



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

DAYANE CAROLINE TENÓRIO E SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO À BASE DE POLIANILINA
MODIFICADO COM QUITOSANA E OCTACETATO DE SACAROSE APLICADO
À ADSORÇÃO DO CORANTE SINTÉTICO PRETO DE REMAZOL**

Recife

2022

DAYANE CAROLINE TENÓRIO E SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO À BASE DE POLIANILINA
MODIFICADO COM QUITOSANA E OCTACETATO DE SACAROSE APLICADO
À ADSORÇÃO DO CORANTE SINTÉTICO PRETO DE REMAZOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Medeiros de Moraes Medeiros

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

- S586 Silva, Dayane Caroline Tenório e.
Síntese e caracterização de compósito à base de polianilina modificado com quitosana e octacetato de sacarose aplicado à adsorção do corante sintético preto de remazol / Dayane Caroline Tenório e Silva. 2022.
90 f.; figs., tabs., abrev. e siglas.
- Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.
Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndice.
1. Engenharia Química. 2. Polianilina. 3. Compósito. 4. Adsorção. 5. Preto de remazol. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador). II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2022 - 326

DAYANE CAROLINE TENÓRIO E SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO À BASE DE POLIANILINA
MODIFICADO COM QUITOSANA E OCTACETATO DE SACAROSE APLICADO
À ADSORÇÃO DO CORANTE SINTÉTICO PRETO DE REMAZOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 26 / 07 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Lêda Cristina da Silva (Examinadora Externa)
Universidade de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por me dar forças para enfrentar as batalhas de cada dia.

À meu marido Kelno, que não mediu esforços para me dar suporte. Que me acompanha em todos os momentos, dos mais alegres aos mais desesperadores. Palavras nunca serão suficientes para expressar minha gratidão.

À minha família, em especial meus pais, Iara e Ernandes, e sogros, Lúcia e Manoel (que são como pais para mim), que acreditam mais em mim do que eu mesma.

Aos meus queridos orientadores, Prof^o Nelson Medeiros e Prof^a Eliane Medeiros, que por ambos tenho profunda admiração, por me permitir a realização desse sonho. Obrigada por toda confiança, ensinamentos (acadêmicos e de vida) e amizade.

Aos meus amigos do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), em especial Chesque e Michael, que estiveram ao meu lado nessa grande etapa de minha vida. E não poderia deixar de agradecer à Paulo, que me ajudou em várias etapas desse trabalho, sem nem que eu percebesse no momento. Vocês são incríveis.

À Luccas Ribeiro, por todos os *prints*, áudios, danças, sorrisos e abraços.

À Maryne, por todo apoio, ombro e puxões de orelha.

Aos meus outros amigos, que pude conquistar ao longo da vida, por terem tornado essa jornada mais leve. Vocês são uma preciosidade.

Aos laboratórios da UFPE, os quais pude fazer análises para este trabalho: Laboratório de Processos Catalíticos; Laboratório de Polímeros Não-Convencionais, nas pessoas de Maurício e Winnie; Laboratório de Ensaio Dinâmicos, na pessoa de Walter; Laboratório de Tecnologias Limpas, Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química e Laboratório de Análises Mineraias, Solos e Água.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial à Priscila, por todo auxílio.

Ao Instituto Nacional em União e Revestimento de Materiais (INTM)/FACEPE (Proposta Multiusuário nº APQ-0964-3.03/21), à Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE pelas análises de DRX e MEV; e ao Centro de Apoio à Pesquisa da UFRPE (CENAPESQ-UFRPE) pelas análises de MEV.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

[...]

Don't look back

It's alright we all win and fail

Born and then you die

Between we have a life

Just live it out

[...]

(DISMEMBERED, 2021).

RESUMO

A polianilina (PAni) é um polímero condutor intrínseco que atrai atenção dos pesquisadores devido às suas características que podem ser ajustadas, de acordo com a aplicação a qual se pretende. Esses ajustes podem ser realizados em sua síntese utilizando substâncias “orientadoras” de estrutura como o Octaacetato de sacarose (SOA), ou pela formação de compósitos e blendas com outros polímeros ou biopolímeros, como a quitosana. Dentre as aplicações já propostas na literatura, o uso da PAni e derivados como adsorvente de corantes sintéticos é uma das quais chama atenção. Sua importância se dá na necessidade de controlar/remover tais poluentes de corpos hídricos, devido à sua toxicidade e recalcitrância, observando-se a necessidade de água potável para a vida humana. Assim, o objetivo desse trabalho foi a síntese de um compósito à base de PAni e quitosana, modificados com SOA, sua caracterização e aplicação como adsorvente do corante sintético Preto de Remazol em solução aquosa. A caracterização do material sintetizado se deu através das técnicas de MEV, FT-IR, UV-Vis, BET, TGA/DTG, Condutividade e Ponto de Carga Zero. Resultados de MEV mostraram um compósito sob a forma de aglomerados, com área superficial que favorece a adsorção de substâncias em sua superfície, mostrada pela técnica de BET. Resultados espectroscópicos mostraram que a utilização de SOA e quitosana não alteraram o estado de oxidação da PAni, ficando este sob a forma de sal de esmeraldina. Resultado da técnica de TGA/DTG indicou que o compósito é estável à temperatura ambiente, e na temperatura de operação dos testes adsorptivos, cuja degradação ocorreu a partir de 250°C. Resultados de condutividade indicaram que o uso de SOA aumentou a condutividade do material, como esperado, e o Pcz no material de 4,18 mostra que a adsorção de ânions é favorecida. O estudo da adsorção do Preto de Remazol foi realizado através da avaliação da influência da dosagem de adsorvente, da concentração inicial de corante na solução aquosa, do pH e da temperatura. Também foram conduzidos estudos cinéticos e de equilíbrio, termodinâmicos, assim como testes em efluente sintético e de reutilização do adsorvente. As condições ótimas de adsorção, dentro da faixa estudada, foram: dosagem de 0,25 g L⁻¹ de adsorvente, 60 mg L⁻¹ de corante, pH na faixa de 2 a 7 e temperatura de 30°C. Resultados de equilíbrio mostram que o modelo de Langmuir foi o mais representativo, com capacidade adsorptiva máxima de $q_{\max} = 374,65 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo cinético revelou $K_{\text{eq}} = 0,421 \text{ L mg}^{-1}$ e ordem do processo igual a 0,63. O processo adsorptivo ocorreu sob uma cinética de pseudo-primeira ordem, o que mostra que a adsorção ocorre de forma rápida na superfície do compósito. O estudo termodinâmico concluiu que se tratou de uma adsorção de natureza química, endotérmica, espontânea e com aumento do grau

de aleatoriedade com o aumento a temperatura do sistema. Por fim, os testes em efluente sintético mostraram que o adsorvente foi efetivo na faixa de pH de 2-7, e o estudo da reutilização do adsorvente mostrou que a eficiência de remoção do corante da fase aquosa permaneceu acima dos 74% em até 4 ciclos de adsorção-dessorção. Os resultados obtidos corroboram para a hipótese de que o compósito PANi-SOA@Qui é uma alternativa promissora para a remoção desse corante de rejeitos que o contém.

Palavras-chave: polianilina; compósito; adsorção; Preto de Remazol.

ABSTRACT

Polyaniline (PAni) is an intrinsically conductive polymer that has received attention due its characteristics, that can be adjusted according to the intended application. These adjustments can be performed in its synthesis, using soft templates methodologies which uses structure-orienting substances, such as sucrose octaacetate (SOA), or by making composites and blends with other polymers or biopolymers, such as chitosan. Among the application already seen in the literature, adsorption of synthetic dyes is one of which draws attention. Its importance lays in the need of removing such pollutants from water, due their toxicity and recalcitrance. Thus, the aim of this work was the synthesis of a composite based on PAni and chitosan, modified with SOA, its characterization and application as an adsorbent for the synthetic dye Remazol Black B (RBB) in aqueous solution. The characterization of the synthesized material was carried out through SEM, FT-IR, UV-Vis, BET, TGA/DTG, Conductivity and Zero Charge Point (Pzc) techniques. SEM results showed a composite in the form of agglomerates, with surface area favoring the adsorption of substances, shown by the BET results. Spectroscopic results showed that the use of SOA and chitosan did not change the oxidation state of PAni, which was in the form of emeraldine salt. Result of the TGA/DTG technique indicated that the composite was stable at room temperature and at the operating temperature of the adsorption tests, having the degradation started at 250°C. Conductivity results indicated that the use of SOA also increased the conductivity of the material, as expected, and the Pzc in the material of 4.18 showed that the adsorption of anions is favored. The study of the adsorption of RBB was done through the evaluation of the influence of the adsorbent dosage, the initial concentration of dye in the aqueous solution, the pH and the temperature. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies were also carried out, as well as tests on synthetic effluent and on the reuse of the adsorbent. The optimal adsorption conditions, within the studied range, consisted of a dosage of 0.25 g L⁻¹ of adsorbent, 60 mg L⁻¹ of dye, pH in the range of 2 to 7 and temperature of 30°C. Equilibrium results showed that the Langmuir model was the most representative, with maximum adsorptive capacity of $q_{\max} = 374.65 \text{ mg g}^{-1}$. The kinetic study showed $K_{\text{eq}} = 0.421 \text{ L mg}^{-1}$ and the process order equal to 0.63. The adsorptive process followed pseudo-first order kinetics, which shows that adsorption occurs quickly on the surface of the composite. The thermodynamic study concluded that it was a chemical, endothermic, spontaneous adsorption, with an increase in the degree of randomness as the temperature of the system increased. Finally, the tests in synthetic effluent showed that the adsorbent was effective in the effluent with pH range of 2-7, and the study of the reuse of the adsorbent showed that the

efficiency of removal of the dye from the aqueous phase remained above 74% for 4 adsorption-desorption cycles. The results obtained support the hypothesis that the composite PANi-SOA@Qui is a promising alternative for the removal of RBB from solution that contains it.

Palavras-chave: polyaniline; composite; adsorption; Remazol black.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estados de oxidação da polianilina	20
Figura 2 - Mecanismo de polimerização da polianilina	22
Figura 3 - Estrutura química do Octaacetato de sacarose	24
Figura 4 - Estrutura da quitosana.	27
Figura 5 - Fórmula estrutural do Preto de Remazol (RBB)	30
Figura 6 - Tipos de isotermas	34
Figura 7 - Classificação de isotermas	35
Figura 8 - Esquema do sistema reacional para produção dos polímeros	41
Figura 9 - Esquema de síntese da PAni-SOA@Qui em duas etapas	42
Figura 10 - Esquema de síntese da PAni-SOA@Qui em etapa única	43
Figura 11 - Compósito PAni-SOA@Qui sintetizado em duas etapas (à esquerda) e em etapa única (à direita)	57
Figura 12 - Micrografia por MEV da (a) PAni, (b) PAni-SOA (c) quitosana e (d)PAni-SOA@Qui	58
Figura 13 - Difratoograma de Raio-X da Quitosana, PAni, PAni-SOA e PAni-SOA@Qui	60
Figura 14 - Espectro de infravermelho da PAni, quitosana e PAni-SOA@Qui	61
Figura 15 - Espectro UV-Vis da PAni, PAni-SOA e PAni-SOA@Qui	63
Figura 16 - Isoterma de adsorção/dessorção da PAni	65
Figura 17 - Isoterma de adsorção/dessorção da quitosana	65
Figura 18 - Isoterma de adsorção/dessorção da PAni-SOA@Qui	66
Figura 19 - TGA/DTG do compósito PAni-SOA@Qui	67
Figura 20 - Ponto de carga zero do compósito PAni-SOA@Qui	69
Figura 21 - Efeito da dosagem do adsorvente PAni-SOA@Qui	71
Figura 22 - Efeito da concentração inicial do adsorvato na fase líquida	72
Figura 23 - Efeito do pH do meio	73
Figura 24 - Efeito da temperatura	74
Figura 25 - Isotermas de adsorção do Preto de Remazol em PAni-SOA@Qui	76
Figura 26 - Cinética de adsorção do Preto de Remazol em PAni-SOA@Qui.	77
Figura 27 - Modelos de PPO e PSO para adsorção do Preto de Remazol em PAni-SOA@Qui	78
Figura 28 - Ciclos de reutilização do adsorvente para remoção do corante	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese da PANi	22
Tabela 2 - Lista de materiais à base de PANi e suas aplicações propostas.	26
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes.	31
Tabela 4 - Características dos reagentes utilizados	39
Tabela 5 - Materiais e equipamentos utilizados	40
Tabela 6 - Valor R_L para cada tipo de isoterma	53
Tabela 7 - Composição dos efluentes sintéticos	56
Tabela 8 - Propriedades texturais da PANi, da quitosana e da PANi-SOA@Qui	64
Tabela 9 - Valores de condutividade para PANi, PANi-SOA e PANi-SOA@Qui	68
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do Preto de Remazol em PANi-SOA@Qui	75
Tabela 11 - Parâmetros de equilíbrio da adsorção do Preto de Remazol na PANi-SOA@Qui	76
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos da adsorção do Preto de Remazol na PANi-SOA@Qui	77
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos dos modelos de PPO e PSO da adsorção do Preto de Remazol na PANi-SOA@Qui	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	Perssulfato de amônio
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
C_{Bi0}	Concentração de soluto na fase líquida
C_{Bi}	Concentração de soluto inicial na fase líquida
C_{eq}	Concentração de corante no equilíbrio na fase líquida
cm	Centímetros
Co	Concentração inicial de corante na fase líquida
d	Espessura da amostra
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ddp	Diferença de potencial
DQO	Demanda Química de Oxigênio
D_{poro,médio}	Diâmetro médio dos poros
DRX	Difratometria de Raio-X
DTG	Termogravimetria Derivativa
EtOH	Etanol
FT-IR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
g	Gramas
h	Horas
I	Corrente elétrica
K	Kelvin
K'	Constante de equilíbrio de adsorção do modelo de Langmuir-Freundlich
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
kV	Quilovolts
k₁	Constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem
k₂	Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem
L	Litros
M	Mol L ⁻¹
mA	Miliamperes
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligramas

min	Minutos
mL	Mililitros
nm	Nanômetros
NMP	N-metilpirrolidona
NTC	Nanotubos de carbono
PCz	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
q	Capacidade adsortiva
q_{cal}	Capacidade adsortiva calculada pelo modelo
q_{e,cal}	Capacidade adsortiva no equilíbrio calculada pelo modelo
q_{eq}	Capacidade adsortiva no equilíbrio
q_{exp}	Capacidade adsortiva experimental
q_{max}	Capacidade adsortiva máxima
Qui	Quitosana
$\overline{q_{e,exp}}$	Capacidade adsortiva no equilíbrio média experimental
$\overline{q_{exp}}$	Capacidade adsortiva média experimental
R	Constante molar dos gases
R²	Coefficiente de correlação
RBB	Preto de Remazol (Remazol Black B)
S	Siemens
S_{BET}	Área superficial pelo método de BET
SOA	Octaacetato de sacarose (Sucrose Octaacetate)
T	Temperatura Absoluta
t	Tempo
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível
V	Volume
V_{poro}	Volume do poros
ΔG	Varição de Energia Livre de Gibbs
ΔH	Varição de Entalpia

ΔS

Varição de Entropia

LISTA DE SÍMBOLOS

Δ	Delta
λ	Comprimento de onda
σ	Condutividade
π	Pi
χ^2	Chi-quadrado
%	Por cento
°	Graus
°C	Celsius
Å	Angstrom

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	POLIANILINA	20
2.2	OCTAACETATO DE SACAROSE	24
2.3	MATERIAIS À BASE DE PANI	25
2.4	QUITOSANA	27
2.5	CORANTES SINTÉTICOS E SUA REMOÇÃO DE EFLUENTES	29
2.6	PROCESSOS ADSORTIVOS	31
2.6.1	Modelagem cinética	32
2.6.2	Modelagem de equilíbrio	34
2.6.2.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	36
2.6.2.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	37
2.6.2.3	<i>Isoterma de Langmuir-Freundlich</i>	37
2.7	ESTUDO TERMODINÂMICO	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	MATERIAIS E REAGENTES	40
3.2	SÍNTESE DO SOA	41
3.3	SÍNTESE DA PANI E PANI-SOA	42
3.4	SÍNTESE DA PANI-SOA@QUI	43
3.5	CARACTERIZAÇÃO	44
3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
3.5.2	Difratometria de Raio-X (DRX)	45
3.5.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	45
3.5.4	Espectroscopia de Absorção do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	46
3.5.5	Análise de área superficial específica e porosidade	46
3.5.6	Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	46
3.5.7	Condutividade	46
3.5.8	Determinação do Ponto de Carga Zero (Pcz)	47
3.6	ESTUDO DE ADSORÇÃO	47
3.6.1	Avaliação da dosagem de adsorvente	48

3.6.2	Avaliação da concentração inicial de adsorvato	48
3.6.3	Avaliação do pH inicial	49
3.6.4	Avaliação da temperatura e parâmetros termodinâmicos	49
3.6.5	Equilíbrio adsortivo	49
3.6.6	Modelagem cinética de adsorção	50
3.6.7	Teste com efluente sintético	56
3.6.8	Reutilização do adsorvente	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	CARACTERIZAÇÃO	59
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
4.1.2	Difratometria de Raio-X (DRX)	60
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	62
4.1.4	Espectroscopia de Absorção do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	63
4.1.5	Análise textural	64
4.1.6	Análise termogravimétrica	67
4.1.7	Condutividade	69
4.1.8	Ponto de Carga Zero	70
4.2	ESTUDO DE ADSORÇÃO	71
4.2.1	Efeito da dosagem de adsorvente	71
4.2.2	Efeito da concentração inicial de adsorvato	72
4.2.3	Efeito do pH inicial	73
4.2.4	Efeito da temperatura e parâmetros termodinâmicos	74
4.2.5	Equilíbrio de adsorção	76
4.2.6	Cinética de adsorção	77
4.2.7	Teste com efluente sintético	80
4.2.8	Reutilização do adsorvente	82
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	84
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A - CURVA ANALÍTICA PRETO DE REMAZOL	94

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de polímeros sintéticos vem sendo estudado nas últimas décadas, devido às várias aplicações em que eles podem ser explorados, em função das suas características de estabilidade térmica, química e mecânica (CHAUHAN; MOZAFARI, 2019; ZARRINTAJ et al., 2019). Dentre os materiais poliméricos sintéticos, a polianilina (PAni) vem recebendo atenção da comunidade científica devido à sua capacidade de protonação/desprotonação, o que a torna atraente em diversas aplicações, tais como revestimento anticorrosivo, catálise, dispositivos eletrônicos, membranas, materiais adsorventes (CIRIC-MARJANOVIC, 2013; SINGH; SHUKLA, 2020).

Dependendo da aplicação, algumas propriedades podem ser melhoradas. Observando isso, o desenvolvimento de compósitos e blendas se torna opção para esse fim. Diversos materiais inorgânicos e orgânicos para a funcionalização e/ou modificação da PAni já foram propostos, tais como Octaacetato de sacarose (Sucrose Octaacetate – SOA), celulose, grafeno, óxidos de metais, polímeros e biopolímeros, como a quitosana (ESKANDARI et al., 2020; SINGH; SHUKLA, 2020). Assim, o uso de quitosana em processos adsorptivo de poluentes em soluções aquosas se faz interessante, uma vez que já foram reportados na literatura trabalhos mostrando a eficiência deste polímero, tanto separadamente como na forma compósito (DESBRIÈRES; GUIBAL, 2018; NASAR; MASHKOOR, 2019).

A justificativa dos estudos de remoção de poluentes em soluções aquosas, seja por adsorção ou por outros métodos, reside no desafio que a humanidade vem enfrentando nos últimos anos, tanto com ações corretivas como preventivas, a respeito da poluição do ecossistema. A presença de corantes sintéticos em rejeitos aquosos industriais, mesmo que em pequenas concentrações, é motivo de preocupação, uma vez que esses compostos são tóxicos e resistentes à degradação, levando em conta a escassez de recursos hídricos potáveis (YAGUB et al., 2014; DESBRIÈRES; GUIBAL, 2018; NASAR; MASHKOOR, 2019; THEERAKARUNWONG; BOONTONG, 2020). Além da toxicidade inerente, há também o fator estético, o que torna a água imprópria para fins de uso humano (CARDOSO et al., 2011). Portanto, desenvolver tecnologias eficientes e de baixo custo para remoção de tais contaminantes são importantes no âmbito ambiental.

Diversos tratamentos para remoção de corantes sintéticos vêm sendo propostos nos últimos anos, como coagulação, tratamento biológico, ultrafiltração, fotocatalise e adsorção (NASAR; MASHKOOR, 2019; YAGUB et al., 2014); cada tratamento trazendo vantagens e desvantagens. A respeito da adsorção, a atratividade em seu uso reside na alta efetividade de

remoção, em operação realizada em condições brandas e dispensabilidade do uso de oxidantes, catalisadores e irradiação. O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados (CARDOSO et al., 2011), entretanto, a eficácia e a reusabilidade de materiais à base de PANi e quitosana as tornam mais atraentes para essa finalidade (JANAKI et al., 2012b; THEERAKARUNWONG; BOONTONG, 2020).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi a síntese de um compósito polimérico formado por PANi e quitosana, com eficácia já reportada na literatura, modificado com SOA. Também, foi realizado estudo da sua implementação em sistema de adsorção/dessorção, e verificado sua capacidade de ser reutilizado, visando um produto economicamente viável. Também foi avaliadas características de cinética e de equilíbrio do processo adsorptivo, como forma de entender os parâmetros que influenciam nesse processo.

