



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

DAINA DAYANA ARENAS BUELVAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
COMPÓSITOS BASEADOS EM
POLIANILINA/MAGNETITA: UMA APLICAÇÃO À
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Londrina
2023

DAINA DAYANA ARENAS BUELVAS

**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
COMPÓSITOS BASEADOS EM
POLIANILINA/MAGNETITA: UMA APLICAÇÃO À
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Co-orientador: Prof. Dr. Bruno Luiz Santana Vicentin

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

B928s BUELVAS, DAINA DAYANA ARENAS.

Síntese e caracterização físico-química de compósitos baseados em polianilina/magnetita: uma aplicação à adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa. / DAINA DAYANA ARENAS BUELVAS. - Londrina, 2023. 92 f. : il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Coorientador: Bruno L.S. Vicentin.

Coorientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Polímeros condutores - Tese. 2. Óxido de ferro - Tese. 3. Metodologia de superfície de resposta (MSR) - Tese. 4. Design de experimentos - Tese. I. Di Mauro, Eduardo . II. Vicentin, Bruno L.S. . III. Dall'Antonia, Luiz Henrique . IV. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. V. Título.

CDU 53

DAINA DAYANA ARENAS BUELVAS

**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE
COMPÓSITOS BASEADOS EM
POLIANILINA/MAGNETITA: UMA APLICAÇÃO À
ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Marilene Turini Piccinato
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR, Londrina

Prof. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Ricardo Vignoto
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Andrelson Wellington Rinaldi
Universidade Estadual de Maringá – UEL

Londrina, 06 de abril de 2023.

Dedico este trabajo a cada persona que ha contribuido de alguna forma en mi vida.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Bruno Vicentin, Prof. Dr. Eduardo Di Mauro e Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia, primeiramente pela oportunidade que vocês me dão a cada dia, muito obrigada pela confiança, por serem o fundamento da minha formação profissional;
- Ao meu colega e amigo o MSc. Luan Camargo, pela parceria que se tornou amizade, pela inspiração que você me traz quando vejo o teu excelente trabalho, muito obrigada por cada segundo que você tem investido para me ensinar;
Ao Prof.Dr. César Ricardo Teixeira Tarley e a estudante de mestrado Ingrid Kauana Iagla Salgado pela colaboração com as medidas de Espectrometria de absorção atômica;
- Ao Prof. Dr. Daniel Farinha, pela parceria, sugestões, conselhos ao longo destes anos;
- Ao Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica (LARPE), por me receber e me permitir fazer parte de vocês;
- Ao Laboratório de Eletroquímica e Materiais (LEMA) pela disponibilidade do espaço para fazer as sínteses e as caracterizações (UV-Vis, BET, DLS) do material, obrigada por me acolher, por me ensinar a gostar da Química e porque se tornaram meu lugar favorito da UEL.
- Ao Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi (Universidade Estadual de Maringá) pela análise da MEV;
- À Prof^ª. Dra Ieda Spacino Scarmínio do Laboratório de Quimiometria em Ciências Naturais (LQCN - UEL) pela disponibilidade de diversos equipamentos;
- À banca avaliadora, Prof^ª. Dr. Marilene Turini Piccinato, Prof. Dr. Edson Laureto, Prof. Dr. Roberto Matos e Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi, pela contribuição.
- Aos meus colegas e amigos do LEMA: Guilherme, Julia, Gustavo, Pedro, Sannah e Justem, pela colaboração e ensinamento, por cada café, por cada um daqueles dias de conversas sem fim, pela parceria;
- À CAPES, CNPq e Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro;
- À minha família;
- Aos meus pais, Leonardo e Diana, e meus irmão Malory, Maria, Karina e Yanfer, por serem minha vida, meu tudo;
- Aos meus amigos Isaele, Dania, Said, Alamzeb e Adriana pela amizade.

**La vida no es fácil. - Y si lo fuera?
No tendría sentido.**

BUELVAS, Daina Arenas. **Síntese e caracterização físico-química de compósitos baseados em polianilina/magnetita: uma aplicação à adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa**. 2023. (Número total de folhas) 92 f. Tese de Doutorado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO GERAL

Os grandes avanços na indústria têxtil têm causado sérios problemas ambientais, uma vez que estas indústrias utilizam corantes sintéticos em seus produtos e, como resultado, geram uma quantidade considerável de efluentes contaminados causando poluição das águas. Portanto, o tratamento de águas residuais contendo tais corantes tornou-se uma preocupação ambiental significativa. Este estudo teve como objetivo obter um compósito (CP) reutilizável à base de polímero condutor para remoção do corante azul de metileno (AM) em solução aquosa. Para isso, CPs com diferentes proporções molares de anilina:Fe₃O₄ (10:1 e 50:1) foram sintetizados, caracterizados e utilizados como adsorventes no estudo de adsorção do AM. A metodologia de superfície de resposta (MRS) associada a um planejamento composto central (CCD), foi aplicado para otimizar os parâmetros operacionais (pH, temperatura e concentração de adsorvente) e construir um modelo empírico capaz de prever a porcentagem de remoção do AM. Os resultados das isotermas e modelos cinéticos de adsorção foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich, pseudoprimeira-ordem (PPO), pseudosegunda-ordem (PSO) e difusão intrapartícula (IPD). Além disso, foram calculados os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH , ΔS) para determinar o valor energético e a natureza envolvida no processo de adsorção. A caracterização físico-química (FTIR, DRX, MEV, DLS, fisissorção do N₂ a 77K, Magnetometria e potencial Zeta) confirmou a formação das estruturas desejadas. O CP 50:1 apresentou melhor desempenho na remoção do AM. O pH e sua interação com a temperatura e concentração do adsorvente foram significativos. A isoterma de Langmuir e o modelo cinético PSO se ajustaram bem aos dados de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 61,51 mg g⁻¹ em 30 min. O IPD revelou que a difusão intrapartícula está envolvida no processo de adsorção, mas não é o único mecanismo limitante na adsorção. A incorporação de Fe₃O₄ na matriz da PANI melhorou a eficiência de adsorção do CP 50:1 aumentando sua área específica e diâmetro médio de poros. Além disso, o modelo estatístico proposto a partir da otimização do sistema mostrou-se eficiente ($R^2 = 0,9956$) para determinar a porcentagem de remoção do AM de uma solução aquosa. Os valores calculados de ΔG° negativo e ΔH° positivo sugeriram a natureza espontânea e endotérmica do processo de adsorção. A adsorção do AM pelo material é de natureza física. Consequentemente, CPs baseados em PANI/Fe₃O₄ podem ser usados pelo menos três vezes, mantendo seu desempenho absorvivo acima de 70%. Além disso, a recuperação do material pode ser facilmente realizada com auxílio de um ímã, seguido de tratamento químico com ácido (HCl – 0,1 mol L⁻¹).

Palavras-chave: Polímeros condutores; Óxido de ferro; Corante catiônico; Metodologia de superfície de resposta (MSR); Design de experimentos.

BUELVAS, Daina Arenas. **Synthesis and physical-chemical characterization of composites based on polyaniline/magnetite: an application to the adsorption of methylene blue dye in aqueous solution.** 2023. (Número total de folhas) 92 f. Tese de Doutorado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

GENERAL ABSTRACT

The significant advances in the textile industry have caused severe environmental problems since they use synthetic dyes in their products and, as a result, generate a considerable number of contaminated effluents caused by water. Therefore, wastewater treatment containing such dyes has become a significant environmental concern. This study aimed to obtain a reusable composite based on a conductive polymer for removing methylene blue (MB) dye in an aqueous solution. For this, CPs with different molar ratios of aniline: Fe_3O_4 (10:1 and 50:1) were synthesized, characterized, and used as adsorbents in the study of AM adsorption. The response surface methodology (RSM) associated with a central composite design (CCD) was applied to optimize the operational parameters (pH, temperature, and adsorbent concentration) and build an empirical model capable of predicting the percentage of MB removal. The results of isotherms and adsorption kinetic models were fitted by Langmuir, Freundlich, pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO), and intraparticle diffusion (IPD) models. Furthermore, thermodynamic parameters (ΔG , ΔH , ΔS) were calculated to determine the energy value and the nature involved in the adsorption process. The physical-chemical characterization confirmed the formation of the desired structures. CP 50:1 showed better performance in MB removal. The pH and its interaction with temperature and adsorbent concentration were impressive. The Langmuir isotherm and the PSO kinetic model fit the adsorption data well. The maximum adsorption capacity was 61.51 mg g^{-1} in 30 min. IPD revealed that intraparticle diffusion is involved in adsorption, but it is not the only limiting mechanism in adsorption. Incorporating Fe_3O_4 in the PANI matrix improved the adsorption efficiency of the PANI/ Fe_3O_4 CPs, increasing their specific area and average pore diameter. In addition, the statistical model proposed from the system optimization proved efficient ($R^2 = 0.9956$) in determining the percentage of AM removal from an aqueous solution. The calculated values of negative ΔG° and positive ΔH° suggested the spontaneous and endothermic nature of the adsorption process. The adsorption of AM by the material is physical. Consequently, PANI/ Fe_3O_4 -based compounds can be used at least three times, keeping their absorptive performance above 70%, and can be easily separated from water using a magnet after treatment.

