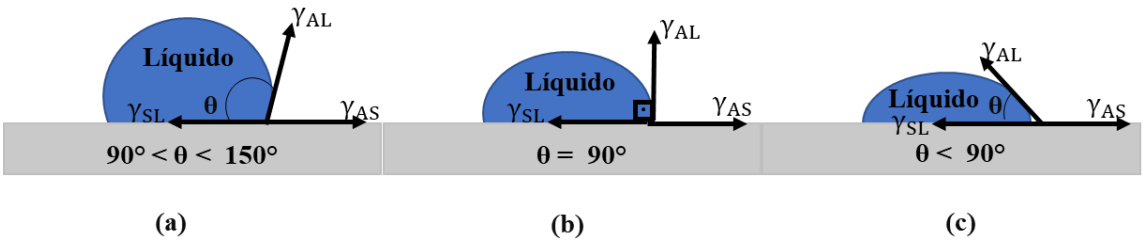
$$cos\theta = \frac{\gamma_{AS} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad , \tag{20}$$

que relaciona o equilíbrio mecânico entre as forças de tensão superficial nas interfaces ar-sólido (γ_{AS}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-ar (γ_{LA}) (CHAU et al., 2009).

Dependendo do valor do ângulo de contato, a superfície pode ser classificada em hidrofóbica, hidrofílica e super-hidrofóbica. Se o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície da membrana estiver entre 90° e 150°, ela é dita hidrofóbica, uma vez que a água não se espalha sobre a superfície; com a formação de gotas de água esféricas na superfície da membrana, devido à baixa energia superficial. Já uma

superfície é classificada como super hidrofóbica quando o ângulo de contato entre sua superfície e uma gota de água for superior a 150°. Já se esse ângulo for inferior a 90°, ela é considerada como uma superfície hidrofílica, pois uma gota de água se espalhará sobre a superfície sólida, devido à alta energia superficial (AHMAD et al., 2015). Na Figura 16, é representado um material com as diferentes classificações de hidrofobicidade e hidrofilicidade.

Figura 16 – Representação das superfícies super-hidrofóbicas (a), hidrofóbicas (b) e hidrofílicas (c), respectivamente.



Fonte: Adaptado de Bracco e Holst (2013)

O equipamento utilizado para medir o ângulo de contato é composto de uma fonte de luz, uma seringa, um computador e uma câmera de vídeo. Inicialmente, por meio da seringa uma gota do líquido é liberada sobre uma superfície sólida, com a câmera de vídeo em seguida capturando a imagem para o cálculo do ângulo de contato. Esse cálculo é feito com base em um software que utiliza a equação de Young.

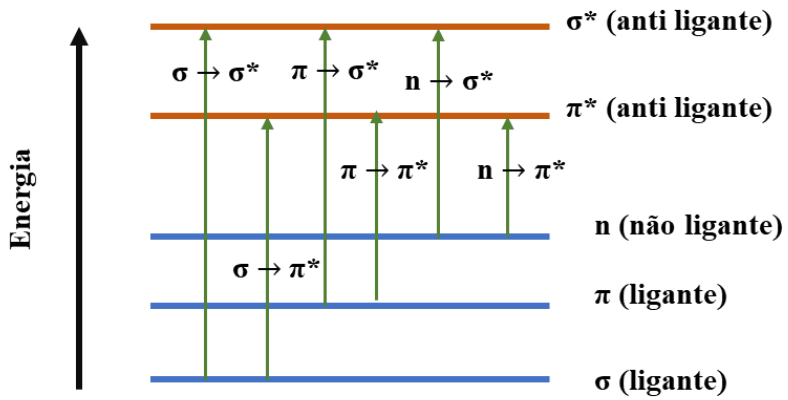
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma técnica analítica que registra a diminuição da intensidade da radiação eletromagnética à medida que a onda eletromagnética é absorvida por um determinado composto na região espectral delimitada aproximadamente entre 190 a 800 nm (L.C. PASSOS; M.F.S. SARAIVA, 2019). Nessa técnica, mede-se a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda, e dessa forma a medida pode permitir realizar uma análise quantitativa e qualitativa da natureza da amostra em questão. A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível é bastante utilizada nas

áreas de ciências forenses, engenharia, química, biologia, análise clínica e agricultura (SKOOG et al., 2006).

A absorção molecular de energia na região do ultravioleta e visível se deve à promoção de elétrons presentes em um orbital molecular ou atômico de baixa energia para um orbital de maior energia. Embora as principais mudanças energéticas aconteçam no nível eletrônico mais externo, elas também podem envolver os níveis quânticos vibracionais e rotacionais. Como observado na Figura 17, o espectro molecular UV-Vis é resultante de diversas transições entre os níveis de energia, porém em sistemas conjugados as transições n → σ* e σ → σ* são as que precisam de mais energia, estando, portanto, relacionadas com a absorção na região do ultravioleta. Já as transições π → π* correspondem a absorções na região do UV-Vis (HARVEY, 2000; L.C. PASSOS; M.F.S. SARAIVA, 2019).

Figura 17 – Possíveis transições eletrônicas.



Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2006)

A concentração de corantes em uma solução pode ser determinada por medidas de absorbância (A), que estão relacionadas com a intensidade da radiação eletromagnética (UV-Vis) antes (I_o) e após (I) a passagem através da solução, segundo a Equação 21 (SCHMID; BEER, 2001).

$$A = -\log(I/I_o) \quad . \tag{21}$$

Por meio da Lei de Beer-Lambert (Equação 22), é possível relacionar a absorbância (A) diretamente com a concentração molar, que pode ser escrita como

$$A = \varepsilon c l \quad , \tag{22}$$

onde A é a absorbância medida, ε é o coeficiente de absorção molar da amostra ($L.mol^{-1}cm^{-1}$), c é a concentração molar ($mol.L^{-1}$) e l é o comprimento do meio óptico (cm) (SCHMID; BEER, 2001).

O equipamento utilizado para realizar medidas de espectroscopia na região do UV-Vis é denominado espectrofotômetro. A instrumentação é centralizada numa fonte de luz, num monocromador, compartimento de amostra e um detector. Os espectrofotômetros podem ser classificados como instrumentos de feixe simples e aqueles de feixe duplo. A diferença entre eles consiste na disposição do compartimento da amostra, pois enquanto o de feixe duplo possui espaço para duas cubetas (uma cubeta para a amostra de referência – o "branco", e a outra com a amostra a ser analisada). A absorbância da amostra é obtida por meio da diferença entre os resultado obtidos para a amostra em estudo e a amostra de referência (SKOOG et al., 2006).

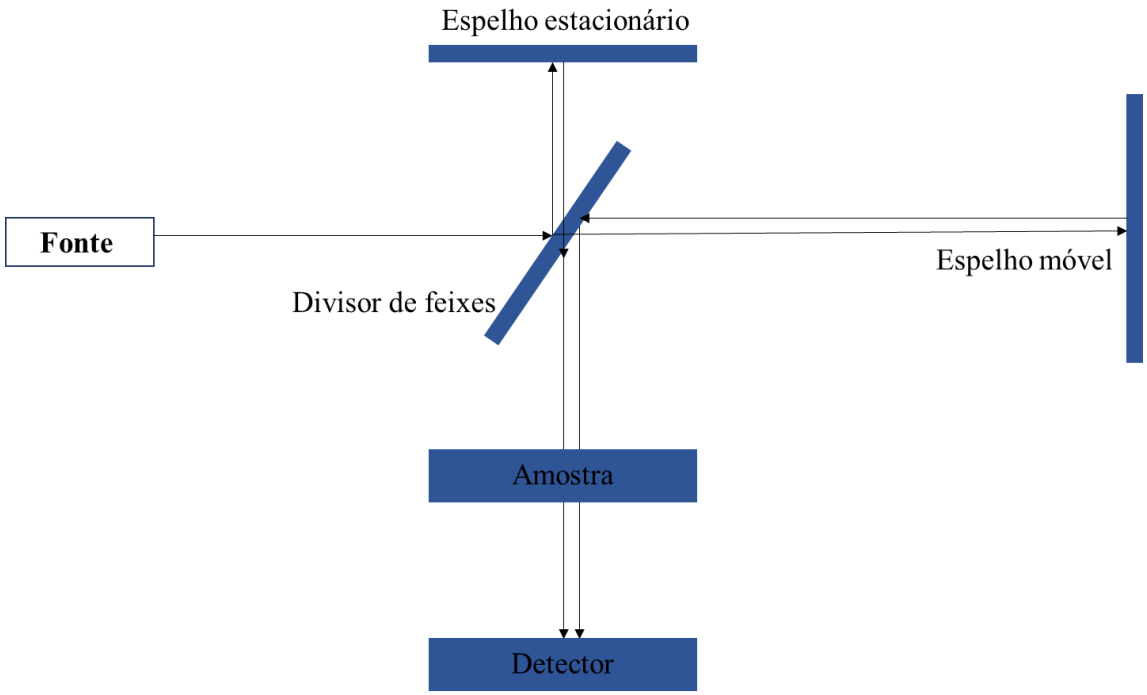
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) tem como objetivo permitir a identificação e elucidação estrutural dos compostos químicos que constituem um determinado material. A caracterização de materiais por meio dessa técnica é baseada na utilização da radiação infravermelha, que pode excitar os níveis vibracionais e rotacionais das moléculas pela absorção de quantidades discretas de energias em frequências ressonantes específicas. A região do espectro eletromagnético do infravermelho se situa além do visível e corresponde a comprimentos de onda entre de 714 nm e 10^6 nm, sendo possível dividir essa região em infravermelho próximo (714 nm – 2500 nm), médio (2500 nm – 25000 nm) e distante (25000 nm – 10^6 nm) (BUREAU; COZZOLINO; CLARK, 2019).

Um espectro de infravermelho de um material se apresenta como uma impressão digital das moléculas que o constituem, uma vez que cada material possui uma composição de arranjos de átomos única. Para se obter um espectro em um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier são essenciais três componentes instrumentais básicos: uma fonte de radiação, um interferômetro e um

detector. Primeiramente, a energia IV é emitida por uma fonte, e em seguida o feixe entra em um interferômetro. O interferômetro mais utilizado é o de Michelson, que consiste em um espelho móvel, um espelho fixo e um divisor de feixes. Assim, quando a radiação da fonte é direcionada para o interferômetro, ocorre a divisão dos feixes, gerando uma diferença de caminho óptico entre os feixes, consequentemente gerando sinais de interferências construtivas e destrutivas. Logo após a recombinação dos feixes, eles entram no compartimento da amostra, interagindo com ela, com as frequências vibracionais moleculares específicas sendo então absorvidas. Em seguida, a luz transmitida, difusa ou refletida chega ao detector e a intensidade do sinal é digitalizado. Por fim, a partir da transformada de Fourier, converte-se um interferograma em um espectro de IV no domínio da frequência (DUTTA, 2017; KAROUI, 2018). O esquema dos componentes de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier é mostrado na Figura 18.

Figura 18 – O esquema dos componentes de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier.



Fonte: Adaptado de Skoog et al. (2006)

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica foi inventada em 1931, pelos cientistas E. Ruska e M. Knoll (SUGA et al., 2014). O primeiro microscópico eletrônico a ser desenvolvido foi o

de transmissão (TEM), pois só em 1935 Knoll e pesquisadores introduziram um precursor moderno do microscópico eletrônico de varredura (SEM). O SEM é uma técnica de caracterização bastante utilizada para a caracterização morfológica de nanomateriais (SUGA et al., 2014).

O microscópio eletrônico utiliza um feixe de elétrons que, ao incidir sobre a amostra, produz como resposta uma imagem ampliada. A microscopia eletrônica pode atingir resoluções de cerca de 0,05 nm, com ampliações de cerca de 10.000.000 vezes. Existem três tipos principais de microscópicos eletrônicos: microscópio eletrônico de transmissão (MET), microscópico eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão varredura combinado (METV).

Aqui, iremos discutir o funcionamento do MEV (KWIECIŃSKA; PUSZ; VALENTINE, 2019). De uma maneira geral, o MEV coleta a resposta de fótons e elétrons refletidos para gerar uma imagem. Um canhão de elétrons produz um feixe que penetra na amostra, onde ocorre a emissão de elétrons secundários com diferentes espectros de energia, e também de outras radiações. Essa emissão contém informações importantes sobre a morfologia da superfície da amostra, composição química, estrutura cristalográfica e outras propriedades (KWIECIŃSKA; PUSZ; VALENTINE, 2019).

O MEV é composto do canhão onde os feixes de elétrons são produzidos, uma câmara de amostra para que o feixe de elétrons interaja com a amostra em análise, detectores que capturam a variedades de sinais resultantes da interação elétrons-amostra, e um sistema que constrói uma imagem ampliada do sinal capturado. Na coluna existem lentes magnéticas que realizam a convergência do feixe de elétrons que varre a superfície da amostra (KWIECIŃSKA; PUSZ; VALENTINE, 2019).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a produção das membranas de poliacrilonitrila e seu posterior recobrimento com polipirrol e polianilina, além dos procedimentos necessários para a aplicação do material na adsorção do corante Remazol black B.

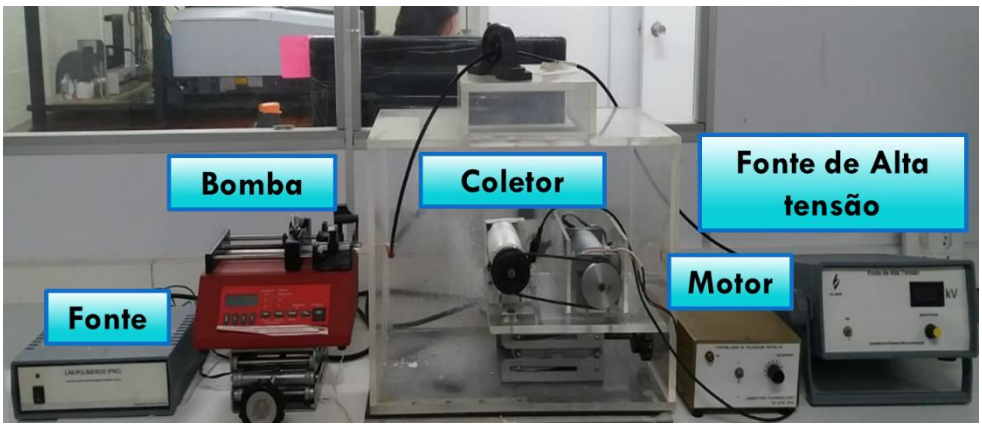
5.1 MATERIAIS

Poliacrilonitrila (PAN)(PM:150000 g/mol), persulfato de amônio (APS), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), dodecil sulfato de sódio (SDS) e pirrol (C_4H_5N) foram adquiridos da Sigma Aldrich (EUA). Dimetilformamida (DMF) e o hidróxido de sódio (NaOH), cloreto férrico ($FeCl_3.6H_2O$) foram obtidos pela Dinâmica (Brasil). O ácido clorídrico (HCl) foi comprado da Química Moderna (Brasil), a anilina ($C_6H_5NH_2$) foram adquiridos da Nuclear, uma empresa brasileira. Neste estudo, o corante Remazol Black (RBB) (Color Index – Reactive Black 5, RB5, $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$) foi escolhido como sistema modelo. Todos os reagentes foram utilizados tal como recebidos, com exceção dos monômeros de anilina e pirrol, que foram destilados sob pressão reduzida, antes do uso. Em todos os experimentos utilizamos água após passagem por um sistema de purificação (Millipore, EUA).

5.2 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE POLIACRILONITRILA

As membranas de poliacrilonitrila foram preparadas utilizando a técnica de eletrofiação. Em um primeiro momento, preparamos soluções poliméricas de concentrações variáveis (8%, 10%, 12% e 14%) para que pudéssemos analisar a resistência, homogeneidade e distribuição das fibras. Para todas essas concentrações, ocorreu a dissolução das respectivas massas de PAN em 10 mL de DMF em um frasco de laboratório (15 mL). O material foi então submetido a um agitador magnético, onde permaneceu 24 horas à temperatura ambiente. Depois disso, adicionamos 3 mL da solução polimérica a uma seringa de 3 mL (Beckton Dickinson, EUA), que foi acoplada a uma agulha metálica. O experimento foi montado, utilizando uma bomba de seringa NE-4000 (New Era, EUA), como mostrado na Figura 19.

Figura 19 – Equipamentos utilizados para a produção das membranas de poliacrilonitrila pela técnica da eletrofiação.

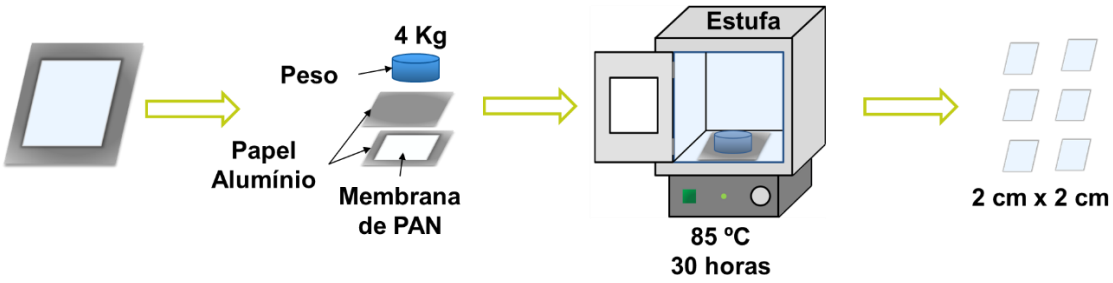


Fonte: elaborado pelo autor

Para a formação da membrana, aplicamos uma diferença de potencial entre a ponta da agulha e o coletor, utilizando uma fonte de alta tensão caseira, com o eletrodo positivo conectado à agulha e um eletrodo negativo ligado a um coletor giratório revestido de papel alumínio. Com isso, ajustamos como parâmetros para a produção das fibras poliméricas uma vazão de 1 mL/h, distância de 14 cm e voltagem de 20 kV (HAIDER et al., 2014). Nestas condições, a produção da membrana de PAN leva ao todo 2 horas.