Os objetivos específicos elencaram:

- Síntese do compósito polimérico PANi-SOA@Qui
- Caracterização do material obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de Raio-X (DRX) Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR), Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Análise Termogravimétrica (TGA/DTG), Determinação da Área Superficial pelo Método BET, Determinação da condutividade e Determinação do Ponto de Carga Zero (Pcz)
- Estudo adsorptivo e de seus parâmetros: carga de adsorvente, concentração inicial do corante sintético, pH e temperatura
- Estudo termodinâmico
- Modelagem cinética do processo de adsorção/dessorção
- Avaliação de ajustes a partir da hipótese de modelos de equilíbrio
- Testes com efluente sintético
- Avaliação de ciclos de adsorção/dessorção dos adsorventes

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

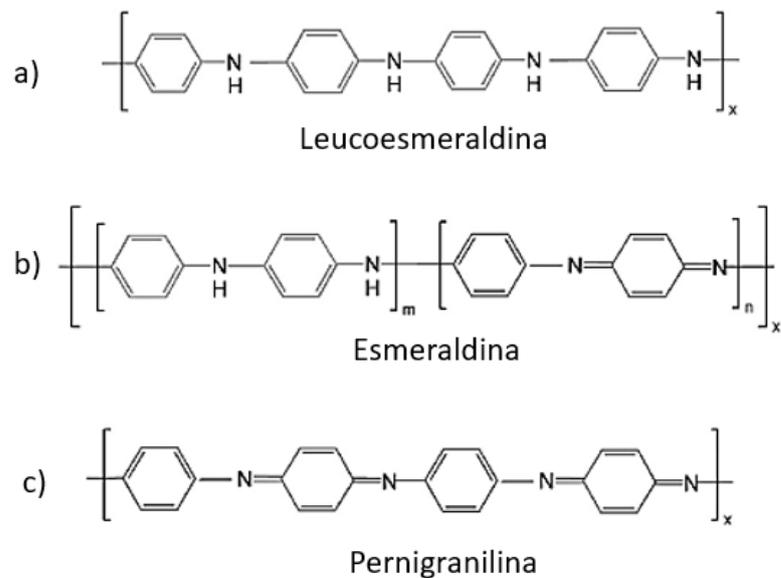
Nesta seção, serão abordados alguns conceitos e mostrado um recorte do estado da arte acerca dos materiais trabalhados nesse estudo (Polianilina, Quitosana e Octaacetato de sacarose), e a respeito de sua aplicação: processos adsortivos.

2.1 POLIANILINA

A Polianilina (PAni) é um homopolímero, condutor intrínseco, que vem recebendo atenção nos últimos anos devido as suas propriedades, tais quais: síntese fácil, estabilidade (térmica e química), biocompatibilidade, e amplas possibilidades de aplicação (CHAUHAN, 2019; CIRIC-MARJANOVIC, 2013; ESKANDARI et al., 2020). Sua capacidade de ser dopada/desdopada e modificada, o que amplia a flexibilidade de suas aplicações (a ser mostrado na seção 2.3), tornando-a torna atrativa (SINGH; SHUKLA, 2020).

A PAni pode apresentar em algumas formas estáveis, e essas estão relacionadas com o estado de oxidação do polímero, como representado na Figura 1. Observando-a, vemos que a PAni pode ser dopada/desdopada por protonação, sem que haja mudança na estrutura polimérica.

Figura 1 - Estados de oxidação da polianilina



Fonte: Adaptado de Bhandari (2018).

Estas formas estáveis estão sob a forma de três estados de oxidação diferentes, como mostrado na Figura 1. Esses estados estão relacionados com a proporção das unidades benzóides e quinóides [1(b), m e n, respectivamente]. A Leucoesmeraldina (1a), de cor levemente amarelada, é caracterizada pela forma completamente reduzida, a pernigranilina (1c), de cor violeta, pela forma completamente oxidada e a esmeraldina (1b), parcialmente oxidada. A forma esmeraldina ainda pode se apresentar de duas formas: na forma base (de cor azul), em que se encontra desdopada e é não-condutora, e na forma sal (cor verde), dopada e condutora. (BHANDARI, 2018; SAEB et al., 2019). Assim, a cor pode ser vista como um indicativo do estado de oxidação e/ou dopagem na qual a PANi se encontra.

Um dos primeiros trabalhos que reportam a síntese da PANi é datado do século 19, em que a PANi era denominada “Preto de Anilina” (*Aniline Black*), e que foi resultado da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido (ESKANDARI et al., 2020; SAEB; ZARRINTAJ, 2019). Hoje em dia, a polimerização da PANi pode ocorrer por métodos não-oxidativos e oxidativos, sendo a oxidação química o mais prático e robusto, do ponto de vista operacional. Na Tabela 1 é mostrado as vantagens e desvantagens das metodologias de síntese de PANi.

Na oxidação química, um agente oxidante é aplicado, fazendo com que monômeros da anilina ataquem uns aos outros e, com isso, ocorre o crescimento da cadeia (SAEB et al., 2019), como representado na Figura 2. De acordo com os mesmos autores, dentre os diferentes oxidantes que podem ser utilizados, o persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ é o mais utilizado, devido à sua disponibilidade e menor toxicidade quando comparado a outros oxidantes, como o dicromato de potássio e iodato de potássio. O peróxido de hidrogênio se mostra como uma alternativa, entretanto, a reação é demasiadamente lenta.

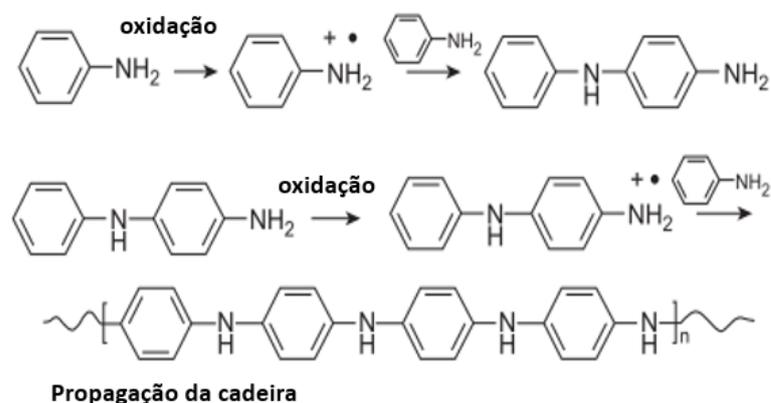
A reação de polimerização, por oxidação química, é conduzida em solução aquosa ácida, e à medida que ocorre o crescimento da cadeia, ocorre a precipitação de PANi na sua forma básica. Durante esta etapa, energia é dissipada no meio, o que também pode induzir à despolimerização. Portanto, o controle da energia dissipada é importante para a formação da PANi, o que acarretará a sua conformação morfológica (SINGH; SHUKLA, 2020).

Tabela 1- Vantagens e desvantagens dos métodos de síntese da PANi

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Várias opções de oxidantes • Possibilidade de produção em escala comercial • Estrutura pode ser controlada pelo uso dos reagentes, temperatura, pH e tempo de reação 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo requerido • Impurezas
Eletroquímico	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência do tempo de reação; pureza do polímero • Material com melhor condutividade 	<ul style="list-style-type: none"> • Sem possibilidade de produção em larga-escala • Dificuldade na remoção do material agregado ao eletrodo • Necessidade de infraestrutura adequada
Polimerização fotoinduzida	<ul style="list-style-type: none"> • Mais eficiente que o método químico • Qualidade do material pode ser controlada de acordo com o iniciador, temperatura e intensidade da radiação 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo do fotossintetizador
Mecânico	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade do processo • Baixo custo; diminuição da quantidade de reagente • Baixa quantidade de rejeitos 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade da interação molecular • Impossibilidade da produção de nanopartículas • Contaminação com partículas presentes no moinho

Fonte: Adaptado de Singh e Shukla (2020).

Figura 2 - Mecanismo de polimerização da polianilina



Fonte: Adaptado de Bhandari (2018).

À medida que a reação de polimerização por oxidação química prossegue, o polímero vai sendo parcialmente dopado com o ácido presente no meio, resultando num sólido de

coloração verde-escuro, denominado sal de esmeraldina (BHANDARI, 2018; SAEB et al., 2019). Para a preparação da base esmeraldina, o sal deve ser desdopado em solução básica, e este procedimento é reversível, tal como já mencionado.

Em 2022 foi publicado um relatório técnico da IUPAC (STEJSKAL; GILBERT, 2002), que descreve um “protocolo padrão” [sic] da polimerização da PANi em meio aquoso ácido por oxidação química. A condutividade da PANi sintetizada foi da ordem de 10^0 S cm^{-1} , diferentemente dos polímeros comuns ($< 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). O relatório também mostrou que a condutividade do material alterou em cerca de 10% em 1 ano de armazenamento, o que o autor considerou aceitável.

No mesmo ano, Athawale, Kulkarni e Chaubskwar (2002), mostraram em seu trabalho, síntese de PANi em ácido acrílico (PANi-AC) como agente dopante, pelo método da polimerização por oxidação química com persulfato de amônio. Foi feita a comparação da solubilidade e da condutividade da PANi-AC com uma sintetizada com ácido clorídrico (HCl) como agente dopante (PANi-HCl). Seus resultados mostraram que a PANi-AC teve uma melhor solubilidade em m-cresol e em n-metilpirrolidona (NMP), e um aumento da condutividade, de $2,09 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para $6,20 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Microesferas uniformes de PANi foram preparadas, por Ai, Jiang e Zhang (2010), através do método da oxidação química. Em seu trabalho, os autores discutem como os monômeros de anilina poderiam formar micelas em meio ácido, devido a seu caráter anfifílico, funcionando como um *template* para a estrutura final do polímero. A morfologia e o tamanho das microesferas de PANi, de acordo com os autores seriam resultado de um controle sinérgico dos parâmetros da reação: concentração dos reagentes, tempo de reação e temperatura. Entretanto, não foi elucidado pelos autores a forma como essa sinergia ocorreu.

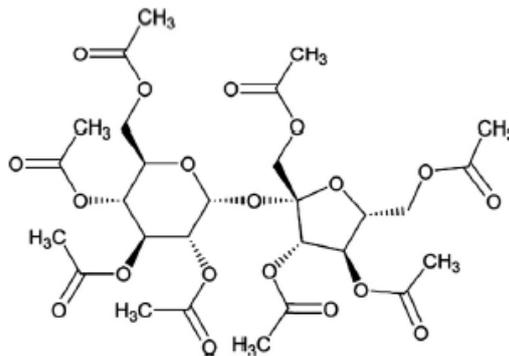
Ainda a respeito do método químico, metodologias para síntese de PANi por “*soft templates*” se mostram como alternativa para a preparação de PANi com estrutura mais “ordenada”, resultado num material com a cristalinidade mais acentuada. Neste tipo de metodologia, são utilizados materiais como surfactantes, ácidos orgânicos, polímeros, biopolímeros, que induzem no meio reacional condições para este crescimento ordenado do polímero, como o Octaacetato de sacarose (QIU et al., 2010; SINGH; SHUKLA, 2020).

2.2 OCTAACETATO DE SACAROSE

Octaacetato de sacarose (SOA), cuja estrutura química está ilustrada na Figura 3, é um éster acético de sacarose, e pode ser obtido por acetilação da molécula de sacarose. É um composto anfifílico, atóxico e biodegradável (SILVA, 2007).

Algumas aplicações para o SOA são descritas na literatura. Uma delas é seu uso como aditivo em produtos farmacêuticos, para dar sabor azedo em testes clínicos cegos (GADDAM; STAGNER, 2018). Além disso, na indústria alimentícia, é utilizado como flavorizantes, agente emulsificante, surfactante e como agente plastificante (PETKOVA et al., 2017).

Figura 3 - Estrutura química do Octaacetato de sacarose



Fonte: Stagner et al. (2019).

Qiu et al. (2010) mostraram a síntese de nanoestruturas de PANi utilizando SOA como iniciador da polimerização, onde o excesso de cristal de SOA seria removido da cadeia da PANi após lavagem com acetona. E, dessa forma, o SOA atuaria como “orientador” para o crescimento da cadeia da polianilina, sendo este responsável pela morfologia das nanoestruturas e pelo aumento da condutividade da PANi (STAGNER et al., 2019).

Assim sendo, o papel do SOA na síntese do polímero reside num núcleo ativo, promovendo o crescimento mais ordenado da PANi, alterando a condutividade da PANi, de tal forma que promova o aumento da mobilidade das cargas na estrutura do polímero (CIRIC-MARJANOVIC, 2013). Apesar desse resultado interessante, pesquisadores têm como principal desenvolvimento outros tipos de modificação da PANi, tais como a preparação de compósitos e blendas, uma vez que isso amplia e ajusta as possibilidades de aplicação tecnológica (CHAUHAN, 2019; ESKANDARI et al., 2020).

2.3 MATERIAIS À BASE DE PANI

A PANi é solúvel em poucos solventes orgânicos, o que se apresenta como uma limitação para sua processabilidade. Além disso, ela se decompõe antes de se fundir (CHAUHAN, 2019). Então, visando a sua aplicabilidade, de acordo com a aplicação que se pretende, a sua modificação com substâncias inorgânicas e orgânicas para a preparação de compósitos e blendas é uma realidade (ESKANDARI et al., 2020). Na Tabela 2 é mostrado alguns materiais à base de PANi, e suas respectivas aplicações.

Dentre as aplicações dos materiais à base de PANi, como mostrado na Tabela 2, está o seu uso em processos adsorptivos, tais como adsorção de metais e corantes sintéticos de efluentes. Sua capacidade adsorvente pode ser atribuída às cargas presentes na estrutura do polímero, cuja diferença de potencial com o meio promove força motriz necessária para o processo (PATRA; MAJHI, 2015; TANZIFI et al., 2018).

Um compósito de Fe_3O_4 /grafeno/PAni foi reportado como adsorvente para cromo Cr(VI) de solução aquosa (HARIJAN; CHANDRA, 2016). Os autores descreveram uma remoção de 86% do íon em 20 min de uma solução a 100 ppm, atribuindo à uma interação eletrostática e eletrorredução do mesmo íon pelos grupamentos amino da estrutura da PANi. Ainda, foi reportado uma dessorção de 70% do Cr (VI) utilizando solução básica no sólido após a adsorção.

Também com intuito de remover metais em soluções aquosas, um compósito de PANi-quitosana foi preparado por Karthik e Meenakshi (2015). Em seu estudo, os autores conduziram testes de adsorção de Pb (II) e Cd(II), concluindo que o pH foi o fator que mais influenciou nos resultados. Também observaram que houve um efeito de matriz, onde a presença de outros metais poderiam interferir na seletividade da remoção destes íons. Embora não tenham realizado testes em efluente real e/ou sintético, os autores afirmaram que o material pode ser efetivo em uma aplicação em larga escala.

Tabela 2 - Lista de materiais à base de PANi e suas aplicações propostas

Material	Aplicação	Referência
PAni-sulfato	Catalisador de reação de transesterificação	(ZIEBA et al., 2010)
La/Cd/PAni	Fotodegradação de poluentes orgânicos	(SHARMA et al., 2015)
PAni/PP	Melhora da molhabilidade do eletrólito em baterias de íon-lítio	(HAO et al., 2019)
PAni/PS	Captura de CO ₂	(KUTORGLO et al., 2019)
PAni/grafeno	Revestimento anticorrosivo	(AMROLLAHI et al., 2019; MIRMOHSENI; AZIZI; DORRAJI, 2020)
NTC/PAni/PVDF	Remoção de matéria orgânica	(HUDAIB et al., 2018)
PAni/PVC	Remoção de íons cloreto e sulfato de solução aquosa	(HOSSEINI et al., 2019)
Argila à base de PAni/quitosana	Remoção de Ni(II)	(VARGHESE; DAS; DAS, 2016)
PAni/SiO ₂	Remoção de Cr(VI)	(KARTHIK; MEENAKSHI, 2014)
PAni/poliestireno	Remoção de Cr(VI)	(LASHKENARI et al., 2012)
PAni/Sb ₂ O ₃	Remoção de Pb(II)	(KHALILI, 2014)
PAni/pó-de-serra	Adsorção de alaranjado de metila	(ANSARI; MOSAYEBZADEH, 2011)
PAni/amido	Adsorção de corante Preto de Remazol	(JANAKI et al., 2012b)
PAni/quitosana	Adsorção de corante Tartrazina	(SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018)
PAni/TiO ₂	Adsorção de corante Azul de Metileno	(WANG et al., 2019b)
PAni/Fe ₃ O ₄	Adsorção de corante Vermelho Congo	(TENG et al., 2021)

Fonte: A Autora (2022).

Para remoção de corante em solução aquosa, Tanzifi et al. (2018) propuseram o uso de um nanocompósito de PAni/caboximetilcelulose/TiO₂ para remoção de Vermelho Congo. Através de um planejamento experimental, observaram pH ótimo de 2.6, temperatura de 56°C e 24 h para uma remoção acima de 98%. Também reportaram 5 ciclos de adsorção-dessorção mantendo a remoção na mesma ordem de grandeza. Apesar dos resultados cinéticos mostrarem que a máxima adsorção ocorre em 2 minutos, o valor da capacidade adsortiva ($q = 119,9 \text{ mg g}^{-1}$) é baixo, quando comparado com outros adsorventes à base de PAni.

Neste contexto também encontra-se o trabalho Janaki et al. (JANAKI et al., 2012a) em que foi preparado compósito de PAni-quitosana, com objetivos de remoção dos corantes Vermelho Congo, Coomassie Brilhante Azul, Remazol Azul brilhante e Azul de Metileno. Os autores reportaram uma eficiência de remoção acima de 95%. Entretanto, essa eficiência de remoção corresponde a um pH da solução de 3, o que significa que, em alguns casos, o pH do

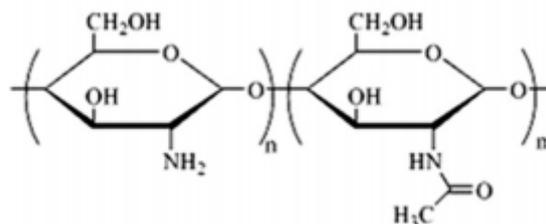
meio deverá ser ajustado para a remoção, e reajustado ao pH 5-9 para que o efluente tratado seja lançado em corpos hídricos, aumentando, assim, custos do processo.

Como visto, uma blenda polimérica de PANi e quitosana pode ser uma matriz interessante para funcionar com material adsorvente, já que a Pani/quitosana mostrou ser um sistema promissor para adsorção, já que ciclos de adsorção/dessorção podem ser realizados, o que o torna um produto economicamente viável.

2.4 QUITOSANA

A quitosana (Figura 4), biopolímero semissintético, é obtido a partir da desacetilação da quitina, macromolécula naturalmente encontrado em exoesqueletos de crustáceos e insetos (DASH et al., 2011). Bastante utilizado como base de materiais biossensores, devido à sua atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (ROSOVA et al., 2015), a quitosana também revela sua versatilidade na sua modificação com outros materiais, possibilitando seu uso em diversas aplicações, principalmente biomédicas e farmacêuticas, mas não unicamente estas (DASH et al., 2011; ZOU et al., 2016).

Figura 4 - Estrutura da quitosana



Fonte: Dash et al. (2011).

No âmbito das aplicações farmacológicas, trabalhos recentes utilizando derivados e produtos à base de quitosana como bloqueador de células cancerígenas (JIANG et al., 2021) e como curativos antissépticos (MASSARELLI et al., 2021) mostram as aplicabilidades da quitosana. Em outras áreas, como na indústria alimentícia, no que tange à busca de filmes biodegradáveis (WANG et al., 2019a), e em tratamento de água para remoção de metais pesados (YANG et al., 2019), a quitosana mostra sua versatilidade.

No contexto da adsorção de corantes sintéticos em soluções aquosas, Wong et al. (2003) estudaram a habilidade da quitosana, com grau de desacetilação de 53%, em remover por

adsorção corantes ácidos de soluções aquosas. Os autores mostraram uma alta capacidade de adsorção (645 a 728 mg g⁻¹) para os cinco corantes testados. As condições ótimas foram em pH 4, 25°C e 24 h de tempo de contato. Entretanto, testes cinéticos e de regeneração do material não foram conduzidos.

Recentemente, Theerakarunwong e Boontong (2020) mostraram o potencial da quitosana na remoção de corantes catiônicos (azul de metileno – MB - e “vermelho reativo 141” – RR-141) de soluções aquosas. Os autores reportaram uma eficiência remoção de 91,5% e 82,74% para o MB e RR-141, respectivamente, em 60 min para 10g de quitosana, para 3 ciclos de adsorção-dessorção. Esses resultados mostram a necessidade de incorporação da quitosana com outro material para melhorar a capacidade de reutilização do material, bem como uma menor dosagem de material.

Observando biocompósitos formados por PANi e Quitosana, como mostrado na Tabela 2 (seção 2.3), destacamos os trabalhos de Janaki et al. (2012a), Sanhoun e Boutahala (2018) e Noreen et al. (2020). Os trabalhos evidenciam o potencial do uso desses compósitos para remoção de corantes sintéticos de águas residuais, observando a biocompatibilidade devido à incorporação da quitosana na estrutura do material, e a eficiência de remoção ao aumento da área superficial causado pela PANi. Ainda, é observado a questão da regeneração do compósito, visando a sua reutilização para tornar o seu uso em larga escala mais viável.

Embora aqui, neste capítulo como um todo, foram descritos poucos exemplos, diversos estudos para remoção de corante de solução aquosa se fazem presente na literatura. A justificativa reside na problemática que tais produtos trazem para o meio ambiente, uma vez que são poluentes recalcitrantes, e o estudo detalhado das melhores condições são importantes para uma futura aplicação em larga escala.

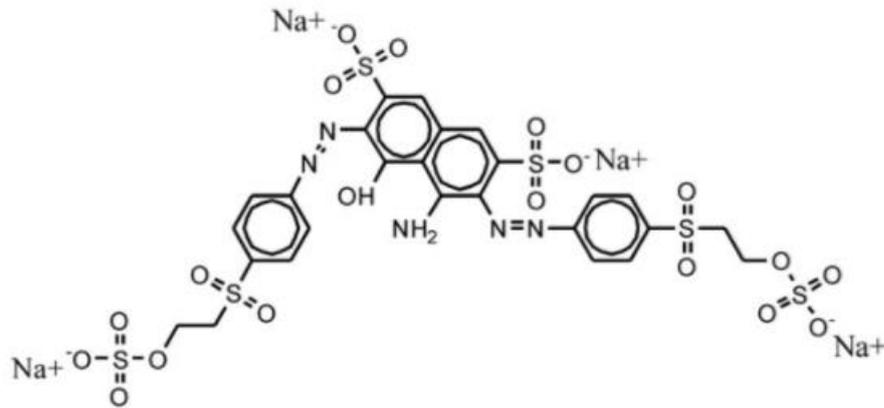
2.5 CORANTES SINTÉTICOS E SUA REMOÇÃO DE EFLUENTES

Com o crescente aumento da industrialização, conseqüentemente, houve um aumento da quantidade de rejeitos produzido por elas, contendo diversos contaminantes e poluentes para o meio ambiente e à saúde humana. Corantes sintéticos, como os utilizados pelas indústrias têxteis, alimentícias, de plástico, cosmética, para dar cor a seus produtos, se encaixam nessa categoria (SABARISH; UNNIKRISHNAN, 2018; YAGUB et al., 2014). Segundo os mesmos autores, apenas o setor têxtil lança no meio ambiente cerca de 3 trilhões de litros de rejeitos todo ano.