Key-words: Conductive polymers; iron oxide; Cationic dye; Response Surface Methodology (MSR); Experiment design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema das seis etapas para a metodologia de superfície de respostas. Fonte: do Autor.....	19
Figura 2 - A ilustração representa o número de publicações durante a última década com os termos <i>polyaniline</i> , <i>polypyrrole</i> e <i>polythiophenes</i> . Fonte: base de dados Scopus.....	22
Figura 3 - Aplicação dos polímeros condutores. Fonte: do Autor.	23
Figura 4 - Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental após a hibridização do tipo sp^2 . Fonte: adaptado de.....	24
Figura 5 - Vários processos de dopagem em polímeros condutores. Fonte: Adaptado de (IQBAL; AHMAD, 2018).	26
Figura 6 - Estrutura geral da polianilina sem dopagem. Unidades reduzidas (y) e unidades oxidadas (1 - y). Fonte: do Autor.....	28
Figura 7 – Esquema do processo de oxidação química da anilina até a formação do polímero condutor PANI. Fonte: Adaptado de (IQBAL; AHMAD, 2018).	29
Figura 8 - Estrutura cristalina da magnetita. Esferas roxas – Fe^{+2} ; esferas douradas - Fe^{+3} ; esferas cinzas – O^{-2} . Fonte: do Autor.	30
Figura 9 - Estrutura molecular do Azul de Metileno. Fonte: adaptado de (OLADOYE et al., 2022).....	32
Figura 10 – Esquema ilustrativo do processo de adsorção. Difusão das moléculas do mais concentrado para o menos concentrado - Filme (I), difusão intrapartícula nos poros (II) e adsorção na superfície do adsorvente (III). Fonte: do Autor.	33
Figura 11 - Sistema utilizado para a obtenção da PANI. Fonte: do autor.	37
Figura 12 - Ilustração das etapas envolvidas na obtenção das partículas de Fe_3O_4 . Preparo das soluções com os óxidos de ferro (A), coprecipitação dos Fe (II) e Fe (III) (B), processo de lavagem até um pH neutro (C). Fonte: do Autor.	38
Figura 13 - Material denominado como compósito de PANI/ Fe_3O_4 . Fonte: do autor.	39
Figura 14 - Curvas analíticas correspondentes elementos carbono (a), hidrogênio (b), nitrogênio (c) e enxofre (d). Fonte: Fornecidas pela central de análises da Universidade Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco.	40
Figura 15 - Adaptação do processo de combustão para obter o teor de íons de cloreto nas	

amostras PANI, e os compósitos 10:1 e 50:1. Fonte: Adaptado de (BURFIELD; NG, 1984).

.....	41
Figura 16 - Curva analítica para determinação do Fe. Fonte: do Autor.	43
Figura 17 - Espectros de absorção UV-Vis da solução AM em diferentes concentrações em pH 12,0 (a) e curva analítica para determinar a concentração do corante AM em um pH 12,0 e 4,0 (b). Fonte: do autor.	48
Figura 18 - Espectros FTIR de Fe_3O_4 (M) (a), compostos 10:1 (b) e 50:1 (c), e PANI (P) (d). Fonte: do autor.	51
Figura 19 - Difrátogramas de raios X das amostras Fe_3O_4 (a), 10:1 (b), 50:1 (c), e PANI (d). Fonte: do Autor.	54
Figura 20 - Fotomicrografias e espectros DLS de Fe_3O_4 (a, a'), 10:1 (b, b'), 50:1 (c, c'), e PANI (d, d'). Fonte: do autor.	56
Figura 21 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): Fe_3O_4 (a), 10:1 (b), 50:1 (c), e PANI (d). Fonte: do Autor.	57
Figura 22 - Gráfico de distribuição do diâmetro dos poros, obtido pelo método BJH. Fonte: do Autor.	58
Figura 23 - Curvas de histerese a temperatura ambiente das amostras Fe_3O_4 (a), 10:1 (b), 50:1 (c), e PANI (d). Fonte: Do autor.	60
Figura 24 - Porcentagem de remoção do AM com a Fe_3O_4 , a PANI, e os compósitos 10:1 e 50:1 à temperatura de 25°C, concentração de AM de 4 mg L ⁻¹ , pH 5,0 e 120 rpm. por um período de 60 min. Fonte: do autor.	61
Figura 25 - Diagrama de Pareto e gráfico da probabilidade normal dos dados experimentais. Fonte: do Autor.	63
Figura 26 - Curva de zeta potencial da PANI e Fe_3O_4 (a); e dos compósito 10:1 e 50:1. O pH foi ajustado com soluções de HCl e NaOH (0,1 mol L ⁻¹). Condições experimentais: concentração do material: 0,2 mg mL ⁻¹ ; solvente: água; volume: 25 mL; temperatura: 25°C. Fonte: do Autor.	64
Figura 27 - Gráficos de superfície de resposta 3D: (a) efeito da temperatura × pH, na concentração de adsorvente constante (3 mg L ⁻¹) e (b) efeito da dosagem do adsorvente × pH e temperatura de 30 °C. Fonte: do Autor.	67
Figura 28 - Interpretação geométrica dos efeitos principais envolvidos no processo de	

adsorção do azul de metileno..... 68

Figura 29 - Modelos de isotermas com barras de erro aplicados aos dados experimentais. Ajuste da isoterma de Langmuir (a), ajuste da isoterma de Freundlich (b) e comparação dos dois modelos (c). Condições experimentais: Concentração de AM: 4 – 1000 mg L⁻¹; pH 12,0; dosagem: 2,0 g mL⁻¹; volume: 25 mL; temperatura: 25°C; tempo: 24 h, 120 rpm. Fonte: do Autor..... 70

Figura 30 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Pseudoprimeira-ordem (PPO) (a), pseudosegunda-ordem (PSO) (b), comparação dos modelos PPO e PSO, e o modelo de difusão intra partículas (IPD) (d). Condições experimentais: Concentração de AM: 400 mg L⁻¹ (concentração de equilíbrio obtido da isoterma Langmuir); pH 12,0; dosagem: 2,0 g mL⁻¹; volume: 25 mL; temperatura: 25°C; tempo total: 60 min, 120 rpm. Fonte: do Autor..... 73

Figura 31 – Gráfico $\ln K_L$ versus $1/T$ para a adsorção do AM com o compósito 50:1. Condições experimentais: pH 12; dosagem: 0,5 g L⁻¹; Volume: 30 mL; tempo: 60 min; Temperaturas: 288, 303 e 318 K). 75

Figura 32 - Dissociação do corante azul de metileno em um cátion complexo com carga positiva e íon cloreto carregado negativamente. Fonte: adaptado de (KHAN et al., 2022). 77

Figura 33 - Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção para o AM em compósitos de PANI/Fe₃O₄. (a: interação π - π ; b: interação hidrofóbica; c: interação eletrostática; d: ligação de hidrogênio). Fonte: do Autor..... 78

Figura 34 – Espectros FTIR do compósito 50:1, antes da adsorção (linha verde – 50:1) e após a adsorção (linha verde – 50:1+ AM). Fonte: do Autor. 78

Figura 35 - Fotomicrografias correspondentes ao compósito 50:1, antes da adsorção (a), após a adsorção (b) e recuperado (c)..... 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese dos materiais.	36
Tabela 2 – Proporção molar de anilina:Fe ₃ O ₄ na síntese dos compósitos 10:1 e 50:1.....	39
Tabela 3 - Configuração codificada (-, 0, +) do planejamento fatorial 2 ³ com três pontos centrais para estudar a influência de três fatores na porcentagem de adsorção do corante azul de metileno usando compósitos de PANI/ Fe ₃ O ₄	46
Tabela 4 - Composição química da PANI e os compósitos 10:1 e 50:1 por análise elementar (CHNS), técnica de combustão e espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS).	50
Tabela 5 - Atribuições de bandas características de absorção no infravermelho de Fe ₃ O ₄ , PANI, compostos 10:1 e 50:1.....	53
Tabela 6 - A área específica (SSA), tamanho médio das partículas, volume específico de poros e distribuição do tamanho de poros da PANI, Fe ₃ O ₄ e PANI/Fe ₃ O ₄ (10:1 e 50:1) foram obtidos através do procedimento de fisissorção de N ₂ a 77 K (adsorção-dessorção) com o método BET.....	58
Tabela 7 - Valores da magnetização de saturação (M _s), coercividade (H _c) e magnetização remanescente (M _r) da Fe ₃ O ₄ , e dos compósitos 10:1 e 50:1.....	60
Tabela 8 - Configurações do planejamento fatorial para os dados experimentais (CCD), valor real da resposta (%AM) e os valores preditos pelo modelo 2FI. Os valores da resposta correspondem à média obtidos da triplicata ± desvio padrão (DP).	62
Tabela 9 - Modelo estatístico que melhor descreve os dados experimentais determinado pela ANOVA.....	66
Tabela 10 - Parâmetros e coeficiente de correlação dos modelos das isotermas de adsorção do corante AM com o compósito 50:1.	70
Tabela 11 - Trabalhos na literatura que pesquisaram a adsorção do AM com diferentes absorventes.	71
Tabela 12 - Parâmetros e coeficiente de correlação dos modelos cinéticos de adsorção do corante AM com o compósito 50:1.	74
Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos encontrados para adsorção de corante AM no adsorvente 50:1.....	76

Tabela 14 - Desempenho do compósito 50:1 nos ciclos de adsorção/dessorção de na remoção de corante AM.	80
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno;
%AM	Porcentagem de remoção do corante azul de metileno
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller;
BJH	Brunauer, Emmett e Teller;
CCD	Central Composite Design (Planejamento composto central);
CPs	Compósitos;
DLS	Dynamic light scattering (Espalhamento de luz dinâmico);
DRX	Difração de Raios-X;
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier);
IPD	Intraparticle diffusion - Weber e Morris (Difusão intrapartícula);
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada);
MEV	Microscopia eletrônica de varredura;
MSR	Metodologia de superfície de resposta;
PANI	Polianilina;
PT	Politiofeno
PPy	Polipirrol
PCs	Polímeros condutores
PPO	Pseudoprimeira-ordem;
PSO	Pseudosegunda-ordem;
R ²	Coeficiente de Correlação
SSA	Specific surface Area (Área específica);
2FI	Soma sequencial de quadrados com interação de dois fatores principais;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
SUMÁRIO	XV
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. JUSTIFICATIVA	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. POLÍMEROS CONDUTORES	21
2.1.1. Condução nos Polímeros	23
2.1.2. Dopagem em polímeros condutores	25
2.2. Polianilina (PANI)	27
2.2.1. Oxidação química da PANI.....	28
2.2.2. Magnetita	29
2.2.3. Compósitos de PANI/Fe ₃ O ₄	31
2.3. APLICAÇÃO: COMPÓSITOS DE PANI/Fe ₃ O ₄ USADOS COMO ADSORVENTES DE CORATES.....	32
2.3.1. Corante Azul de Metileno (AM)	32
2.3.2. Processo de adsorção	32
2.3.3. Compósitos PANI/Fe ₃ O ₄ como adsorventes	34
3. OBJETIVOS	35
3.1. OBJETIVO GERAL	35
3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	35
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1. MATERIAIS.....	36
4.1.1. Reagentes.....	36
4.1.2. Síntese da PANI	37
4.1.3. Síntese das partículas Fe ₃ O ₄	37
4.1.4. Síntese dos compósitos PANI/Fe ₃ O ₄	38
4.2. CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	39
4.2.1. Composição elementar	39
4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44