Ao término desse processo, e secagem da membrana produzida a temperatura ambiente, realizamos o tratamento térmico da mesma para a melhora de suas propriedades físicas e mecânicas. Para isso, recobrimos a membrana produzida com papel alumínio e a colocamos sob um peso de aproximadamente 4 kg. Esse sistema foi então mantido em uma estufa de laboratório a uma temperatura de 85 °C, durante 30 horas (Figura 20). Após o término desse processo, cortamos as folhas de papel alumínio nas dimensões 2 cm x 2 cm, retiramos as membranas dos quadrados cortados, e as pesamos.

Figura 20 – Ilustração do tratamento térmico da membrana de PAN.



Fonte: elaborado pelo autor

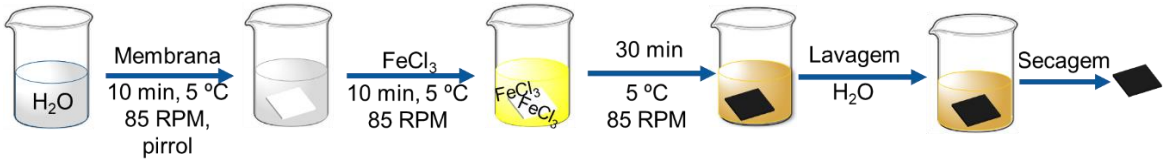
5.3 REVESTIMENTO DA MATRIZ COM POLÍMEROS CONDUTORES

5.3.1 Revestimento com polipirrol

Após o tratamento térmico-mecânico, a superfície da membrana de PAN foi revestida com polipirrol através de um processo de polimerização química *in situ* do pirrol em meio aquoso. Como a membrana de PAN apresentava um caráter hidrofílico, não foi necessário alterar sua molhabilidade.

O protocolo de polimerização *in situ* do polipirrol envolve o uso de 48 mL de água, 69,6 µL de pirrol e 2 mL (0,27 g/mL) de cloreto férrico. Adicionamos 48 mL de água em béqueres distintos, colocamos as membranas de PAN e, após 10 minutos, introduzimos o pirrol. Após uma espera de mais 10 minutos, adicionamos 2 mL de cloreto férrico. Toda a polimerização ocorreu a 5°C e rotação de 85 rpm no agitador orbital (DA ROCHA et al., 2020). Para se analisar a quantidade de massa polimerizada sobre a superfície da membrana, interrompemos a polimerização em tempos distintos (30, 60, 90 e 120 minutos). Após o término da polimerização, as membranas foram lavadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente, sendo posteriormente pesadas. Na Figura 21 são mostradas as etapas para o revestimento da membrana de PAN/PPi.

Figura 21– Etapas da polimerização do pirrol sobre a poliacrilonitrila (PAN/PPi).



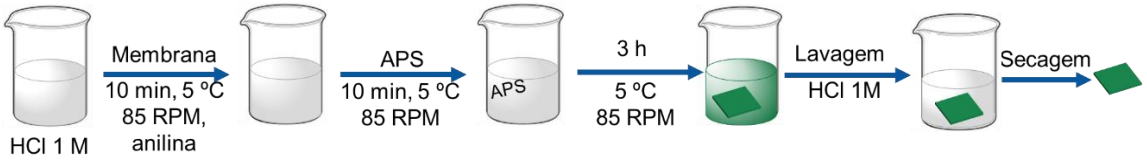
Fonte: elaborado pelo autor

5.3.2 Revestimento com polianilina

Depois de termos revestido a membrana com polipirrol, a recobrimos com polianilina através de uma nova polimerização química *in situ*. Para isso, adicionamos 37,5 mL de HCl 1 M em cada um dos béqueres. Após espera de 10 minutos, adicionamos 47,56 µL de anilina. Depois de 10 minutos de agitação, adicionamos 0,33 mmol de APS (o agente oxidante que dará início à polimerização da anilina) em todos

os recipientes, introduzindo mais 12,5 mL de HCl 1 M. Todo o processo aconteceu a 5°C, com rotação de 85 rpm no agitador orbital (BRANDÃO et al., 2016). Com o objetivo de quantificar a massa formada sobre o polipirrol, interrompemos a polimerização em tempos distintos (120,180, 240, e 300 min). Ao término da polimerização, as membranas foram lavadas com HCl 1 M e secas à temperatura ambiente, sendo posteriormente pesadas. Na Figura 22, são mostradas as etapas para o revestimento da membrana de PAN/PPi/PANI.

Figura 22 – Etapas da polimerização da anilina sobre a membrana compósita PAN/PPi.



Fonte: elaborado pelo autor

É importante mencionar que também realizamos experimentos em que primeiro foi feita a polimerização da anilina, e depois a polimerização do pirrol (PAN/PANI/PPi), com os mesmos parâmetros e condições. Dessa forma, a diferença entre os dois protocolos é a ordem de polimerização. Contudo, essa rota de polimerização (PAN/PANI/PPi) não foi satisfatória, como será discutido e justificado na Seção 6.2. Assim, a ordem de polimerização adotada em todo o trabalho foi PAN/PPi/PANI

5.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica e a determinação dos diâmetros das fibras foram realizadas com o uso do microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN, República Tcheca) do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As amostras foram preparadas e fixadas nos suportes (*stubs*), com o auxílio de uma fita de carbono. As amostras não condutoras foram recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 10 nm, usando a metalizadora SC-701 (SANYU ELECTRON, China) do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

5.4.2 Ângulo de Contato

Com o objetivo de estudar o grau de molhabilidade da membrana, mensuramos o ângulo de contato de gotas de água na superfície das membranas através de um medidor de ângulo contato CAM 100 (KSV, Finlândia). O ângulo de contato foi determinado em cinco regiões distintas da superfície da membrana, sendo a média aritmética dos valores obtidos considerada como o valor final. Essa caracterização foi feita tanto na superfície da membrana de PAN recém preparada por eletrofiação, logo após o tratamento térmico-mecânico, como também depois do revestimento com polipirrol e, por fim, após a deposição da polianilina.

5.4.3 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta e visível

Para comprovar a presença dos polímeros condutores (polipirrol e polianilina) na membrana, utilizamos a caracterização por espectroscopia UV-VIS usando um espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu, Japão). Para isso, utilizamos uma membrana de PAN como branco de referência, e a amostra de interesse. A primeira amostra a ser analisada foi a membrana PAN/PPi, e depois a PAN/PPi/PANI, ambas comparadas com a amostra referência. As membranas foram posicionadas de modo a que os feixes de luz as atravessassem.

5.4.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

Para observar os grupos funcionais presentes na membrana de PAN, na membrana de PAN/PPi, e na membrana compósita PAN/PPi/PANI, utilizamos a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Primeiramente, retiramos a umidade de uma certa quantidade de brometo de potássio (KBr) (Specac, EUA), deixando-a na estufa durante 4 horas, a uma temperatura de 120°C. As amostras também foram secas em um dessecador. Para as três amostras a serem analisadas, maceramos 50 mg de KBr no almofariz, sendo o pó logo em seguida transferido para um molde de pastilha, o qual foi subsequentemente fixado a uma prensa de bancada. O sistema KBr-amostra permaneceu pressionado por um peso de 2000 kg durante 10 minutos. No final, obtivemos pastilhas transparentes, capazes de permitir a passagem de luz de um lado para o outro, que foram inseridas no compartimento do espectrofotômetro IRTracer-100 (Shimadzu, Japão). Para realizar a medida, utilizamos KBr como branco de referência.

5.5 APLICAÇÃO DA MEMBRANA COMPÓSITA À REMEDIAÇÃO DE MEIOS AQUOSOS

Para verificarmos a eficiência da membrana de PAN/PPi/PANI na remoção de corantes, implementamos um estudo da adsorção do corante Remazol Black B (RBB). Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos de penicilina de 15 mL, com um volume de 10 mL da solução do corante RBB sendo inserido em cada recipiente.

Depois da membrana pronta e caracterizada, os experimentos de adsorção foram executados na seguinte ordem: estudo do pH, estudo do tempo de interação (cinética), estudo de concentração (equilíbrio) e estudo da dessorção. Os experimentos foram realizados com o auxílio de um agitador orbital operando em 300 rpm, e à temperatura ambiente. Terminados os experimentos, retiramos uma alíquota de 3 mL da solução restante para a medida da absorbância (em λ = 598 nm) usando um espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu, Japão), determinando assim o valor da concentração final de RBB na solução. É importante mencionar que fizemos todos os experimentos em triplicata, realizando ainda um estudo comparativo entre o desempenho da membrana de PAN pura e dela revestida com os polímeros condutores.

5.5.1 Estudo de pH

Para verificarmos o pH ótimo de remoção do corante RBB, realizamos os procedimentos acima citados e preparamos uma solução de 80 ppm, que foi ajustada a diferentes pHs. Para isso, dissolvemos em 250 mL de água deionizada 20 mg do corante RBB, depois separamos a solução de 80 ppm em 5 recipientes com 50 mL da solução corada, e ajustamos para os pHs de 2, 4, 6, 8 e 10 através de um pHmetro. Após a preparação das soluções, inserimos as membranas e deixamos o sistema sob agitação por 24 horas no orbital. Em seguida, medimos a absorbância final da solução através da retirada de uma alíquota.

A porcentagem de adsorção de corante adsorvido na membrana de PAN/PPi/PANI foi estimada através da relação

$$\%\, Adsorção = \frac{C_O - C_f}{C_O} \,.100 \quad , \tag{23}$$

onde C_o representa a concentração inicial de RBB (mg/L) em solução, e C_f é a concentração de RBB (mg/L) após 24 horas de interação.

5.5.2 Experimento de tempo de interação (cinética do estudo adsortivo)

A capacidade da membrana de PAN/PPi/PANI em adsorver corantes foi avaliada em função do tempo de interação adsorvato-adsorvente. Os experimentos do estudo cinético foram realizados da forma descrita no parágrafo introdutório sobre aplicação (Seção 5.5), sendo que neste caso as medidas de absorbância foram realizadas após 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 150, 210, 270 e 360 minutos de interação. A variação da capacidade de adsorção da membrana de acordo com o tempo pode ser calculada através da relação

$$q_t = V\frac{(C_o - C_t)}{m} \quad , \tag{24}$$

onde V é o volume total da solução (10 mL), C_0 representa a concentração inicial de corante (mg/L) em solução, C_t é a concentração de RBB (mg/L) na solução em um instante t e m é a massa de PPi/PANI depositada sobre as fibras de PAN. Os dados experimentais correspondentes foram ajustados segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Morris-Webber e Boyd.

5.5.3 Experimento de equilíbrio

Os experimentos do estudo de equilíbrio foram realizados da forma descrita no parágrafo introdutório sobre aplicação (Seção 5.5), sendo que, neste caso, as medidas de absorbância foram realizadas para as concentrações de 40, 50, 60, 70, 80, 95, 100 e 120 ppm, após o equilíbrio ser atingido (ver Seção 5.5.2). A porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção do corante RBB pela membrana compósita foi calculada através das Equações 23 e 24. Depois que o processo atinge o equilíbrio, a quantidade total (mg) de corante adsorvido por unidade de massa (g) de material adsorvente, deve ser

$$q_e = \lim_{Ct \to Ce} qt \quad , \tag{25}$$

onde C_e representa a concentração de corante em solução no equilíbrio. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir, Freundlich, e Temkin (JAWAD et al., 2019; KAMBLE et al., 2017; MALANA; IJAZ; ASHIQ, 2010).

5.5.4 Experimento de dessorção e reutilização

Examinamos primeiramente a cinética de dessorção do corante capturado pelo uso de NaOH (0,1 M), SDS (0,1 M) e CTAB (0,1 M), de modo a determinar qual a melhor solução a ser usada nesse processo. Para isso, realizamos o procedimento descrito na Seção 5.5.2, mergulhando depois a membrana em 10 mL da solução de NaOH (0,1 M) para promover a dessorção. Fizemos esse mesmo procedimento para o SDS (0,1 M) e CTAB (0,1M). Estabelecemos tempos específicos (para o NaOH, usamos os tempos de 1,2,3,4,5,7,9,11,13,15,20,25 e 30 minutos e para o SDS e CTAB usamos os tempos de 2, 5, 7, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos) para retirar alíquotas e realizar uma cinética de dessorção do corante a partir de medidas analisadas no UV-Vis. Adotando o tempo e o percentual de dessorção ótimo estabelecidos pelo passo anterior, iniciamos então o estudo de reutilização. A primeira etapa para isso é submeter o adsorvente ao procedimento descrito na Seção 5.5.2, promovendo depois a dessorção como descrito no parágrafo acima. Finalizadas estas etapas, lavamos as membranas com água deionizada e, mais uma vez, submetemos a membrana à interação com o contaminante, de modo a realizar vários ciclos sucessivos de adsorção/dessorção. Todos os experimentos foram realizados adotando uma rotação de 300 rpm tanto na etapa de adsorção como dessorção.

5.5.5 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico foi realizado nas condições descritas do parágrafo introdutório da aplicação (Seção 5.5), mas a temperaturas distintas (283 K, 303 K, 323 K e 333 K). Para cada uma dessas temperaturas, realizamos um estudo de equilíbrio (como descrito na Seção 5.5.3), com as medidas de absorbância sendo realizadas para as concentrações 60, 70, 80, 90 e 100 ppm. A partir disso, podemos expressar as propriedades termodinâmicas de acordo com as Equações 18 e 19.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

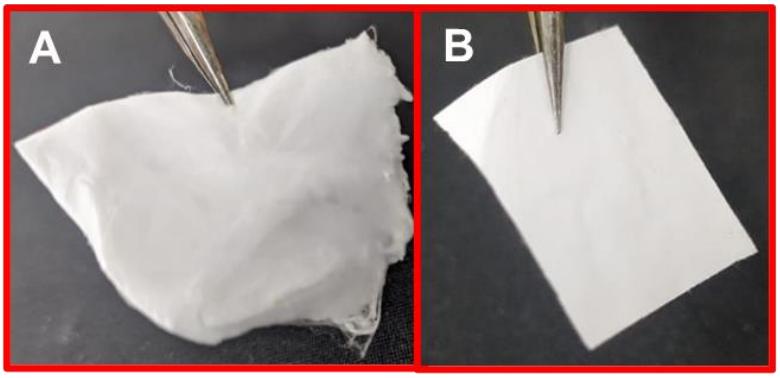
Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

6.1 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS DE POLIACRILONITRILA

As membranas de poliacrilonitrila (PAN) foram produzidas por meio da técnica de eletrofiação, como mostrado na Figura 19. Para isso, inicialmente preparamos soluções de PAN em DMF com concentrações de 8 %, 10%, 12% e 14%. A variação das concentrações deu origem a sistemas com viscosidades diferentes, o que nos permitiu analisar a uniformidade das fibras da membrana por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), como será discutido na Seção 6.3.1

Após o processo de eletrofiação, observamos que as membranas eletrotrofiadas de PAN deixavam a desejar nas características de flexibilidade, compactação e resistência. Por isso, realizamos um tratamento térmico-mecânico para a melhora de suas propriedades mecânicas, o que foi incorporado às futuras etapas de produção da membrana compósita. Na Figura 23, podemos observar que antes do tratamento térmico a membrana de PAN apresenta um aspecto de algodão, podendo se desprender em “folhas”. Já depois do tratamento térmico-mecânico, observamos que a membrana de PAN se torna mais compacta e resistente.

Figura 23 – Membrana de PAN antes (A) e depois (B) do tratamento térmico mecânico.

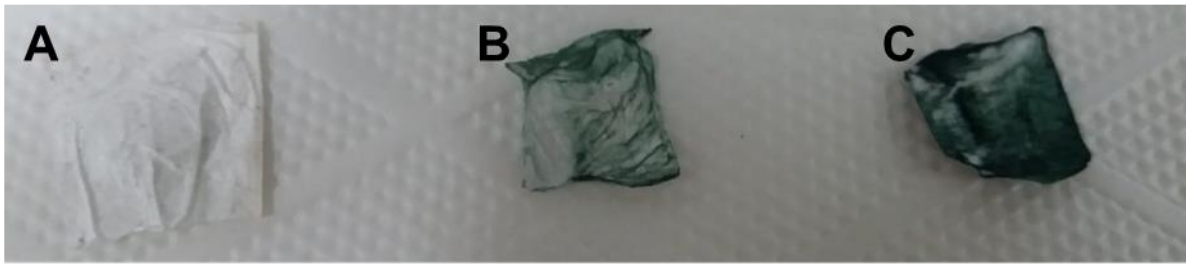


Fonte: elaborado pelo autor

6.2 REVESTIMENTO DAS MEMBRANAS DE POLIACRILONITRA COM POLIPIRROL E POSTERIORMENTE POLIANILINA

Inicialmente, é importante ressaltar que o recobrimento da membrana de PAN se deu em camadas. Primeiro polimerizamos o pirrol sobre a matriz de PAN, pois observamos um recobrimento uniforme e homogêneo em um curto intervalo de tempo. Não foi possível primeiro polimerizar a anilina sobre a matriz polimérica pura de PAN porque o recobrimento da polianilina não ficou uniforme na superfície da membrana eletrofiada de PAN, além de o tempo de polimerização se tornar muito longo (maior do que oitos horas de polimerização). Na Figura 24, pode ser observada a não uniformidade do recobrimento da matriz quando se tenta primeiro polimerizar a anilina sobre as fibras da PAN.