Corantes sintéticos são compostos aromáticos estáveis, geralmente tóxicos e de difícil degradação (DANESHVAR et al., 2014). Podem ser cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos para várias espécies de peixes, e causar danos para os seres humanos como disfunção renal, no sistema reprodutor, fígado e no sistema nervoso central (YAGUB et al., 2014). Além disso, aumentam as taxas de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), que são parâmetros que quantificam a contaminação dos efluentes aquosos; e devido ao escurecimento das porções hídricas em sua presença, mesmo que em pequenas concentrações, diminuem a transmitância de radiação solar para o fundo dos rios, o que diminui a restauração natural (AN et al., 2020). Assim sendo, observa-se a importância e o desafio na descontaminação desses rejeitos.

A lista de corantes comercialmente utilizados é longa. Cerca de 100.000 corantes comerciais são conhecidos e 7×10^5 toneladas são produzidas por ano (YAGUB et al., 2014). Eles podem ser classificados de várias formas, de acordo com a estrutura, cor ou aplicação. Um desses corantes é o Preto de Remazol (*Remazol Black B* – *RBB* - ou *Reactive Black 5*), cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 5. É um corante do tipo azo, cuja toxicidade está associada às aminas presentes em sua estrutura. Apresenta uma ampla aplicabilidade, como em tingimento de fibras de tecido naturais e sintéticas. O corante possui um comprimento de onda de máxima absorção na faixa de 593-597 nm (SIGMA ALDRICH, 2022).

Figura 5 - Fórmula estrutural do Preto de Remazol (RBB)



Fonte: Cardoso et al. (2011).

No que tange aos tratamentos convencionais de águas residuais para remoção desse tipo de contaminante, físico-químicos e biológicos, os tratamentos primários e secundários não são apropriados (FONTANA et al., 2016). Portanto, processos avançados, ou tratamento terciários, são objetos de estudo para remoção de poluentes que não são contemplados por estas etapas do tratamento de água. Metodologias englobam decomposição química, ultrafiltração, oxidação eletroquímica, fotocatalise e adsorção (NASAR; MASHKOOR, 2019). A Tabela 3 lista algumas vantagens e desvantagens dos diferentes métodos.

Dentre os processos destacados, a adsorção se mostra como um dos mais atraentes e promissores, do ponto de vista econômico, por sua simplicidade de operação, sem deixar de lado a eficiência (ESKANDARI et al., 2020; HASANZADEH; SIMCHI; SHAHRIYARI FAR, 2020; NASAR; MASHKOOR, 2019). Alguns parâmetros influenciam no processo adsorptivos, cuja influência é estudada de forma a encontrar a condição ótima em que o processo deve ser conduzido para maximizar o processo adsorptivos. Um outro ponto é a avaliação da reusabilidade do adsorvente. Os estudos desses pontos se justificam na lacuna deixada pelas desvantagens do método, como mostrado na Tabela 3, visando mover os estudos da bancada para o ambiente comercial.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Precipitação química	<ul style="list-style-type: none"> • Simples • Fácil operação 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer grande quantidade de reagentes • Produz grande quantidade de lodo
Processos oxidativos	<ul style="list-style-type: none"> • Facilidade de aplicação • Eficiente para destruição de poluentes 	<ul style="list-style-type: none"> • Geração de lodo • Formação de co-produtos • Aplicação limitada
Eletroflotação	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência de separação • Simples operação • Promove completa descolorização 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto consumo energético • Dificuldade no controle do pH
Ultrafiltração	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa energia requerida • Técnica com melhor eficiência 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessidade de agentes químicos para agregação dos poluentes
Nanofiltração	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente eficiente • Separa compostos de baixo peso molecular 	<ul style="list-style-type: none"> • Incrustamento da membrana durante a operação • Produção de lodo concentrado
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> • Simples • Fácil operação • Possibilidade de regeneração do adsorvente 	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência depende da natureza do adsorvente • Alto custo de alguns adsorventes

Fonte: Adaptado de Yagub et al.(2014) e Nasar et al. (2019).

2.6 PROCESSOS ADSORTIVOS

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa da fase fluida (gás ou líquida) para uma fase sólida (adsorvente), devido à uma diferença de potencial químico gerado pela diferença de concentração entre as fases. É uma operação tecnológica importante, uma vez que é utilizado em larga escala para separação de gases, em sistemas catalíticos, purificação de líquidos, e é um fenômeno que ocorre em várias reações e em mecanismos biológicos (ROUQUEROL et al., 2014).

Alguns fatores influenciam na eficiência do processo adsortivo, tais quais: dosagem do adsorvente, concentração inicial do adsorvato, pH e temperatura. Assim, entender os efeitos desses parâmetros é importante para o desenvolvimento do processo para uma larga escala (YAGUB et al., 2014).

A variação do pH leva à uma variação do grau de ionização da molécula do adsorvato e da superfície do adsorvente. Esse fator está relacionado com o Ponto de Carga Zero (PCz), característica do material que indica o ponto isoelétrico da superfície, e quais tipos de carga serão favorecidos à adsorção, dependendo do pH do meio.

A concentração inicial também revela como se comporta a saturação dos sítios ativos, mediante o aumento desse valor. Geralmente, há uma diminuição dos sítios ativos disponíveis com o aumento da concentração inicial de adsorvato, devido à ocupação dos sítios ativos, no meio e um aumento da capacidade adsortiva, devido ao aumento da força motriz para transferência de massa.

A temperatura também é um parâmetro importante, pois ela dá uma ideia da natureza endotérmica ou exotérmica da adsorção. Se com o aumento da temperatura temos um aumento da adsorção do adsorvato, temos um processo de natureza endotérmica. Caso contrário, temos um processo de natureza exotérmica.

A dosagem de adsorvente, por sua vez, determina a capacidade do adsorvente diante de uma determinada condição. Geralmente, temos que com o aumento de adsorvente há um aumento da porcentagem de remoção, devido à um aumento de sítios ativos disponíveis. Seus estudos dá uma ideia da menor quantidade de adsorvente necessária para a eficiência do processo, para ser definida a capacidade do processo.

2.6.1 Modelagem cinética

Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos e utilizados na descrição da cinética do processo de adsorção, em processos descontínuos. Os modelos matemáticos que descrevem a evolução da concentração de adsorvato na fase sólida com o tempo podem ser empíricos, semiempíricos, teóricos e modelos baseados na difusão por transferência de massa. Dentre os modelos empíricos desenvolvidos e mais utilizados, estão os de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Enquanto o primeiro se mostra adequado quando o equilíbrio é atingido rapidamente, o segundo é aplicado quando há efeito de matriz (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A Equação 1.1(1) mostra o modelo de pseudoprimeira ordem em sua forma diferencial, e a Equação 1.2 mostra em sua forma explícita:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q) \quad (1)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Sendo:

k_1 = Constante de equilíbrio de pseudoprimera ordem (s^{-1});

q = Capacidade adsortiva num tempo t ($mg\ g^{-1}$);

q_{eq} = Capacidade adsortiva no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

t = Tempo (s).

O modelo cinético dado pela Equação 1 preconiza que a taxa de adsorção é linearmente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida em um determinado momento e a quantidade adsorvida no equilíbrio, e adsorção cessa quando essas quantidades se igualam

No modelo de pseudosegunda ordem, aplicado com sucesso em adsorção de íons metálicos, corantes, e substâncias orgânicas em meio aquoso (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017), para cinéticas longe do equilíbrio onde a dessorção não ocorre (ABEBE; MURTHY; AMARE, 2018), é dado pelas Equações 2.1 e 2.2, que prediz a não-linearidade entre a taxa de adsorção e a diferença entre q e q_{eq} .

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{eq}^2 t}{1 + k_2 q_{eq}^2 t} \quad (4)$$

Sendo:

k_2 = Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem ($mg^{-1}\ g\ s^{-1}$)

q = Capacidade adsortiva num tempo t ($mg\ g^{-1}$)

q_{eq} = Capacidade adsortiva no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)

t = Tempo (s).

É comum encontrarmos na literatura modelos lineares para cinética, cuja validade é verificada pelo coeficiente de determinação R^2 e pelo desvio-padrão. Entretanto, os modelos

levam à desvio de valores dos parâmetros. O uso de modelos não-lineares (como apresentados nas Equações 1.2 e 2.2), levam a valores próximos dos reais de q_e e k (ABEBE; MURTHY; AMARE, 2018; RIBEIRO, 2022). Assim sendo, o uso dos modelos não-linear para definição de tais parâmetros os tornam mais realísticos.

2.6.2 Modelagem de equilíbrio

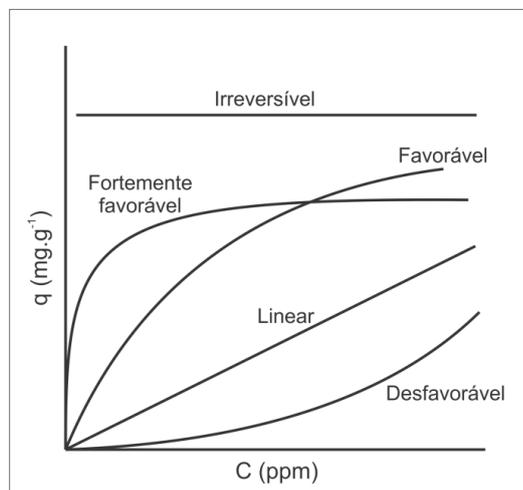
As isotermas de equilíbrios mostram a relação da quantidade de adsorvato que pode ser adsorvida pelo adsorvente (q_e) e a concentração do componente (adsorvato) na fase fluida (C_e), no equilíbrio, cujos são parâmetros fundamentais dos sistemas adsortivos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A Figura 6 mostra os tipos de isotermas comuns para vários tipos de materiais. Àquelas convexas são as ditas favoráveis, enquanto as côncavas são desfavoráveis. Vale salientar que quando a adsorção é fortemente favorável, a dessorção é altamente desfavorável, o que é importante de se observar quando se objetiva reutilizar o adsorvente (CUSSLER, 2009).

Um caso particular de uma isoterma favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração do adsorvato na fase fluida. No caso de adsorção física, para todos os tipos de isoterma descritos, a quantidade adsorvida é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, o adsorvato pode ser dessorvido elevando-se a temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

A classificação das isotermas em sistemas líquidos-sólidos, proposta por Guiles et al. (1960) sugere o mecanismo de adsorção na qual ela é conduzida, como mostra a Figura 7.

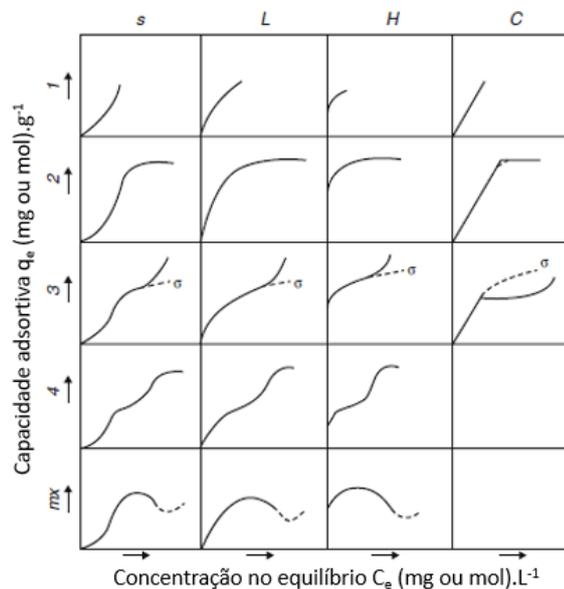
Figura 6 - Tipos de isotermas



Fonte: Adaptado de McCabe et al. (1993).

As isotermas da subclasse 1 representam os sistemas em que a monocamada do adsorvato ainda não foi completada, diferentemente das demais subclasses. Ela pode ser representada pela isoterma de Freundlich (seção 2.6.2.2) ou pela Lei de Henry. A subclasse 2 exibe um platô, indicando a saturação da monocamada, o que poderá ser representado pelo modelo de Langmuir (seção 2.6.2.1) e o platô indica a capacidade de adsorção máxima (q_{\max}). Observa-se que as isotermas dessa subclasse estão de acordo com a Figura 7. No caso da subclasse 3 e 4, observa-se a presença de outras camadas.

Figura 7 - Classificação de isotermas



Fonte. Adaptado de Guiles et al. (1960).

A subclasse “mx” mostra um máximo na curva da isoterma, o que é característico em soluções em que os solutos se associam (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

2.6.2.1 Isotherma de Langmuir

A teoria de Langmuir é baseada na ideia de que o fenômeno de adsorção ocorre (i) numa quantidade limitada de sítios específicos na superfície do adsorvente, idênticos e energeticamente equivalentes, (ii) cada sítio acomoda apenas uma molécula, (iii) a adsorção é dissociativa e (iv) não há migração do adsorvato para sítios vizinhos (ROUQUEROL et al., 2014). Dessa forma, ao modelo de Langmuir convém a formação de uma monocamada de

adsorvente ao atingir a capacidade máxima de adsorção. As isotermas de Langmuir são descritas pela Equação 3. É, talvez, um dos modelos de isoterma mais utilizados (TIEN, 2019).

$$q_{eq} = \frac{q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Sendo:

C_{eq} = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg L^{-1})

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

q_{eq} = Capacidade adsortiva no equilíbrio ($\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$)

q_{max} = Capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$)

Em sistemas multicomponentes, o modelo de Langmuir pode ser expresso como apresentado na Equação 4:

$$q_{eq,i} = \frac{q_{m,i}K_{L,i}C_{eq,i}}{1 + \sum K_{L,i}C_{eq,i}} \quad (4)$$

Sendo o subscrito “*i*” a indicação de cada um dos componentes do sistema.

2.6.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo da isoterma de Freundlich se apresenta como um dos primeiros modelos empíricos utilizados para descrever dados de equilíbrio de adsorção (ROUQUEROL et al., 2014), e sua forma para sistemas monocomponente é dada pela Equação 5 (CHAN, *et al.*, 2012):

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

Sendo:

K_f = Constante de Freundlich (L mg^{-1});

n = Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente.

Em sistemas multicomponentes, a expressão da isoterma de Freundlich é dada pela Equação 6:

$$q_{e,i} = \frac{K_{f,i} C_{e,i}^{n_i + N_{ii}}}{C_{e,i}^{N_{ii}} + \sum_j a_{ij} C_{e,j}^{N_{ij}}} \quad (6)$$

Sendo os valores de $K_{f,i}$ e n_i as constantes do modelo de Freundlich monocomponente, obtidos das isotermas construídas para cada adsorvato individualmente, e a_{ij} , N_{ii} e N_{ij} , os fatores de correlação, que são constantes obtidas experimentalmente em sistemas multicomponente e representam a interação entre os adsorvatos.

2.6.2.3 Isotherma de Langmuir-Freundlich

Com o objetivo de alcançar melhor ajuste dos dados experimentais, tem-se a combinação das equações de Freundlich e Langmuir (ABEBE; MURTHY; AMARE, 2018; ROUQUEROL et al., 2014). A isoterma de Langmuir-Freundlich é dada pela Equação 7.

$$q_{eq} = \frac{q_m K' C_{eq}^{n'}}{1 + K' C_{eq}^{n'}} \quad (7)$$

Sendo:

K' = Constante de equilíbrio de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$);

n' = Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente;

2.7 ESTUDO TERMODINÂMICO

A importância do estudo termodinâmico de um processo adsorvativo reside na avaliação da característica física ou química do processo adsorvativo (AHMAD; RAHMAN, 2011). Além disso, também é possível identificar a natureza endotérmica ou exotérmica do sistema. Essas identificações decorrem dos valores calculados para a Variação de Energia Livre de Gibbs (ΔG), Variação de Entalpia (ΔH) e Variação de Entropia (ΔS) a partir das Equações 8 e 9, as quais são em função da temperatura do sistema.

$$\Delta G = -RT \ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (8)$$

$$\ln \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

Sendo:

q_{eq} = Capacidade adsortiva no equilíbrio ($\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$)

C_{eq} = concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1})

R = constante molar dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T = Temperatura absoluta (K)

A partir dos valores de ΔG é possível determinar a espontaneidade do sistema caso seu valor seja maior que zero. Caso contrário, o sistema é dito não-espontâneo. Para valores de ΔH positivos, observamos um processo de natureza exotérmica (favorecido em temperaturas baixas), enquanto para valores negativos, temos um processo de natureza endotérmica (favorecido com o aumento da temperatura do sistema). Por fim, valores de ΔS positivos indicam que com o aumento da temperatura, há um aumento do grau de aleatoriedade do processo de contato entre adsorvente-adsorvato na superfície do adsorvente, enquanto para valores negativos, é esperada uma diminuição desta aleatoriedade (ADA et al., 2009; LEAL, 2021; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018).

3 METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os materiais, reagentes e procedimento experimental de preparação dos materiais utilizados como referência e do compósito polimérico, de sua caracterização e de sua aplicação como adsorvente para remoção do corante sintético Preto de Remazol de solução aquosa.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Na Tabela 4 estão presentes os reagentes e na Tabela 5 os materiais e equipamentos utilizados em laboratório no procedimento experimental. Para aqueles equipamentos de laboratórios parceiros, sua especificação consta nas respectivas seções.

Tabela 4 - Características dos reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula	Marca	Pureza
Sacarose P.A.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	VETEC	99,5%
Anidrido Acético P.A.	$C_4H_6O_3$	Dinâmica	97%
Acetato de Sódio P.A.	$C_2H_3NaO_2$	VETEC	99%
Etanol 95% (EtOH)	C_2H_5OH	Química Moderna	95%
Anilina P.A.	$C_6H_5NH_2$	Signa-Aldrich	99,5%
Ácido Clorídrico (HCl)	HCl	CRQ	37%
Persulfato de Amônio P.A. (APS)	$(NH_4)_2S_2O_8$	NEON	98%
Acetona	C_3H_6O	Química Moderna	99,5%
N-metilpirrolidona (NMP)	C_5H_9NO	Sigma Aldrich	99%
Quitosana	-	Selachii Ind. Com. Imp. Exp. Ltda.	N.I. ¹
Preto de Remazol 133% (RBB)	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	DyStar	N.I.
Cloreto de Sódio P.A.	NaCl	VETEC	99%
Hidróxido de Sódio P.A.	NaOH	Química Moderna	97%
Sulfato de Sódio P.A.	Na_2SO_4	VETEC	99%
Ácido Acético P.A.	CH_3COOH	Neon	99,8%
Carbonato de sódio P.A.	Na_2CO_3	VETEC	99,5%
Água destilada	H_2O	-	-

Fonte: A Autora (2022).

¹ N.I. = não informado.

Tabela 5 - Materiais e equipamentos utilizados

Equipamento	Modelo
Balança analítica	Scientech SA80
Reator de vidro 250 mL	-
Banho termostático	Lucadema
Termopar	Gefran
Agitador mecânico	Fisatom
Estufa para secagem	Odontobrás
Manta aquecedora	Fisatom
Mesa Agitadora	Marconi, MA-420
Espectrofotômetro de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	Varian, Cary 50
Vidrarias diversas	-

Fonte: A Autora (2022).

3.2 SÍNTESE DO SOA

A síntese de Octaacetato de Sacarose (SOA) foi realizada de acordo metodologia de Silva (2021). Para isso, 150 mL de anidrido acético e 3,75g de acetato sódio foram colocados em um balão de três vias, e colocados para aquecer até 130 °C, com auxílio de manta aquecedora. Após atingir a temperatura desejada, 37,5 g de sacarose foi adicionada ao meio. O sistema foi deixado sob agitação constante e refluxo, com o devido controle da temperatura, por 180 min.

Após o tempo indicado, ao meio reacional foi adicionado água resfriada (aproximadamente 5°C), e deixado em repouso para separação das fases orgânica e aquosa. Esse procedimento foi repetido 3 vezes, e em seguida, o sólido precipitado foi solubilizado em Etanol 95% e levado à recristalização em baixas temperaturas por 24 h. Por fim, o produto foi filtrado e colocado em dessecador para secar. Ao final, o produto estava pronto para uso, sob a forma de um sólido branco cristalino.

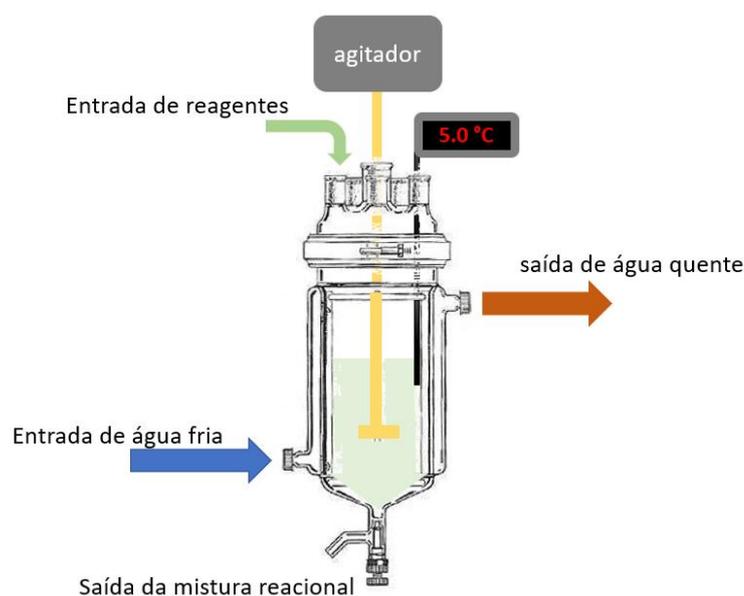
3.3 SÍNTESE DA PANI E PANI-SOA

Para a síntese dos materiais de referência, adotou-se os procedimentos descritos por Qiu et al. (2010) e Silva (2019).