4.2.4.	Difração de Raios X (DRX)	44
4.2.5.	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	44
4.2.6.	Análise Textual.....	45
4.2.7.	Magnetometria de amostra vibrante (VMS).....	45
4.2.8.	Medidas de Potencial Zeta.....	45
4.3.	TÉCNICA ESTATÍSTICAS MSR E CCD	46
4.4.	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	47
4.5.	ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	48
4.6.	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	49
4.7.	Experimentos de reciclagem.....	49
5.	RESULTADO E DISCUSSÕES.....	49
5.1.	CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	50
5.1.1.	Análise elementar	50
5.1.2.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	51
5.1.3.	Análise de difração de raios X.....	53
5.1.4.	Microscopia eletrônica de varredura e espalhamento de luz dinâmico	55
5.1.5.	Análise textural.....	57
5.1.6.	Magnetometria de amostra vibrante (VMS).....	59
5.2.	ANÁLISE ESTATÍSTICO MSR E CCD.....	60
5.2.1.	Interpretação dos efeitos	62
5.2.2.	Efeito do pH no processo de adsorção	64
5.2.3.	Análise de variância ANOVA	65
5.3.	Cinética e Isotermas de Adsorção.....	68
5.3.1.	Isotermas de adsorção.....	68
5.3.2.	Modelos cinéticos	71
5.4.	Parâmetros termodinâmicos.....	74
5.5.	Mecanismo de Adsorção.....	77
5.6.	Testes de reuso do Adsorvente	79
5.7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
	REFÊRENCIAS	83
	APÊNDICE.....	91

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda e a escassez global de água potável exigem novos métodos de tratamento de águas residuais, das quais a adsorção é uma maneira rápida e eficaz de remover poluentes orgânicos e inorgânicos da água poluídas pelas indústrias, especialmente aquelas que utilizam corantes para a coloração de seus produtos (SARASA *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2018). Os corantes têm despertado a atenção devido ao seu alto potencial poluente, sendo preocupante sua presença em águas residuais devido à variedade e complexidade química desses produtos, que são classificados como poluentes emergentes (DUHAN; KAUR, 2021). O corante azul de metileno (AM) é um composto orgânico aromático bastante empregado nas indústrias têxtil e de papel (FITO; ABRHAM; ANGASSA, 2020; RAFATULLAH *et al.*, 2010). Esta molécula é amplamente estudada porque se apresenta como modelo, pois as bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em determinadas regiões do espectro (CHEN; FENG; YAN, 2016; MINISY; SALAHUDDIN; AYAD, 2021; YAN *et al.*, 2015).

Os polímeros condutores (PCs) polianilina (PANI), polipirrol (PPy), politiofeno (PT) e suas derivações, ganharam atenção como adsorventes para remoção de corantes no tratamento de águas residuais devido à sua fácil síntese, química redox única, não toxicidade e capacidade de adsorção/dessorção (ZARE; MOTAHARI; SILLANPÄÄ, 2018). No entanto, esses materiais apresentam complexidades no controle de porosidade, baixa reciclabilidade e baixa área específica (SSA, do inglês, specific surface area). O potencial uso da PANI como adsorvente no tratamento de poluentes se deve aos grupos amina e imina em sua estrutura química, que poderiam se ligar com os grupos funcionais presente na estrutura de alguns contaminantes (NASAR; MASHKOOR, 2019).

Recentemente, várias pesquisas têm usado como adsorvente materiais baseados em CP PANI/Fe₃O₄ de forma eficiente no estudo de adsorção de vários corantes (DUHAN; KAUR, 2021; MUHAMMAD *et al.*, 2019; PATIL; KHAIRNAR; SHRIVASTAVA, 2016; TAYEBI *et al.*, 2016; TENG *et al.*, 2021). No entanto, para estudar e entender o comportamento do sistema, esses estudos focam em uma otimização tradicional de vários

parâmetros, como pH, tempo de adsorção, temperatura, concentração inicial de solução de corante e concentração do adsorvente. Esta abordagem tradicional é limitada a alterar um parâmetro de cada vez, enquanto os demais parâmetros permanecem constantes. Além disso, esse processo é demorado e não representa o efeito de interação entre diferentes parâmetros, impossibilitando a compreensão integral do sistema (KARRI *et al.*, 2018). Para contornar essa limitação, modelos matemáticos para a otimização e controle de processos podem ser utilizados (SAEED *et al.*, 2015).

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma técnica matemática e estatística baseada no ajuste de modelos empíricos a dados experimentais para prever uma resposta (BEZERRA *et al.*, 2008; IGWEGBE *et al.*, 2019; SUKRITI *et al.*, 2017). A MSR é geralmente associada a um planejamento composto central (CCD, do inglês, central composite design), que envolve uma abordagem de escada de seis degraus (Figura 1). Como resultado é obtido um modelo estatístico e gráficos de superfície de resposta 3D com a interação entre quaisquer duas variáveis significativas, e seu efeito de interação na resposta. Tais modelos são avaliados através de expressões polinomiais (PRIYA *et al.*, 2018).

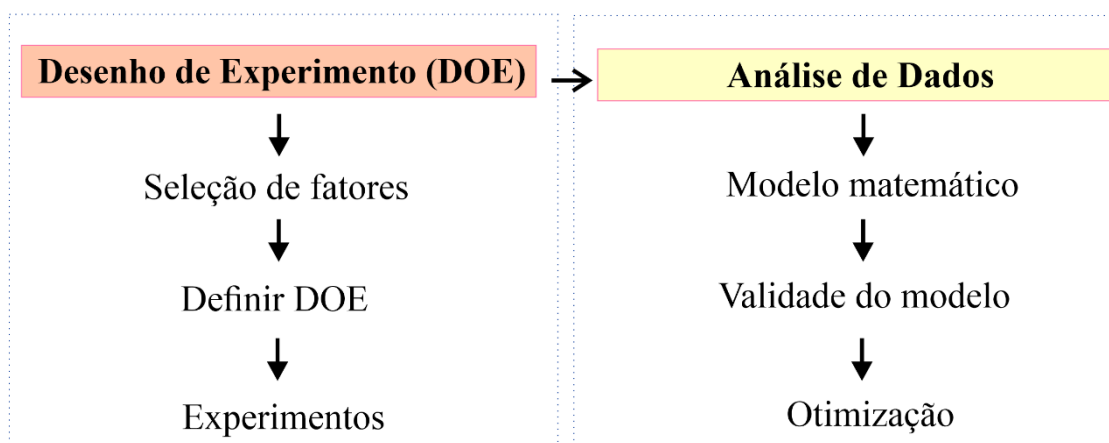


Figura 1 - Esquema das seis etapas para a metodologia de superfície de respostas a partir de um DOE (do inglês, design of experiments). Fonte: do Autor.

1.1. JUSTIFICATIVA

O corante AM é amplamente usado por indústrias de papel, plástico, cosméticos, têxtil, entre outras. Os efluentes descarregados dessas indústrias podem conter resíduos de corantes. Como consequência, o descarte de águas residuais contendo corantes sintéticos sem

o devido tratamento pode resultar em inúmeros problemas, como toxicidade, o que pode levar a náuseas, vômitos, tonturas ou hipertensão. Portanto, o tratamento de águas residuais contendo o AM tornou-se uma preocupação ambiental significativa (AHMAD, 2019; DUTTA et al., 2021; RAFATULLAH et al., 2010).

Os métodos convencionais para o tratamento de efluentes coloridos podem ser físicos, químicos ou biológicos. No entanto, os métodos químicos e biológicos não são aplicados na mesma proporção quanto os métodos físicos. Os métodos químicos têm como principal desvantagem o alto custo dos produtos químicos devido à flutuação de preços no mercado por causa da alta demanda e à taxa na qual os produtos químicos estão sendo produzidos. Quando se trata de métodos biológicos, a principal desvantagem é que requer uma área de terra substancial e é limitada pela sensibilidade à variação diurna da temperatura, bem como à toxicidade de produtos químicos (YAGUB *et al.*, 2014).

Entre todos os métodos físicos, o processo de adsorção tem sido relatado como o método mais eficaz no tratamento de efluentes contendo corantes. A adsorção tem grande importância devido à facilidade de operação, não resulta na formação de substâncias nocivas. A adsorção é um processo natural que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido. A substância que se acumula na superfície é chamada de adsorvato e o sólido no qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (DIN *et al.*, 2021).

O carvão ativado tem sido uma escolha popular como adsorvente para a remoção do AM de águas residuais, mas sua regeneração representa uma desvantagem. Portanto, existe a necessidade do desenvolvimento de materiais de fácil acesso e alta capacidade de adsorção, que possam ser usados de forma mais econômica (SHITU; IBRAHIM, 2014).

Nesta pesquisa é avaliado o uso de compósitos PANI/Fe₃O₄ como adsorventes na remoção do corante AM. Visa-se obter um material que possa ser reutilizado, o que o torna uma excelente opção custo/desempenho. Além disso, procura-se propor um modelo estatístico que permita otimizar os principais parâmetros que influenciam o processo de adsorção a fim de reduzir o número de experimentos, este fato ajudaria a diminuir custos e tempo de operação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros são macromoléculas compostas de muitas subunidades repetidas chamadas monômeros. "Polímero" vem das palavras gregas Poli, que significa muitos, e Meros, que significa partes. Portanto, polímero significa muitas partes (NAMSHEER; ROUT, 2021).

Os polímeros condutores (PCs) também são chamados de polímeros eletrônicos ou metais sintéticos e se enquadram em duas categorias: polímeros condutores extrínsecos e polímeros condutores intrínsecos (NAMSHEER; ROUT, 2021). Polímeros condutores extrínsecos são obtidos pela adição de cargas condutoras, como negro de fumo ou fibras metálicas, à matriz polimérica. No caso de polímeros condutores intrínsecos, o próprio polímero se torna um condutor após a deslocalização dos elétrons π na cadeia polimérica. Os PCs mais estudados são o politiofeno (PT), o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI) (MACDIARMID, 2001).