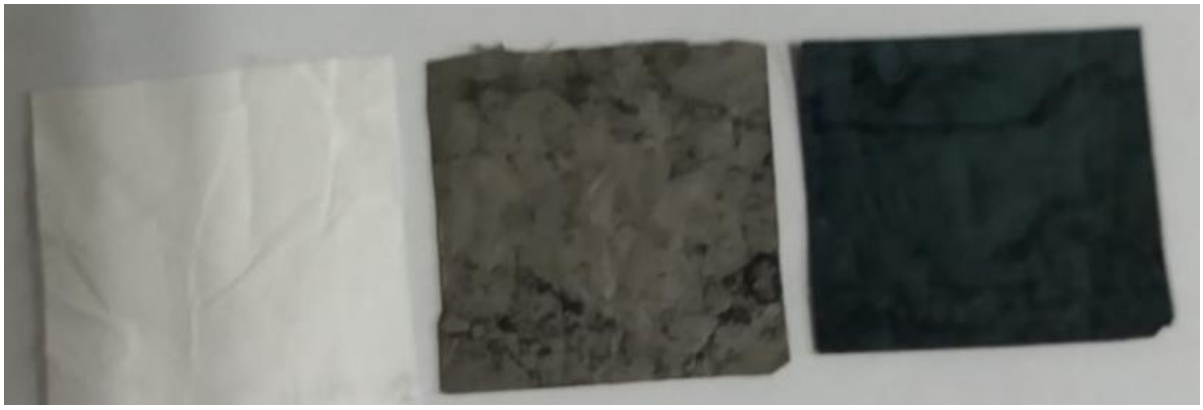
Figura 24 – Recobrimento da membrana de PAN com 2 horas (A), 4 horas (B) e 6 horas (C) de polimerização com o monômero anilina.



Fonte: elaborado pelo autor

Como pode ser observado na Figura 25, o recobrimento inicial da membrana de PAN com o polipirrol (30 minutos) se apresenta como mais promissor do que o recobrimento direto com a PANI, uma vez que mesmo após muito tempo de polimerização o recobrimento se mostra não uniforme para este polímero condutor. Finalmente, para potencializar a capacidade adsortiva da membrana de PAN/PPi, recobrimos essa matriz resultante com PANI. Na Figura 25, são mostradas as membranas de PAN, PAN/PPi e PAN/PPi/PANI. Na Seção 6.2.1, iremos discutir os resultados obtidos após essa sequência de recobrimentos. É importante ressaltar que os dois revestimentos foram realizados apenas por meio da polimerização *in situ* do pirrol e anilina, não sendo necessário realizar qualquer tratamento por plasma, uma vez que a membrana de PAN é hidrofílica, como observado pela medida do ângulo de contato (Seção 6.3.2).

Figura 25 – Membrana de PAN, PAN/PPi e PAN/PPi/PANI, respectivamente.



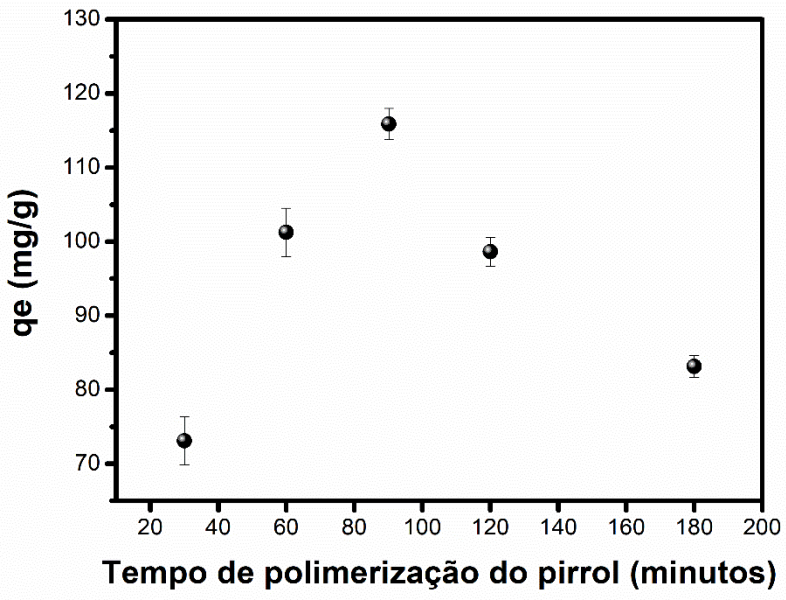
Fonte: elaborado pelo autor

6.2.1 Otimização da membrana de PAN/PPi/PANI para a remoção do corante RBB

Como discutido na Seção 6.2, a ordem de recobrimento dos polímeros condutores sobre a membrana eletrofiada de PAN que resulta em uma membrana híbrida de melhor propriedades é primeiro polimerizar o pirrol e, só depois, recobri-la com polianilina. Um ponto adicional importante é encontrar o tempo permitido para cada polimerização de modo a otimizar a capacidade de adsorção da membrana PAN/PPi/PANI. Para isso, realizamos as polimerizações de acordo com o discutido na Seção 5.3, e depois usamos a membrana resultante para adsorção do corante RBB, nosso sistema modelo, como descrito no parágrafo introdutório da Seção 5.5.

Na Figura 26 é mostrada a capacidade de adsorção da membrana de PAN recoberta apenas com polipirrol após diferentes tempos de polimerização. Pode ser observado que a capacidade de adsorção aumenta para as membranas preparadas com um maior tempo de polimerização, até que começa a diminuir para polimerizações mais longas que 90 minutos. Esse fato pode ser justificado pela ocorrência da formação de aglomerados, o que causaria uma redução da área superficial disponível para adsorção do corante.

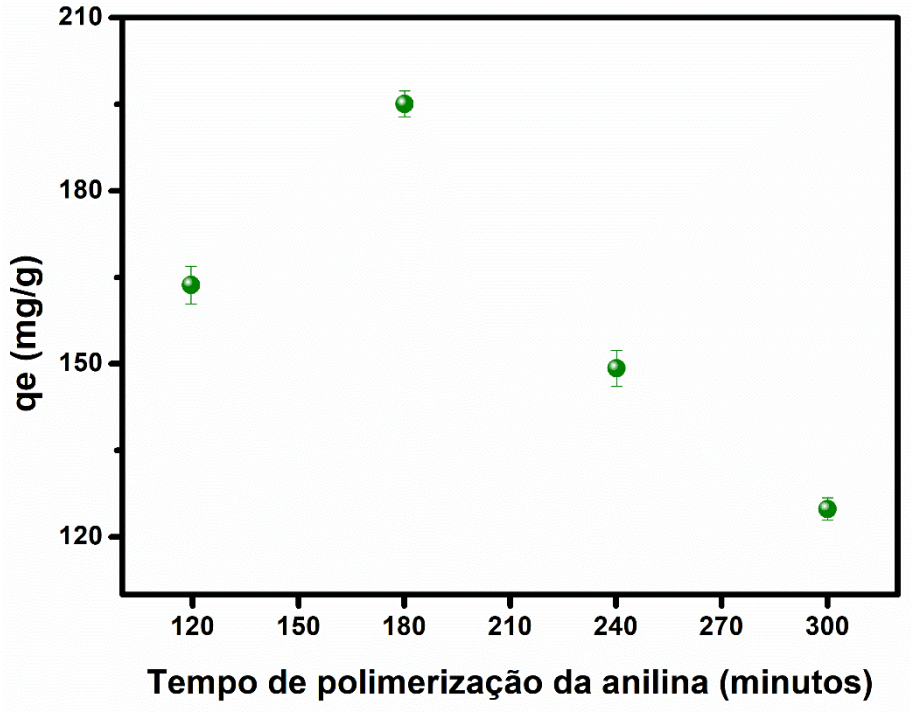
Figura 26 – Capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi nos diferentes tempos de polimerização do pirrol.



Fonte: elaborado pelo autor

Diante desses resultados, implementamos a polimerização da anilina (conforme o procedimento descrito na Seção 5.3.2) por cima da membrana PAN/PPi preparada com a deposição de polipirrol durante 30 minutos. Como os resultados mostrados na Figura 27 revelam, a capacidade adsortiva da membrana PAN/PPi(30 min)/PANI inicialmente aumenta para tempos maiores de polimerização da PANI, mas começa a diminuir quando o tempo de deposição da PANI vai além de 180 minutos. Isso pode ser também justificado pela formação de aglomerados, com a progressiva redução no número de sítios ativos. É importante mencionar que para tempos de polimerização menores que 3 horas, a polianilina ainda não se encontra na forma de sal esmeraldina (que é nosso objetivo), pois a solução de polimerização não se apresenta de cor esverdeada.

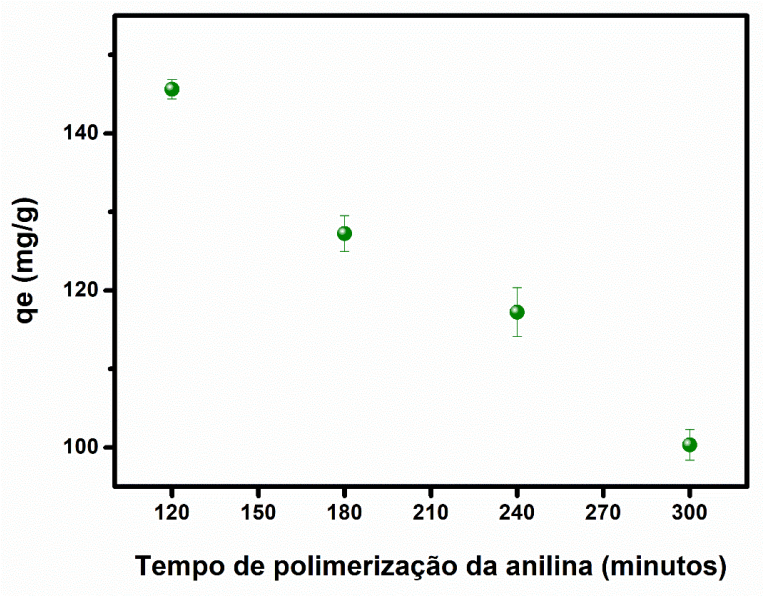
Figura 27 – Capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi(30 min)/PANI nos diferentes tempos de polimerização da anilina.



Fonte: elaborado pelo autor

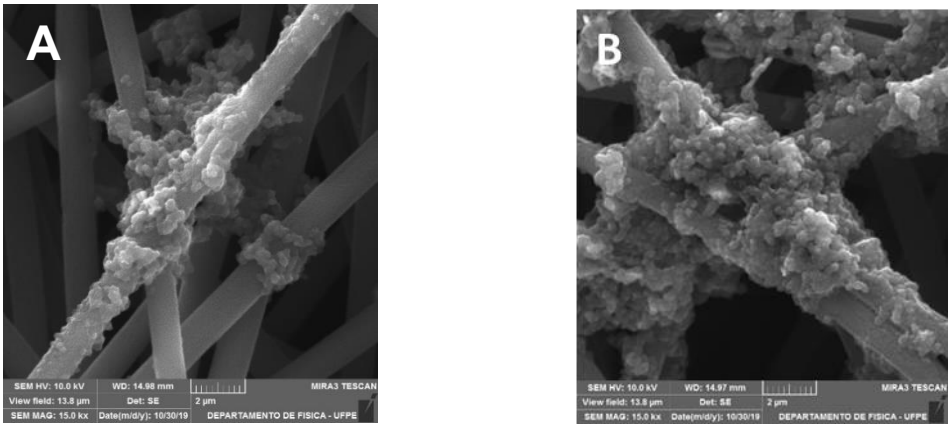
Repetimos o mesmo estudo para uma membrana PAN/PPi(60 minutos), para a qual a camada de polipirrol fora formada durante 60 minutos de polimerização. Como os resultados da Figura 28 indicam, à medida que aumentamos o tempo de polimerização da anilina a capacidade adsortiva da membrana de PAN/PPi(60 min)/PANI começa a reduzir devido à formação de aglomerados, como observado por meio da microscopia eletrônica de varredura (Figura 29). Pudemos então estabelecer que a membrana híbrida PAN/PPi/PANI com maior capacidade de adsorção é obtida quando a membrana de PAN é recoberta primeiramente por uma camada de polipirrol formada durante 30 minutos, e subsequentemente recoberta por uma camada de polianilina depositada durante 180 minutos.

Figura 28 – Capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi(60 min)/PANI nos diferentes tempos de polimerização da anilina.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura das membranas de PAN/PPi/PANI com 240 minutos (A) e 300 minutos (B) de polimerização de anilina.



Fonte: elaborado pelo autor

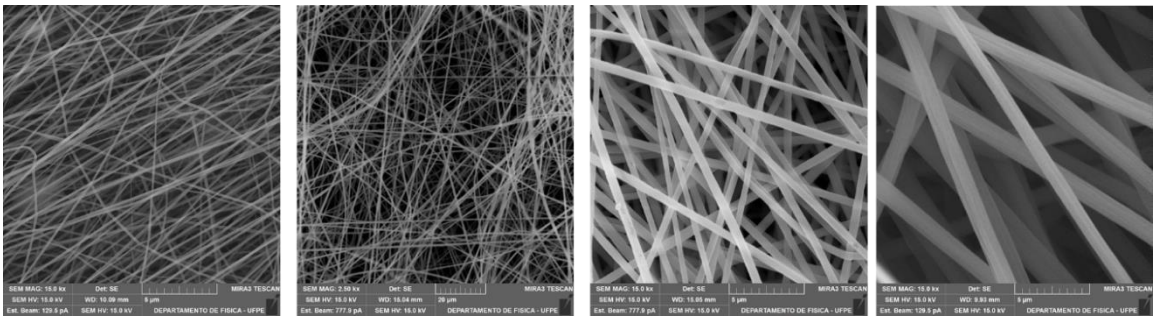
6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Como mencionado anteriormente, o controle da viscosidade da solução de PAN é essencial para a obtenção de uma morfologia adequada para as fibras que formam as membranas. Em nosso trabalho, variamos a concentração de PAN (8%, 10%, 12%, 14%) de modo a determinar a melhor concentração de solução polimérica que levava à formação de fibras sem grânulos e uniformes. A membrana de concentração de 12%

foi aquela que apresentou a melhor viscosidade para permitir a eletrofiação de fibras homogêneas a serem recobertas com os PCs e posteriormente usadas para remoção do corante. Na Figura 30 são mostradas as imagens MEV das membranas de PAN puro preparadas com soluções de PAN concentrações iguais a 8%, 10%, 12%, e 14%. Membranas preparadas usando concentrações inferiores se mostraram frágeis, com fibras de diâmetros pequenos. As membranas obtidas a partir de soluções com contração de 12% e 14% apresentaram fibras homogêneas, uniformes, e com propriedades mecânicas similares. Por uma questão de custo-benefício, escolhemos então adotar a concentração de 12% como padrão.

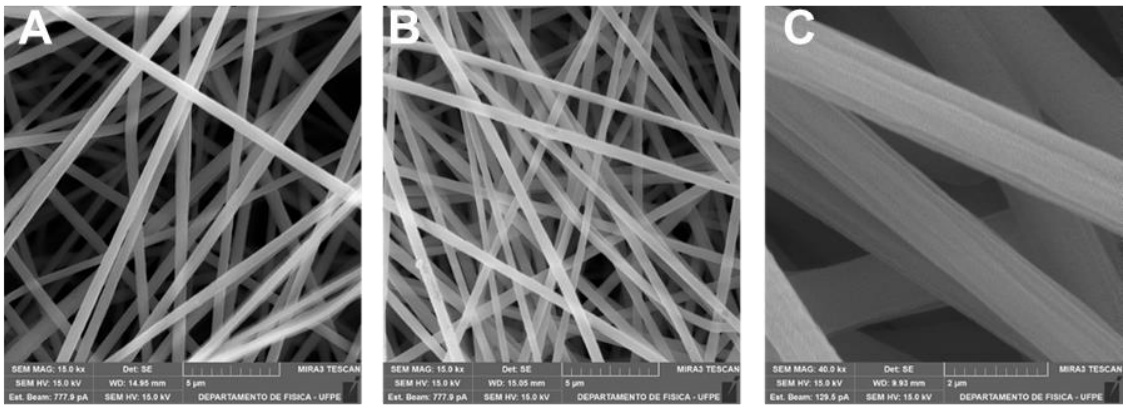
Figura 30 – Micrografia das fibras de 8%, 10%, 12%, 14% de PAN após o processo de eletrofiação.



Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 31, onde é mostrada a micrografia das fibras após o tratamento térmico-mecânico, pode ser notada que a homogeneidade, ausência de rugosidade e a compactação da membrana são preservadas. Além disso, o aumento da magnificação revela que a superfície da fibra de PAN é lisa. Portanto, com esta etapa de processamento a membrana adquiriu resistência e boa homogeneidade para permitir a manipulação e seu posterior uso nos experimentos de adsorção.

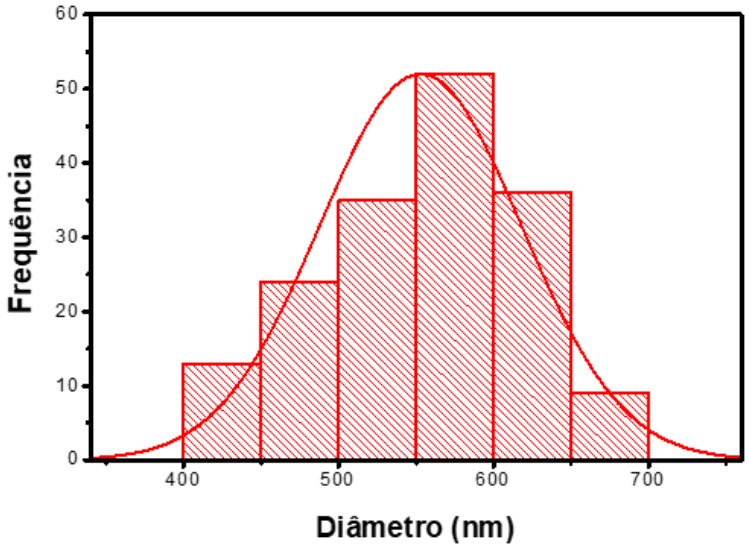
Figura 31 – Micrografia das fibras de PAN (12%) após o processo de eletrofiação (15000x) (A), após o tratamento térmico-mecânico(15000x) (B) e a membrana lisa 40000x (C).



Fonte: elaborado pelo autor

A fim de confirmar a homogeneidade do diâmetro das fibras após o tratamento térmico-mecânico, realizamos um estudo estatístico por meio do software ImageJ (versão 1,48). Para isto foram coletadas 170 medidas de diâmetro de diferentes fibras obtidas de diferentes imagens e também de diferentes processos de eletrofiação. A partir destes dados, calculamos o valor médio de diâmetro ($\bar{x} = 539{,}16\ nm$) desta distribuição e o seu desvio padrão amostral (s=58,95 nm). Além de realizar estes cálculos estatísticos, plotamos o histograma e a curva normal referente a estes dados, como podemos visualizar na Figura 32.

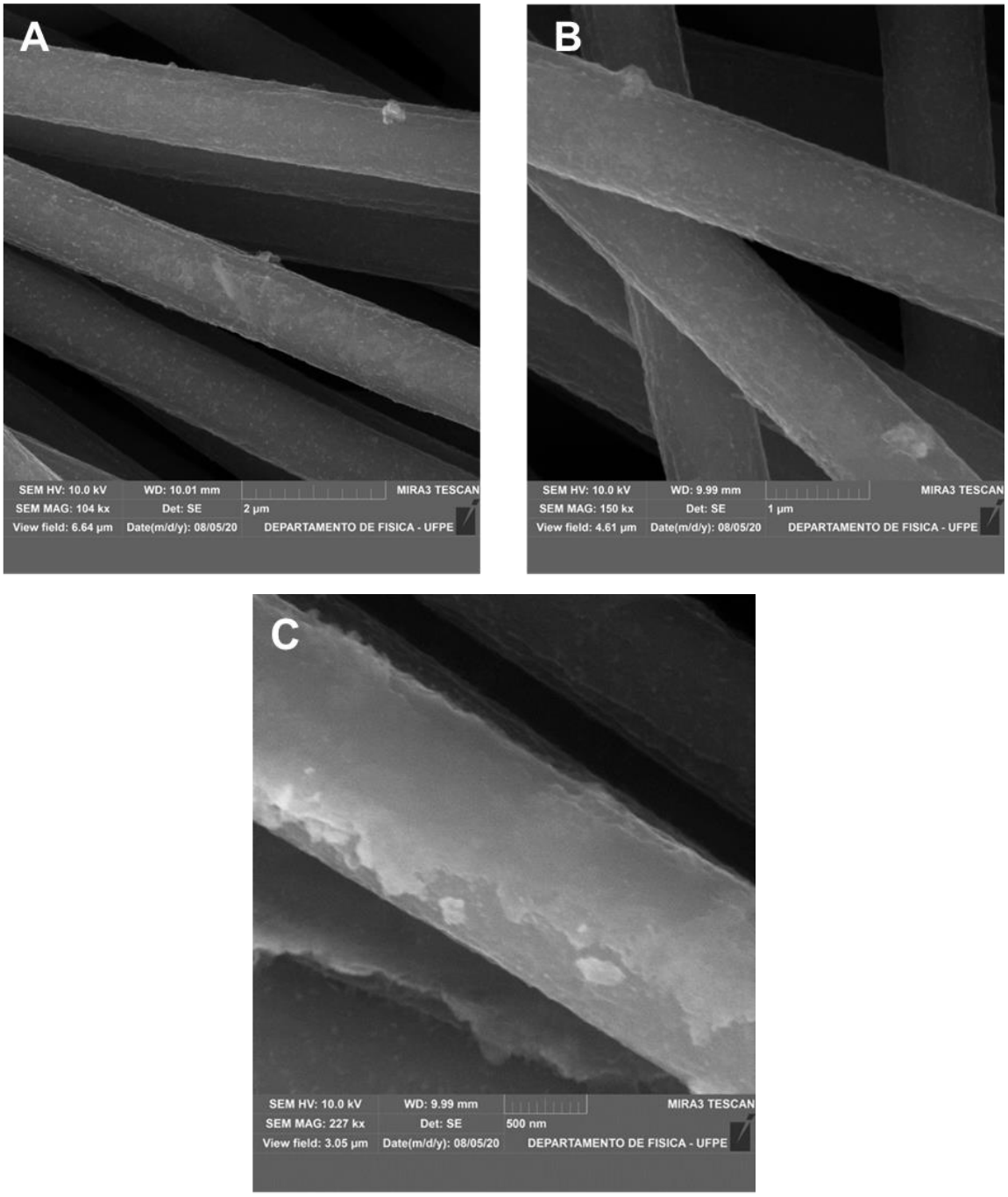
Figura 5.32 – Histograma e curva normal da distribuição do diâmetro da membrana de PAN.



Fonte: elaborado pelo autor

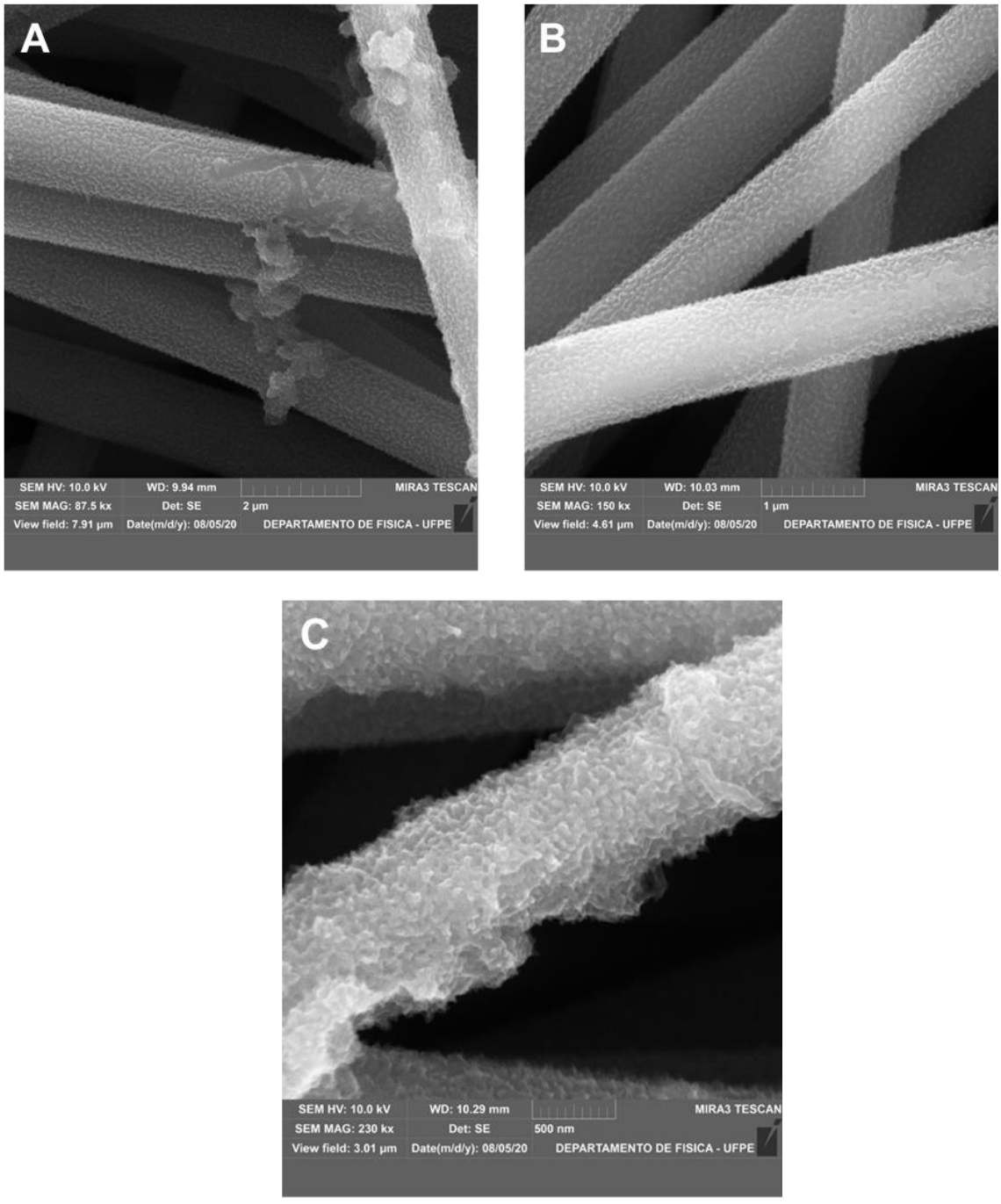
As imagens MEV mostradas nas Figuras 33 e 34 permitem visualizar o recobrimento das fibras de PAN com polipirrol e polianilina, respectivamente. A micrografia das membranas de PAN/PPi mostra a presença de uma fina camada de polipirrol, que permitiu o posterior crescimento da polianilina. Após a polimerização da anilina sobre a membrana PAN/PPi, a polianilina recobre todas as fibras da membrana de PAN/PPi, do que resulta a membrana híbrida PAN/PPi/PANI.

Figura 33 – Micrografia eletrônica de varredura das membranas de PAN/PPi com magnificação 104000x (A), 150000x (B) e 227000x (C).



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura das membranas de PAN/PPi/PANI com magnificação 87500x (A), 150000x (B) e 230000x (C).



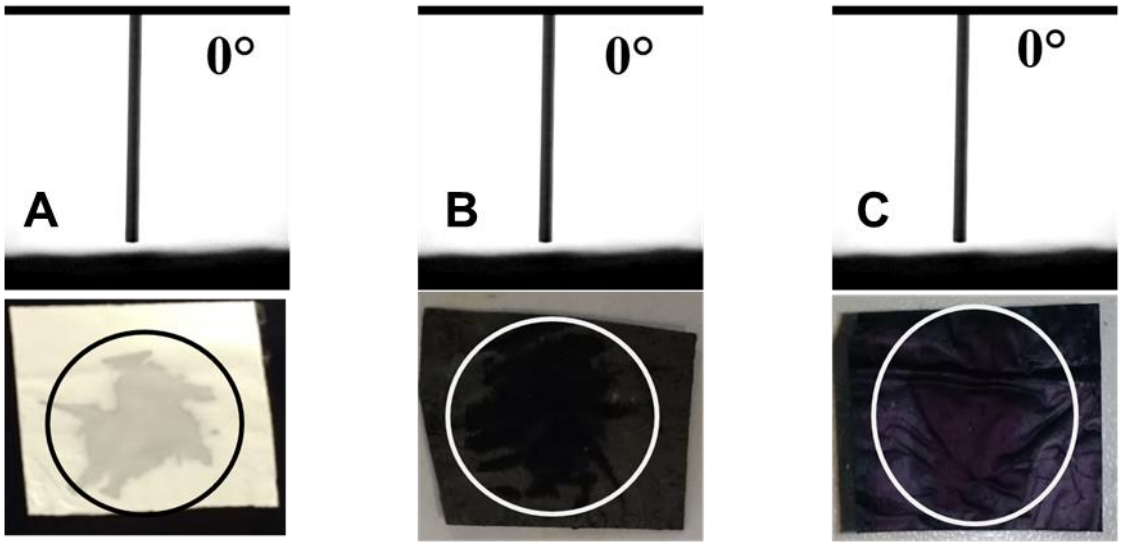
Fonte: elaborado pelo autor

6.3.2 Ângulo de contato

A molhabilidade das membranas de PAN PAN/PPi e PAN/PPi/PANI foi avaliada por meio da medida do ângulo de contato da água com as superfícies poliméricas.

Como já descrito na Seção 5.4.2, essa medida foi feita por meio da deposição de gotas de água em cinco regiões diferentes da superfície das membranas. Na Figura 35 é mostrado o resultado dos experimentos de molhabilidade para as membranas de PAN (após o tratamento térmico), PAN/PPi e PAN/PPi/PANI. Todas as três membranas, tanto a matriz pura, como as membranas recobertas com polipirrol e polianilina, se mostrou hidrofílicas.

Figura 35 – Medida do ângulo de contato mostrando o caráter hidrofílico das membranas de PAN (a), PAN/PPi (b), PAN/PPi/PANI (c).



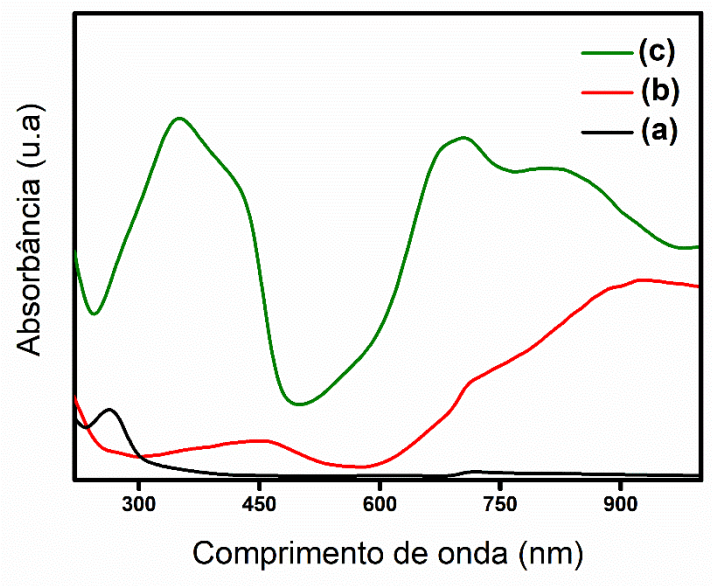
Fonte: elaborado pelo autor

6.3.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-visível)

Na Figura 36 são mostrados os espectros da membrana de poliacrilonitrila (PAN) pura, da poliacrilonitrila revestida com polipirrol (PAN/PPi) e da membrana de PAN/PPi recoberta com polianilina, ou seja, a membrana compósita PAN/PPi/PANI. No espectro da membrana PAN pura, é possível observar um pico em cerca de 264 nm, correspondente à transição n-π* referente ao grupo funcional nitrila presente na membrana polimérica eletrofiada (ARTHISREE; MADHURI, 2020). Já no espectro da membrana de poliacrilonitrila revestida com polipirrol (PAN/PPi), notamos um pico na região de 450 nm, correspondente às transições π-π* dos anéis benzenóides do polipirrol, enquanto que na região de 860 nm observamos estruturas relacionadas com a presença de defeitos tipo bipólaron, característicos do estado condutor do polipirrol (DA ROCHA et al., 2020). Por fim, o último espectro corresponde à membrana

PAN/PPi/PANI, após o recobrimento de polianilina sobre a membrana de PAN/PPi. Nesse espectro, podemos observar a banda de absorção em 350 nm, referente às transições π-π* dos anéis benzenóides, e as bandas de 426 nm e 814 nm, que são atribuídas, respectivamente, às transições pólaron-π* e bipólaron do sal esmeraldina (ZHAI et al., 2010). É importante mencionar que como a medida de UV-visível é essencialmente uma medida de superfície, os sinais observados correspondem prioritariamente ao recobrimento que está na superfície da membrana compósita analisada.

Figura 36 – Espectro do UV-Vis: da membrana de PAN (a), PAN/PPi (b) e PAN/PPi/PANI (c).