Para a síntese de PANi, 0,01 mol de anilina foi adicionada a 0,04 mol de HCl, em solução aquosa, à um reator encamisado (Figura 8). A mistura foi deixada sob agitação até que atingisse 10°C. Após o sistema atingir esta temperatura, 0,0125 mol de APS foi gotejado lentamente ao sistema. O sistema foi deixado sob agitação e controle da temperatura por 4 h. Após o tempo reacional findar, o sólido verde-escuro foi filtrado, lavado com água destilada até que o sobrenadante tivesse pH próximo de 5, em seguida com acetona. O sólido retido foi, então, levado para estufa por 24 h a 60°C, para secagem.

Para a síntese da PANi-SOA, junto à mistura inicial de anilina e HCl, foi adicionado uma solução etanólica contendo 1,10 g de SOA. Os demais procedimentos seguiram de acordo com o mesmo protocolo descrito acima.

Figura 8 - Esquema do sistema reacional para produção dos polímeros



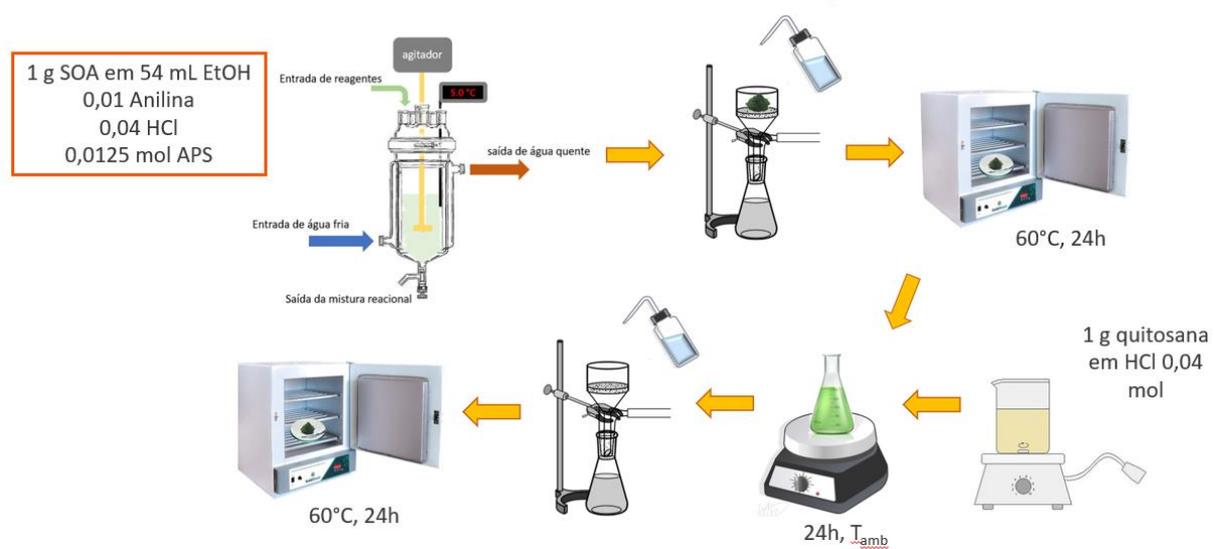
Fonte: A autora (2022).

3.4 SÍNTESE DA PANI-SOA@QUI

A síntese da PANi-SOA@Qui foi baseada nos trabalhos de Janaki et al. (2012a) e Sanhoun e Boutahala (2018).

Para a síntese em duas etapas (Figura 9), primeiramente foi conduzida a síntese e secagem da PANi-SOA (seção 3.3), como descrito na seção 3.3. Em seguida, foi preparada uma solução de 100 mL de quitosana (1g de quitosana - grau de desacetilação de 64% - em 100 mL de 0,04 mol de HCl). Essa solução foi deixada sob agitação por 30 min, para completa solubilização da quitosana. Em seguida, foi colocada a PANi-SOA. Após 24 h em agitação constante, o material foi filtrado, lavado com água destilada e levado à estufa novamente para secagem, por 24 h à 60°C.

Figura 9 - Esquema de síntese da PANi-SOA@Qui em duas etapas



Fonte: A Autora (2022).

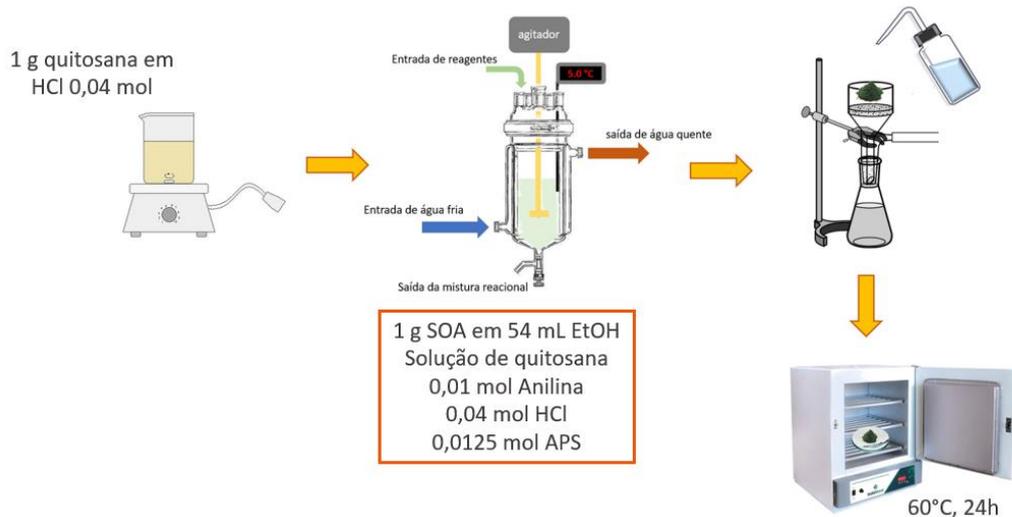
Já para a síntese em etapa única, foi preparada uma solução de quitosana em HCl (1g de quitosana em 0,04 mol de HCl), também até a completa solubilização da quitosana, o que ocorreu em cerca de 30 min.

Em seguida, esta solução de quitosana foi colocada em um reator encamisado junto à uma solução aquosa de anilina, HCl e uma solução etanólica de SOA, nas mesmas proporções utilizada na síntese dos materiais de referência (seção 3.3). O procedimento reacional (gotejamento do oxidante, tempo e temperatura de reação) e de tratamento após o período

reacional também se tratou da mesma forma descrita na seção 3.3. A Figura 10 representa o esquema completo de síntese e tratamento pós síntese da PANi-SOA@Qui.

Após a secagem do material, a PANi-SOA@Qui foi macerada com auxílio de um almofariz e pistilo, e passada em peneiras para controle da granulometria.

Figura 10 - Esquema de síntese da PANi-SOA@Qui em etapa única



Fonte: A autora (2022).

3.5 CARACTERIZAÇÃO

Os materiais de referência e de partida (PANi, quitosana e Pani-SOA) e o compósito sintetizado (PANi-SOA@Qui) foram caracterizados de acordo com as seguintes técnicas analíticas, tais quais: Microscopia Eletrônica e Varredura (MEV), Difratomia de Raio-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia molecular no UV-Vis, Análise da área superficial específica e porosidade, Análise Termogravimétrica (TGA), Medidas de Condutividade e Ponto de Carga Zero.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De forma a verificar a morfologia dos materiais, amostras de PANi, quitosana e PANi-SOA@Qui foram submetidos à técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram preparadas por metalização com ouro (DENTOM VACCUM, Desk V) e em seguida analisadas no microscópio (TESCAN, Vega3). A preparação das amostras e análises foram realizadas no Centro de Apoio à Pesquisa (CENASPEQ) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

3.5.2 Difractometria de Raio-X (DRX)

Para a verificação da estrutura cristalina dos materiais, e de como a aplicação do SOA influenciaria na cristalinidade do compósito, análise por Difractometria de Raio-X (DRX) foi realizada em amostras de PANi, PANi-SOA, quitosana e PANi-SOA@Qui.

As análises foram conduzidas na Central Multiusuário do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (Df/UFPE) (SMARTLAB, Rigaku) e no Instituto Nacional de Tecnologia em União e revestimento de Materiais (INTM/UFPE) (SHIMADZU, XDR-7000). Em ambos os equipamentos utilizados, a fonte de radiação foi de Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 5-80° (ângulo de Bragg – 2θ), com passo de 0,02°.

3.5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para identificação dos grupos funcionais presentes nos compostos, foi realizada análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) para amostras de PANi, quitosana e PANi-SOA@Qui. Os espectros foram obtidos na faixa de 900 a 4000 cm^{-1} , em pastilhas preparadas com KBr.

As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais do Df/UFPE (SHIMADZU, IR Tracer-100) e no Laboratório de Tecnologias Limpas (LaTeClim) do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG-UFPE) (BRUKER, Tensor 27).

3.5.4 Espectroscopia de Absorção do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

De forma a identificar os grupos funcionais e o estado de oxidação em que a PANi se encontra no compósito, foi realizada análise por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Para isso, 0,0004 g do compósito foi dispersa em 10 mL de N-metilpirrolidona (NMP), e esta solução inserida numa cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. Em seguida, realizada a análise em espectrofotômetro de absorção eletrônica (VARIAN, Cary 50), com passo de varredura de 2 nm. Também foram conduzidas análises por UV-vis, seguindo o mesmo procedimento, para a PANi e PANi-SOA.

A análise foi realizada no Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da UFPE (LPC – DEQ/UFPE).

3.5.5 Análise de área superficial específica e porosidade

A técnica de análise da área superficial específica e porosidade foi realizada através do método de fisiossorção pela isoterma de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET), de forma a obter o volume e o diâmetro médio dos poros dos materiais. Análises foram realizadas para amostras de PANi, de quitosana e de PANi-SOA@Qui.

As análises foram realizadas por adsorção de N₂ à 77 K (QUANTACHROME, Nova E1000), no Laboratório de Microreatores Aplicados à Indústria Química do DEQ/UFPE (μRAIQ – DEQ/UFPE).

3.5.6 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

Para determinar a degradação térmica dos componentes dos materiais, foi realizada Análise Termogravimétrica do compósito PANi-SOA@Qui. As amostras foram submetidas à uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. As análises foram realizadas no LaTeClim – LITPEG/UFPE.

3.5.7 Condutividade

Uma vez que a PANi é um material semicondutor, a condutividade é, portanto, um de seus parâmetros característicos. Portanto, foram realizadas medidas da condutividade pelo método das duas-pontas para amostras de PANi e do compósito sintetizado.

Para tal, foram produzidas pastilhas, com auxílio de uma prensa manual (SPECAC). Após prensadas, as pastilhas foram colocadas no suporte, e sobre as amostras aplicada uma tensão (KEITHLEY, 2400-LV). Através dos dados experimentais gerados e através da Equação 10, a condutividade de cada amostra foi determinada.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{I}{d \cdot ddp} \quad (10)$$

Sendo:

σ = condutividade (S.cm⁻¹)

I = corrente elétrica (A)

ddp = potencial (Votls)

d = espessura da amostra (cm)

As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais do DF/UFPE.

3.5.8 Determinação do Ponto de Carga Zero (Pcz)

Para a determinação do Ponto de Carga Zero (Pcz) da PANi-SOA@Qui, foi utilizado procedimento adaptado de Hlekelele et al.(2019) e Herath et al.(2021), onde foram preparadas soluções aquosas com 0,1 M de NaCl e variando o pH de 2-11 (com auxílio de soluções aquosas de HCl 0,01 M e de NaOH 0,01 M).

Em seguida, foi colocado 0,010 g do material e a solução com pH ajustado, e deixado sob agitação por 24 h. Em seguida, foi medido o pH da fase aquosa, mensurada a diferença entre o pH final e inicial, e um gráfico $\Delta\text{pH} = f(\text{pH inicial})$ foi plotado. No ponto em que a curva cruza o eixo da abscissa, ou seja, em $y=0$, é tomado como o ponto de carga zero.

3.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO

O compósito PANi-QUI@SOA preparado foi utilizado como adsorvente de corante sintético Preto de Remazol (RBB) em solução aquosa. Para isso, foi conduzido um estudo de adsorção, de forma a verificar a influência de alguns parâmetros na eficiência de remoção do corante em solução aquosa, tais como: dosagem do adsorvente, concentração inicial de corante, pH da solução e temperatura. Em seguida, foram realizados ensaios para modelagem cinética e de equilíbrio. Além disso, foram conduzidos testes de adsorção em efluente sintético e da capacidade de reutilização do adsorvente.

3.6.1 Avaliação da dosagem de adsorvente

Para o estudo da influência da dosagem de adsorvente, foram realizados ensaios em banho finito, variando a dosagem de adsorvente de 0,01-0,50 g L⁻¹. Para cada ensaio, foi fixada a concentração inicial de corante em 50 g L⁻¹ (100 mL), o tempo de contato de 90 min e temperatura ambiente (28°C). O pH também fora fixado, uma vez que este não foi alterado, utilizando-se o pH natural da solução. Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

Após o final do processo adsorativo, foi coletada amostra da fase aquosa, e através da técnica de UV-Vis foi determinada a concentração final de corante na fase aquosa. A curva analítica para o RBB está descrita nos APÊNDICES. A eficiência de remoção foi determinada através da Equação 11.

$$R(\%) = \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \times 100 \quad (11)$$

Sendo:

C_o = concentração inicial de corante (mg L⁻¹)

C_{eq} = concentração de corante no equilíbrio (mg L⁻¹)

3.6.2 Avaliação da concentração inicial de adsorvato

Para o estudo da influência da concentração inicial de corante na sua remoção da fase aquosa, foram realizados ensaios variando a concentração inicial do corante de 5-100 mg L⁻¹. Para cada concentração avaliada, realizado em triplicata, foi mantida fixa a dosagem de adsorvente (determinada pelo estudo descrito na seção 3.6.1), o tempo de contato de 90 min, temperatura ambiente (28°C), e o pH. Assim como no estudo anterior, a concentração foi acompanhada pela técnica de UV-Vis e a remoção determinada pela Equação 11.

3.6.3 Avaliação do pH inicial

Para o estudo da influência do pH no processo adsorptivo, foram realizados ensaios em banho finito, variando o pH do meio de 2-11. Para cada pH avaliado, realizado em triplicata, foi mantida a dosagem do adsorvente e concentração inicial de corante (ambas determinadas anteriormente), o tempo de contato de 90 min e temperatura ambiente (28°C). Assim como nos estudos anteriores, a concentração foi acompanhada pela técnica de UV-Vis e a remoção determinada pela Equação 11.

3.6.4 Avaliação da temperatura e parâmetros termodinâmicos

Para a determinação da influência da temperatura, foram realizados ensaios cinéticos, variando a temperatura de 10-50°C, mantendo os demais parâmetros determinados anteriormente fixos. A concentração foi acompanhada pela técnica de UV-Vis e a remoção determinada pela Equação 11.

De posse dos dados obtidos do estudo da temperatura, dados termodinâmicos como Variação de Energia Livre de Gibbs (ΔG), Variação de Entalpia (ΔH) e Variação de Entropia (ΔS) foram determinados, de acordo com as Equações 8 e 9.

3.6.5 Equilíbrio adsorptivo

O estudo do equilíbrio adsorptivo foi conduzido por ensaios em banho finito, onde 100 mL de solução de corante na faixa de 10-500 mg L⁻¹ foram colocados em contato com a dosagem de adsorvente e pH ótimos já determinados. Ao final do processo adsorptivo, a concentração em equilíbrio foi determinada, e em seguida a capacidade adsorptiva, de acordo com a Equação 12.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (12)$$

Sendo:

q_e = capacidade adsorptiva (mg_{adsorvato} g_{adsorvente}⁻¹)

C_o = concentração inicial de corante (mg L⁻¹)

C_e = concentração de corante, no equilíbrio (mg L⁻¹)

V = volume de solução (L)

Os dados foram ajustados de acordo com os modelos de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 5) e Langmuir-Freundlich (Equação 7).

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi avaliado de acordo com o Coeficiente de Correlação (R^2) e Chi-quadrado (χ^2), como descritos pelas Equações 13 e 14. Aquele modelo com o maior valor de R^2 e menor valor de χ^2 foi considerado o melhor modelo (ABEBE; MURTHY; AMARE, 2018). O ajuste foi realizado no software Origin 2021, que também fornece os valores de R^2 e de χ^2 .

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{cal} - \overline{q_{exp}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - \overline{q_{e,exp}})^2 + \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2} \quad (13)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2}{q_{e,cal}} \quad (14)$$

Sendo:

q_{cal} = capacidade adsorviva calculada pelo modelo [mg g^{-1}]

$\overline{q_{exp}}$ = capacidade adsorviva média experimental [mg g^{-1}]

$q_{e,cal}$ = capacidade adsorviva no equilíbrio calculada pelo modelo [mg g^{-1}]

$\overline{q_{e,exp}}$ = capacidade adsorviva no equilíbrio média experimental [mg g^{-1}]

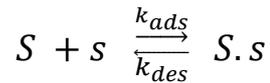
q_{exp} = capacidade adsorviva experimental [mg g^{-1}]

3.6.6 Modelagem cinética de adsorção

O modelo Langmuir-Freundlich é um modelo usado para representar e visualizar dados experimentais. No entanto, este contém várias hipóteses:

- Todas as moléculas são adsorvíveis em locais definidos na superfície do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios;
- Quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, elas não interagem entre si.

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial dos calores de adsorção. Sistemas reais podem ser bem representados por este tipo de isoterma. A interação contaminante/adsorvente pode ser descrita pela expressão abaixo:



Tem-se:

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (12)$$

$$[\text{Velocidade de adsorção}] = k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n \quad (13)$$

$$[\text{Velocidade de dessorção}] = k_{des} \theta^n \quad (14)$$

No equilíbrio tem-se:

$$\frac{dq}{dt} = [\text{Velocidade de adsorção}] - [\text{Velocidade de dessorção}] = 0 \quad (15)$$

Então:

$$k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n = k_{des} \theta^n \quad (16)$$

A equação (16) pode ser organizada para fornecer a seguinte equação:

$$k_{ads} C_{Bi} \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n = k_{des} \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (17)$$

Sendo C_{Bi} a concentração de soluto na fase líquida (em mg L^{-1}), k_{ads} a constante de adsorção (em $\text{L g}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_{des} a constante de dessorção (em $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), θ é razão entre q e q_m (fração de cobertura), q a capacidade de adsorção (em mg g^{-1}), n a ordem do processo de adsorção e, q_m a capacidade máxima de adsorção (em mg g^{-1}).

Reorganizando a equação (17), tem-se:

$$\frac{q_m}{q} = \frac{1}{(K_{eq})^{\frac{1}{n}}(C_{Bi})^{\frac{1}{n}}} + 1 \quad (18)$$

Com $K_{eq} = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ a constante de equilíbrio de adsorção (em L mg⁻¹).

Em sua forma linear, a equação (7) se torna:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m(K_{eq})^{\frac{1}{n}}(C_{Bi})^{\frac{1}{n}}} + \frac{1}{q_m} \quad (19)$$

Assim, construindo o gráfico de $1/q$ em função de $1/(C_{Bi})^{1/n}$, obteremos o valor de $1/q_m$ (ordenado na origem), e os valores de n e K_{eq} serão dados pela inclinação da reta.

Para prever as características da isoterma de Langmuir, pode-se utilizar o fator de separação adimensional do soluto na fase líquida R_L (SILVA, 2012), definido a seguir:

$$R_L = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} \quad (20)$$

Com as seguintes relações:

$$X = \frac{C_{Bi}}{C_{Bi0}} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad (21)$$

$$Y = \frac{q}{q_0^*} \quad 0 \leq Y \leq 1 \quad (22)$$

Sendo C_{Bi0} a concentração inicial do soluto na fase líquida (em mg L⁻¹), q_0^* a capacidade inicial de adsorção de soluto X e Y , que são fatores adimensionais, X é a razão entre a concentração no tempo ($t=0$) do soluto na fase fluida, Y é a razão entre a concentração no tempo (t) e a concentração no tempo ($t=0$) do soluto na fase adsorvida.

A equação (20) pode ser reorganizada de várias maneiras:

$$\begin{aligned} R_L \cdot Y - R_L \cdot X \cdot Y &= X - X \cdot Y; \\ Y \cdot (R_L - R_L \cdot X + X) &= X; \\ Y \cdot (R_L + X \cdot (1 - R_L)) &= X \end{aligned} \quad (23)$$

E pode ser obtida a seguinte equação:

$$Y = \frac{X}{R_L + (1 - R_L) \cdot X} \quad (24)$$

Temos também as seguintes relações:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{eq} C_{Bi}}{1 + K_{eq} C_{Bi}} \quad (25)$$

$$\frac{q_0^*}{q_m} = \frac{K_{eq} C_{Bi0}}{1 + K_{eq} C_{Bi0}} \quad (26)$$

Ao dividir a equação (25) pela equação (26), obtém-se:

$$\frac{q}{q_0^*} = \frac{(1 + K_{eq} C_{Bi0}) \frac{C_{Bi}}{C_{Bi0}}}{1 + K_{eq} C_{Bi}} \quad (27)$$

Substituindo as equações (21) e (22) na equação (27), obtém-se a seguinte relação:

$$Y = \frac{(1 + K_{eq} C_{Bi0}) X}{(1 + K_{eq} C_{Bi0} X)} \quad (28)$$

Ao dividir a equação (28) por $1 + K_{eq} C_{Bi0}$ obtém-se a seguinte equação:

$$Y = \frac{X}{\frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} + \left[1 - \frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} \right] X} \quad (29)$$

Ao comparar as equações (24) e (29), é determinada a relação entre o fator de separação de soluto adimensional na fase fluida R_L com a constante de equilíbrio de adsorção K_{eq} e a concentração inicial C_{Bi0} do soluto na fase líquida.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_{eq}C_{Bi0})} \quad (30)$$

O valor do fator de separação adimensional para parâmetro de equilíbrio, R_L , indica a forma da isoterma, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 - Valor R_L para cada tipo de isoterma

Valor de R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Não Favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

O presente estudo, sobre a movimentação de corantes de efluente têxtil, baseia-se no modelo cinético de adsorção de híbrido para representar o sistema, já que Langmuir prever um modelo de 1ª ordem e Freundlich um modelo de potência.