Os PCs são considerados uma descoberta pioneira que revolucionou o campo da ciência dos materiais e da nanotecnologia. Sua descoberta rendeu aos descobridores o Prêmio Nobel de Química em 2000, aos Prof. Heger, Prof. Shirakawa e Prof. Alan Mac Diarmid (IQBAL; AHMAD, 2018). Os PCs e seus derivados têm sido amplamente utilizados em muitas aplicações em vários campos, como medicina (sistemas de entrega de drogas, bioadesivos), revestimento, prevenção de corrosão, detecção (sensores e biossensores), armazenamento de carga (supercapacitores e baterias) e especialmente para engenharia ambiental (purificação de água e separação de gás) (DAS; PRUSTY, 2012; NAMSHEER; ROUT, 2021). A Figura 2 ilustra o número total de artigos online relacionados a PANI, PPy e PT na última década.

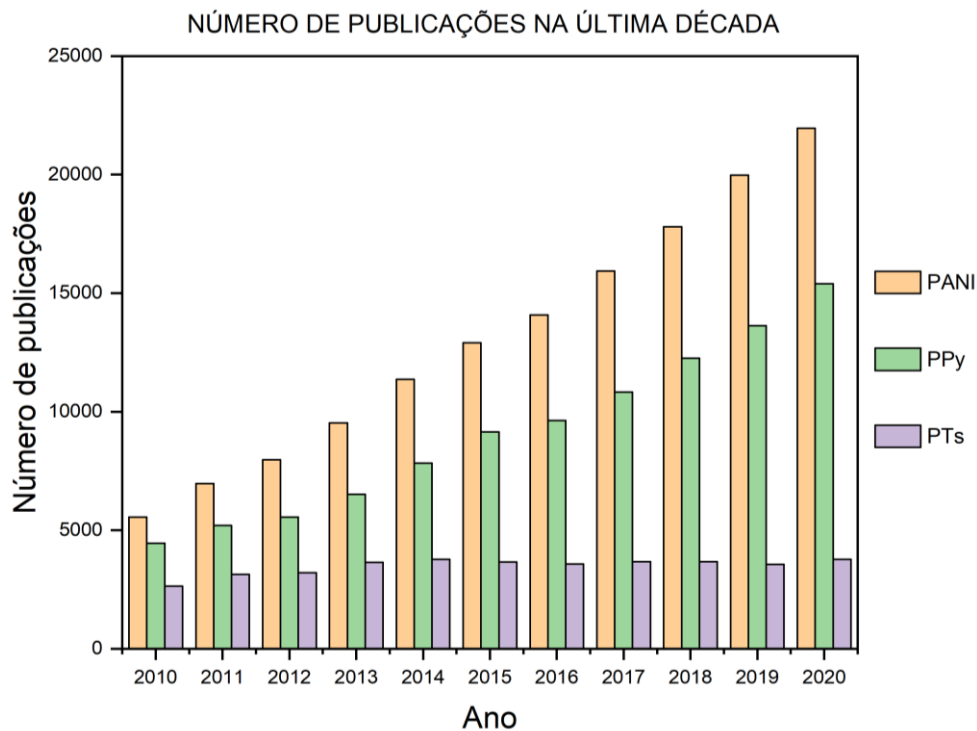


Figura 2 - Número de publicações durante a última década com os termos *polyaniline* (PANI), *polypyrrole* (PPy) e *polythiophenes* (PT). Fonte: base de dados Scopus.

Ao longo do tempo, a implementação de PCs em vários campos continua aumentando. No entanto, PANI e PPy têm atraído mais atenção dos pesquisadores do que o PT, e a diferença de artigos publicados é estatisticamente significativa. Os PC podem ter aplicabilidade como dispositivos eletrônicos, sensores químicos ou biológicos, catálise ou eletrocatalise, energia, absorção de micro-ondas, blindagem, aplicações no meio ambiente e biomedicina (Figura 3).

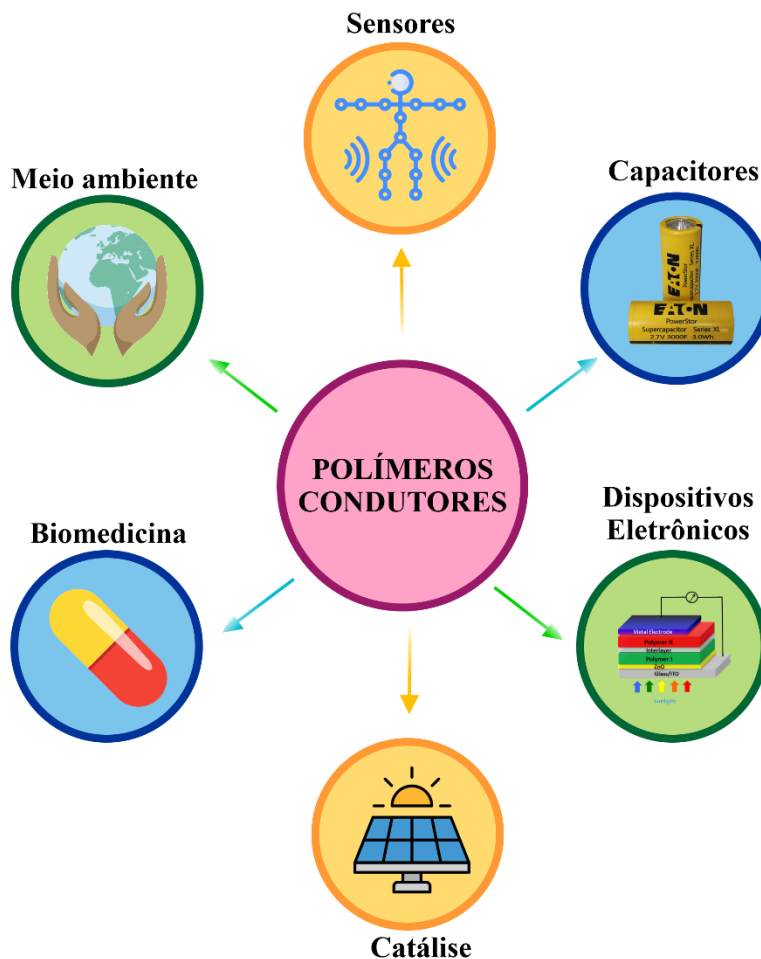


Figura 3 – Aplicação dos polímeros condutores. Fonte: do Autor.

2.1.1. Condução nos Polímeros

A estrutura conjugada dos polímeros condutores é a responsável por promover a condução elétrica nos polímeros. Na conjugação, ligações duplas e simples do átomo de carbono são alternadas. O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada de valência que sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^2 (Figura 4). Durante esse processo, um elétron localizado no subnível “s” é deslocado para o orbital vazio do subnível “p” (estado excitado) onde acontece a junção com dois orbitais do subnível “p” (p_x, p_y), o terceiro orbital p_z (responsável pelas ligações π) fica em um estado puro. Assim, três dos quatro elétrons de valência no átomo de carbono realizam ligações do tipo “sigma” (σ – ligações mais fortes) e um elétron ligações do tipo (π - ligações mais fracas).

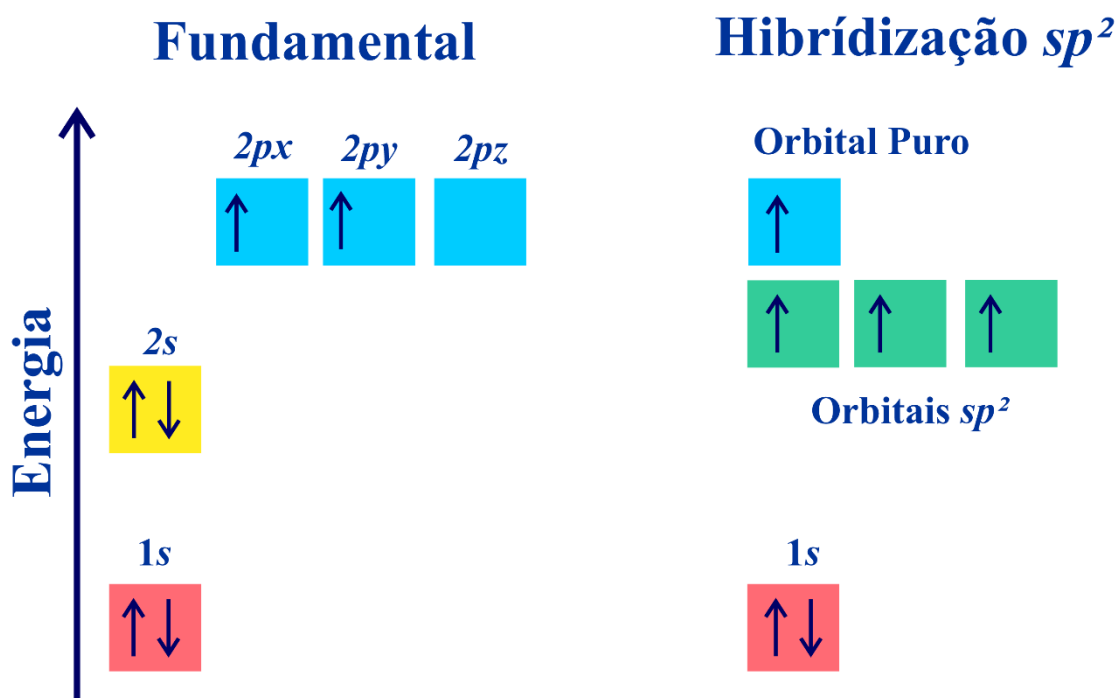


Figura 4 - Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental após a hibridização do tipo sp^2 . Fonte: adaptado de (JANGID et al., 2014).

A função das ligações σ é unir os átomos de carbono na cadeia polimérica. Enquanto, as ligações π (π) caracterizam um estado mais deslocalizado e se estende sobre toda a estrutura molecular do polímero, originando a formação de bandas π que podem ser desdobradas em duas sub-bandas, a banda π com orbitais completamente ocupados; e a banda π^* com orbitais completamente desocupados. O último nível (nível de Fermi) ocupado da banda π é denominado de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e o primeiro nível desocupado da banda π^* é denominado de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A região compreendida entre o HOMO e o LUMO é denominada de *gap*. A largura do espaçamento entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC) tem influência direta sobre a condutividade no polímero (JANGID *et al.*, 2014).