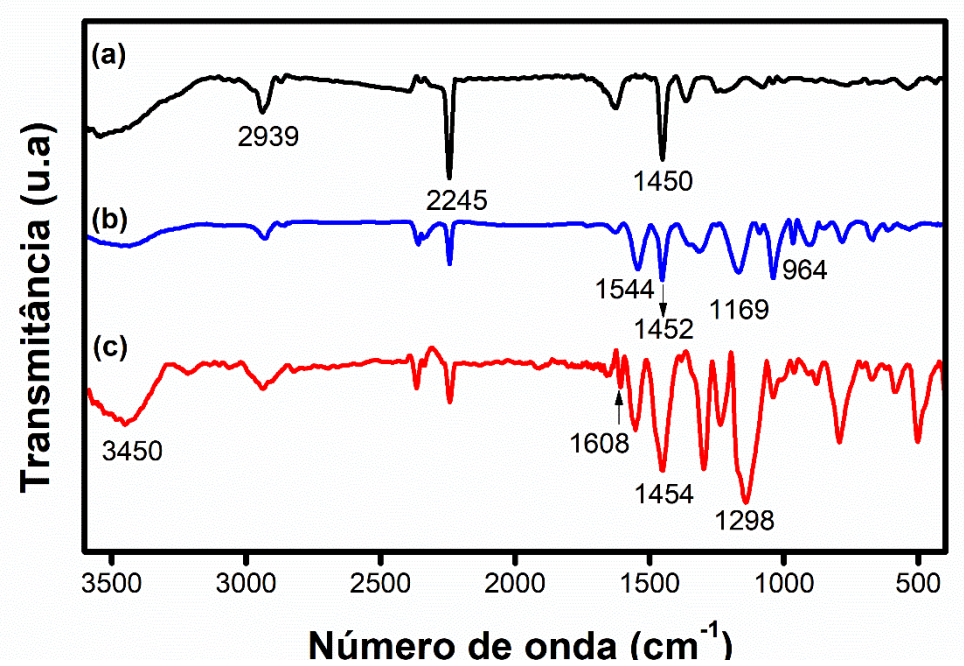
Fonte: elaborado pelo autor

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

No espectro de FTIR da membrana de poliacrilonitrila pura (a) (Figura 37), podemos identificar os picos característicos da membrana de PAN, ou seja, o estiramento em 2939 cm^{-1} e em 1450 cm^{-1} atribuídos, respectivamente, à vibração e flexão da ligação C-H referente ao grupo -CH_2. Já em 2245 cm^{-1}, observamos o pico correspondente ao alongamento da ligação tripla dos grupos nitrila (-CN)(ADEMOLA BODE-ALUKO et al., 2021; GUO et al., 2020). No espectro da membrana PAN/PPi (b), observamos as bandas características da PAN e do polipirrol; em 1452 cm^{-1} e 1169 cm^{-1} podem ser observadas a vibração do alongamento simétrico da ligação N-

H pertencente ao grupo das aminas primárias pertencentes ao polipirrol. Já os picos em 1544 cm^{-1} e 964 cm^{-1} são referentes à flexão da dupla ligação do anel do pirrol (C = C) (DA ROCHA et al., 2020; ZAREI et al., 2021). Por fim, observamos o espectro do material PAN/PPi/PANI (c). Nele, é possível observar os picos característicos do estado sal esmeraldina da PANI, ou seja, a banda em 3450 cm^{-1}, que diz respeito ao estiramento das aminas aromáticas (N-H), os picos em 1608 cm^{-1} e 1454 cm^{-1}, relacionados, respectivamente, à vibração das ligações duplas dos anéis quinóides e benzenóides. Por sua vez, em 1298 cm^{-1} notamos a vibração do alongamento da ligação C-N, característica do anel benzenóide (BRANDÃO et al., 2016; KHARAZI; RAHIMI; RABBANI, 2019; MANSOR; ALI; ABDEL-KARIM, 2020).

Figura 37 – Espectro de FTIR das membranas de PAN (a), PAN/PPi (b) e PAN/PPi/PANI (c).



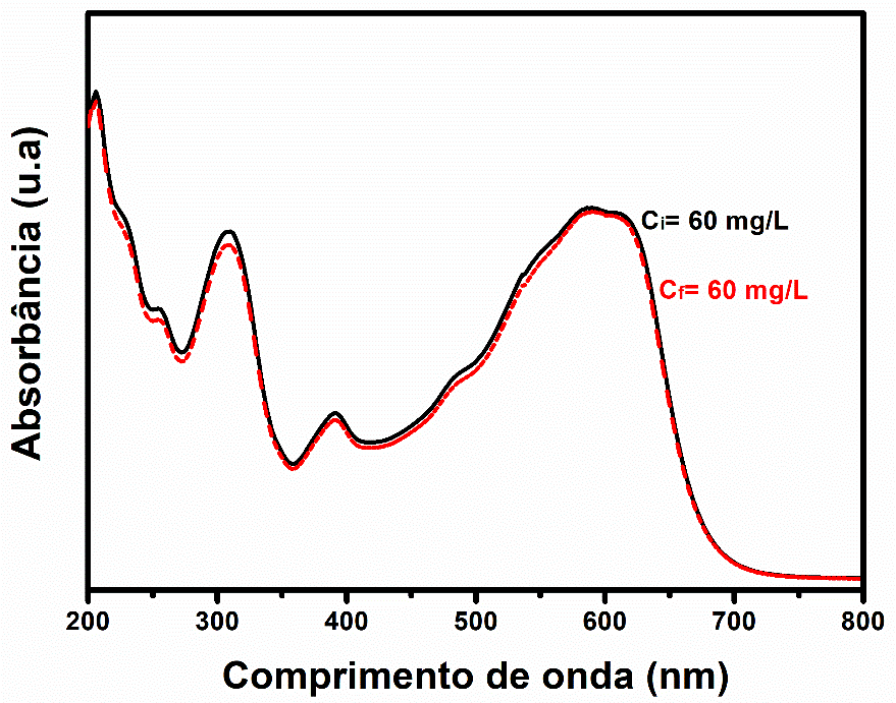
Fonte: elaborado pelo autor

6.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B

É importante mencionar que os polímeros condutores presentes no material adsorvente estão na forma de policátions, capazes de interagir com substâncias aniônicas. Neste trabalho, investigamos a capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi/PANI para a remoção do corante Remazol Black B (ou Reactive Black) dissolvido em soluções aquosas. O processo de adsorção foi acompanhado por medidas de espectroscopia UV-Visível, o que nos permitiu determinar as

concentrações do corante antes e depois da interação com a membrana. A Figura 38 mostra o espectro do corante RBB medido (λ = 597 nm) antes e depois da interação com a membrana de PAN. Como podemos observar, os dois espectros coincidem. Assim, não ocorre uma interação efetiva entre o contaminante RBB e a membrana de PAN, um comportamento que pode estar relacionado à repulsão eletrostática entre a cargas presentes na membrana de PAN e na molécula do corante.

Figura 38 – Teste de adsorção do corante RBB com a membrana de PAN.

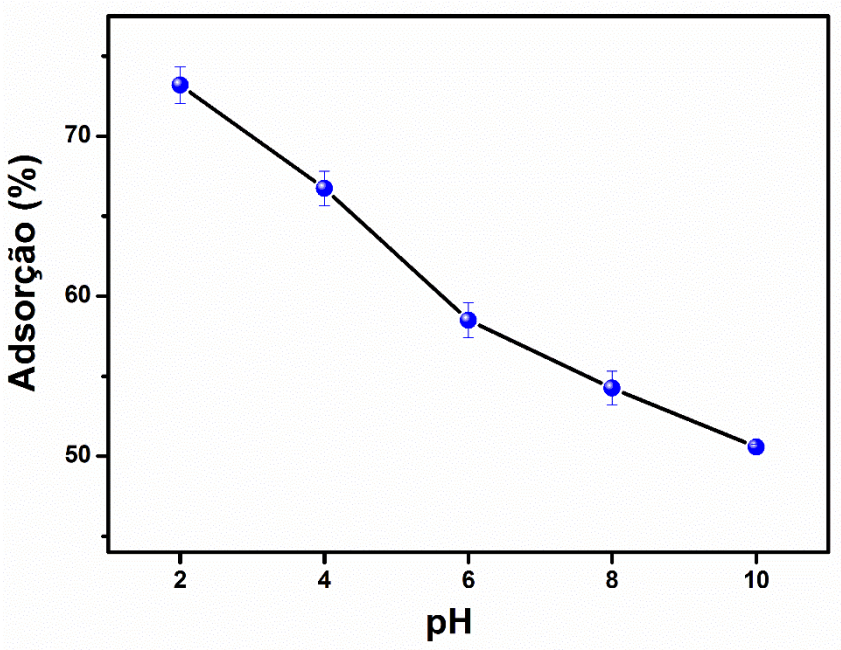


Fonte: elaborado pelo autor

6.4.1 Influência do pH do meio

O pH do meio líquido é um parâmetro que afeta de maneira importante o mecanismo de adsorção, uma vez que a variação da acidez ou basicidade do meio determina a carga superficial do adsorvente, influenciando ainda o grau de ionização das moléculas do contaminante. Na Figura 39, apresentamos a eficiência de remoção do corante RBB em função da variação de pH (na faixa de 2 a 10) do meio aquoso. Para o corante investigado, constatamos que a membrana de PAN/PPI/PANI apresentou um maior percentual de remoção para o pH 2.

Figura 39 – Efeito do pH sobre a remoção do corante Remazol Black B pela membrana compósita PAN/PPi/PANI.



Fonte: elaborado pelo autor

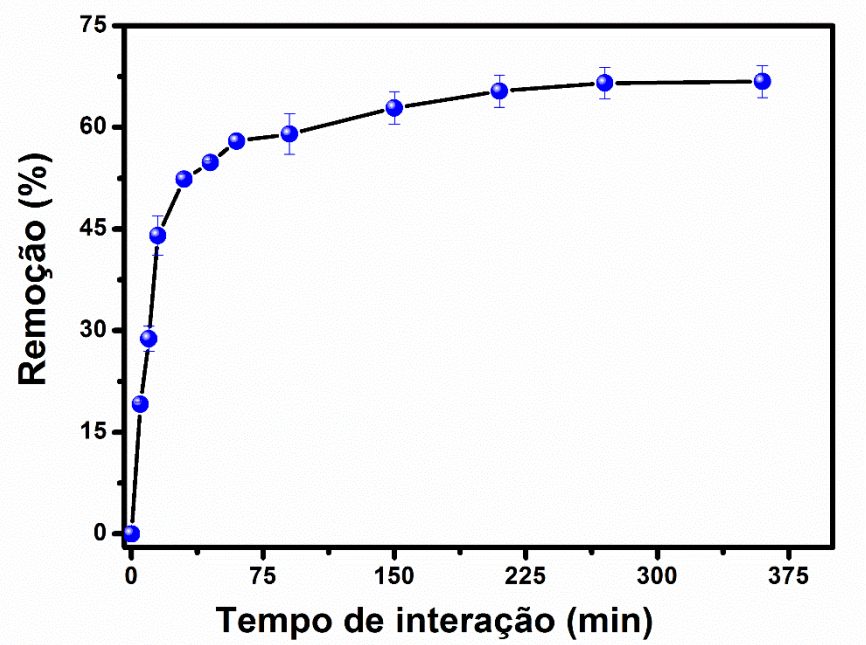
A alta eficiência de remoção do corante RBB em condições ácidas se dá porque as cadeias de PANI e do PPi ficam carregados positivamente à medida que aumenta a acidez do meio aquoso, por conta da protonação do grupamento amino (NH^+) presente nas unidades repetitivas dos polímeros condutores. Como o corante em estudo é aniônico, teremos o aumento da atração eletrostática entre os polímeros condutores usados para o recobrimento e os grupos sulfônicos carregados negativamente do corante RBB, do que resulta uma maior eficiência no processo de adsorção do contaminante pela membrana compósita (DA ROCHA et al., 2020; MANSOR; ALI; ABDEL-KARIM, 2020). A baixa eficiência de remoção para pH mais elevados pode ser entendida como resultando da desprotonação dos átomos de nitrogênio do PPI e da PANI. Por sua vez, a adição de uma base ao meio contaminante também promove a competição entre os íons hidroxilas e o corante aniônico RBB pelos sítios ativos disponíveis da membrana PAN/PPi/PANI (BHAUMIK et al., 2016; DA ROCHA et al., 2020). Esses fatos também foram observados por DA ROCHA et al. (2020); DEB et al. (2019) e KHADIR; NEGARESTANI; GHIASINEJAD (2020), ao utilizarem, respectivamente, uma membrana de poliacrilonitrila/casca de arroz/polipirrol, fibras de sisal/polipirrol/polianilina e nanopartículas de zinco/polianilina para a captura de corantes aniônicos em um meio aquoso.

Tendo em vista os efeitos resultantes da variação de pH do meio, todos os experimentos subsequentes passaram a ser realizados em pH 2, por ter a acidificação do meio contaminante elevado a capacidade de remoção da membrana compósita.

6.4.2 Efeito do tempo de interação

Outro parâmetro importante a ser avaliado é a variação da capacidade de adsorção do material adsorvente em função do tempo de interação com o contaminante. Ao examinar como o percentual de remoção se modifica ao longo do tempo, podemos determinar quão rapidamente o adsorvente se tornará saturado e, com isso, estabelecer a viabilidade de uso da membrana para a captura do contaminante de interesse. Na Figura 40 é mostrado o gráfico de da variação em função do tempo do percentual de remoção do corante RBB pela membrana compósita PAN/PPi/PANI.

Figura 40 – Efeito do tempo de interação para a remoção do corante RBB pelas membranas de PAN/PPi/PANI.



Fonte: elaborado pelo autor

Como pode ser observado, o percentual de remoção aumenta ao longo do tempo, e de maneira mais acentuada nos primeiros 35 minutos de interação. Isso decorre da existência no início do processo de uma maior quantidade de locais ativos disponíveis na superfície da membrana compósita. À medida que o tempo avança, a

área superficial disponível para a captura do corante passa a diminuir, em decorrência da progressiva saturação dos sítios ativos por moléculas de corante capturadas (BASERI; TIZRO, 2017; SAXENA; SHARMA; SAXENA, 2020). Por fim, observamos que após 225 minutos é atingida a situação de equilíbrio, e nenhuma mudança significativa é notada na quantidade de corante adsorvido.

6.4.2.1 Cinética de adsorção

Com o objetivo de avaliar os mecanismos de adsorção envolvidos na interação adsorvato-adsorvente, realizamos a modelagem matemática dos dados correspondentes à cinética do processo. Para isso, ajustamos nossos dados experimentais de acordo com cinco modelos cinéticos distintos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Morris-Weber, Elovich (quimissorção) e Boyd) (AHAMAD et al., 2018; MOUSSOUT et al., 2018; SRINIVASAN et al., 2020; YAO; CHEN, 2017). Na Tabela 1, são mostrados os parâmetros calculados para o ajuste dos dados experimentais segundo a linearização dos respectivos modelos. As características desses modelos, bem como o significado de seus parâmetros, foram descritas na Seção 3.6.2.

A análise dos coeficientes de correlação para os ajustes correspondentes mostrou que a cinética de adsorção é melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a interação predominante entre o adsorvato e o adsorvente é de natureza química (SAHNOUN et al., 2018). Como as cadeias de PPi estão no estado totalmente oxidado e a PANI se encontra no estado de base esmeraldina, seus grupos iminas e aminas estão bastante polarizados. Assim, ao inserir o corante RBB no sistema, os contraíons presente nos polímeros condutores (Cl^-) darão lugar aos grupos aniônicos do contaminante através de um processo de troca iônica (BRANDÃO et al., 2016; DA ROCHA et al., 2020).