Portanto, a expressão de velocidade de deslocamento das moléculas adsorvidas segue a seguinte equação:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}C_{Bi}(1 - \theta)^n - k_d\theta^n \quad (31)$$

Como $\theta = \frac{q}{q_m}$ a equação (31) se torna:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} C_{Bi} \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n - k_d \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (32)$$

Sendo q a capacidade de adsorção em cada instante (t):

$$q = \frac{(C_{Bi0} - C_{Bi}) V_{BL}}{M_{ads}} \quad (33)$$

Sendo C_{Bi} a concentração do soluto na fase líquida no tempo (t) (em mg L⁻¹), C_{Bi0} a concentração inicial de soluto no reator (em mg L⁻¹), M_{ads} a massa de adsorvente, V_{BL} o volume de solução no reator (em L) e $(C_{Bi0} - C_{Bi})$ a concentração em soluto adsorvido no instante (t) (em mg L⁻¹).

Então, efetuando-se um balanço de massa no reator, operando em batelada, obtém-se o seguinte sistema:

$$-V_{BL} \frac{dC_{Bi}}{dt} = M_{ads} \frac{dq}{dt} \quad (34)$$

Sendo, $\frac{dq}{dt}$ a velocidade de adsorção na superfície do adsorvente (em mg g⁻¹ min⁻¹) e $\frac{dC_{Bi}}{dt}$ a velocidade da variação da concentração do soluto em fase líquida (em mg L⁻¹ min⁻¹).

Partindo da equação (34), considerada para o balanço das massas envolvidas no reator, e a modificando com as relações das equações (32) e (33), obtém-se a equação (35).

$$-\frac{dC_{Bi}}{dt} = k_{ads} \frac{M_{ads}}{V_{BL}} \left\{ C_{Bi} \left[1 - \frac{(C_{Bi0} - C_{Bi}) V_{BL}}{M_{ads} q_m} \right]^n - \frac{1}{K_{eq}} \left[\frac{(C_{Bi0} - C_{Bi}) V_{BL}}{M_{ads} q_m} \right]^n \right\} \quad (35)$$

A equação diferencial (35) foi resolvida numericamente por um método de integração do tipo Runge Kutta de 4^a ordem, ao qual se associa uma rotina de otimização (complexo BOX, 1953). Neste procedimento de cálculo se atribuem valores de inicialização para a constante de adsorção e equilíbrio, além do valor da ordem de reação e a quantidade máxima, envolvidos no processo de adsorção da espécie “B”. Os valores finais calculados da concentração do soluto em fase líquida C_{Bi} (em mg L⁻¹) são comparados aos valores experimentais.

O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo (f_0) definida como a diferença quadrática entre valores experimentais e calculados das

concentrações (C_{Bi}) (em mg L^{-1}) em fase líquida no instante t qualquer, $f_0 = \sum |C_{Bi,exp} - C_{Bi,cal}|^2$. E os resultados obtidos dos ajustes do modelo proposto (L-F) estão apresentados no capítulo de resultados e discussão. Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional do software Visual Fortran versão 8.2, proporcionando a resolução do sistema de equação diferencial elaborado.

Ademais, os dados experimentais também foram verificados de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem - PPO (Equação 1.2) e pseudosegunda ordem - PSO (Equação 2.2), mostrados na seção 2.6.1. Para estas expressões, a capacidade adsorptiva foi calculada de acordo com a Equação 12, e utilizado o *software* Origin para o ajuste matemático. O R^2 e o χ^2 também foram avaliados.

3.6.7 Teste com efluente sintético

O teste de adsorção em efluente sintético foi conduzido para dois efluentes sintéticos diferentes, baseados nos trabalhos de Cardoso et al. (2011) e Janaki et al. (2012b). Em ambos, a quantidade inicial de corante, a dosagem de adsorvente, o tempo da operação e o volume de solução foram os mesmos. A Tabela 6 descreve a composição de cada efluente preparado. Ao final da batelada de adsorção, a concentração final do corante RBB foi determinada (por UV-Vis), e a porcentagem de remoção calculada, também através da Equação 11.

Tabela 7 - Composição dos efluentes sintéticos

Componente	Efluente 1	Efluente 2
Remazol Black B	60 mg L ⁻¹	60 mg L ⁻¹
Na ₂ SO ₄	100 mg L ⁻¹	-
NaCl	100 mg L ⁻¹	409 mg L ⁻¹
Na ₂ CO ₃	25 mg L ⁻¹	1293 mg L ⁻¹
CH ₃ COOH	12 mg L ⁻¹	780 mg L ⁻¹
CH ₃ COONa	50 mg L ⁻¹	-
NaOH	-	540 mg L ⁻¹
pH ^a	2	12

^a ajustado com HCl 0,1 mol L⁻¹

Fonte: A Autora (2022).

3.6.8 Reutilização do adsorvente

A regeneração de um adsorvente é uma característica importante quando se visa sua utilização em larga escala, uma vez que esse aspecto o torna mais ambientalmente e economicamente atrativo (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018).

Assim sendo, foram realizados testes com ciclos de dessorção-adsorção do RBB da PANi-SOA@Qui. Para isso, 0,5 g do adsorvente (após bateladas de adsorção) foram colocados em solução de NaOH 1 M por 10 minutos por duas vezes, lavados com água destilada e colocados em solução aquosa de HCl 1M por 1h. Ao final deste processo, o sólido foi filtrado, lavado com água destilada e levado para estufa por 24h a 60°C para secagem. Então, o sólido estava pronto para um novo ciclo de adsorção, com as mesmas condições ótimas, e avaliada a remoção do corante de acordo com a Equação 11. Este procedimento foi repetido 4 vezes.

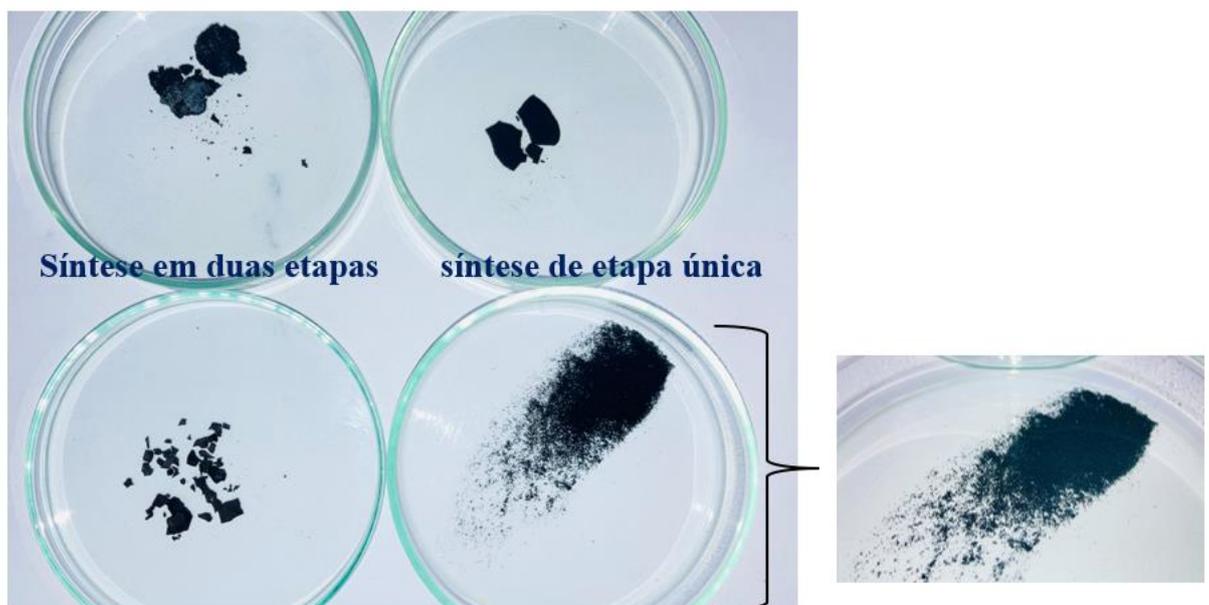
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O compósito PANi-SOA@Qui foi sintetizada, à priori, de duas formas, sendo ambas as formas por oxidação química da anilina, utilizando persulfato de amônio como oxidante, ácido clorídrico como dopante, Octaacetato de Sacarose (SOA) como modificador e quitosana como co-polímero para o compósito polimérico. Ambas as formas de síntese foram realizadas de acordo com as quantidades estequiométricas descritas na seção 3.3.

Na síntese em duas etapas, a primeira etapa a PANi é sintetizada na presença de Octaacetato de sacarose, e em seguida, colocada em contato com quitosana solubilizada em ácido para formação de um compósito polimérico. Esta forma de síntese resultou, macroscopicamente, num sólido duro, de difícil manipulação e sem a coloração característica da PANi em sua forma de sal de esmeraldina (verde escura), como mostrado na Figura 11.

A síntese foi repetida, nas mesmas condições, e o mesmo resultado foi obtido. A hipótese é de que as condições favoreceram um sólido com boa resistência mecânica, o que não foi de interesse para o estudo de adsorção, aplicação que fora escolhida para o compósito preparado. Entretanto, para outras aplicações, essa metodologia pode vir a ser adequada.

Figura 11 – Compósito PANi-SOA@Qui sintetizado em duas etapas (à esquerda) e em etapa única (à direita)



Fonte: A Autora (2022).

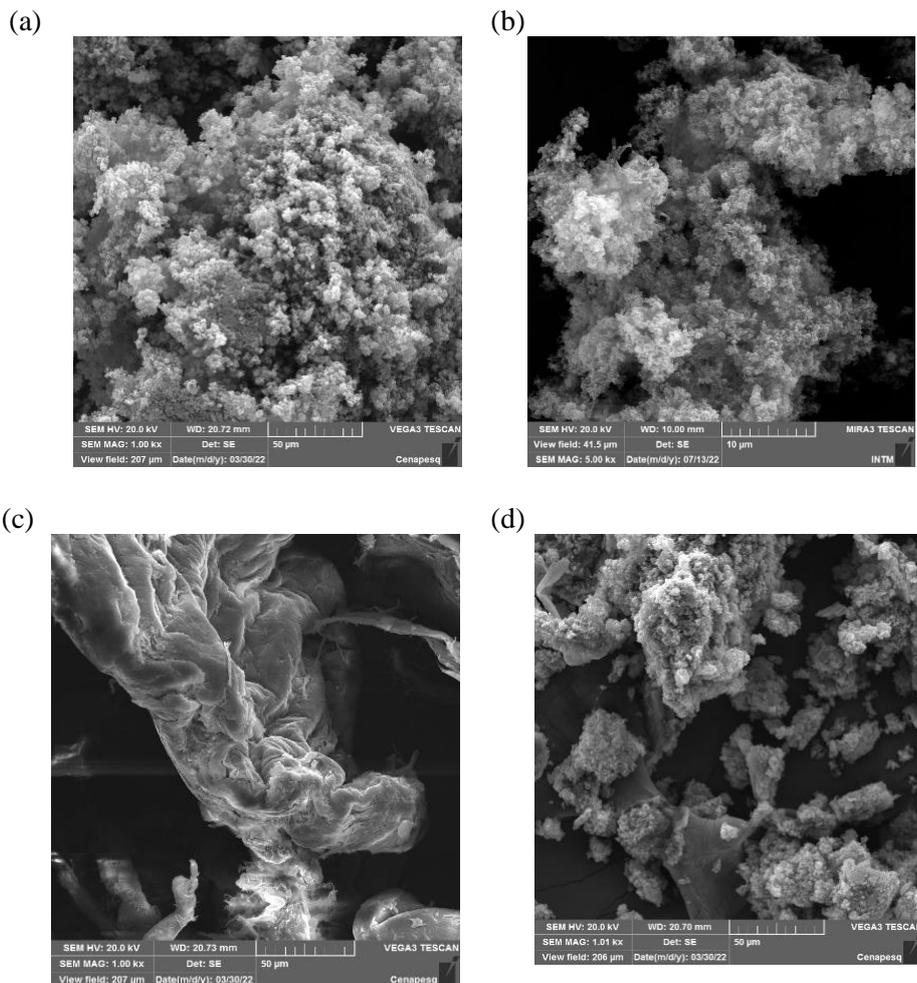
Já na síntese em etapa única, como descrito na seção da metodologia (3.4), resultou no material com aspecto esperado (Figura 11): sólido esverdeado, de fácil fragmentação e manipulação para maceração. Por esses motivos, foi escolhida a síntese de etapa única como metodologia padrão para síntese da PAni-SOA@Qui.

4.1 CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para observação da morfologia da PAni, da quitosana e do compósito PAni-SOA@Qui. Os resultados estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Micrografia por MEV da (a) PAni, (b) PAni-SOA (c) quitosana e (d)PAni-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

A Figura 12(a) e 12(b) mostram que a PANi sintetizada com a e na ausência de SOA apresentou aspecto heterogêneo de sua estrutura, cujas partículas se encontraram agregadas e sem uniformidade de tamanho. A quitosana (Figura 12(c)) se mostrou como um material de superfície com vincos e sem poros aparente. Por fim, o compósito de PANi-SOA@Qui (Figura 12(d)) se mostrou como um material conglomerado sobre uma superfície, o que fortalece a ideia de que a PANi foi polimerizada sobre a superfície da quitosana. Além disso, esta morfologia pode indicar um aumento de poros em relação à PANi “pura” (PANi na ausência de SOA e de quitosana), e, portanto, a possibilidade de substâncias como corante ser adsorvido (JANAKI et al., 2012). Resultados a serem mostrados na seção 4.2.5 irão corroborar este resultado.

A morfologia da PANi e da PANi-SOA@Qui se assemelhou com àqueles apresentados por Sahnoun et al. (2018) e Ratuchne et al. (2018). Ambos os trabalhos se utilizaram da oxidação química para síntese de seus compósitos PANi/quitosana, embora a metodologia de síntese tenha suas particularidades. Também é sabido que a morfologia da quitosana varia de acordo com seu grau de desacetilação (BUMGARDNER et al., 2017). Apesar disso, houve semelhança entre os resultados aqui encontrados e dos autores acima citados.

Trabalhos já reportaram o uso de SOA como “*soft template*” para a síntese da Polianilina em seu estudo, variando a quantidade desse composto e avaliando como isso influenciou nas propriedades da PANi (QIU et al., 2010). Os resultados das análises de MEV mostraram que a PANi sintetizada com 1,000g de SOA (a mesma proporção utilizada no presente estudo) se apresentou como nanofios. Entretanto, os resultados aqui encontrados foram diferentes, uma vez que a morfologia se assemelhou àquelas de outras proporções de SOA utilizada na síntese daquele trabalho.

Embora conhecido que a síntese do tipo “*soft-template*” leva à uma organização das moléculas do polímero (CIRIC-MARJANOVIC, 2013), a hipótese para que a PANi tenha se apresentado na forma heterogênea e granulada é de que a proporção de ácido no meio reacional e a agitação do meio tenha influenciado (CIRIC-MARJANOVIC, 2013; SAEB et al., 2019), além da presença de um terceiro componente, a quitosana, que gerou um meio propício para a aglomeração da PANi.

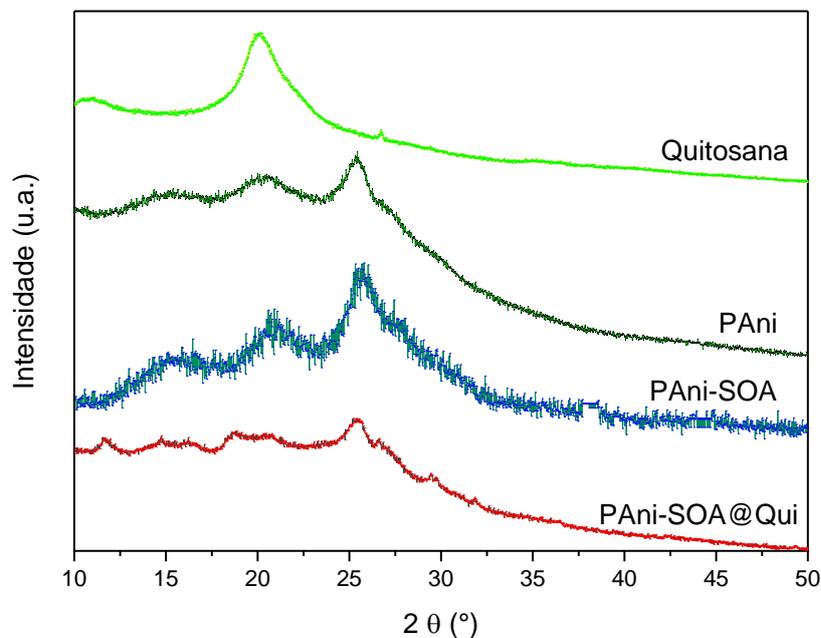
4.1.2 Difractometria de Raio-X (DRX)

A técnica de Difractometria de Raio-X, ou Difração de Raio-X, foi aplicada a fim de se obter informação a respeito da estrutura da PANi frente a adição de SOA e quitosana para formação do compósito. Portanto, análises foram realizadas em amostras de PANi, de PANi-

SOA, de quitosana e do compósito PAni-SOA@Qui. Seus respectivos difratogramas estão mostrados na Figura 13.

Para a quitosana, picos de difração foram observados em $2\theta = 10,67^\circ$, $20,03^\circ$ e $26,65^\circ$. Para a PAni e PAni-SOA, os picos característicos se apresentaram em $2\theta = 15,19^\circ$, $20,78^\circ$ e $25,41^\circ$, sendo dois últimos correspondentes à periodicidade paralela e perpendicular da cadeia polimérica (AI; JIANG; ZHANG, 2010; JANAKI et al., 2012a; QIU et al., 2010; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). Já para a PAni-SOA@Qui apresentou aqueles picos relativos à quitosana e PAni, além de novos picos na região de $2\theta = 10^\circ$ e 15° ($11,70^\circ$ e $14,70^\circ$) e $2\theta = 26^\circ$ a 32° ($29,48^\circ$ e $31,88^\circ$).

Figura 13 - Difratograma de Raio-X da Quitosana, PAni, PAni-SOA e PAni-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

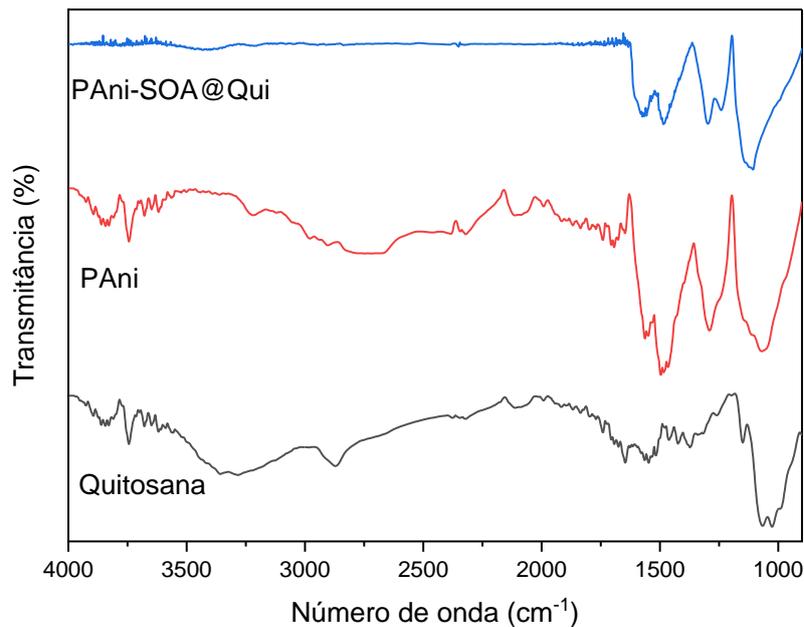
Observando a Figura 13, verificou-se a natureza semicristalina do compósito, com uma pequena área cristalina compreendida entre $2\theta = 10^\circ$ e 30° . Resultados semelhantes foram observados em compósito de quitosana/polianilina já reportados na literatura (JANAKI et al., 2012a; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018) cujos difratogramas não apresentaram picos nas regiões $2\theta = 10^\circ$ a 15° e $2\theta = 26^\circ$ a 32° . Isto induz à teoria de que SOA fora importante na formação de regiões mais cristalinas na estrutura do compósito, como reportado por Qiu et al.

(2010), mesmo que não tenha modificado a morfologia da PANi, como mostrados pelos resultados da micrografia (seção 4.1.1).

4.1.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) permitiu a observação de grupos funcionais presentes nos compostos analisados, e, assim, a identificação das modificações ocorridas em relação à PANi devido à adição de componentes para a síntese do composto. Os espectros da PANi, Quitosana e PANi-SOA@Qui estão mostrados na Figura 14.

Figura 14 - Espectro de infravermelho da PANi, quitosana e PANi-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

Observando o espectro de Infravermelho da PANi (Figura 14), ver-se bandas de absorção em 1567, 1478, 1284, 1238, 1141 cm^{-1} , e uma série de bandas de menor intensidade na faixa de 3000-3500 cm^{-1} . Os picos em 1567 cm^{-1} e em 1478 cm^{-1} , que são características da PANi, sendo correspondentes à vibração por estiramento dos grupos C=C dos anéis quinoides e dos anéis benzenóides, respectivamente. O pico em 1238 cm^{-1} corresponde à vibração por estiramento das ligações C-N. Já as bandas na faixa de 3000-3500 cm^{-1} podem ser atribuídas às

vibrações por estiramento das aminas secundárias (RATUCHNE; DANCZUCK; DE CASTRO, 2018; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). Em 1141 cm^{-1} há um pico referente à vibração de -NH^+ na forma protonada (AI; JIANG; ZHANG, 2010; OLIVEIRA, 2015; RATUCHNE; DANCZUCK; DE CASTRO, 2018).

Para a quitosana, o espectro exibiu uma banda na região de $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, em 2860 cm^{-1} , picos na região de $1700\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$, picos em 1052 e 1027 cm^{-1} . A banda na região de $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à sobreposição dos grupos -OH e das aminas primárias. O pico em 2860 cm^{-1} indica as vibrações por estiramento C-H nos grupos CH e CH_2 . Os picos em $1700\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ indicam as vibrações por estiramento dos C=O nos grupamentos -NHCO- e às ligações -NH_2 . Os picos em 1052 e 1027 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento assimétrico C-O-C (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018; THEERAKARUNWONG; BOONTONG, 2020; YAVUZ; UYGUN; BHETHANABOTLA, 2009).