Uma outra perspectiva para entender a condução em polímeros pode ser explicada pela teoria de bandas, que é uma abordagem da física do estado sólido para entender como os elétrons se comportam em materiais sólidos.

A teoria de bandas afirma que os elétrons em um material sólido estão distribuídos em bandas de energia. As bandas são separadas por intervalos de energia proibidos (ou "gaps") onde os elétrons não podem existir. A BV é a banda de energia mais baixa que contém elétrons, enquanto a BC é a banda de energia mais alta que está vazia ou parcialmente vazia (DAS; PRUSTY, 2012).

Em polímeros condutores, os elétrons se movem através da banda de condução e deixam lacunas na banda de valência. A condutividade elétrica é possível porque os elétrons na banda de condução podem se mover através do material quando uma diferença de potencial é aplicada. Além disso, as lacunas na banda de valência permitem que os elétrons se movam para preencher essas lacunas, produzindo uma corrente elétrica (AWUZIE, 2017).

A condutividade em polímeros pode ser aumentada ou diminuída através da dopagem, que envolve a adição de átomos ou moléculas ao polímero para mudar sua estrutura eletrônica. Isso pode alterar a posição das bandas de energia e aumentar ou diminuir a largura do intervalo de energia proibido, afetando a capacidade do material de conduzir eletricidade (MANO; MENDES, 1999).

2.1.2. Dopagem em polímeros condutores

A dopagem em polímeros condutores é um processo de adição de impurezas ou moléculas ao polímero para alterar suas propriedades eletrônicas e aumentar sua condutividade elétrica. A dopagem pode ser realizada de duas maneiras principais: dopagem química e dopagem elétrica (MACDIARMID, 2001). Na Figura 5 são apresentados os principais processos de dopagem em polímeros condutores.

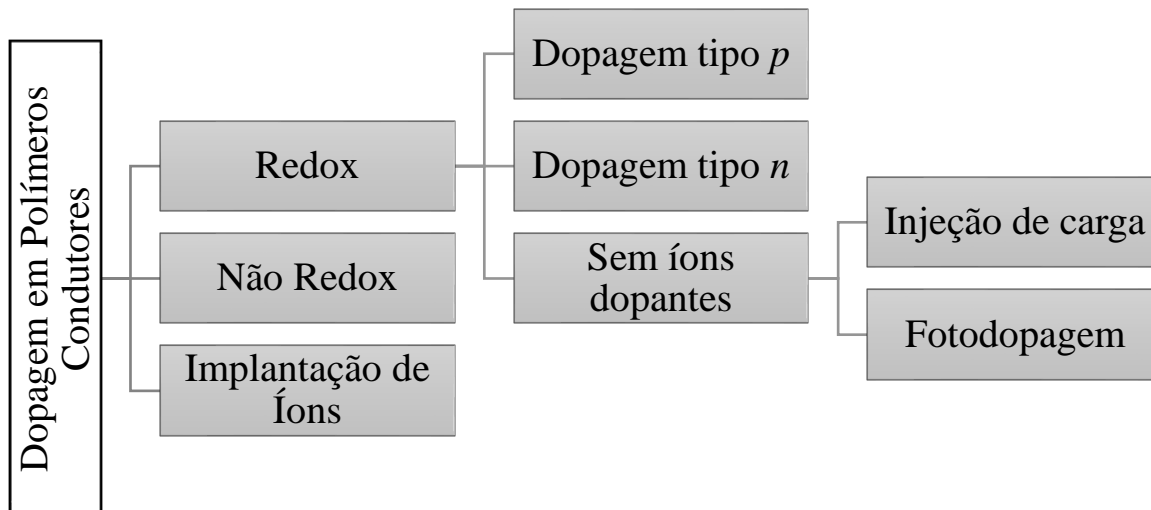


Figura 5 - Vários processos de dopagem em polímeros condutores. Fonte: Adaptado de (IQBAL; AHMAD, 2018).

O processo de dopagem mais comum é a redox, que inclui dopagem química e eletroquímica. Os agentes dopantes são oxidantes ou redutores fortes, podendo ser moléculas ou íons. Como a maioria dos polímeros orgânicos não possui portadores de carga, os portadores de carga necessários podem ser proporcionados pela oxidação parcial (dopagem do tipo p) ou pela redução parcial (dopagem do tipo n) da cadeia polimérica (IQBAL; AHMAD, 2018).

A dopagem do tipo p é quando se adiciona um dopante aceitador de elétrons (um átomo ou molécula que aceita elétrons) ao polímero. Isso cria um excesso de lacunas (buracos) na banda de valência, que atuam como portadores de carga positiva. Quando uma diferença de potencial é aplicada ao material, esses buracos são atraídos para a fonte de tensão e se movem em direção a ela, produzindo uma corrente elétrica (AWUZIE, 2017).

Já a dopagem do tipo n é quando se adiciona um dopante doador de elétrons (um átomo ou molécula que fornece elétrons) ao polímero. Isso cria um excesso de elétrons na banda de condução, que atuam como portadores de carga negativa. Quando uma diferença de potencial é aplicada ao material, esses elétrons são atraídos para a fonte de tensão e se

movem em direção a ela, produzindo uma corrente elétrica (AWUZIE, 2017).

Na dopagem sem íons dopantes, encontram-se a injeção de cargas que é um tipo especial de dopagem redox que envolve um semimetal e um polímero condutor separados por uma camada fina de um isolante de alta resistência dielétrica. Por outra parte, a fotodopagem se dá irradiando o polímero com alta energia de fótons (energia maior que o band proibida do polímero condutor), o que leva à promoção de elétrons para níveis de energia maiores.

A dopagem não redox ocorre quando o número de elétrons associados na cadeia polimérica condutora é mantido constante no processo de dopagem. Um exemplo de dopagem não redox é a formação de cátions-radicais denominados poli(semi-quinona) condutores derivados da forma de base de esmeraldina de polianilina na presença de ácidos protônicos (MACDIARMID, 2001).

É importante ressaltar que a dopagem em polímeros orgânicos é diferente da dopagem de semicondutores inorgânicos. No caso dos polímeros condutores o dopante não pode substituir os átomos da cadeia polimérica (STREET; CLARKE, 1981). A estrutura de um polímero condutor no estado dopado, consiste em um sistema π deslocalizado. Os elétrons π de ligações duplas ($C=C$) são facilmente removidos ou adicionados para formar íons poliméricos (MOLAPO *et al.*, 2012).

2.2. POLIANILINA (PANI)

A PANI é um dos polímeros condutores mais estudados devido à sua facilidade de síntese, viabilidade de dopagem, flexibilidade mecânica, estabilidade ambiental e fácil disponibilidade de monômero (JANGID *et al.*, 2014). Além disso, a PANI também tem sido extensivamente estudada para o desenvolvimento de adsorventes por meio de modificação química, dopagem e fabricação de compósitos. A PANI tem um grupo $-NH-$ em sua estrutura, que é responsável pela interação química e física entre a PANI e outras moléculas. A Figura 6 apresenta a estrutura química da PANI na forma base (não dopada).

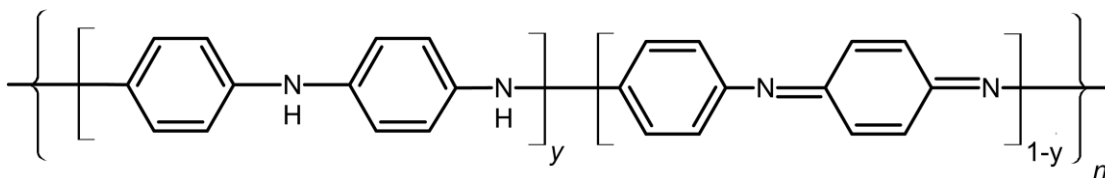


Figura 6 - Estrutura geral da polianilina sem dopagem. Unidades reduzidas (y) e unidades oxidadas ($1 - y$). Fonte: do Autor.

A estrutura da PANI consiste na repetição das unidades na forma reduzida (y) e oxidada ($1 - y$). Na parte reduzida, os átomos de nitrogênio da amina se ligam apenas aos anéis benzenóides, enquanto na oxidada, os átomos de nitrogênio da imina se ligam a anéis benzenóides e quinóides, respectivamente. O valor de y representa o grau de oxidação do polímero e pode variar entre 0 e 1. Portanto, a PANI pode apresentar três formas redox: leucoemeraldina ($y = 1$), esmeraldina ($y = 0,5$) e pernigranilina ($y = 0$), correspondendo a estruturas totalmente reduzidas, parcialmente oxidadas e totalmente oxidada, respectivamente. A forma esmeraldina é considerada a mais estável e mais utilizada da polianilina. Devido à química redox da PANI, os adsorventes baseados neste polímero podem ser regenerados por tratamento simples com soluções aquosas de ácido e base (WANG *et al.*, 2019).

2.2.1. Oxidação química da PANI

Os métodos mais comuns de sintetizar polianilina são através da oxidação química (ou polimerização oxidativa química) ou eletroquímica (eletrodeposição), sendo o primeiro um dos métodos mais diretos para obter a polianilina em pó. Além disso, a oxidação química é amplamente utilizada devido ao seu baixo custo, fácil processamento, fornecendo diferentes rotas de síntese (NAMSHEER; ROUT, 2021). Neste método, um monômero precursor do polímero correspondente é misturado com um agente oxidante na presença de um ácido adequado em uma determinada temperatura. Neste procedimento, o ácido dopante e o agente oxidante são determinantes para as propriedades do material (IQBAL; AHMAD, 2018). O mecanismo de reação (Figura 7) engloba três etapas: o período de indução seguido pelo período de propagação da cadeia e, em seguida, a terminação da cadeia.