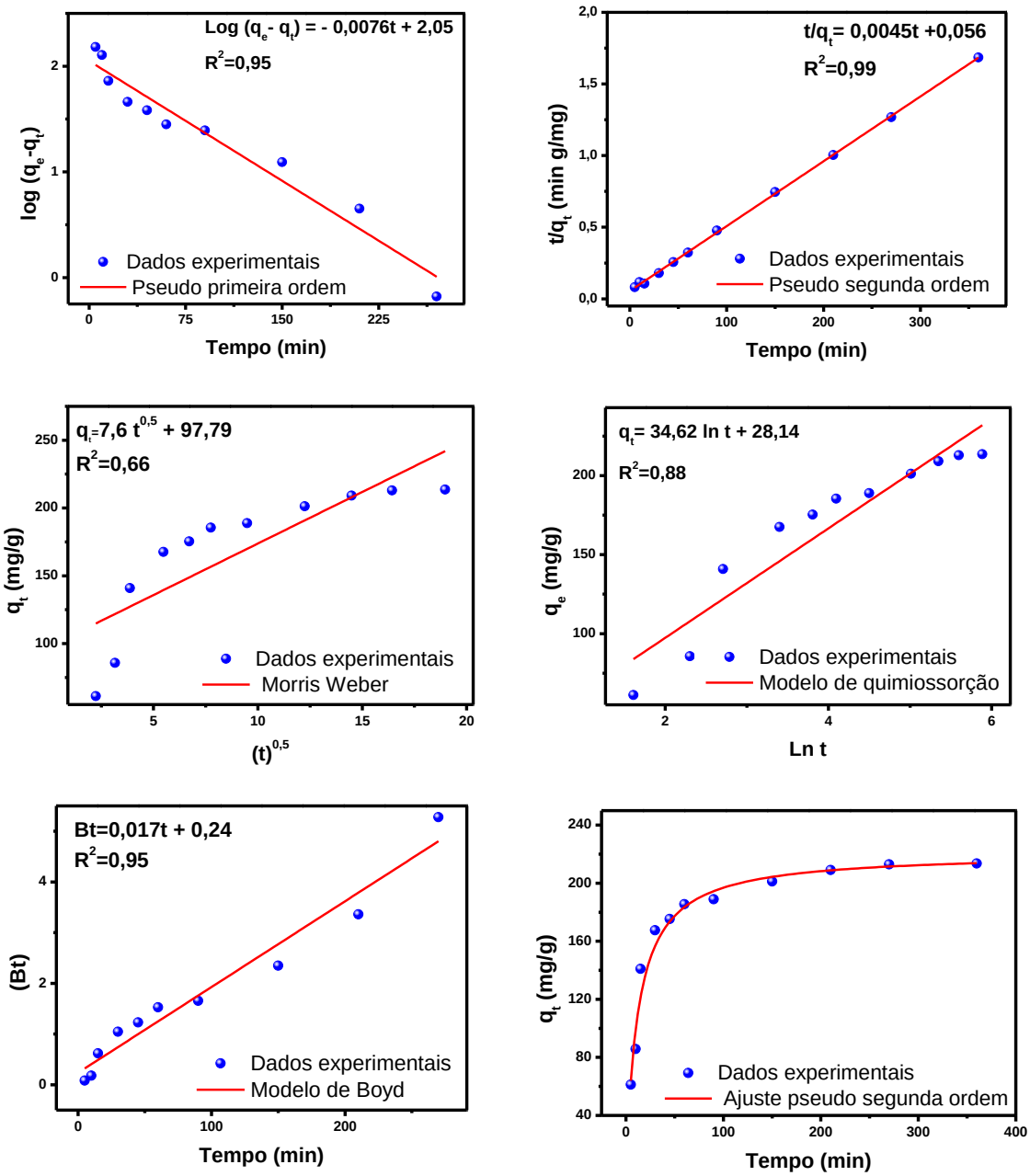
Tabela 1 – Parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Morris-Weber, Elovich (quimissorção), Boyd para a adsorção do corante RBB sobre as membranas de PAN/PPi/PANI.

Modelos cinéticos	**Parâmetros**	**RBB**
	$q_{e,exp.}$ *(mg* g^{-1}*)*	**214,62**
Pseudo-primeira ordem	$q_{e,calc.}$ *(mg* g^{-1}*)*	112,2
	k_1 *(*min^{-1}*)*	0,0174
	R^2	0,95
Pseudo-segunda ordem	$q_{ecalc.}$ *(mg* g^{-1}*)*	221,24
	k_2 *(g* $mg^{-1}min^{-1}$*)*	0,0004
	R^2	0,99
Morris-Weber	k_{id} *(*min^{-1}*)*	7,60
	D	97,79
	R^2	0,66
Elovich	*a (mg* g^{-1} min^{-1}*)*	75,14
	b (g mg^{-1}*)*	0,03
	R^2	0,88
Boyd	R^2	0,95

Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 41 é mostrada a regressão linear obtida para cada um dos modelos da cinética de adsorção. A partir da linearização, podemos determinar os parâmetros característicos de cada modelo.

Figura 41 – Ajuste linear dos dados experimentais para adsorção do corante RBB em membranas de PAN/PPi/PANI usando os modelos de pseudo-primeira ordem , pseudo-segunda ordem, Morris-Weber, Elovich (quimissorção), Boyd e ajuste dos dados cinéticos experimentais para o modelo de pseudo-segunda ordem.



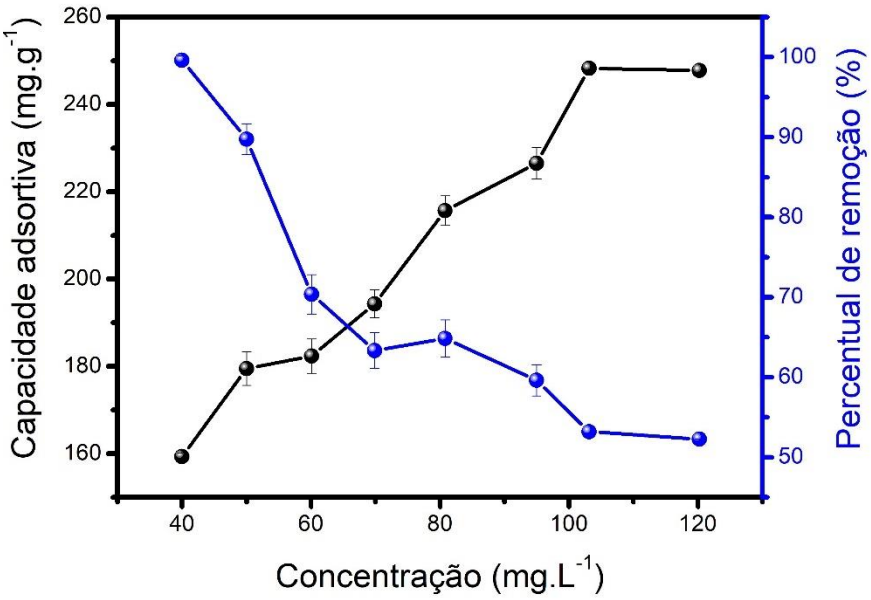
Fonte: elaborado pelo autor

6.4.3 Efeito da concentração inicial do contaminante

A variação do percentual de remoção e da capacidade adsortiva da membrana de PAN/PPi/PANI em função da concentração inicial do corante RBB é mostrada na Figura 42. Essas curvas revelam que, em concentrações mais elevadas, ocorre um

aumento da capacidade adsortiva da membrana de PAN/PPi/PANI ($q_{max,exp}$ =247,74 mg/g), como resultado do aumento da força eletromotriz da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Dessa maneira, uma elevação no gradiente de concentração leva a uma transferência de massa mais rápida da fase fluida para a superfície da membrana, já que há mais moléculas de corante RBB disponíveis para interagir com os sítios ativos da membrana. Por sua vez, a redução da porcentagem de remoção pode ser explicada pela progressiva saturação da área superficial disponível para a adsorção à medida que o tempo progride (BRANDÃO et al., 2016; DA ROCHA et al., 2020; DA SILVA et al., 2021; JAVADIAN; VAHEDIAN; TOOSI, 2013; ROHAIZAD et al., 2020).

Figura 42 – Efeito da concentração inicial do corante RBB sobre a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção da membrana de PAN/PPi/PAN.



Fonte: elaborado pelo autor

6.4.3.1 Isotermas de adsorção

Com o objetivo de compreender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do corante RBB na superfície da membrana de PAN/PPi/PANI, realizamos uma análise das isotermas de adsorção. Para isso, ajustamos nossos dados experimentais de acordo com três modelos de isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich e Temkin) (HAERIFAR; AZIZIAN, 2013; SAINI et al., 2020; SRINIVASAN et al., 2020). Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros calculados após o ajuste

desses dados segundo a linearização dos respectivos modelos de isotermas. As características desses modelos, bem como o significado de seus parâmetros, foram descritas na Seção 3.6.1.

A análise dos coeficientes de correlação para os ajustes correspondentes mostrou que os dados experimentais são mais bem descritos pelo modelo de isoterma de Langmuir, sugerindo que a) todos os sítios de adsorção são iguais e independentes entre si, b) com cada sítio acomodando apenas uma molécula de adsorvente (ou seja, a adsorção deve ocorrer com a formação de uma monocamada), c) as moléculas adsorvidas não interagem entre si, e d) com todos os sítios possuindo a mesma energia de adsorção (isto é, a superfície é energeticamente homogênea) (HAERIFAR; AZIZIAN, 2013; LAN et al., 2001; MADAN et al., 2019; VERGIS et al., 2019). Resultados semelhantes foram observados em estudos da remoção de corantes aniônicos reativos do meio aquoso (DA SILVA et al., 2021; KABIR et al., 2015; KARACA et al., 2013).

Tabela 2 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin para a adsorção do corante RBB sobre as membranas de PAN/PPi/PANI

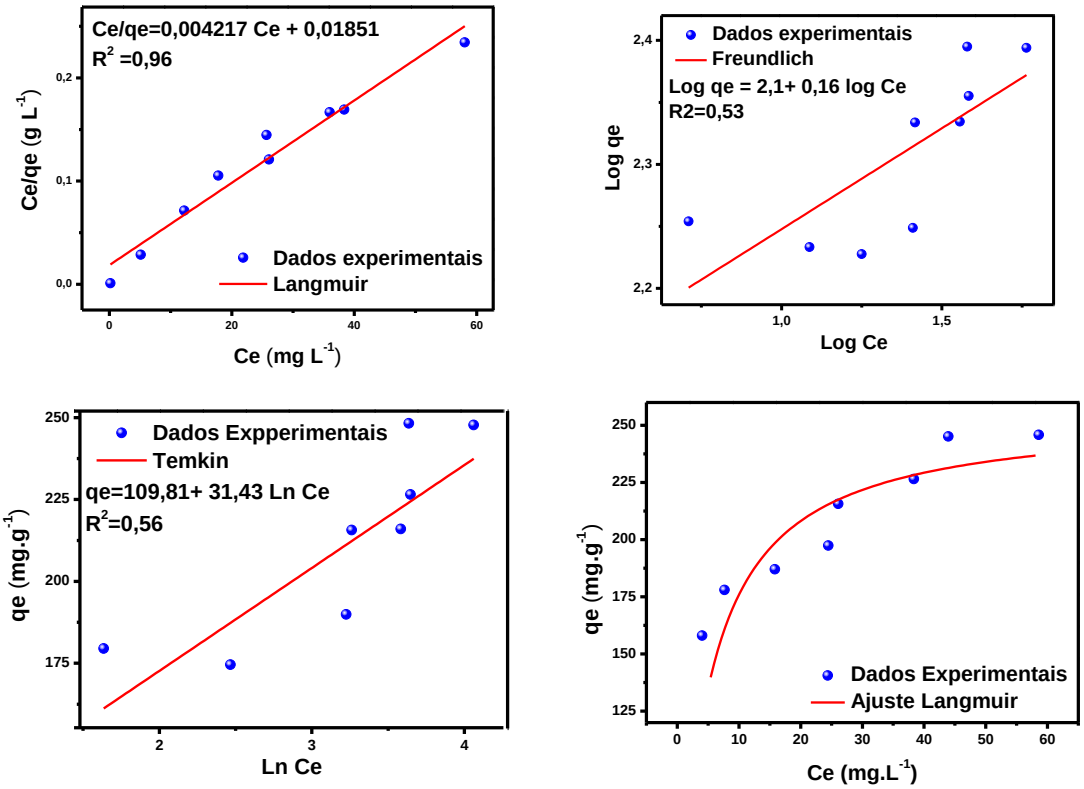
Modelo de isoterma	**Parâmetros**	**RBB**
	$q_{e,exp.}$ *(mg* g^{-1}*)*	**247,74**
Langmuir	$q_{máx}$ *(mg* g^{-1}*)*	237,1
	b (L mg^{-1}*)*	0,23
	R^2	0,96
Freundlich	$K_{F.}$ *(mg* g^{-1}*)*	125,89
	n	6,25
	R^2	0,53
Temkin	A_T	32,91
	RT/b_T	31,43
	R^2	0,56

Fonte: elaborado pelo autor

Além de termos obtido um valor satisfatório para o coeficiente de correlação, deve ser observado que o valor da capacidade adsortiva calculada segundo o modelo teórico de Langmuir é próximo daquele experimentalmente determinado. Na Figura 43 é mostrada a regressão linear para cada modelo de isoterma de adsorção,

permitindo a visualização de quão próximos os dados experimentais estão daqueles previstos pelo modelo de Langmuir.

Figura 43 – Isotermas de adsorção dos dados experimentais do corante RBB para a membrana PAN/PPi/PANI e o ajuste linear de acordo com o modelo de Langmuir.

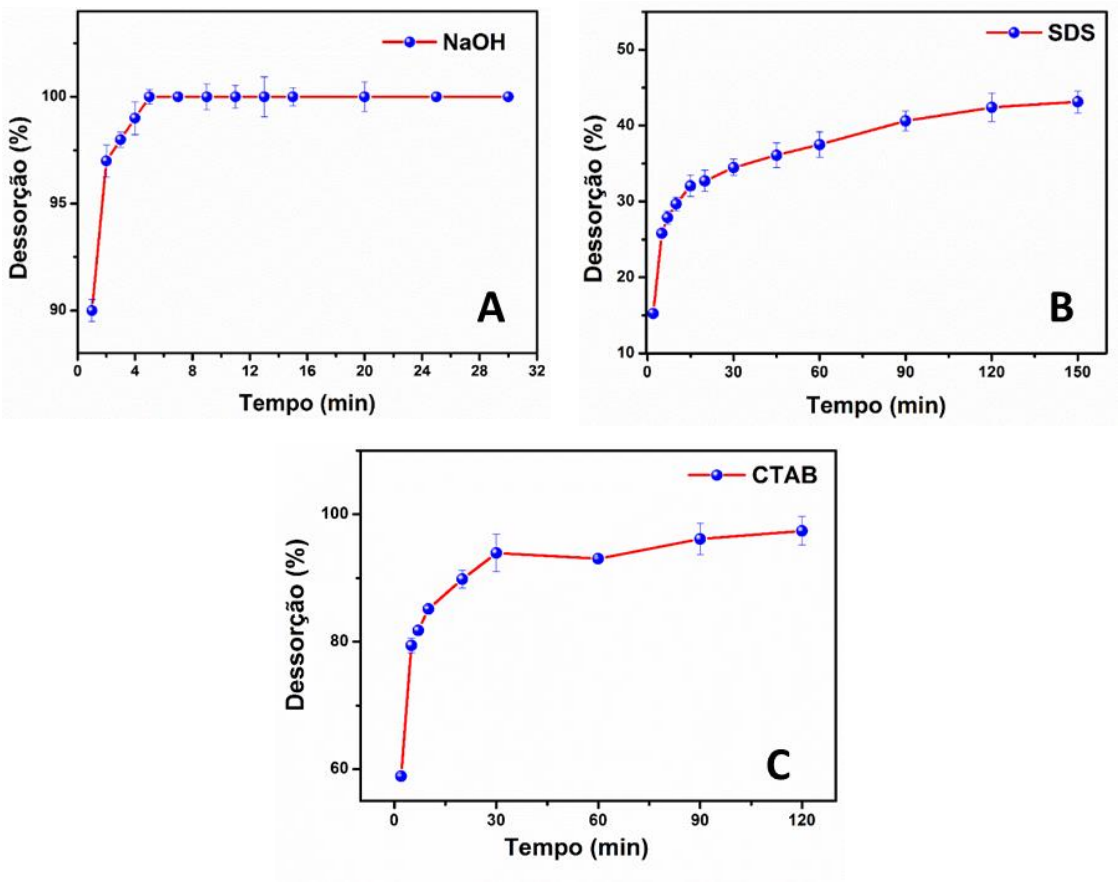


Fonte: elaborado pelo autor

6.4.5 Estudo da dessorção do corante Remazol Black B e reutilização da membrana PAN/PPi/PANI

Para implementar os testes de reutilização da membrana, fez-se necessário encontrar a solução que melhor induz a dessorção do corante Remazol Black B capturado pela membrana PAN/PPi/PANI (de acordo com a metodologia descrita na Seção 5.5.4). Como observado na Figura 44, uma solução 0,1 M de NaOH é a que causa a mais completa dessorção do contaminante da superfície do adsorvente, em um tempo bastante curto (cerca de 5 minutos). Já para os surfactantes SDS e CTAB, o tempo de dessorção é significativamente mais alto (150 e 120 minutos, respectivamente), sendo o percentual de remoção para o caso do SDS bem menor que o obtido com a solução de NaOH. Assim, nos testes de reutilização adotamos o hidróxido de sódio a 0,1 M como solução de eluição.

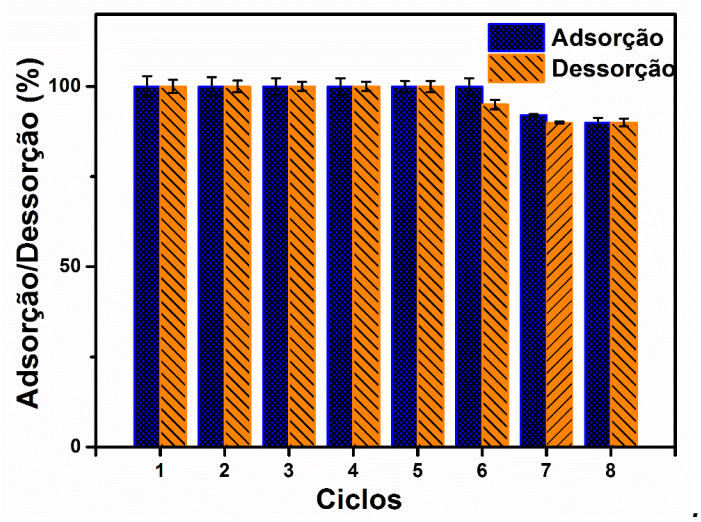
Figura 44 – Cinética de dessorção para o corante RBB por uma solução da base NaOH (A), e dos surfactantes SDS (B) e CTAB (C).