Para o compósito, os picos característicos da PANi e da quitosana se fazem presente, sendo o pico de 1238 cm^{-1} mais definido, e os picos relativos aos anéis benzenóides e quinóides levemente deslocados para em cerca de 20 nm^{-1} . As bandas da faixa de $2000\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ foram suavizadas ou não se fizeram presentes, o que é um indicativo da ligação química entre a PANi e a quitosana (RATUCHNE; DANCZUCK; DE CASTRO, 2018; YAVUZ; UYGUN; BHETHANABOTLA, 2009). A banda em 3412 cm^{-1} , característico do sal esmeraldina, ficou mais evidente, o que é um indicativo do grau de oxidação mais pronunciado do compósito (YAVUZ; UYGUN; BHETHANABOTLA, 2009).

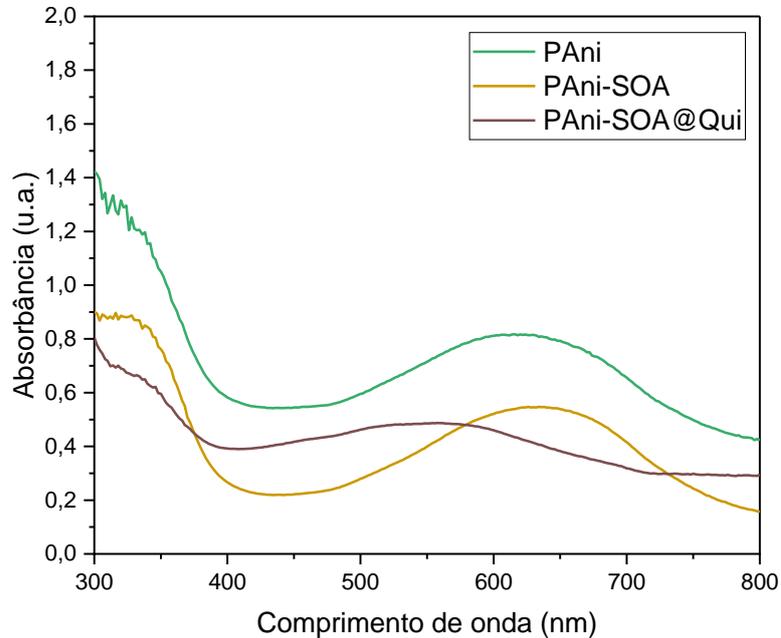
4.1.4 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A técnica da Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-visível (UV-Vis) foi aplicada para verificação do estado eletrônico da PANi (leucoesmeraldina, esmeraldina ou pernigranilina) no compósito. Assim, foram realizadas análises em amostras de PANi “pura”, PANi-SOA e no compósito PANi-SOA@Qui, utilizando N-metilpirrolidona como solvente. Os perfis de absorbância dos compostos estão apresentados na Figura 15.

Na Figura 15, observou-se no espectro da PANi e PANi-SOA que exibem um máximo de absorção em 323 nm , o que corresponde às transições eletrônicas $\pi\text{-}\pi^*$ dos anéis benzenóides da cadeia polimérica, e apresenta um ombro em 633 nm , correspondente às transições polarônicas ($n\text{-}\pi^*$) dos anéis quinóides, característico da estrutura dopada (QIU et al., 2010; RATUCHNE; DANCZUCK; DE CASTRO, 2018). Estas observações revelam que a utilização

de SOA não alterou o estado eletrônico da PANi, como mostrado por Qiu et al. (2010), e que a PANi se encontra em seu estado dopado, sob a forma condutora esmeraldina.

Figura 15 - Espectro UV-Vis da PANi, PANi-SOA e PANi-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

O espectro da PANi-SOA@Qui, por outro lado, mostra um deslocamento do primeiro máximo de absorção de 633 nm para 542 nm. Comparando o resultado desta técnica com as demais, além de verificar a cor do composto após a síntese (verde), vemos informações antagônicas. Enquanto resultados de DRX e Infravermelho indicam que a PANi no composto está na sua forma esmeraldina, aqui vemos outro resultado: que a PANi no composto estaria na forma desdopada. A hipótese para isso é de que a quitosana tenha deslocado este máximo de absorção.

4.1.5 Análise textural

Para materiais a serem utilizadas como adsorventes é importante a análise de suas propriedades texturais, como área superficial, volume e diâmetro médios dos poros. Para tal, a técnica da análise da isoterma de BET foi realizada na amostra do composto PANi-SOA@Qui. Para comparar seus resultados com os materiais precursores, essas análises também foram realizadas para PANi e para a quitosana. O resultado das análises se encontra na Tabela 8.

Tabela 8- Propriedades texturais da PAni, da quitosana e da PAni-SOA@Qui

Material	S_{BET} (m².g⁻¹)	V_{poro} (cm³.g⁻¹)	D_{poro,médio} (nm)
PAni	12,33	0,024	7,87
Quitosana	0,538	0,015	11,22
PAni-SOA@Qui	17,77	0,036	8,13

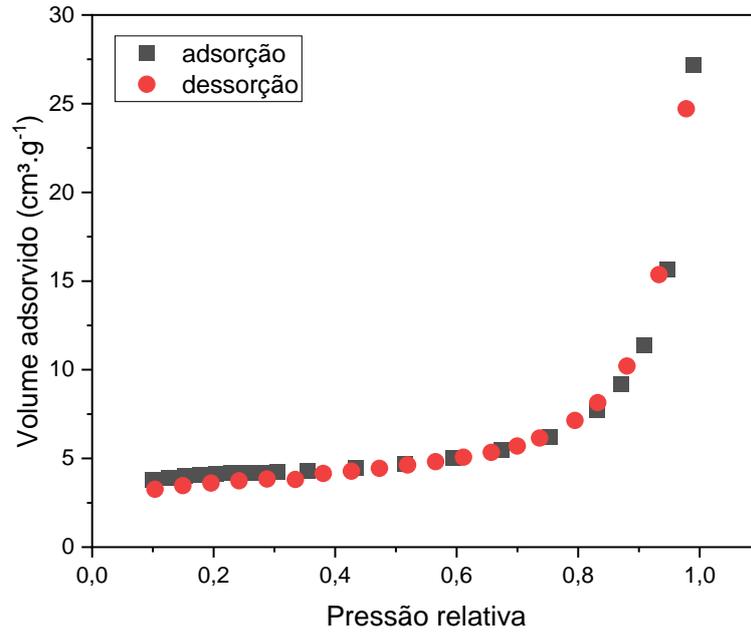
Fonte: A Autora (2022).

Observando os dados dispostos na Tabela 7, observamos que houve um aumento expressivo da área superficial do compósito em 44,12% e 320,29% em relação à PAni e à quitosana, respectivamente. Para o volume dos poros, houve um aumento de 50% e 144% em relação à PAni e à quitosana, respectivamente. Já para o diâmetro médio dos poros, houve um aumento de 3,2% em relação à PAni e uma diminuição de 29,34% em relação à quitosana. De acordo com a IUPAC (1982), os materiais são mesoporosos, uma vez que os diâmetros médios dos poros se encontram na faixa de 2 a 50 nm.

Considerando o processo sintético, o aumento da área superficial observado se deve à adição de componentes à PAni no compósito. A mesma hipótese pode ser atribuída para o volume dos poros. Aumento de área superficial representa uma melhora na capacidade de adsorção desses materiais, uma vez que poderá haver mais sítios em sua superfície (AYAD; ZAGHLOL, 2012). Entretanto, o diâmetro médio dos poros do compósito é menor do que o da quitosana utilizada na própria síntese. A hipótese para este resultado reside na característica mesoporosa dos materiais, o que faz com que o tamanho do poro diminua com a adição de componentes da síntese (ELANTHAMILAN et al., 2018).

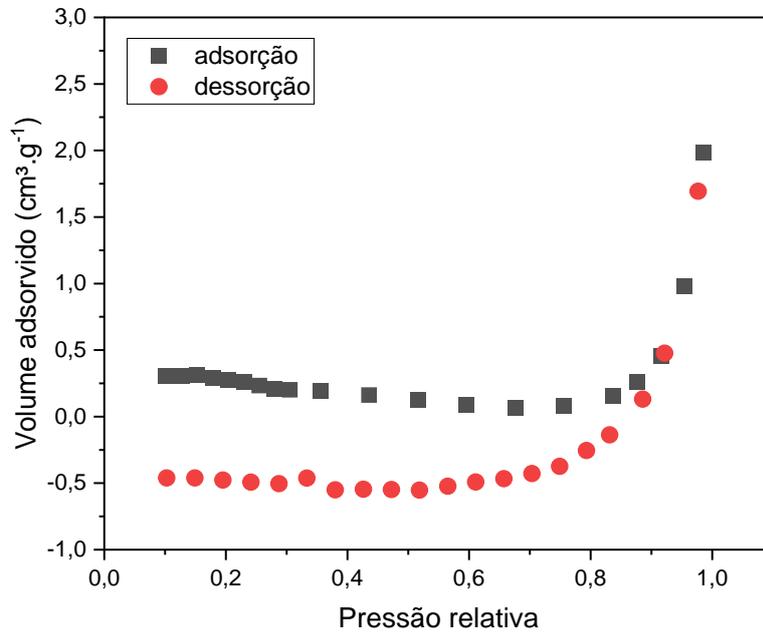
As isotermas BET da PAni, da quitosana e da PAni-SOA@Qui estão mostradas nas Figuras 16-18.

Figura 16 - Isoterma de adsorção/dessorção da PANi



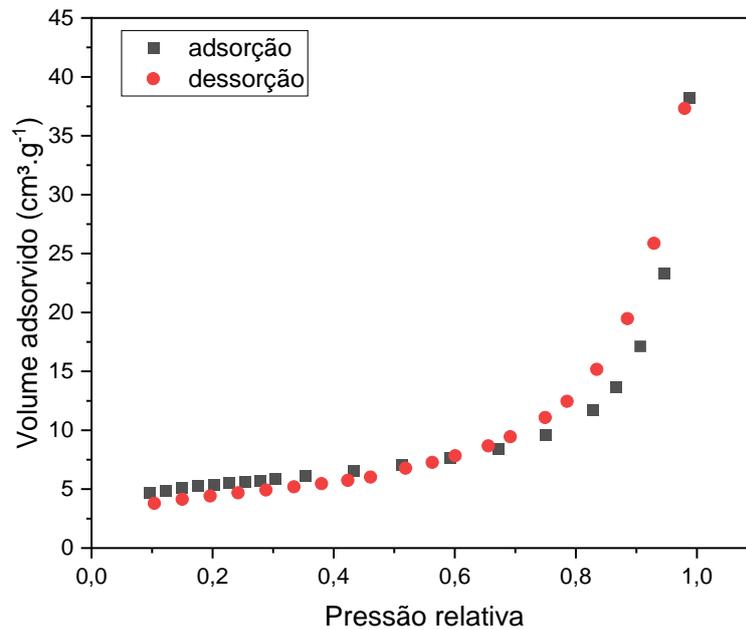
Fonte: A Autora (2022).

Figura 17 - Isoterma de adsorção/dessorção da quitosana



Fonte: A Autora (2022).

Figura 18 - Isoterma de adsorção/dessorção da PANi-SOA@Qui



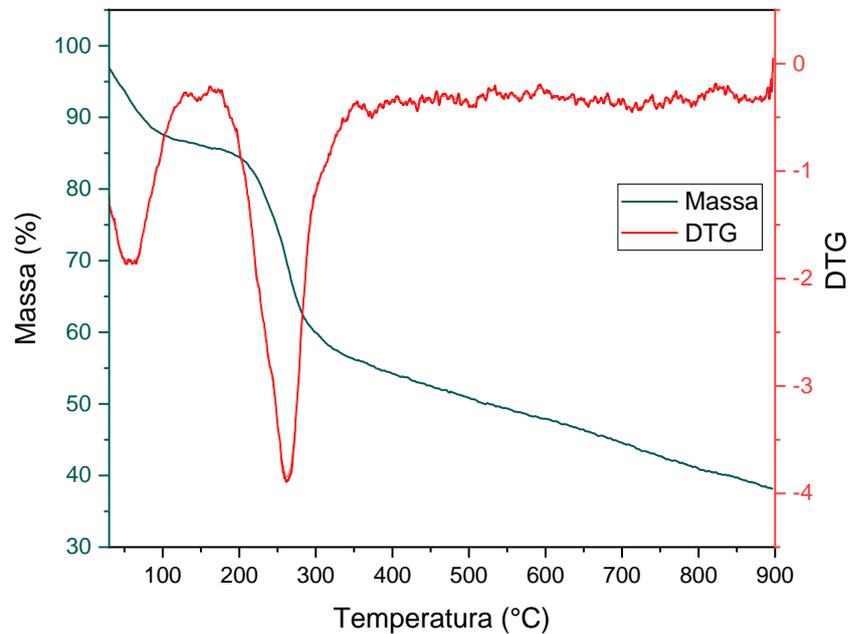
Fonte: A Autora (2022).

As isotermas de adsorção/dessorção da PANi, da quitosana e da PANi-SOA@Qui (Figuras 16-18) se mostraram isotermas reversíveis do tipo II (IUPAC, 1982), com histerese. Os resultados concordam com aqueles já reportados na literatura para PANi (BHAUMIK et al., 2016; TANZIFI et al., 2018), embora a síntese da PANi tenha sido conduzida de forma diferente. Esse fato pode ser um indício que as propriedades texturais são influenciadas pelo estado de oxidação da PANi. Já para o compósito PANi-SOA@Qui os resultados concordam com resultados preliminares reportados por Daik et al. (2022), cuja metodologia de síntese foi semelhante com a executada neste trabalho (excetuando-se o uso do SOA).

4.1.7 Análise termogravimétrica

A técnica da Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivativa (TGA/DTG) foi realizada para se avaliar como ocorre a degradação térmica do compósito em função da temperatura. O resultado está mostrado na Figura 19.

Figura 19 - TGA/DTG do compósito PAni-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

A TGA/DTG do compósito PAni-SOA@Qui mostrou perda de massa a 80°C e a 250°C (Figura 19). A primeira redução da massa expressiva, de 10,07%, pode ser atribuída à perda de umidade e de HCl não ligado à estrutura. O segundo estágio se iniciou com uma diminuição de 28,18%, na faixa de 200 a 300°C, e findou aos 900°C, atingindo 62,11% de perda de massa. A segunda perda pode estar associada à decomposição de moléculas de água ligadas à estrutura, ao HCl dopante, e às cadeias poliméricas tanto da quitosana quanto da PAni (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018).

A curva de DTG mostra dois picos endotérmicos, sendo o primeiro em 60°C e o segundo em 260°C. O primeiro pico não coincide com a curva de TGA, mas o segundo pico coincide. A hipótese é que este primeiro pico indica primariamente a perda de SOA residual da estrutura do compósito, e assim, se sobrepõe ou desloca o pico de DTG para a perda de água.

De forma geral, a perda de massa ocorre em baixas temperaturas, o que pode estar associado à volatilidade dos compostos (RATUCHNE; DANCZUCK; DE CASTRO, 2018; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). O comportamento da curva de TGA/DTG, mostrando apenas dois estágios, diferem daqueles encontrados na literatura, uma vez que estes trabalhos apresentam três estágios de perda de massa para compósitos de polianilina/quitosana e/ou polianilina (QIU et al., 2010; RATUCHNE; DANCZUCK; DE CASTRO, 2018; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018; YAVUZ; UYGUN; BHETHANABOTLA, 2009). A hipótese é que a

quitosana utilizada tenha a degradação de suas cadeias poliméricas na mesma faixa que a polianilina.

4.1.7 Condutividade

Uma vez que a polianilina se trata de um polímero semiconductor, devido à sua característica semicristalina, esta propriedade também depende do arranjo ordenado das cadeias poliméricas (OLIVEIRA, 2015). Assim sendo, para identificar a influência da SOA nesta propriedade, foram realizadas análises de amostras de PANi, PANi-SOA e do compósito, através do método das duas pontas. Os resultados estão listados na Tabela 8.

Tabela 9 - Valores de condutividade para PANi, PANi-SOA e PANi-SOA@Qui

Amostra	PAni	PAni-SOA	PAni-SOA@Qui
Condutividade (10^{-4} S.cm ⁻¹)	2,58	4,48	4,52

Fonte: A Autora (2022).

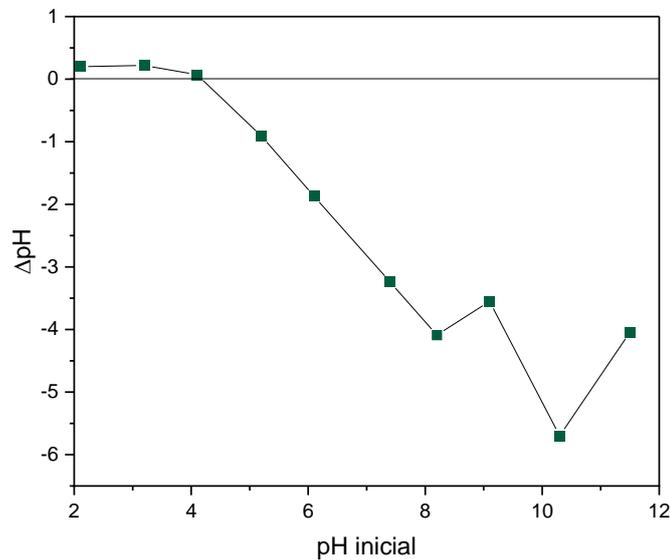
Observando os valores de condutividade da PANi na ausência de SOA ($2,58 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹), podemos ver que o SOA aumentou a condutividade da PANi ($4,48 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹) e da PANi presente no compósito ($4,52 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹). Segundo Qui et al. (2010), diferenças nos valores de condutividade são responsáveis pela variação da morfologia nas estruturas da polianilina. Entretanto, este comportamento não foi observado neste trabalho, embora as propriedades texturais e a cristalinidade tenham sido melhoradas, em relação à síntese na ausência de SOA.

Ainda pode ser visto que todas as amostras exibem condutividade na mesma ordem de grandeza (10^{-4} S cm⁻¹). Este resultado encontra dentro do esperado, já que PANi em suas diversas formas, na literatura apresenta valores de condutividade de 10^{-10} a 10^2 S.cm⁻¹ (SAEB et al., 2019). Já comparando com os resultados mostrados por Qiu et al (2010), vemos uma diferença de 100 vezes na ordem da condutividade, cuja condutividade da PANi sintetizada autores na presença de SOA, no trabalho dos autores citados, se apresentou na ordem de 10^{-1} S cm⁻¹. Essa diferença reside na proporção de ácido utilizado na síntese, uma vez que é sabido que quanto mais ácido o meio, mais condutivo a PANi resultante poderá ser (SAEB et al., 2019).

4.1.8 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCz) de um material pode ser definido como o valor de pH o qual na sua superfície a densidade de cargas positivas é igual às de cargas negativas, ou seja, a determinação do ponto isoelétrico do material (DUTRA et al., 2018). Para materiais adsorventes, este um parâmetro importante pois nos dará uma ideia da natureza de cargas que serão favorecidas à adsorção (YAGUB et al., 2014). O ponto de carga zero do compósito está mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Ponto de carga zero do compósito PAni-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

Observando a Figura 20, podemos observar que a curva intercepta a abcissa em 4,18, ou seja, o PCz da PAni-SOA@Qui é de 4,18. Isso significa que o material possui carga superficial positiva, o que favorece adsorção de ânions em pH abaixo desse valor e de cátions para meios com pH acima deste valor. Esse resultado é consistente com o esperado, uma vez que o compósito é sintetizado em meio ácido e sua superfície possui prótons (HERATH et al., 2021b). Este resultado é consistente com outros reportados na literatura, onde foram encontrados valores de PCz ácidos para seus compósitos (IGBERASE; OSIFO; OFOMAJA, 2014; JANAKI et al., 2012a).

4.2 ESTUDO DE ADSORÇÃO

Uma das aplicações na qual a PANi e seus derivados apresentam é na sua utilização como adsorvente (CIRIC-MARJANOVIC, 2013; ESKANDARI et al., 2020; SINGH; SHUKLA, 2020). Neste trabalho, foi escolhido o corante sintético Remazol Black B (RBB) em solução aquosa como substância modelo (adsorvato) para a adsorção no compósito polimérica de PANi-SOA@Qui.

Para este estudo, alguns parâmetros foram avaliados, tais quais: dosagem do adsorvente, a concentração inicial do adsorvato na fase líquida, o pH e a temperatura. Também foram realizados estudos cinético, equilíbrio e termodinâmico. Por fim, foram conduzidos testes da eficiência de remoção em efluente sintético e a capacidade de reutilização do compósito.

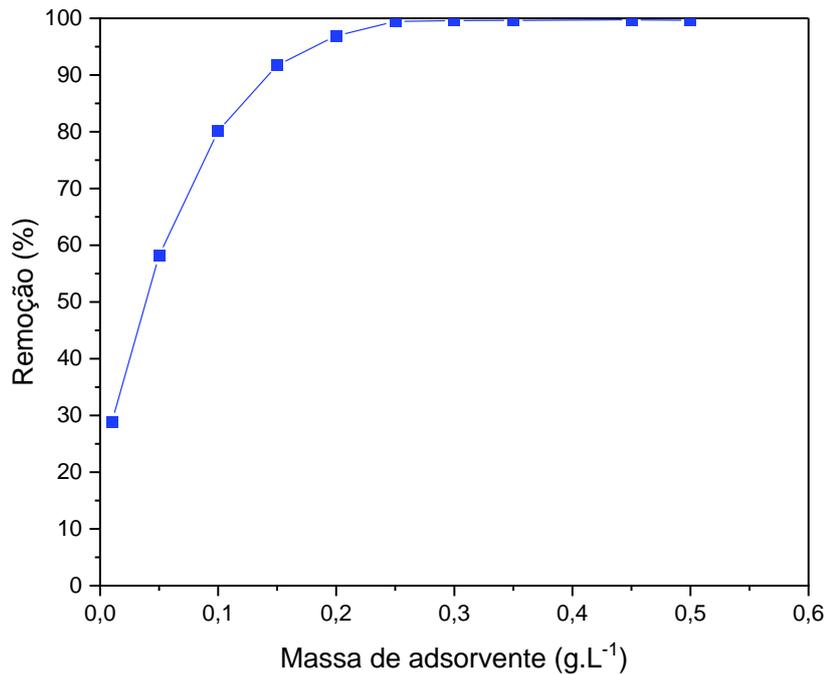
4.2.1 Efeito da dosagem do adsorvente (PANi-SOA@Qui)

Foi realizada um estudo do efeito da dosagem do adsorvente, avaliando a dosagem de 0,01-0,5 g L⁻¹ de adsorvente, fixado a concentração de corante em 50 mg L⁻¹, volume de solução de 100 mL, temperatura ambiente e tempo de contato de 90 min. O resultado deste estudo está mostrado na Figura 21.