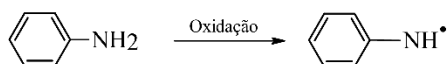
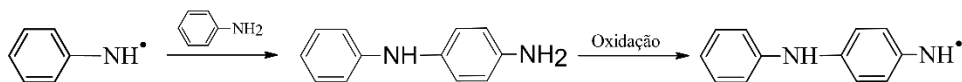
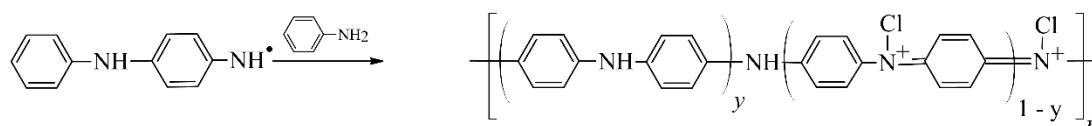
I - Indução**II - Propagação da Cadeia****III - Terminação da Cadeia**

Figura 7 – Esquema do processo de oxidação química da anilina até a formação do polímero condutor PANI. Fonte: Adaptado de (IQBAL; AHMAD, 2018).

No período de indução, o grupo amina da anilina é oxidado, gerando um radical que reage com outra molécula de anilina, resultando em um dímero. Ao oxidar ainda mais as extremidades da amina, a cadeia cresce até que qualquer um dos reagentes se esgote.

A mudança de cor do meio de reação, para verde, indica a formação da PANI. Geralmente, agentes oxidantes como persulfato de amônio (APS - $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), iodato de potássio (KIO_3), sulfato cérico ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), entre outros, são tipicamente utilizados.

2.2.2. Magnetita

A magnetita é a forma mais comum e utilizada de óxidos de ferro, representada pela fórmula química Fe_3O_4 (NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022). É caracterizada por uma estrutura de espinélio cúbico cristalino inverso, na qual os íons ferrosos ocupam metade dos sítios da rede octaédrica e os íons férricos ocupam a outra metade dos sítios da rede octaédrica e todos os sítios da rede tetraédrica (Figura 8) (NADOLL *et al.*, 2014).

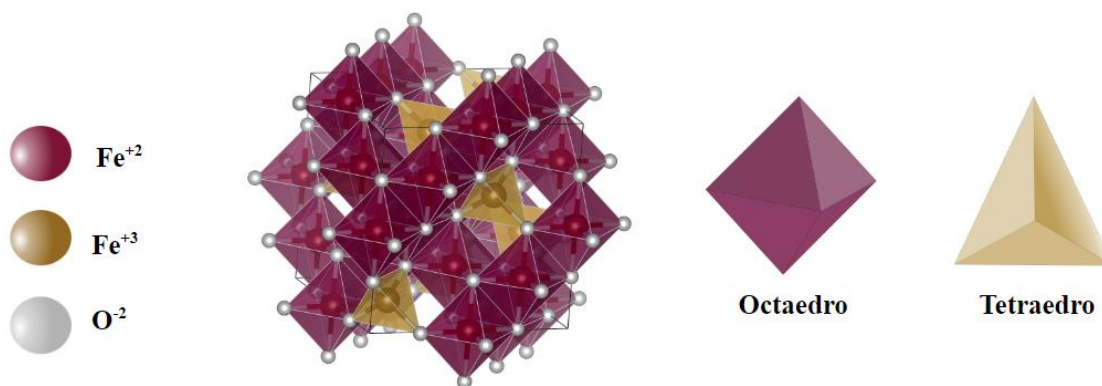
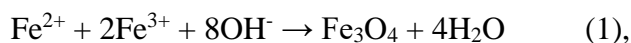


Figura 8 - Estrutura cristalina da magnetita. Esferas roxas – Fe^{+2} ; esferas douradas - Fe^{+3} ; esferas cinzas – O^{-2} . Fonte: do Autor.

A magnetita pode ser sintetizada por três processos: métodos físico, químico e biológico. No entanto, o método químico de Co-precipitação é um dos mais utilizados na obtenção da Fe_3O_4 devido a sua simplicidade, alto rendimento e menor tempo de síntese (MU *et al.*, 2016; PETCHAROEN; SIRIVAT, 2012; TAZIKEH *et al.*, 2014; ZIRAK *et al.*, 2018). Esta técnica baseia-se na precipitação simultânea de sais de ferro ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}), em proporção molar de 1:2, em solução aquosa básica, conforme descrito pela reação a seguir na Equação 1 (NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022):



as propriedades das partículas podem ser controladas ajustando cuidadosamente a proporção de sais de ferro e o pH do meio de reação (SIRIVAT; PARADEE, 2019).

A magnetização na magnetita ocorre quando seus spins eletrônicos se alinham em uma direção específica em resposta a um campo magnético externo. Isso leva a uma polarização magnética no material, o que resulta em uma força atrativa ou repulsiva entre objetos magnetizados. A magnetita tem uma magnetização alta, o que a torna um material valioso para uma variedade de aplicações industriais, como em ímãs permanentes e na produção de gravações magnéticas (NICULESCU; CHIRCOV; GRUMEZESCU, 2022). Existem diferentes tipos de magnetização, que podem ser classificados em três categorias principais: ferromagnetismo, diamagnetismo e paramagnetismo.

Ferromagnetismo é o tipo mais forte de magnetização, sendo caracterizado pela

capacidade de manter sua magnetização mesmo após a remoção do campo magnético externo. Os materiais ferromagnéticos mais comuns são o ferro, níquel e cobalto, bem como ligas contendo esses metais (KAUFMAN; HANSEN; KLEINBERG, 2008).

Diamagnetismo é o oposto do ferromagnetismo, e caracteriza-se por uma pequena magnetização oposta ao campo magnético externo. Isso significa que o material é ligeiramente repellido pelo campo magnético externo. Alguns exemplos de materiais diamagnéticos incluem cobre, prata e ouro (KAPILASHRAMI *et al.*, 2009).

Paramagnetismo corresponde ao tipo mais fraco de magnetização, com uma magnetização proporcional à intensidade do campo magnético externo. Isso significa que a magnetização do material é temporária e desaparece quando o campo magnético é removido (BANERT; PEUKER, 2006).

2.2.3. Compósitos de PANI/Fe₃O₄

O caráter reversível de dopagem/desdopagem da PANI pode ser aproveitado para a preparação de CPs de PANI e óxidos metálicos. Neste tipo de materiais, os óxidos metálicos são frequentemente usados para melhorar a processabilidade da PANI e suas funções como eletrocondutora, eletrocrômica, termoelétrica, ferroelétrica, magnética (paramagnética e ferromagnética), redox-ativa, eletroativa, fotoluminescente/fluorescente, fotovoltaica, membrana e material de bateria recarregável, bem como a ferramenta definitiva para o aprimoramento da aplicabilidade da PANI como catalisador/eletrocatalisador, sensor/biossensor, supercapacitor, emissor de campo, inibidor de corrosão, absorvedor de radiação, adsorvente, antioxidante e material para engenharia de tecidos (SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016).

Óxidos de metais de transição como o óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de cobre (CuO), óxido de níquel (NiO), magnetita (Fe₃O₄), entre outros, possuem propriedades físicas e químicas especiais que têm atraído grande atenção das comunidades científica e tecnológica. Esses óxidos podem ser obtidos como materiais nanoestruturados com configurações e propriedades muito diversas (NADOLL *et al.*, 2014). Os CPs de PANI/Fe₃O₄ são amplamente utilizados em baterias, equipamentos eletrônicos, células solares, sensores, dispositivos de proteção eletromagnética e revestimentos

anticorrosivos (SHOAIE et al., 2019; GAO et al., 2021).

2.3. APLICAÇÃO: COMPÓSITOS DE PANI/Fe₃O₄ USADOS COMO ADSORVENTES DE CORANTES

2.3.1. Corante Azul de Metileno (AM)

O AM é um sal de cloreto orgânico com fórmula C₁₆H₁₈ClN₃S e massa molar de 319,85 g/mol (Figura 9), usado como medicamento e como corante sintético para tingimento nas indústrias têxteis e de papel. Este composto foi sintetizado pela primeira vez por Heinrich Caro no ano de 1876 (OLADOYE *et al.*, 2022). É obtido como um pó cristalino verde escuro com um brilho semelhante ao bronze, e quando dissolvido em uma solução de álcool ou água dá uma cor azul.

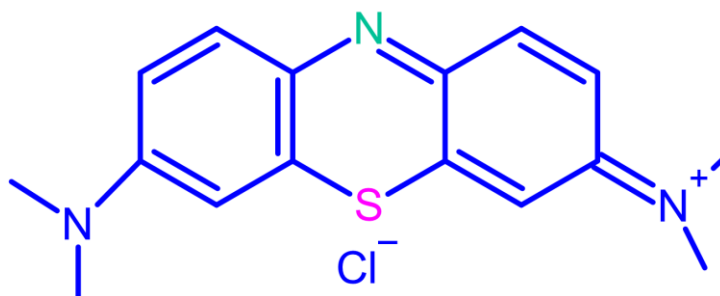


Figura 9 - Estrutura molecular do Azul de Metileno. Fonte: adaptado de (OLADOYE *et al.*, 2022)

O AM, como medicamento, é usado principalmente para tratar níveis de metahemoglobina superiores a 30%, ou nos quais há sintomas apesar da oxigenoterapia. No entanto, a liberação de águas residuais carregadas com AM parcialmente ou não tratadas, de qualquer uma das indústrias mencionadas, pode causar muitos riscos à saúde dos seres humanos e à vida marinha (DIN *et al.*, 2021).

2.3.2. Processo de adsorção

No processo de adsorção é estudada a habilidade que o adsorvente possui em concentrar, na sua superfície, as moléculas de certo adsorvato (sólido, líquido ou gás). O

processo cinético da adsorção é definido como a taxa de remoção do adsorvato em função do tempo. Este processo pode ser conduzido em três etapas (NASCIMENTO *et al.*, 2020):

I - Transferência de massa no filme: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula (filme);

II - Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;

III - Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na Figura 10.