Fonte: elaborado pelo autor

Além do desempenho de um material adsorvente, na avaliação da viabilidade de seu uso em condições práticas um importante resultado adicional é a possibilidade de sua reutilização após a dessorção do corante inicialmente coletado. Para uma melhor análise dessa questão, submetemos então a membrana de PAN/PPi/PANI a vários ciclos sucessivos de adsorção/dessorção (conforme o procedimento experimental descrito na Seção 5.5.4).

Figura 45 – Desempenho da membrana de PAN/PPi/PANI ao ser submetida a vários ciclos de adsorção/dessorção do corante RBB.



Fonte: elaborado pelo autor

Como observado na Figura 45, a capacidade de adsorção/dessorção (100%) da membrana PAN/PPi/PANI permaneceu constante nos primeiros cinco ciclos consecutivos, ou seja, tudo o que foi adsorvido foi rapidamente eluído pelo uso de uma solução de hidróxido de sódio. Do sexto ciclo em diante, ocorreu uma ligeira redução na eficiência de adsorção/dessorção da membrana compósita. Esse alto índice de dessorção por hidróxido de sódio foi também observado quando do uso de nanofibras de polianilina e nanopartículas de polipirrol como material adsorvente em ciclos de adsorção/dessorção de corantes aniônicos reativos (BHAUMIK et al., 2016; TANZIFI et al., 2020).

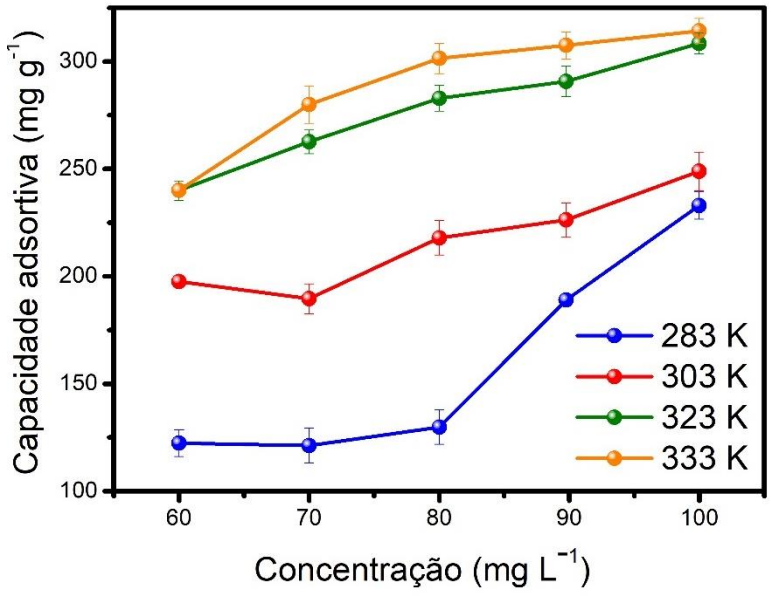
Portanto, estes resultados sugerem que a membrana de PAN/PPi/PANI pode ser regenerada e reutilizada em pelo menos 6 ciclos de adsorção/dessorção, sem que seja significativamente afetada sua capacidade de remoção.

6.4.6 Estudos de Termodinâmica

Para a otimização da capacidade de adsorção de um material, é importante examinar como a variação da temperatura pode influenciar o processo de captura do contaminante. Para isso, realizamos a captura do RBB por membranas PAN/PPi/PANI a diferentes temperaturas na faixa de 283 K a 333 K. Como observado na Figura 46, os resultados revelam que a quantidade de RBB adsorvida pela membrana PAN/PPi/PANI aumenta à medida que elevamos a temperatura (passando de 233

mg/g a 278 K, para 314,28 mg/g a 333 K), sugerindo ser endotérmico o processo de adsorção. Isso pode ser atribuído à maior transferência de massa do adsorvato para o adsorvente com o aumento da temperatura, o que leva a uma redução da viscosidade da solução, fazendo com que as moléculas de corante presentes na fase fluida tenham mais mobilidade em direção à superfície sólida (BAYRAM; BUCAK; OZTURK, 2020). Resultados similares foram obtidos quando da adsorção do corante RBB por cascas de sementes de macadâmias (FELISTA; WANYONYI; ONGERA, 2020), biomassas mistas de Aspergillus Niger/capim elefante (CRUZ et al., 2016) e pela adsorção do corante azul de metileno em nanotubos de poli(ciclotrifosfazeno-co-4,4′-sulfonildifenol) (CHEN et al., 2014).

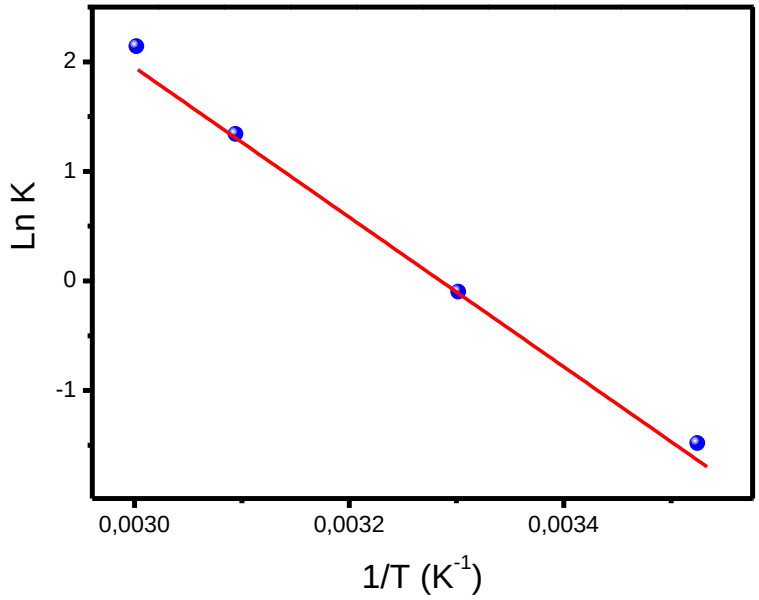
Figura 46 - Efeito da temperatura no processo de adsorção do corante RBB por membranas de PAN/PPi/PANI.



Fonte: elaborado pelo autor

Para uma descrição mais completa do mecanismo envolvido no processo de adsorção do corante RBB pela membrana PAN/PPi/PANI, realizamos um estudo para a determinação da variação correspondente das grandezas termodinâmicas $\Delta G°$, $\Delta S°$ e $\Delta H°$. As variações de entropia e entalpia foram determinadas a partir da regressão linear de ln K_L em função T^{-1}, como mostrado na Figura 47, com a constante K_L sendo encontrada a partir das isotermas de adsorção Langmuir nas quatro temperaturas examinadas (283 K, 303 K, 323 K e 333 K).

Figura 47 - Variação da constante de equilíbrio de Langmuir K com a temperatura absoluta para o processo de adsorção do corante RBB pela membrana PAN/PPi/PANI.



Fonte: elaborado pelo autor

A partir das Equações 18 e 19 (Seção 3.6.3), pudemos determinar os valores $\Delta G°$, $\Delta S°$ e $\Delta H°$, que são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados termodinâmicos para a adsorção do corante RBB pela membrana PAN/PPi/PANI

Temperatura (K)	ΔG° (kJ.mol^{-1})	ΔH° (kJ.mol^{-1})	ΔS°(J.mol^{-1}K^{-1})
283	+2,921	+ 56,79	+186,5
303	+2,397		
323	-3,797		
333	-6,095		

Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados termodinâmicos mostram que a variação de entalpia é positiva, indicando que a adsorção do sistema é endotérmica para as diferentes temperaturas investigadas. Como pode ser observado na Figura 46, à medida que a temperatura é aumentada, a capacidade de adsorção do adsorvente também aumenta. Já o valor positivo encontrado para a variação de entropia sugere uma elevação da aleatoriedade do processo de adsorção do corante RBB na interface da membrana de PAN/PPi/PANI com a solução. Por fim, a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G°$) é positiva para as temperaturas de 283 K e 303 K, o que implica que a adsorção ocorre de maneira não espontânea. Já para temperaturas mais elevadas, o processo de

adsorção se dá de maneira espontânea, pois o valor correspondente de $\Delta G°$ é negativo. Assim, a variação da energia livre de Gibbs diminui com o aumento da temperatura, de modo que a adsorção se torna mais favorável a temperaturas mais elevadas. Por sua vez, o fato de que o valor de $\Delta G°$ é menor que 20 $kJ.mol^{-1}$ nos permite sugerir que o processo de adsorção entre a membrana de PAN/PPi/PANI é de natureza física (ou seja, fisissorção) (BAYRAM; BUCAK; OZTURK, 2020; MUNAGAPATI et al., 2018; NANTHAMATHEE; DECHATIWONGSE, 2021).

6.4.7 Comparação dos resultados obtidos com os de outros trabalhos reportados na literatura

Para melhor avaliar o desempenho da membrana de PAN/PPi/PANI na remoção do contaminante RBB, na Tabela 4 listamos o resultado correspondente obtido quando do uso de alguns outros materiais adsorventes.

Pelos resultados apresentados, podemos afirmar que a membrana analisada no presente trabalho exibe uma excelente combinação de valores para os tempos de adsorção e dessorção, e para a capacidade de adsorção. Grande parte dos estudos de adsorção para o corante RBB utilizam biomassa e adsorventes mistos para remoção do corante (Cardoso et al. (2011); Cruz et al. (2016); Felista; Wanyonyi; Ongera (2020); Kamble et al. (2017); Munagapati et al. (2018); Tunç; Tanaci; Aksu (2009)). Podemos perceber que na maioria desses trabalhos não apenas a capacidade de adsorção obtida é pequena, quando comparada com a determinada para a membrana compósita PAN/PPi/PANI, como também é relativamente alto o tempo necessário para que o equilíbrio do processo seja alcançado. Por sua vez, quando comparamos o desempenho da membrana compósita com o de carvão ativado da casca de pinheiro, observamos que esse último adsorvente exibe uma capacidade de adsorção um pouco superior, porém para uma massa de adsorvente bem maior (50 mg, versus 2,5 mg para a membrana PAN/PPi/PANI), e com mais tempo sendo necessário para que o equilíbrio seja alcançado. Outros materiais analisados possuem uma baixa capacidade de adsorção quando comparados com a membrana compósita; exemplos disso são o adsorvente óxido de grafeno magnético sugerido por Kysas et al. (2013), que apresenta um valor de q_m equivalente a 188 mg/g, e aqueles propostos por Ziane et al. (2018), que têm uma capacidade de 72,37 mg/g. Por sua vez, o óxido de Grafeno /quitosana (3D) usado por Lai et al. (2020)

apresenta uma capacidade de adsorção (581,8 mg/g) que é maior do que a membrana compósita, embora a massa utilizada desse adsorvente (15 mg) seja seis vezes superior a massa de polímero condutor, o agente ativo da membrana compósita PAN/PPi/PANI. A isso se acresce o fato de que a membrana por nós preparada consegue liberar 100% do corante capturado em apenas 5 min de eluição. Já as nanofibras de polianilina apresentam uma capacidade de adsorção similar ao do adsorvente usado neste trabalho, mas com usando para isso uma massa de adsorvente de 50 mg. Deve ser ressaltado que o tempo necessário para a dessorção do corante capturado pela membrana de PAN/PPi/PANI, cerca de 5 minutos é bastante competitivo frente ao dos demais materiais adsorventes. Assim, podemos concluir que a membrana compósita de PAN/PPi/PANI tem uma boa capacidade de adsorção em tempo relativamente curto e permite uma rápida e completa dessorção, relativamente ao desempenho correspondente de outros adsorventes.

Tabela 4 – Comparação da membrana de PAN/PPi/PANI com outros adsorventes para a remoção do corante RBB

Adsorvente	pH	qe (mg/g)	Tem. de eq. (min)	Des. (%)	Temp. de des. (min)	Isoterma	Modelo cinético	Referência
Trabalho atual	2,0	314,3	225	100	5	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	-
Casca de pinheiro	2,0-2,5	51,7	720	-	-	Sips	Ordem frácinária	(CARDOSO et al., 2011)
Aspergillus Niger/ capim elefante	2,0	9,645	40	-	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	(CRUZ et al., 2016)
Carvão ativado de casca de pinheiro	2,0-7,0	376,8	240	-	-	Sips	Ordem frácinária	(CARDOSO et al., 2011)
Caule de algodoeiro	1,0	35,7	60	-	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	(TUNÇ; TANACI; AKSU, 2009)
Casca de algodoeiro	1,0	50,9	60	-	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	(TUNÇ; TANACI; AKSU, 2009)
Óxido de grafeno magnético	3,0	188	200	-	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	(KYZAS et al., 2013)
Pó da casca de banana	3,0	49,2	180	90	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	(MUNAGAPATI et al., 2018)
Nanofibras de polianilina	2,0	312,5	180	90	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	(BHAUMIK et al., 2016)
Cascas de semente de macadâmia	1,0	1,21	510	-	-	Freundlich	Pseudo-segunda ordem	(FELISTA; WANYONYI; ONGERA, 2020)
Dolomita modificada	3,0	72,37	120	84	-	Langmuir	Pseudo-segunda ordem	(ZIANE et al., 2018)
Óxido de Grafeno /quitosana (3D)	2,0-10,0	581,8	60	90	-	Langmuir	Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem	(LAI et al., 2020)

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em seu conjunto, os resultados apresentados nos capítulos anteriores nos permitem afirmar que obtivemos êxito na preparação de membranas compósitas de PAN/PPi/PANI, a partir da eletrofiação de fibras de PAN e seu posterior recobrimento pela polimerização química *in situ* sucessiva do pirrol e da anilina. As membranas obtidas se mostraram flexíveis e com propriedades físico-químicas compatíveis com um revestimento polimérico nanoestruturado. Elas foram caracterizadas por meio das técnicas de MEV, FTIR, UV-Vis, e medidas de ângulo de contato e do diâmetro de fibras. Isso nos permitiu estabelecer a morfologia e disposição das cadeias dos PCs ao longo das fibras de PAN, a composição das membranas, e estimar seu grau de hidrofilicidade.

Implementamos um estudo detalhado sobre a capacidade de adsorção das membranas PAN/PPi/PANI para a remoção do corante Remazol Black B disperso em um meio aquoso. Foi possível determinar que o nível mais alto de remoção do contaminante ocorre para o pH 2, com a saturação da adsorção acontecendo após 225 minutos de interação, em um processo cujo mecanismo é bem descrito pelo modelo de Langmuir e com cinética de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem. Observamos ainda que a concentração inicial de corante afeta a capacidade de adsorção, cujo valor máximo à temperatura ambiente corresponde a um q_e de 247,74 mg/g. A dessorção do material capturado ocorre de maneira completa em cerca de 5 minutos, com as membranas podendo ser reutilizadas em ao menos 6 ciclos de adsorção-dessorção, sem que sejam observadas perdas significativas da sua capacidade de adsorção.

O estudo termodinâmico do processo revelou que a adsorção do RBB ocorre de maneira endotérmica, com uma grande variação de entropia. A adsorção é um processo não-espontâneo para as temperaturas de 283 K e 303 K, se tornando espontâneo para temperaturas mais elevadas (323 K e 333 K), quando o valor de q_e atinge 314,3 mg/g.

Podemos então concluir que as membranas PAN/PPi/PANI se mostram como materiais adsorventes bastantes competitivos relativamente a outros materiais relatados na literatura, permitindo uma fácil e rápida recuperação das espécies adsorvidas e a reutilização em vários ciclos de adsorção/dessorção. Portanto, as

membranas compósitas PAN/PPi/PANI aparecem como uma alternativa atraente e eficaz para o tratamento de efluentes contendo materiais corantes.

Na perspectiva de continuidade deste trabalho, seria importante a realização de análises BET e a determinação do ponto de carga zero, além de um estudo da capacidade seletiva das membranas frente a diferentes tipos de corantes.

REFERÊNCIAS

ABDELRAHMAN, E. A.; HEGAZEY, R. M.; EL-AZABAWY, R. E. Efficient removal of methylene blue dye from aqueous media using Fe/Si, Cr/Si, Ni/Si, and Zn/Si amorphous novel adsorbents. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5301–5313, 2019.

ADAMSON A N, A. W. et al. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. 11. Kinetics'. 1947.

ADEMOLA BODE-ALUKO, C. et al. Photocatalytic and antifouling properties of electrospun TiO2 polyacrylonitrile composite nanofibers under visible light. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 264, n. November 2020, p. 114913, 2021.

AHAMAD, K. U. et al. Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 7, n. June, p. 452–458, 2018.

AHMAD, N. A. et al. Membranes with great hydrophobicity: A review on preparation and characterization. **Separation and Purification Reviews**, v. 44, n. 2, p. 109–134, 2015.

AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15–30, 2015.

AKSU, Z.; AKIN, A. B. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 184–193, 2010.

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, n. November 2019, p. 122383, 2020.

ARTHISREE, D.; MADHURI, W. Optically active polymer nanocomposite composed of polyaniline, polyacrylonitrile and green-synthesized graphene quantum dot for

supercapacitor application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 16, p. 9317–9327, 2020.

ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties for the protection of steel alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, p. 113085, 2020.

ATKINS. **ATKINS - Princípios de Química 3ª Edição - Português - completo.pdf**. 5. ed. [s.l: s.n.].