Foi observado que quanto maior a massa de adsorvente no meio, maior a remoção de corante até uma dosagem de 0,25 g L⁻¹. Para dosagens de adsorvente maiores, não houve uma diferença significativa na remoção de corante, ou seja, a porcentagem de remoção se manteve praticamente constante próximo dos 100%. Portanto, essa dosagem de adsorvente foi fixada para os demais ensaios.

A alta eficiência de remoção para 0,25g L⁻¹, em comparação com doses mais baixas, pode ser atribuída à um maior número de sítios ativos para adsorção (ANSARI; MOSAYEBZADEH, 2011; CARDOSO et al., 2011). A tendência observada foi semelhante àqueles já reportados na literatura, utilizando PANi como adsorvente (ANSARI; MOSAYEBZADEH, 2011; BHAUMIK et al., 2016).

Figura 21 - Efeito da dosagem do adsorvente PAni-SOA@Qui



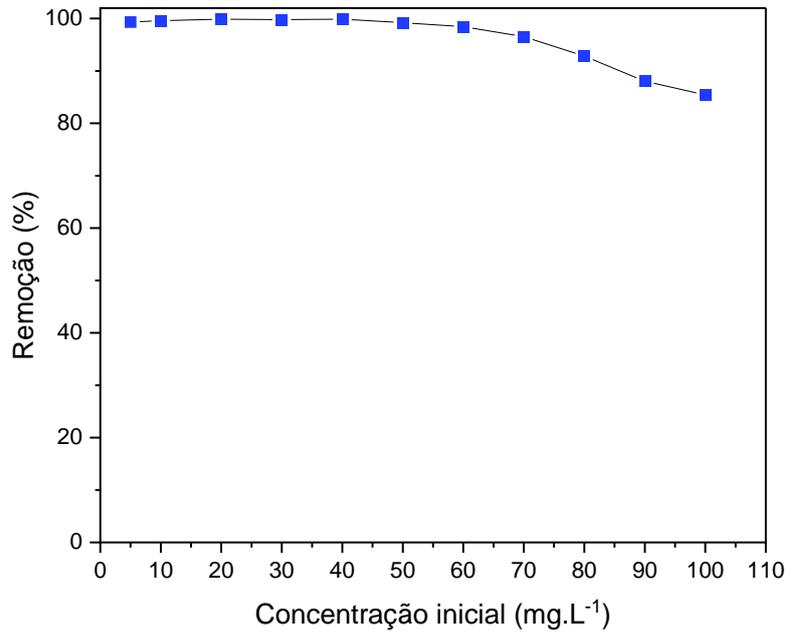
Fonte: A Autora (2022).

4.2.2 Efeito da concentração inicial de corante

O efeito da concentração inicial de corante na fase aquosa foi avaliado. Os experimentos em banho finito foram conduzidos à temperatura ambiente (28°C), com tempo de contato de 90 min e dosagem de adsorvente de 0,25 g L⁻¹. O resultado da porcentagem de remoção em função da concentração inicial de adsorvente está mostrado na Figura 22.

Observando a Figura 22, vemos que quanto menor a concentração de corante inicialmente no meio, maior a remoção. Na faixa de 10-60 mg L⁻¹, a remoção se mantém praticamente constante e acima de 98%, e a diferença percentual em relação à menor concentração permaneceu abaixo de 1%. Podemos dizer, portanto, que na faixa de 10-60 mg L⁻¹, a adsorção independe da concentração. Assim sendo, a concentração inicial de 60 mg L⁻¹ foi fixada para os demais experimentos.

Figura 22 - Efeito da concentração inicial do adsorvato na fase líquida



Fonte: A Autora (2022).

Para concentrações acima de 70 mg L⁻¹ a taxa de remoção decresce até chegar nos 85% de remoção para a maior concentração testada (100 mg L⁻¹). Este comportamento dos dados pode ser atribuído ao fato de que quanto maior a concentração no meio, mais rapidamente os sítios ativos saturam, e, portanto, diminui a eficiência de remoção. Resultados semelhantes foram observados em outros trabalhos(SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018).

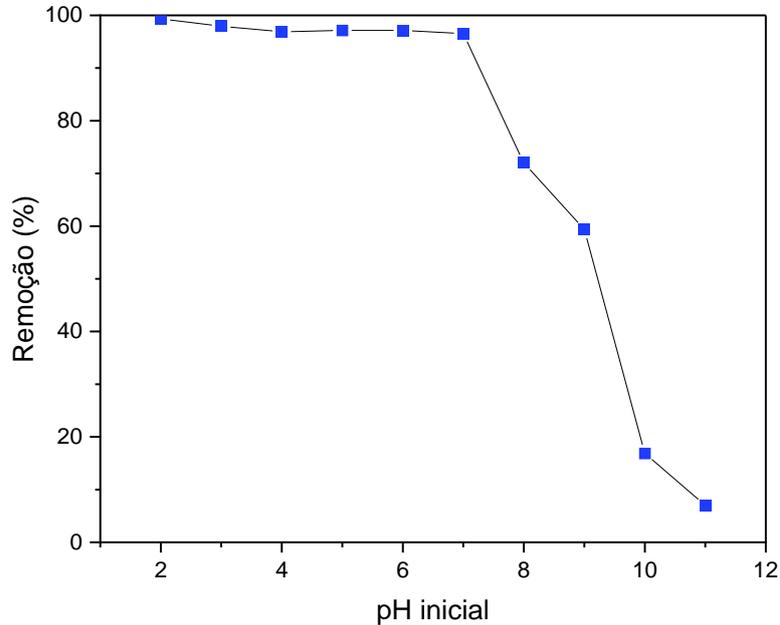
4.2.2 Efeito do pH inicial

O pH da solução influencia no processo adsorptivo uma vez que afeta as cargas superficiais do adsorvente e o grau de ionização do adsorvato (BHAUMIK et al., 2016). Assim sendo, também foi avaliada a influência do pH para a adsorção de Remazol Black B na PAni-SOA@Qui. Para isso, os experimentos foram conduzidos com uma dosagem de 0,25 g L⁻¹, 60 mg L⁻¹, temperatura ambiente (28°C) e 90 min de tempo de contato. O resultado desta avaliação está na Figura 23.

Observando a Figura 23, nota-se que na faixa de pH de 2 a 7 a porcentagem de remoção se mantém acima dos 97 %, sendo no pH 2 a maior das remoções. O decréscimo até o pH 6 se mantém na faixa de 2 %, em comparação com a remoção obtida em pH =2. A partir do pH 7, a

remoção diminui com o aumento do pH, até chegar na menor porcentagem de remoção, de 7,02 %.

Figura 23 - Efeito do pH do meio



Fonte: A Autora (2022).

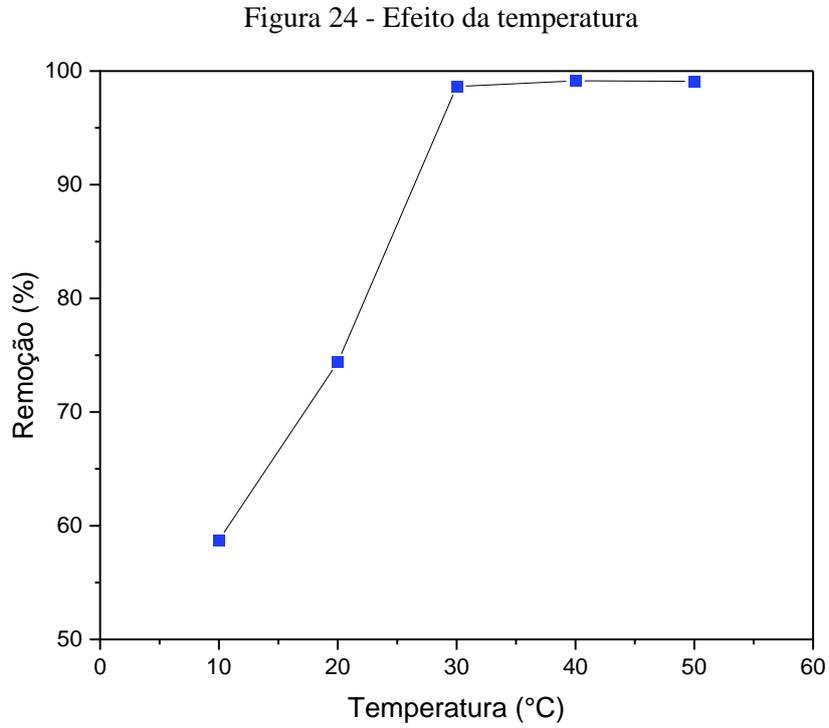
Este resultado é atípico, uma vez que o ponto de carga zero do adsorvente foi de 4,18 (seção 4.2.8). Assim, era esperado que a adsorção fosse favorável para valores de pH inferior a esse valor, e desfavorável para valores acima. Do resultado mostrado na Figura 23, vemos que até o pH 7 ainda foi possível obter uma alta remoção. A hipótese para esse comportamento reside na estrutura do próprio corante, o qual possui uma alta carga negativa na sua estrutura (BHAUMIK et al., 2016; CARDOSO et al., 2011).

Já para a faixa básica de pH, os resultados se comportaram de forma esperada, uma vez que a densidade de cargas na superfície do adsorvente se torna negativa devido à desprotonação dos átomos de nitrogênio do composto e à competição da adsorção de -OH, fazendo com que haja uma repulsão das moléculas do corante, como mostrado em trabalhos para remoção de corantes (BHAUMIK et al., 2016; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018).

4.2.4 Efeito da temperatura e parâmetros termodinâmicos

O efeito da temperatura na adsorção do Remazol Black B na PAni-SOA@Qui também foi avaliado, sendo estudado na faixa de 10 a 50°C, utilizando as condições ótimas já

determinadas. O resultado da porcentagem de remoção em função da temperatura está mostrado na Figura 24.



Fonte: A Autora (2022).

Observando a Figura 24, vemos uma tendência crescente da remoção do corante RBB da fase aquosa em função da temperatura, ou seja, aumentando a temperatura de 10°C a 30°C, vemos um aumento da eficiência de remoção, aumentando de 58,73 % para 98,63 %. Na faixa de 30 a 50°C, não houve um aumento expressivo da remoção (de 98,63 % para 99,10 %). Este comportamento revela a natureza endotérmica do processo (AGARWAL et al., 2016).

Com as informações da adsorção do RBB na PANi-SOA@Qui obtidas à diferentes temperaturas, dados termodinâmicos dependentes da temperatura, como Energia Livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS), foram calculados. Seus valores estão dispostos na Tabela 9.

Observando os parâmetros listados na Tabela 9, nota-se que os valores de ΔG foram mais negativos com o aumento da temperatura, o que mostra que o processo é favorecido com o aumento da temperatura e espontâneo, como observado no resultado do estudo da influência da temperatura visto na Figura 24. O valor de ΔH foi positivo, mostrando que o processo de

adsorção do RBB foi endotérmico. Por fim, o valor de ΔS positivo indica o aumento dos graus de liberdade na interface sólido-líquido durante o processo adsorptivo (ADA et al., 2009; LEAL, 2021; SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). Uma vez que os valores de ΔG e ΔH são inferiores a $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a literatura afirma que se trata de uma fisiossorção. Entretanto, devido ao fato de que com o aumento da temperatura temos um aumento da adsorção (até os 30°C) e que, como será mostrado nos testes de ciclos de reutilização do material, a remoção diminui com o aumento do número de ciclos, tem-se a hipótese que se trata de quimiossorção.

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção do Preto de Remazol em PAni-SOA@Qui

T ($^\circ\text{C}$)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
283	-4,09		
293	-6,12		
303	-14,32	0,35	94,89
313	-16,00		
323	-16,37		

Fonte: A Autora (2022).

4.2.5 Equilíbrio de adsorção

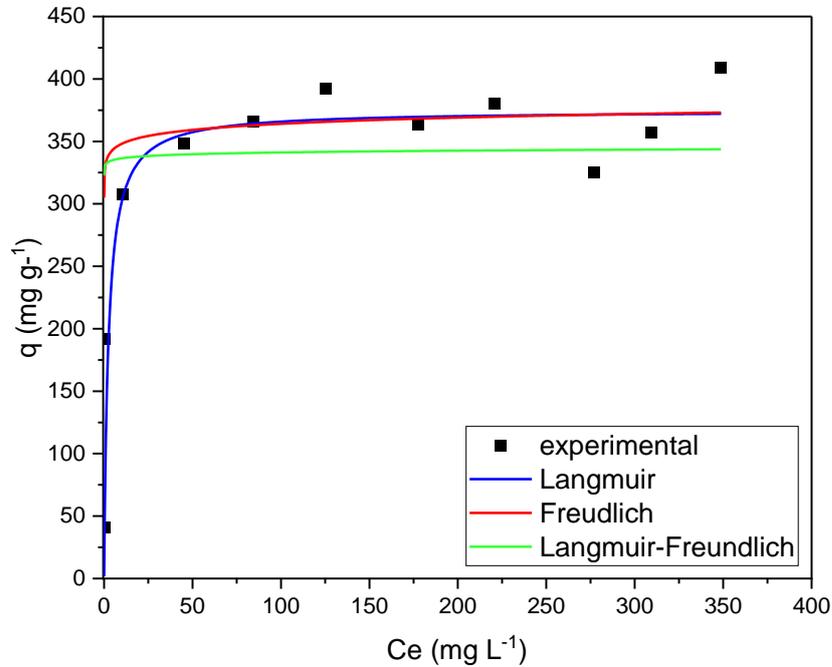
O estudo das isotermas de adsorção é um dos mais importantes para entender o comportamento do processo adsorptivo em questão (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). A forma como a isoterma se apresenta dá uma ideia da afinidade entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente. Neste trabalho, os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, como mostrado na Figura 25 e parâmetros listados na Tabela 11.

Observando a Figura 25 e a Tabela 11, ver-se que o modelo de Langmuir obteve o ajuste mais satisfatório dentre os três modelos, uma vez que teve o maior R^2 e menor χ^2 , embora este último parâmetro não tenha sido tão pequeno. Isso reside no fato de que alguns pontos experimentais (aqueles acima de $C_e = 250 \text{ mg L}^{-1}$) não mostraram uma tendência clara. A hipótese reside nos erros inerentes ao processo de análise de amostras mais concentradas.

O ajuste pela isoterma de Langmuir indica que o mecanismo de adsorção foi homogêneo e monomolecular (ADA et al., 2009). Ainda observando a Figura 25, vemos que a adsorção foi fortemente favorável, de acordo a classificação da Figura 6, e curva de Subclasse 2, de acordo

com a Figura 7, correspondente à saturação em monocamada, o que concorda com o melhor ajuste da isoterma de Langmuir.

Figura 25 - Isotermas de adsorção do Preto de Remazol em PAni-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

Tabela 11 - Parâmetros de equilíbrio da adsorção do Preto de Remazol na PAni-SOA@Qui

Modelo	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	1/n	R ²	χ^2
Langmuir	374,65 ± 11,90	0,4137 ± 0,5345	-	0,9822	505,06
Freundlich	332,76 ± 66,88	-	0,02	0,9750	711,92
Langmuir-Freundlich	640,30 ± 19,13	287,08 ± 3,41	0,01	0,5263	16840,75

Fonte: A Autora (2022).

4.2.6 Cinética de adsorção

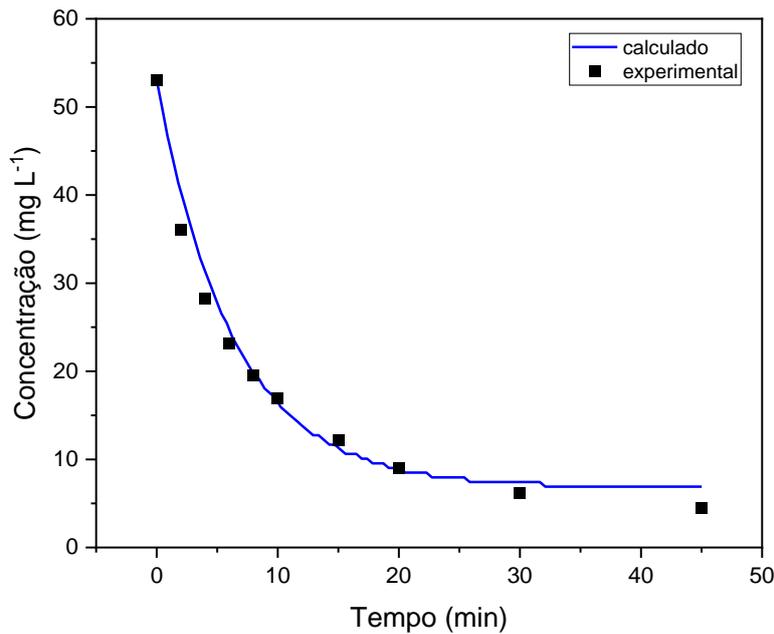
Após determinar as condições ótimas para a adsorção do RBB na PAni-SOA@Qui, na faixa estudada, foi realizado um estudo cinético. Sua importância reside na descrição da eficiência e viabilidade de sua aplicação em larga escala (JANAKI et al., 2012a), e na avaliação da dinâmica do processo (ANSARI; MOSAYEBZADEH, 2011).

Neste trabalho, foi realizado ajuste de acordo com a modelagem descrita na seção 3.6.6 (a partir de Langmuir modificado), da Equação 35, e testados os modelos de pseudo-primeira

ordem (PPO) e de pseudo-segunda ordem (PSO), que são frequentemente utilizados na literatura para adsorção de corantes em materiais à base de PANi.

A Figura 26 e a Tabela 12 mostra o resultado do ajuste do modelo cinético da Equação 35 aos dados experimentais.

Figura 26 - Cinética de adsorção do Preto de Remazol em PANi-SOA@Qui.



Fonte: A Autora (2022).

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos da adsorção do Preto de Remazol na PANi-SOA@Qui

k_{ads} (L mg ⁻¹ s ⁻¹)	n	K_{eq} (L.mg ⁻¹)	Erro (%)	R_L
0,569	0,63	0,420	4,89	0,04

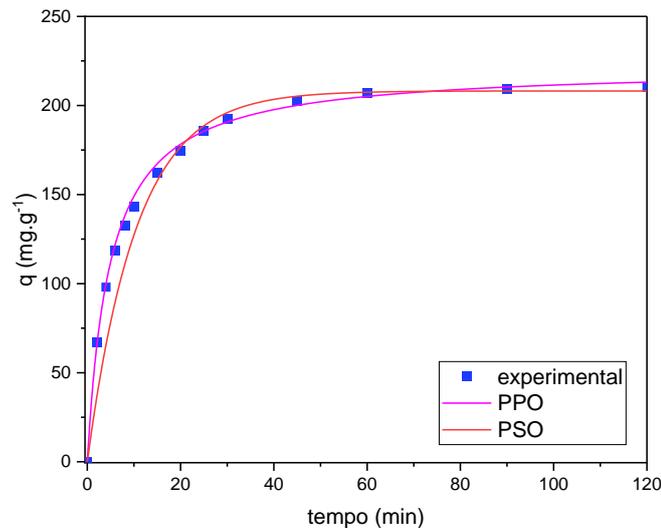
Fonte: A Autora (2022).

Observando a Figura 26 e a Tabela 12, pode ser visto o bom ajuste do modelo aos dados experimentais, visto que o erro se encontra abaixo de 5%. Pode ser visto que a ordem do processo de adsorção é de 0,63, menor da unidade do modelo de Langmuir, embora seja próximo da unidade. Assim, este resultado exprime o fato de que embora o sistema tenha sua isoterma melhor ajustada pelo modelo de Langmuir, a ordem deve ser levada em consideração na análise do processo (SILVA, 2006).

Vê-se, também, que o R_L , fator de separação, encontrado foi de 0,04, o que traduz um tipo de isoterma favorável, o que corrobora com os resultados de equilíbrio (seção 4.2.5).

A Figura 27 e a Tabela 13 mostram os resultados da avaliação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, em relação aos dados experimentais. A validade do modelo foi avaliada de acordo com o coeficiente de regressão R^2 e o valor de Chi-quadrado χ^2 , dispostos na mesma tabela.

Figura 27 – Modelos de PPO e PSO para adsorção do Preto de Remazol em PAni-SOA@Qui



Fonte: A Autora (2022).

Tabela 13 - Parâmetros cinéticos dos modelos de PPO e PSO da adsorção do Preto de Remazol na PAni-SOA@Qui

Modelo	k	q	R^2	χ^2
PPO	$9,2370 \times 10^{-4} \pm 6,6508 \times 10^{-5}$ min^{-1}	$221,77 \pm 1,45$	0,9995	2,4271
PSO	$0,095 \pm 0,005$ $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$	$208,16 \pm 1,14$	0,9992	4,4024

Fonte: A Autora (2022).

Observando a Figura 27, ver-se que levou cerca de 60 min para que a adsorção atingisse o equilíbrio (60 mg L^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$), atingindo um valor de capacidade adsorptiva de $q_e = 210 \text{ mg g}^{-1}$, correspondendo à uma remoção de 98,62%. Esses resultados se assemelham com aqueles já reportados na literatura, quando comparado com trabalhos de remoção do mesmo corante em adsorventes de natureza semelhante. Bhaumik et al. (2016) observaram que o

equilíbrio foi atingido após 60 min, para uma solução de 50 mg L^{-1} de RBB em nanofibras de polianilina, embora a capacidade adsorptiva tenha sido menor (50 mg g^{-1}). Janaki et al. (2012b) mostraram que o equilíbrio foi atingido com 40 min para a adsorção de RBB em compósito de polianilina/amido, embora a dosagem tenha sido cerca de 2 vezes maior que a utilizada no presente trabalho.