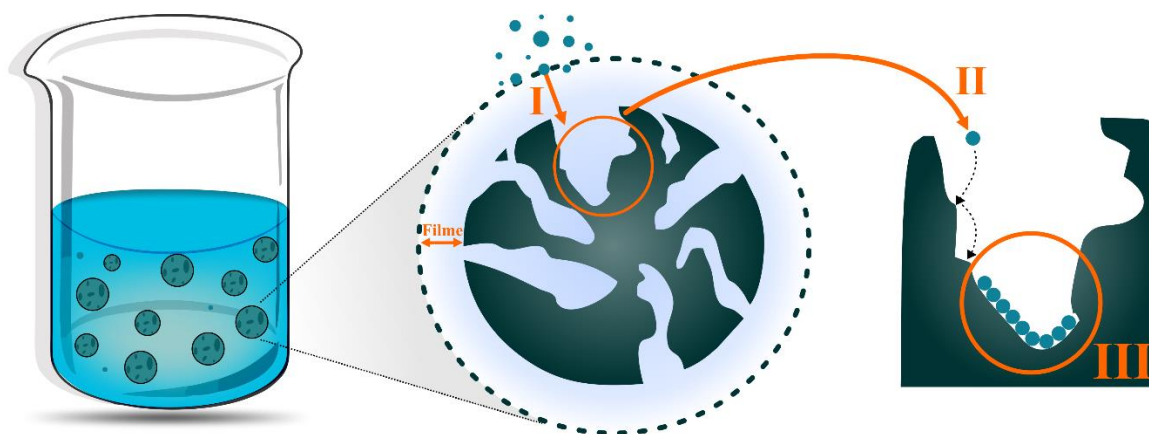


Figura 10 – Esquema ilustrativo do processo de adsorção. Difusão das moléculas do mais concentrado para o menos concentrado - Filme (I), difusão intrapartícula nos poros (II) e adsorção na superfície do adsorvente (III). Fonte: do Autor.

Dependendo das forças predominantes a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e física. No caso da adsorção química (quimissorção), a ligação envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química e processos irreversíveis (RATHI; KUMAR, 2021). Adsorção física (fisissorção) é caracterizada por ligações intrapartícula fracas de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente e, portanto, reversível na maioria dos casos. As principais forças físicas que controlam a adsorção são as forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, polaridade, interação dipolo-dipolo $\pi - \pi$ (KECILI; HUSSAIN, 2018).

A adsorção é um processo que depende de vários fatores como a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área específica, tamanho do poro e os grupos funcionais presentes na superfície do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade, e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura e pH (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

2.3.3. Compósitos PANI/Fe₃O₄ como adsorventes

Uma das principais vantagens de usar a PANI como adsorvente está relacionada com a química de dopagem/desdopagem que permite a recuperação do material através de um tratamento com ácido (NASAR; MASHKOOR, 2019). Este tratamento permite restabelecer os sítios ativos na superfície da PANI onde acontece a sorção das moléculas dos corantes. No entanto, a PANI possui baixa área específica e porosidade, tornando difícil sua recuperação após à adsorção (MUHAMMAD *et al.*, 2019). Essa desvantagem pode ser contornada utilizando partículas de materiais inorgânicos, tal como a magnetita, em conjunto com a PANI.

A partículas de Fe₃O₄ estão sendo consideradas um adsorvente atraente devido à disponibilidade de maior área específica, muitos sítios ativos por possuírem reação sob campo magnético externo aplicado, o que facilita a recuperação do material (WANG *et al.*, 2019). A possibilidade de recuperar o adsorvente é um dos fatores importantes na estimativa do custo-benefício de um adsorvente.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar um compósito reutilizável, à base de polímero condutor e óxido metálico, para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa.

3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Obter os compósitos com diferentes proporções molares de anilina:Fe₃O₄ (10:1 e 50:1) através do método de oxidação química do monômero anilina;
- Determinar a porcentagem da composição elementar e o nível de protonação (Cl/N) dos compósitos 10:1 e 50:1 pela técnica de análise elementar CHNS;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras através das técnicas infravermelho por transformada de Fourier infravermelho (FTIR), microscopia Eletrônica de varredura (MEV), espalhamento dinâmico de luz (DLS), fisissorção de gás nitrogênio a 77K (área específica, distribuição e volume de poros), difração de raios-X (DRX), medidas de potencial zeta e magnetização;
- Realizar testes de adsorção do corante azul de metileno (AM) usando os materiais previamente sintetizados como adsorventes;
- Propor um sistema otimizado para obter a máxima remoção do AM de uma solução aquosa utilizando os compósitos PANI/Fe₃O₄ como adsorventes aplicado a metodologia de superfície de resposta (MSR) associada a um planejamento composto central (CCD);
- Estudar a cinética, as isotermas e o mecanismo de adsorção do AM nas amostras;
- Determinar os parâmetros termodinâmico envolvidos na adsorção;
- Realizar testes de reuso do adsorvente.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico e as soluções foram preparadas em água ultrapura, com resistividade superior a 18,00 MΩ cm, obtida de um sistema de purificação de água (Elga modelo USF CE). Antes da síntese, o monômero anilina foi destilado três vezes sob vácuo. Na Tabela 1 estão listados todos os reagentes utilizados, seus respectivos fabricantes e pureza.

Tabela 1 - Reagentes utilizados na síntese dos materiais.

Nome do Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Anilina	$C_6H_5NH_2$	Riedel-de Haën	99,5
Ácido clorídrico	HCl	Fluka	≥32
Cloreto de ferro (II) Tetrahidratado	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Sigma - Aldric	n.i.*
Cloreto de ferro (III) Hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Vetec	97 - 102
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	98
Persulfato de amônio – APS	$(NH_4)_2S_2O_8$	Synth	98
Azul de metileno - AM	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	Reagen	98
Acetona	C_3H_6O	Synth	99,5

* n.i: Não informado.

4.1.2. Síntese da PANI

A PANI foi obtida através do método de polimerização oxidativa química usando o persulfato de amônio (APS) como oxidante e o ácido clorídrico (HCl) como agente dopante (SANCHES *et al.*, 2013). Foram preparadas duas soluções. Na solução I, 5 mL de anilina previamente destilada foram diluídos em 125 mL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), a mistura foi colocada em um banho de gelo e mantida sob agitação por 2 min. Na solução II, foram dissolvidos 2,88 g de APS em 50 mL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, a solução II foi lentamente adicionada à solução de anilina sob agitação constante, e a mistura permaneceu em agitação por 3 h mantendo a temperatura de reação em torno de 1°C . Após a polimerização, a solução foi lavada cinco vezes com acetona e filtrada a vácuo através de um funil de Büchner. O sistema para a síntese da PANI é mostrado na Figura 11.



Figura 11 - Sistema utilizado para a obtenção da PANI e o material obtido da síntese. Fonte: do autor.

4.1.3. Síntese das partículas Fe_3O_4

As partículas de Fe_3O_4 foram obtidas pelo método de coprecipitação química dos óxidos de ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio básico (REDDY; LEE; GOPALAN, 2008) (Figura 12A). Primeiramente, foi adicionado 5,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em um balão reacional com 12,5 mL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e 12,5 mL de água ultrapura fervida. A solução foi colocada em um banho

de óleo e mantida sob agitação constante a uma temperatura de 60 °C. Após a temperatura de reação ser atingida, 12,5 mL de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0,16 \text{ g mL}^{-1}$) foi adicionado, seguido de 125 mL de NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 12B). A mistura foi agitada sob uma atmosfera de nitrogênio por 40 minutos. Por fim, o material obtido foi lavado com água ultrapura até obter um pH neutro. O processo de lavagem foi auxiliado por um ímã como mostrado na Figura 12C.

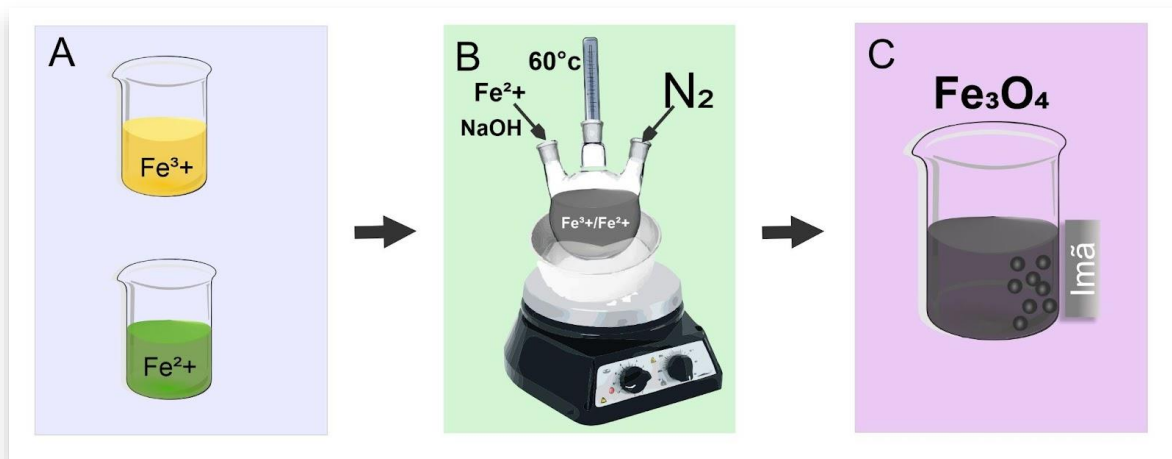


Figura 12 - Ilustração das etapas envolvidas na obtenção das partículas de Fe_3O_4 . Preparo das soluções com os óxidos de ferro (A), coprecipitação dos Fe (II) e Fe (III) (B), processo de lavagem até um pH neutro (C). Fonte: do Autor.

4.1.4. Síntese dos compósitos PANI/ Fe_3O_4

Os CPs de PANI/ Fe_3O_4 foram preparados com diferentes relações molares do monômero de anilina e magnetita (anilina: Fe_3O_4 nas proporções de 10:1 e 50:1). Para a síntese foi utilizado o método de polimerização oxidativa (Umare et al., 2010). Em relação à síntese do CP 50:1, foi preparada uma solução contendo 125 mL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e 5 mL de anilina. Em seguida, foram incorporados na solução as partículas de Fe_3O_4 ($0,2540 \text{ g}$) previamente sintetizadas. Uma segunda solução com 2,88 g de APS e 50 mL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), foi preparada e lentamente adicionada à mistura contendo a solução de anilina e Fe_3O_4 . A mistura foi agitada por 3 h a 1°C (Figura 13). Em um processo semelhante, foi preparado o CP 10:1. As quantidades de anilina: Fe_3O_4 foram calculadas tendo como referência a concentração da anilina. As proporções dos CPs 10:1 e 50:1 estão indicadas na Tabela 2.