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

AWUZIE, C. I. Conducting Polymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 4, p. 5721–5726, 2017.

BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 6, p. 2341–2353, 2014.

BASERI, H.; TIZRO, S. Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: Effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 465–477, 2017.

BAYRAM, T.; BUCAK, S.; OZTURK, D. BR13 dye removal using sodium dodecyl sulfate modified montmorillonite: Equilibrium, thermodynamic, kinetic and reusability studies. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 158, n. August, p. 108186, 2020.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, n. January, p. 107891, 2020.

BHAUMIK, M. et al. Polyaniline nanofibers as highly effective re-usable adsorbent for

removal of reactive black 5 from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 442–451, 2016.

BOGOMOLOVA, O. E.; SERGEYEV, V. G. Acid Doping of Phenyl-Capped Aniline Dimer: Intermolecular Polaron Formation Mechanism and Its Applicability to Polyaniline. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 2, p. 461–469, 2018.

BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface science techniques**. [s.l: s.n.]. v. 51

BRANDÃO, W. Q. et al. Polyaniline-polystyrene membrane for simple and efficient retrieval of double-stranded DNA from aqueous media. **RSC Advances**, v. 6, n. 106, p. 104566–104574, 2016.

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.

BUREAU, S.; COZZOLINO, D.; CLARK, C. J. Contributions of Fourier-transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy to the study of fruit and vegetables: A review. **Postharvest Biology and Technology**, v. 148, n. May 2018, p. 1–14, 2019.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais - William Callister - 5ª Edição .pdf**. 5ª edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

CALORI, I. R. et al. Polymer scaffolds as drug delivery systems. **European Polymer Journal**, v. 129, n. September 2019, p. 109621, 2020.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 92–103, 2011.

CHANDRASEKHAR, P. **Conducting Polymers, Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.].

CHAU, T. T. et al. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 150, n. 2, p. 106–115, 2009.

CHEN, A. H.; HUANG, Y. Y. Adsorption of Remazol Black 5 from aqueous solution by the templated crosslinked-chitosans. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–

3, p. 668–675, 2010.

CHEN, Z. et al. Adsorption of methylene blue onto poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanotubes: Kinetics, isotherm and thermodynamics analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 263–271, 2014.

CHOUDHARY, R. B.; ANSARI, S.; PURTY, B. Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PIn) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review. **Journal of Energy Storage**, v. 29, n. October 2019, p. 101302, 2020.

CIRIC-MARJANOVIC, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, n. 3, p. 1–47, 2013.

CRUZ, I. J. et al. REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B PELO USO DA BIOMASSA MISTA DE ASPERGILLUS NIGER E CAPIM ELEFANTE (Pennisetum purpureum schum). **Engevista**, v. 18, n. 2, p. 265, 2016.

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, 2020.

DA SILVA, R. J. et al. Kinetics and thermodynamic studies of Methyl Orange removal by polyvinylidene fluoride-PEDOT mats. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 100, p. 62–73, 2021.

DALLAS, P.; GEORGAKILAS, V. Interfacial polymerization of conductive polymers: Generation of polymeric nanostructures in a 2-D space. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 224, p. 46–61, 2015.

DEB, A. et al. Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: Kinetic, isotherm and optimization of process parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 54, n. January, p. 290–301, 2019.

DING, J. et al. Electrospun polymer biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v.

90, p. 1–34, 2019.

DUTTA, A. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. v. 2

ESKANDARI, E. et al. A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes. **Separation and Purification Technology**, v. 231, n. August 2019, 2020.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.

FANG, D. et al. Developing the new kinetics model based on the adsorption process: From fitting to comparison and prediction. **Science of the Total Environment**, v. 725, n. 174, p. 138490, 2020.

FELISTA, M. M.; WANYONYI, W. C.; ONGERA, G. Adsorption of anionic dye (Reactive black 5) using macadamia seed Husks: Kinetics and equilibrium studies. **Scientific African**, v. 7, p. e00283, 2020.

FURUKAWA, Y. Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 39, p. 15644–15653, 1996.

GAUTAM, R. K.; TIWARI, I. Humic acid functionalized magnetic nanomaterials for remediation of dye wastewater under ultrasonication: Application in real water samples, recycling and reuse of nanosorbents. **Chemosphere**, v. 245, p. 125553, 2020.

GIMBERT, F. et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 34–46, 2008.

GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 8–9, p. 876–921, 2007.

GUO, Y. et al. Highly effective flame retardant lignin/polyacrylonitrile composite prepared via solution blending and phosphorylation. **Polymer Degradation and**

Stability, v. 181, p. 109362, 2020.

HAERIFAR, M.; AZIZIAN, S. An exponential kinetic model for adsorption at solid/solution interface. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 65–71, 2013.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1165–1188, 2018.

HAIDER, S. et al. Electrospun oxime-grafted-polyacrylonitrile nanofiber membrane and its application to the adsorption of dyes. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 3, 2014.

HARVEY, D. **C h e m i s t r y**. [s.l: s.n.].

HEATH, D. E.; COOPER, S. L. **Polymers: Basic Principles**. Third Edit ed. [s.l.] Elsevier, 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76, n. 4, p. 822–827, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998b.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Divalent Metal Ions Onto Peat : Copper , Nickel and Lead Single Component Systems. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002.

HUSSAIN, S. et al. Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 383–394, 2021.

INZELT, G. **György Inzelt-Conducting Polymers_ A New Era in Electrochemistry (Monographs in Electrochemistry)-Springer (2008).pdf**. [s.l: s.n.].

JAIN, R.; SHETTY, S.; YADAV, K. S. Unfolding the electrospinning potential of biopolymers for preparation of nanofibers. **Journal of Drug Delivery Science and**

Technology, v. 57, n. January, p. 101604, 2020.

JAVADIAN, H.; VAHEDIAN, P.; TOOSI, M. Adsorption characteristics of Ni(II) from aqueous solution and industrial wastewater onto Polyaniline/HMS nanocomposite powder. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 13–22, 2013.

JAWAD, A. H. et al. Adsorption and mechanism study for methylene blue dye removal with carbonized watermelon (Citrullus lanatus)rind prepared via one-step liquid phase H 2 SO 4 activation. **Surfaces and Interfaces**, v. 16, n. April, p. 76–84, 2019.

JUANG, R. S.; CHEN, M. L. Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, p. 813–820, 1997.

JUNCOS BOMBIN, A. D.; DUNNE, N. J.; MCCARTHY, H. O. Electrospinning of natural polymers for the production of nanofibres for wound healing applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 114, n. May, p. 110994, 2020.

KABIR, M. P. et al. Adsorption of remazol red RR onto chitosan from aqueous solution. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 49, n. 2, p. 111–118, 2015.

KAMBLE, B. et al. International Journal of Advance Engineering and Research INDUSTRIAL WASTE WATER TREATMENT USING NATURAL. p. 876–881, 2017.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 23, n. 2, p. 277–324, 1998.

KARACA, S. et al. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of Remazol Red RB adsorption from aqueous solution by modified clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 13–15, p. 2726–2739, 2013.

KAROUI, R. **Spectroscopic Technique: Mid-Infrared (MIR) and Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectroscopies**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 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.

KHARAZI, P.; RAHIMI, R.; RABBANI, M. Copper ferrite-polyaniline nanocomposite: Structural, thermal, magnetic and dye adsorption properties. **Solid State Sciences**, v. 93, n. January, p. 95–100, 2019.

KHAYYAM, H. et al. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling. **Progress in Materials Science**, v. 107, n. May 2019, p. 100575, 2020.

KIAYI, Z. et al. Microbial degradation of azo dye carmoisine in aqueous medium using Saccharomyces cerevisiae ATCC 9763. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n. June 2018, p. 608–619, 2019.

KOPEĆ, M. et al. Aqueous RAFT Polymerization of Acrylonitrile. **Macromolecules**, v. 49, n. 16, p. 5877–5883, 2016.

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.

KUMARI JANGID, N.; JADOUN, S.; KAUR, N. A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline. **European Polymer Journal**, v. 125, n. January, p. 109485, 2020.

KWIECIŃSKA, B.; PUSZ, S.; VALENTINE, B. J. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. **International Journal of Coal Geology**, v. 211, n. December 2018, p. 103203, 2019.

KYZAS, G. Z. et al. Magnetic graphene oxide: Effect of preparation route on reactive black 5 adsorption. **Materials**, v. 6, n. 4, p. 1360–1376, 2013.

L.C. PASSOS, M.; M.F.S. SARAIVA, M. L. Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 135, p. 896–904, 2019.

LAI, K. C. et al. Utilisation of eco-friendly and low cost 3D graphene-based composite for treatment of aqueous Reactive Black 5 dye: Characterisation, adsorption mechanism and recyclability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 114, p. 57–66, 2020.

LAN, Q. et al. A modified Langmuir model for the prediction of the effects of ionic strength on the equilibrium characteristics of protein adsorption onto ion exchange/affinity adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 81, n. 1–3, p. 179–186, 2001.

LAWAL, A. T.; WALLACE, G. G. Vapour phase polymerisation of conducting and non-conducting polymers: A review. **Talanta**, v. 119, p. 133–143, 2014.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

LIN, J. et al. Efficient adsorption removal of anionic dyes by an imidazolium-based mesoporous poly(ionic liquid) including the continuous column adsorption-desorption process. **Chemosphere**, v. 272, p. 129640, 2021.

MADAN, S. et al. Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. **Applied Surface Science**, v. 487, n. April, p. 907–917, 2019.

MALANA, M. A.; IJAZ, S.; ASHIQ, M. N. Removal of various dyes from aqueous media onto polymeric gels by adsorption process: Their kinetics and thermodynamics. **Desalination**, v. 263, n. 1–3, p. 249–257, 2010.

MANSOR, E. S.; ALI, H.; ABDEL-KARIM, A. Efficient and reusable polyethylene oxide/polyaniline composite membrane for dye adsorption and filtration. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 39, n. August, p. 100314, 2020.

MATE, C. J.; MISHRA, S. Synthesis of borax cross-linked Jhingan gum hydrogel for remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye from water: Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and biodegradation studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 677–690, 2020.

MEGHA, R. et al. Conducting polymer nanocomposite based temperature sensors: A review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 98, n. June, p. 11–28, 2018.

MERCANTE, L. A. et al. Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 91, p. 91–103, 2017.

MISHRA, A. K. Conducting Polymers: Concepts and Applications. **Journal of Atomic, Molecular, Condensate and Nano Physics**, v. 5, n. 2, p. 159–193, 2018.

MOHAN, S. et al. Effective removal of lead ions using graphene oxide-MgO nanohybrid from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic modeling of adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2259–2273, 2017.

MOHEMAN, A.; ALAM, M. S.; MOHAMMAD, A. Recent trends in electrospinning of polymer nanofibers and their applications in ultra thin layer chromatography. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 1–24, 2016.

MOLAPO, K. M. ET AL. Electronics of Conjugated Polymers (I):Polyaniline. **Solid State Sciences**, v. 18, p. 78–82, 2012.

MOUSSOUT, H. et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244–254, 2018.

MUDHOO, A. et al. An analysis of the versatility and effectiveness of composts for sequestering heavy metal ions, dyes and xenobiotics from soils and aqueous milieus. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 197, n. January, p. 110587, 2020.

MUNAGAPATI, V. S. et al. Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. November 2017, p. 601–607, 2018.

NANTHAMATHEE, C.; DECHATIWONGSE, P. Kinetic and thermodynamic studies of neutral dye removal from water using zirconium metal-organic framework analogues. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, n. 2, p. 123924, 2021.

NATARAJ, S. K.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 12–17, 2009.

NATARAJ, S. K.; YANG, K. S.; AMINABHAVI, T. M. Polyacrylonitrile-based nanofibers - A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 3, p. 487–513, 2012.

NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 475, n. 1–2, p. 1–15, 2003.

NOREEN, S. et al. Iron oxide (Fe2O3) prepared via green route and adsorption efficiency evaluation for an anionic dye: kinetics, isotherms and thermodynamics studies. **Journal of Materials Research and Technology**, n. x x, 2020.

PARASHAR, K. et al. Advancements in Biological Neural Interfaces Using Conducting Polymers: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2020.

PRIYADARSHINI, B.; PATRA, T.; SAHOO, T. R. An efficient and comparative adsorption of Congo red and Trypan blue dyes on MgO nanoparticles: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. **Journal of Magnesium and Alloys**, n. xxxx, p. 2–12, 2020.

RASMUSSEN, S. C. Early History of Polypyrrole : the First Conducting Organic Polymer. **Bull. Hist. Chem.**, v. 40, n. 1, p. 45–55, 2015.

ROGINA, A. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 221–230, 2014.

ROHAIZAD, A. et al. Green synthesis of silver nanoparticles from Catharanthus roseus dried bark extract deposited on graphene oxide for effective adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103955, 2020.

ROSTAMABADI, H. et al. Electrospinning approach for nanoencapsulation of bioactive compounds; recent advances and innovations. **Trends in Food Science &**

Technology, v. 100, n. April, p. 190–209, 2020.

RYŠÁNEK, P. et al. Specific structure, morphology, and properties of polyacrylonitrile (PAN) membranes prepared by needleless electrospinning; Forming hollow fibers. **Materials Science and Engineering C**, v. 105, n. June, 2019.

SÁ DA COSTA, V.; FREIRE, A. M.; LOPES DA SILVA, J. Polimeros condutores. **Polímeros**, p. 42–45, 1977.

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. 3–4, p. 391–398, 2018.

SAINI, A. et al. Processing of rice straw to derive carbon with efficient de-fluoridation properties for drinking water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, n. January, p. 101136, 2020.

SAXENA, M.; SHARMA, N.; SAXENA, R. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, n. August, p. 100639, 2020.

SCHMID, F.; BEER, L. Biological Macromolecules : Spectrophotometry Concentrations. **Methods**, p. 1–4, 2001.

SELKE, S. E. M. et al. Basic Concepts and Definitions. **Plastics Packaging**, p. 9–21, 2016.

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 et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. [s.l.] Thomson, 2006. v. 8

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Conjugated polymers: Theory, synthesis, properties, and characterization**. [s.l: s.n.]. v. 1

SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. Non-metallics II — Polymers, plastics,

composites. **Physical Metallurgy and Advanced Materials Engineering**, p. 549–581, 2007.

SPEIGHT, J. G. **Monomers, polymers, and plastics**. [s.l: s.n.].

SRINIVASAN, P. et al. Adsorption isotherm and kinetic study of Direct Orange 102 dyes on TNJ activated carbon. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2020.

SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698–1701, 1979.

SUGA, M. et al. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 42, n. 1–2, p. 1–21, 2014.

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, 2020.

TIAN, P. et al. Synthesis of porous hierarchical MgO and its superb adsorption properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12411–12418, 2013.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137222, 2020.

TUKARAM BAI, M. et al. Biosorption of eosin yellow dye from aqueous solution using sugarcane bagasse: Equillibrium, kinetics and thermodynamics. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2020.

TUNÇ, Ö.; TANACI, H.; AKSU, Z. Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 187–198, 2009.

VEMPATI, S. et al. Electrospinning Combined with Atomic Layer Deposition to Generate Applied Nanomaterials: A Review. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 7, p. 6186–6209, 2020.

VERGIS, B. R. et al. Removal of Evans Blue dye from aqueous solution using magnetic spinel ZnFe 2 O 4 nanomaterial: Adsorption isotherms and kinetics. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 18, p. 100290, 2019.

WAN, M. **Conducting polymers with micro or nanometer structure**. [s.l: s.n.].

WANG, J. et al. Removal of aqueous Hg(II) by polyaniline: Sorption characteristics and mechanisms. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 14, p. 5223–5228, 2009.

WANG, J. et al. Kinetic study of CO2 capture on ternary nitrates modified MgO with different precursor and morphology. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, n. October 2019, 2020.

WANGXI, Z.; JIE, L.; GANG, W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. **Carbon**, v. 41, n. 14, p. 2805–2812, 2003.

WOHLGENANNT, M.; JIANG, X. M.; VARDENY, Z. V. Confined and delocalized polarons in π-conjugated oligomers and polymers: A study of the effective conjugation length. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 69, n. 24, p. 1–4, 2004.

WU, F. C. et al. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 1–9, 2009.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.

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.

YAO, C.; CHEN, T. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 119, n. 2, p. 87–92, 2017.

YOKWANA, K. et al. Mechanistic aspects for the removal of Congo red dye from aqueous media through adsorption over N-doped graphene oxide nanoadsorbents prepared from graphite flakes and powders. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 107, n. August, p. 58–70, 2018.

ZARE, E. N. et al. Progress in Conductive Polyaniline-Based Nanocomposites for Biomedical Applications: A Review. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 1–22, 2020.

ZAREI, M. et al. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole/chitosan/collagen electrospun nanofiber scaffold for tissue engineering application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 175–186, 2021.

ZHAI, G. et al. Conductive composite films composed of polyaniline thin layers on microporous polyacrylonitrile surfaces. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 1, p. 169–173, 2010.

ZHAO, X. et al. Jo l P. **Science of the Total Environment**, p. 135938, 2019.

ZIANE, S. et al. Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1245–1253, 2018.

ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. **Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsicamente Condutores: Perspectivas Atuais**, 1993. (Nota técnica).