Ainda observando a Figura 27, pode-se ver o ajuste de acordo com os modelos e pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, cujos parâmetros estão listados na Tabela 13. Analisando os termos de R^2 e χ^2 , vemos que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou, embora o modelo de pseudo-segunda também tenha se mostrado um bom ajuste e o valor de q_e calculado tenha sido mais próximo do experimental. De acordo com Bonilla-Petriciolet et al. (2017), o modelo de pseudo-primeira ordem é adequado quando o equilíbrio é atingido rapidamente, o que foi comprovado com os resultados mostrados.

4.2.7 Teste de efluente sintético

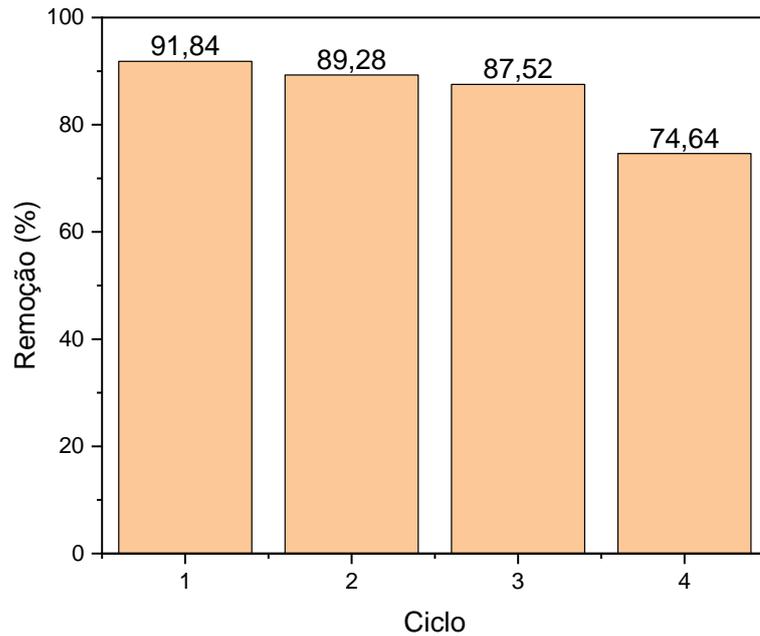
Com o objetivo de avaliar a eficiência de remoção do corante sintético em efluente, foi realizado teste de remoção em dois tipos de efluente sintético. O primeiro efluente sintético tem característica ácida (efluente 1, $\text{pH} = 2$) e o segundo em característica básica (efluente 2, $\text{pH} = 11$), cujas composições químicas foram descritas na metodologia (seção 3.5.7).

A remoção do corante do efluente sintético 1 mostrou uma remoção de 99,42%, enquanto para o efluente sintético 2 a remoção foi de 16,32%, uma diferença de cerca de 84%. Este resultado era esperado, uma vez que o efluente sintético 1 tinha o pH inferior ao PCz do adsorvente, e portanto, a remoção do adsorvato foi favorecida. Já o efluente sintético 2, por ter caráter básico, não teve a remoção favorecida. Estes resultados também concordam com os resultados do estudo da influência do pH na adsorção, mostrado na seção 4.2.3.

4.2.8 Reutilização do adsorvente

A reusabilidade do adsorvente é um parâmetro importante para avaliar a capacidade de sua utilização numa aplicação real (THEERAKARUNWONG; BOONTONG, 2020). Assim sendo, foi realizado testes de reutilização do adsorvente, e observada a eficiência de remoção após ciclos de dessorção com $\text{NaOH } 1\text{M}$ e condicionamento com $\text{HCl } 1\text{M}$. O resultado está mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Ciclos de reutilização do adsorvente para remoção do corante



Fonte: A Autora (2022).

Observando a Figura 28, nota-se que a remoção se manteve acima de 74% em 4 ciclos de reutilização, sendo uma maior remoção no primeiro ciclo de reutilização (91,84%), e a porcentagem de remoção diminuindo com o aumento do número de ciclos. A hipótese para que a remoção diminua com o aumento do número de ciclo se dá pela ocupação de sítios com moléculas do corante, os quais é necessário um tempo maior de contato entre o sólido e a solução básica para remover.

Outros trabalhos obtiveram altas porcentagem de remoção, embora com corantes diferentes, como Shanoun et al. (2018) e Mondal et al. (2019), que obtiveram remoção de tartrazina acima de 97% após 4 ciclos de reutilização e remoção de azul de metileno acima de 85% após 5 ciclos, respectivamente. A hipótese é de que tanto a natureza do adsorvente do corante quanto a natureza do adsorvato contribuem para essas eficiências. Assim sendo, um estudo mais detalhado da dessorção se faz necessário para avaliar se é possível atingir resultados melhores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os resultados descritos, pode ser considerado que os objetivos propostos foram cumpridos com êxito, desde a preparação do compósito polimérico à base de polianilina e quitosana, modificado com Octaacetato de sacarose (PAni-SOA@Qui), como em sua aplicação como adsorvente para remoção de corante sintético Preto de Remazol de soluções aquosas.

A síntese inicialmente foi conduzida sob duas metodologias, sendo a metodologia em etapa única àquela que promoveu um material com características macroscópicas mais adequadas para a aplicação sugerida (adsorção). Os resultados da caracterização do compósito foram compatíveis com àqueles da literatura.

O compósito apresentou, pelos resultados de MEV, uma morfologia de aglomerados sobre a quitosana. Resultados de DRX mostraram picos de difração característicos da PAni e da quitosana no compósito, além de picos em outras regiões, o que foi atribuído a criação de outras regiões cristalinas causados pela presença de SOA na síntese da blenda.

De acordo com os espectros de FT-IR e UV-Vis, a PAni presente no compósito está sob a forma de sal de esmeraldina, por apresentar as bandas características desta forma da estrutura da PAni. O espectro de FT-IR também comprovou a presença da quitosana no compósito.

Análises pela técnica de BET permitiram a identificação da característica mesoporosa do compósito e do aumento da área superficial do compósito em relação à PAni “pura”. A isoterma foi do tipo II com histerese. Os resultados de TGA/DTG indicam que a degradação térmica do material ocorre próximo aos 250°C, indicando a boa estabilidade térmica para o que se propõe.

A condutividade do material foi aumentada pelo uso do SOA, como esperado, cuja hipótese reside na organização da estrutura da PAni, o que facilita o fluxo de elétrons em suas duplas ligações. O PCz foi de 4,18, evidenciando que a superfície da blenda é positivamente carregada, favorecendo a adsorção de ânions.

O estudo de adsorção mostrou que as condições ótimas para a remoção do corante, nas condições estudadas, foram para uma dosagem de 0,25 g L⁻¹ do adsorvente, concentração inicial de 60 mg L⁻¹ de corante na fase aquosa, para uma faixa de pH de 2 a 7, e numa temperatura de 30°C. O estudo de equilíbrio mostrou que o processo ocorre de acordo o modelo de Langmuir, onde obtivemos um valor de $q_{\max} = 374,65 \text{ mg g}^{-1}$. Já o estudo cinético pelo modelo fenomenológico mostrou um $K_{eq} = 0,420 \text{ L mg}^{-1}$ e que a ordem da reação é de 0,63, se afastando da premissa que o modelo de Langmuir é absoluto. A avaliação de acordo com os

modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda mostrou que o de pseudoprimeira ordem melhor representa o sistema, como visto na literatura. O estudo termodinâmico revelou a natureza endotérmica, espontânea e o aumento da aleatoriedade do processo com o aumento da temperatura, se tratando de uma quimiossorção.

Os testes em efluente sintético mostraram que a eficiência na remoção é mantida, quando comparado com os testes em simples soluções aquosas contendo o corante. Já os testes de reutilização do adsorvente mostraram que em até 4 ciclos de adsorção é mantida uma eficiência acima dos 75%. Esses resultados revelam que o compósito PANi-SOA@Qui é um potencial adsorvente reutilizável para a remoção deste contaminante em efluentes reais.

Numa continuidade desde estudo, sugere-se o estudo do adsorvente para outros tipos de corantes e poluentes; um estudo mais profundo acerca dos ciclos de adsorção/dessorção, de forma a otimizar o procedimento de dessorção; a aplicação adsorvente para remoção em leito fixo; o processamento do material sob a forma de membrana, e a partir daí, o estudo da remoção dos poluentes; e, por fim, um estudo de viabilidade econômica para o processo.

REFERÊNCIAS

- ABEBE, B.; MURTHY, H. C. A.; AMARE, E. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, v. 08, n. 04, p. 225–255, 2018.
- ADA, K. et al. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, n. 1–3, p. 637–644, 15 jun. 2009.
- AGARWAL, S. et al. Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application. *Journal of Molecular Liquids*, v. 218, p. 494–498, 1 jun. 2016.
- AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 170, n. 1, p. 154–161, maio 2011.
- AI, L.; JIANG, J.; ZHANG, R. Uniform polyaniline microspheres: A novel adsorbent for dye removal from aqueous solution. *Synthetic Metals*, v. 160, n. 7–8, p. 762–767, 2010.
- AMROLLAHI, S. et al. Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/anti-oxidant/ anti-corrosion capabilities. *Composites Part B: Engineering*, v. 173, 15 set. 2019.
- AN, H. J. et al. Adsorptive removal of bulky dye molecules from water with mesoporous polyaniline-derived carbon. p. 597–605, 2020.
- ANSARI, R.; MOSAYEBZADEH, Z. Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters. *Chemical Papers*, v. 65, n. 1, p. 1–8, 2011.
- ATHAWALE, A. A.; KULKARNI, M. V.; CHABUKSWAR, V. V. Studies on chemically synthesized soluble acrylic acid doped polyaniline. *Materials Chemistry and Physics*, v. 73, n. 1, p. 106–110, 2002.
- AYAD, M.; ZAGHLOL, S. Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye. *Chemical Engineering Journal*, v. 204–206, p. 79–86, 15 set. 2012.
- BHANDARI, S. *Polyaniline*. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.
- 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, 15 mar. 2016.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer N ed. Gewerbestrasse: [s.n.].

- BUMGARDNER, J. D. et al. Characterization of chitosan matters. In: Chitosan Based Biomaterials. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. v. 1p. 81–114.
- 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.
- CHAUHAN, N. P. S. Functionalized polyaniline and composites. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.
- CHAUHAN, N. P. S.; MOZAFARI, M. Polyaniline: Future perspectives. In: *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 273–280.
- 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.
- CUSSLER, E. L. *Difussion: Mass Transfer in Fluid System*. Third ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2009.
- DAIKH, S. et al. Development of a New Hybrid Adsorbent Based on Polyaniline@Chitosan and Its Application to Acetaminophen Removal From Aqueous Solution. Preprint in Research Square, 2022.
- DANESHVAR, S. et al. Degradation of textile dyes under subcritical water conditions in the presence of hydrogen peroxide. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 92, n. 4, p. 615–622, 2014.
- DASH, M. et al. Progress in Polymer Science Chitosan — A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, v. 36, n. 8, p. 981–1014, 2011.
- DESBRIÈRES, J.; GUIBAL, E. Chitosan for wastewater treatment. *Polymer International*, v. 67, n. 1, p. 7–14, jan. 2018.
- DISMEMBERED. Intérprete: Jerry Cantrell. Compositor: Jerry Cantrell. *In: Brighthen: Jerry Cantrell*. Califórnia: Double J Music, 2021 CD, faixa 8.
- DUTRA, F. V. A. et al. Functional polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite as an efficient adsorbent material for removing pharmaceuticals from aqueous media. *Journal of Environmental Management*, v. 221, p. 28–37, 1 set. 2018.
- ELANTHAMILAN, E. et al. Polyaniline based charcoal/Ni nanocomposite material for high performance supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 2, n. 4, p. 811–819, 28 mar. 2018.
- ESKANDARI, E. et al. A review on polyaniline-based materials applications in heavy metals removal and catalytic processes *Separation and Purification Technology* Elsevier B.V., , 16 jan. 2020.
- FONTANA, K. B. et al. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 124, p. 329–336, 2016.

GADDAM, S.; STAGNER, W. C. Sucrose Octaacetate Chemical Kinetics and Shelf Lives at Various Formulation pHs. *AAPS PharmSciTech*, v. 19, n. 1, p. 176–183, 2018.

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3973–3993, 1960.

HAO, Z. et al. A sandwich - structured separator based on in situ coated polyaniline on polypropylene membrane for improving the electrolyte wettability in lithium - ion batteries. n. May, p. 8049–8056, 2019.

HARIJAN, D. K. L.; CHANDRA, V. Magnetite/graphene/polyaniline composite for removal of aqueous hexavalent chromium. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 39, 15 out. 2016.

HASANZADEH, M.; SIMCHI, A.; SHAHRIYARI FAR, H. Nanoporous composites of activated carbon-metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 81, p. 405–414, 2020.

HERATH, A. et al. Biochar-supported polyaniline hybrid for aqueous chromium and nitrate adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 296, p. 113186, out. 2021a.

HLEKELELE, L. et al. Synthesis and characterization of polyaniline, polypyrrole and zero-valent iron-based materials for the adsorptive and oxidative removal of bisphenol-A from aqueous solution. *RSC Advances*, v. 9, n. 25, p. 14531–14543, 2019.

HOSSEINI, S. M. et al. Fabrication of mixed matrix anion exchange membrane decorated with polyaniline nanoparticles to chloride and sulfate ions removal from water. p. 6135–6145, 2019.

HUDAIB, B. et al. Poly (vinylidene fl uoride)/ polyaniline / MWCNT nanocomposite ultra fi ltration membrane for natural organic matter removal. *Separation and Puri fi cation Technology*, v. 190, n. May 2017, p. 143–155, 2018.

IGBERASE, E.; OSIFO, P.; OFOMAJA, A. The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and desorption studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 362–369, 1 mar. 2014.

IUPAC. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl.Chem*, v. 54, n. 11, p. 22–22, 1982.

JANAKI, V. et al. Polyaniline/chitosan composite: An eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. *Synthetic Metals*, v. 162, n. 11–12, p. 974–980, 2012a.

JANAKI, V. et al. Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, n. 4, p. 1437–1444, 6 nov. 2012b.

- JIANG, Z. et al. Effect of chitosan oligosaccharide-conjugated selenium on improving immune function and blocking gastric cancer growth. *European Journal of Pharmacology*, v. 891, n. October 2020, p. 173673, 2021.
- KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite. *Journal of Water Process Engineering*, v. 1, p. 37–45, abr. 2014.
- KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*, v. 263, p. 168–177, mar. 2015.
- KHALILI, R. Preparation and Characterization of Polyaniline/Sb₂O₃ Nanocomposite and its Application for Removal of Pb(II) from Aqueous Media. *International Journal of Engineering*, v. 27, n. 2 (B), fev. 2014.
- KUTORGLO, E. M. et al. Nitrogen-rich hierarchically porous polyaniline-based adsorbents for carbon dioxide (CO₂) capture. *Chemical Engineering Journal*, v. 360, n. September 2018, p. 1199–1212, 2019.
- LASHKENARI, M. S. et al. Use of core-shell polyaniline/polystyrene nanocomposite for removal of Cr (VI). *High Performance Polymers*, v. 24, n. 5, p. 345–355, 18 ago. 2012.
- LEAL, A. N. R. 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—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2021.
- MASSARELLI, E. et al. Polyvinyl alcohol / chitosan wound dressings loaded with antiseptics. v. 593, n. November 2020, 2021.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5a ed. [s.l.] McGraw-Hill Book Company, 1993.
- MIRMOHSENI, A.; AZIZI, M.; DORRAJI, M. S. S. Cationic graphene oxide nanosheets intercalated with polyaniline nanofibers: A promising candidate for simultaneous anticorrosion, antistatic, and antibacterial applications. *Progress in Organic Coatings*, v. 139, p. 105419, fev. 2020.
- MONDAL, S. et al. Network of Polyaniline Nanotubes for Wastewater Treatment and Oil/Water Separation. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 1, n. 7, p. 1624–1633, 12 jul. 2019.
- NASAR, A.; MASHKOOR, F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 6, p. 5333–5356, 2019.
- NOREEN, S. et al. Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 147, p. 439–452, mar. 2020.

OLIVEIRA, L. R. DE. A INFLUÊNCIA DO AQUECIMENTO NA ESTRUTURA SEMICRISTALINA DA POLIANILINA SAL DE ESMERALDINA (PANI-ES). Dissertação de Mestrado—Manaus: Universidade Federal do Amazonas, 2015.

PATRA, B. N.; MAJHI, D. Removal of Anionic Dyes from Water by Potash Alum Doped Polyaniline: Investigation of Kinetics and Thermodynamic Parameters of Adsorption. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 119, n. 25, p. 8154–8164, 2015.

PETKOVA, N. et al. “ Green ” Synthesis of Sucrose Octaacetate and Characterization of Its Physicochemical Properties and Antimicrobial Activity *. *Chem. Biochem. Eng.*, v. 31, n. 4, p. 395–402, 2017.

QIU, H. et al. Synthesis of polyaniline nanostructures via soft template of sucrose octaacetate. *Synthetic Metals*, v. 160, n. 11–12, p. 1179–1183, 2010.

RATUCHNE, F.; DANCZUCK, M.; DE CASTRO, E. G. Enhanced stability and conductivity of (Polyaniline/chitosan) composites. *Orbital*, v. 10, n. 3, p. 239–246, 2018.

Ribeiro, L. de M. (2022). *Análise estatística e numérica da estimação de parâmetros cinéticos do modelo de Langmuir-Hinshelwood*. Trabalho de Conclusão de Curso—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2022.

ROSOVA, E. Y. et al. New Polyaniline / Chitosan Composite Systems : Synthesis , Structure , and Functional Properties. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 88, n. 11, p. 1788–1792, 2015.

ROUQUEROL, F. et al. Adsorption by Powders and Porous Solids. Second ed. [s.l.: s.n.].
SABARISH, R.; UNNIKRISHNAN, G. Polyvinyl alcohol / carboxymethyl cellulose / ZSM-5 zeolite biocomposite membranes for dye adsorption applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 199, n. February, p. 129–140, 2018.

SAEB, M. R. et al. Synthetic route of polyaniline (I): Conventional oxidative polymerization. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

SAEB, M. R.; ZARRINTAJ, P. Polyaniline/graphene-based nanocomposites. *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*, p. 165–175, 1 jan. 2019.

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

SHARMA, G. et al. Lanthanum/Cadmium/Polyaniline bimetallic nanocomposite for the photodegradation of organic pollutant. *Iranian Polymer Journal*, v. 24, n. 12, p. 1003–1013, 29 dez. 2015.

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

SILVA, D. C. T. E. ESTUDO DA SÍNTESE DE POLIANILINA EM REATOR PERFEITAMENTE AGITADO E CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

E RAMAN. Relatório de Estágio Curricular—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

SILVA, M. L. M. DA. Estudo da Conversão de Sacarose em Octaacetato de Sacarose (SOA) com Avaliação de Modelos Cinéticos. Trabalho de Conclusão de Curso—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

SILVA, M.A.C. DA. Avaliação experimental e modelagem, do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado. Dissertação de Mestrado - Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

SILVA, S. R. T. DA. Desenvolvimento e avaliação da tecnologia de produção de ésteres homogêneos de sacarídeos por acetilação catalítica. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

SINGH, P.; SHUKLA, S. K. Advances in polyaniline-based nanocomposites *Journal of Materials Science* Springer New York LLC, , 1 fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04141-z>>. Acesso em: 29 nov. 2020

STAGNER, W. C. et al. Sucrose octaacetate. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. v. 44

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

TANZIFI, M. et al. Modelling of dye adsorption from aqueous solution on polyaniline/carboxymethyl cellulose/TiO₂ nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 519, p. 154–173, jun. 2018.

TENG, X. P. et al. Preparation of polyaniline iron oxide composite (PANI/Fe₃O₄) for enhanced Congo red removal performance. *Materials Today: Proceedings*, 26 fev. 2021.

THEERAKARUNWONG, C. D.; BOONTONG, D. Removal and recyclable chitosan nanowires : Application to water soluble dyes. *Results in Chemistry*, v. 2, p. 100024, 2020.

TIEN, C. Adsorption Equilibrium Relationships, Isotherm Expressions, Their Determinations, and Predictions. In: *Introduction to Adsorption*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 23–85.

VARGHESE, L. R.; DAS, D.; DAS, N. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environments using gum based and clay based polyaniline/chitosan nanobiocomposite beads and microspheres: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and ex-situ studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 33, n. 7, p. 2114–2126, 16 jul. 2016.

WANG, H. et al. Preparation and characterization of multilayer films composed of chitosan , sodium alginate and carboxymethyl chitosan-ZnO nanoparticles. *Food Chemistry*, v. 283, n. November 2018, p. 397–403, 2019a.

WANG, N. et al. Removal of methylene blue by Polyaniline / TiO₂ hydrate : Adsorption kinetic , isotherm and mechanism studies. *Powder Technology*, v. 347, p. 93–102, 2019b.

WONG, Y. C. et al. Equilibrium Studies for Acid Dye Adsorption onto Chitosan. *Langmuir*, v. 19, n. 27, p. 7888–7894, 2003.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review *Advances in Colloid and Interface Science* Elsevier, , 2014.

YANG, D. et al. Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. *Polymer*, v. 163, n. November 2018, p. 74–85, 2019.

YAVUZ, A. G.; UYGUN, A.; BHETHANABOTLA, V. R. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 75, n. 3, p. 448–453, 11 fev. 2009.

ZARRINTAJ, P. et al. PANI-based nanostructures. In: *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 121–130.

ZIĘBA, A. et al. Activity and stability of polyaniline-sulfate-based solid acid catalysts for the transesterification of triglycerides and esterification of fatty acids with methanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 383, n. 1–2, p. 169–181, 31 jul. 2010.

ZOU, P. et al. Advances in characterisation and biological activities of chitosan and chitosan oligosaccharides. *Food Chemistry*, v. 190, n. 12, p. 1174–1181, 2016.

APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA PRETO DE REMAZOL