Figura 13 - Material denominado como compósito de PANI/Fe₃O₄. Fonte: do autor.

Tabela 2 – Proporção molar de anilina:Fe₃O₄ na síntese dos compósitos 10:1 e 50:1.

Amostra	Anilina:Fe ₃ O ₄	Anilina (mL)	Fe ₃ O ₄ (g)
1	10:1	5,0	1,2700
2	50:1	5,0	0,2540

4.2. CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1. Composição elementar

Para a caraterização elementar das amostras foram utilizados três diferentes métodos. O primeiro deles foi a análise elementar com configuração CHNS (determinação elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre). Os íons cloreto foram determinados por um procedimento de combustão adaptado de (BURFIELD; NG, 1984). Enquanto o elemento químico ferro foi determinado pela espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry). A seguir são descritos os procedimentos experimentais de cada técnica.

4.2.1.1. Análise Elementar CHNS

A análise elementar CHNS é uma técnica utilizada para determinar a composição elementar de uma amostra. Neste caso, o teor em massa de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). A técnica envolve a queima completa da amostra em um forno de alta temperatura, em presença de oxigênio, convertendo todos os elementos orgânicos em

dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), óxido de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2). Os gases produzidos pela queima são separados e analisados por métodos químicos e/ou físicos para determinar as quantidades dos elementos presentes na amostra.

O analisador utilizado para esta experiência foi o EuroEA Elemental Analyser com um tempo de execução de 300 seg, tempo de oxidação de 6,6 seg e temperatura do forno a 980°C . Para a construção das curvas analíticas usou-se uma massa de $550 - 1678\ \mu\text{g}$ do padrão sulfanilamida (**Figura 14a-d**). O equipamento está localizado na central de análises da Universidade Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco.

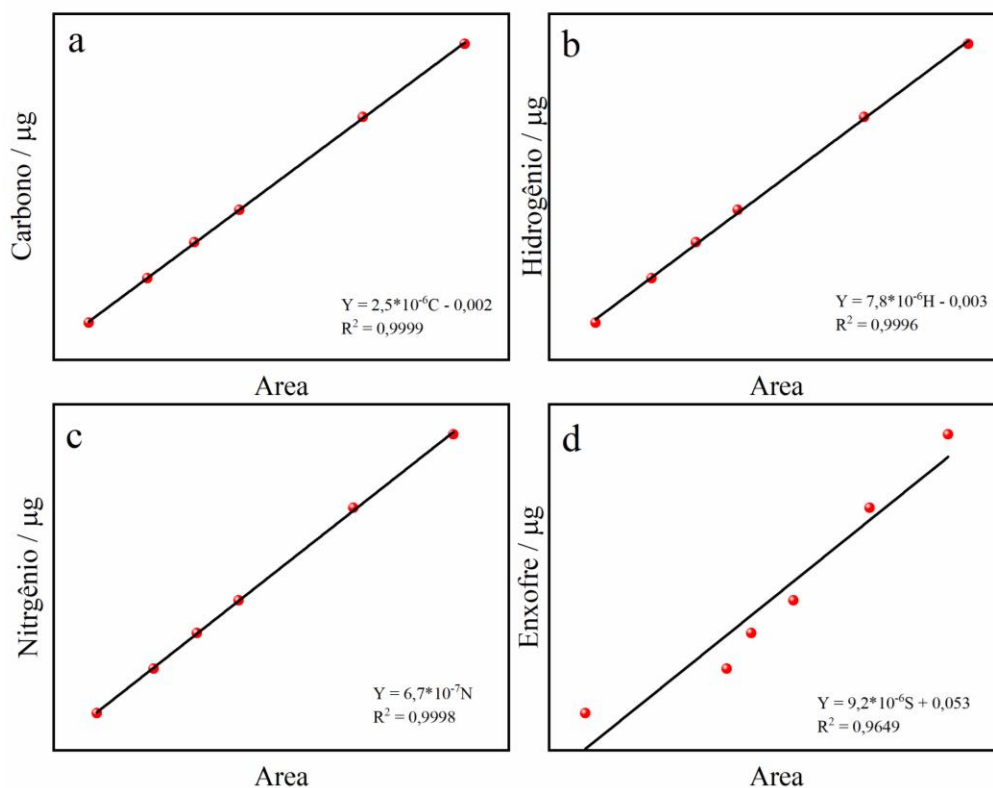


Figura 14 - Curvas analíticas correspondentes aos elementos carbono (a), hidrogênio (b), nitrogênio (c) e enxofre (d). Fonte: Fornecidas pela central de análises da Universidade Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco.

4.2.1.2. Determinação dos íons cloreto

Para a determinação do teor de íons cloreto presentes nas amostras (PANI, CPs 10:1 e 50:1), foi usado um procedimento adaptado do método de oxidação de Schöniger. O método é um teste químico utilizado para determinar a presença de halogênios (como cloro, bromo e iodo) em compostos orgânicos. Esse teste foi realizado por meio de uma reação de oxidação, que envolve a conversão dos halogênios presentes em um composto orgânico em íons halogênio, que podem ser detectados e quantificados (BURFIELD; NG, 1984).

A combustão das amostras foram realizadas em um balão de fundo redondo de 250 mL. Dentro do balão foi colocado um tubo de ensaio contendo 5,0 mL de água como solução adsorvente. Em seguida, as amostras sólidas foram pesadas (massa entre 3 - 5 mg) e colocadas em um papel filtro sem cinza (Figura 15). Posteriormente o balão foi saturado com gás oxigênio, e a amostra envolvida no papel filtro foi colocada em combustão dentro da vidraria. A necessidade de adição de gás oxigênio ao balão se deve a baixa concentração deste em atmosfera, o que dificultava a combustão do material orgânico. Quando a combustão foi completada, o balão foi levemente inclinado de modo a despejar o adsorvente (água) na base do frasco, e este agitado vigorosamente. Após a absorção dos produtos resultantes (~2 minutos) a combustão o conteúdo do frasco foi preparado para a determinação real dos íons de cloreto a partir de uma titulação ácido-base. Para cada amostra (PANI, 10:1 e 50:1) foram feitas cinco (5) testes de combustão.

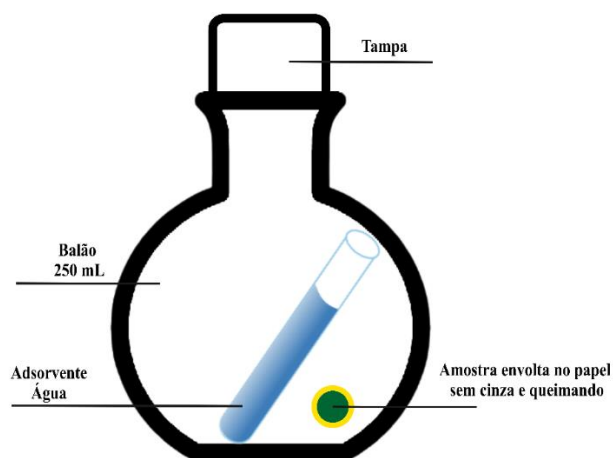


Figura 15 - Adaptação do processo de combustão para obter o teor de íons de cloreto nas amostras PANI, e nos compósitos 10:1 e 50:1. Fonte: Adaptado de (BURFIELD; NG, 1984).

Para a titulação ácido-base foi utilizado o padrão primário carbonato de sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,005 \text{ mol L}^{-1}$, padrão básico) como titulante e o adsorvente que estava no balão foi o titulado. Como indicador ácido-base foi utilizado uma mistura entre os indicadores alaranjado de metila (1 gota) e verde de bromocresol (3 gotas). A mudança de cor observada durante a titulação foi de verde para amarela (indicativo da mudança de um meio ácido para básico). A reação envolvida na titulação é representada pela Equação 2:



Para calcular o teor de cloreto nas amostras, primeiramente foi determinada a molaridade do Na_2CO_3 após a titulação (concentração inicial \times volume gasto de Na_2CO_3). Logo, da reação de titulação tem-se que para cada um mol de Na_2CO_3 há o consumo de dois (2) mol de HCl. A partir dessa informação, é determinado os moles de Cl^- , que multiplicando pela massa molar do cloreto ($35,453 \text{ g mol}^{-1}$) obtém-se o valor em gramas dos íons de Cl^- . Por último, para determinar a percentual de Cl^- é feita uma regra de três entre a massa inicial pesada (considera como 100%) e a massa final em gramas do Cl^- . Os experimentos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Materiais (LEMA) da UEL.

4.2.1.3. Determinação do teor de ferro

A digestão consiste na decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes empregando ácidos minerais e aquecimento. Antes da análise por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), foi realizado um procedimento de digestão para obter os valores de referência do Fe em cada compósito (10:1 e 50:1) (DE ALMEIDA *et al.*, 2021). Para isso, pesou-se 10 mg de amostra, que foi transferida para um béquer de 50mL. Logo, uma mistura ácida de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (0,25:3:1 v/v/v) foi sendo acrescentada aos poucos até a completa digestão (volume final de 34 mL). As soluções foram aquecidas durante 2.5 h a 100°C . Em seguida, 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi adicionado em cada solução e aquecido por 30 min. Após atingir a temperatura ambiente, os digeridos foram diluídos para 10 mL com água ultrapura, as soluções foram transferidas para um tubo falcon. Após a digestão as amostras foram analisadas por FFAS.

O FAAS é uma técnica analítica usada para determinar a concentração de

elementos químicos em uma amostra líquida ou sólida. Para determinar o teor de ferro foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica de chama (FAAS, Shimadzu AA-7000, Tóquio, Japão) com uma lâmpada de deutério para correção da radiação de fundo. Além disso, foi usada como fonte de radiação, lâmpadas de cátodo oco (Hamamatsu Photonics, K.K) para a quantificação da concentração de ferro (comprimento de onda usado: Fe – 248,3 nm).

Foram usadas soluções mono elementares de referência (Specsol®, Jacareí, SP, Brasil) para construção da curva analítica, através de diluições sucessivas da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de ferro, nas seguintes concentrações de 0,1 a 3,0 mg L⁻¹ (Figura 16).

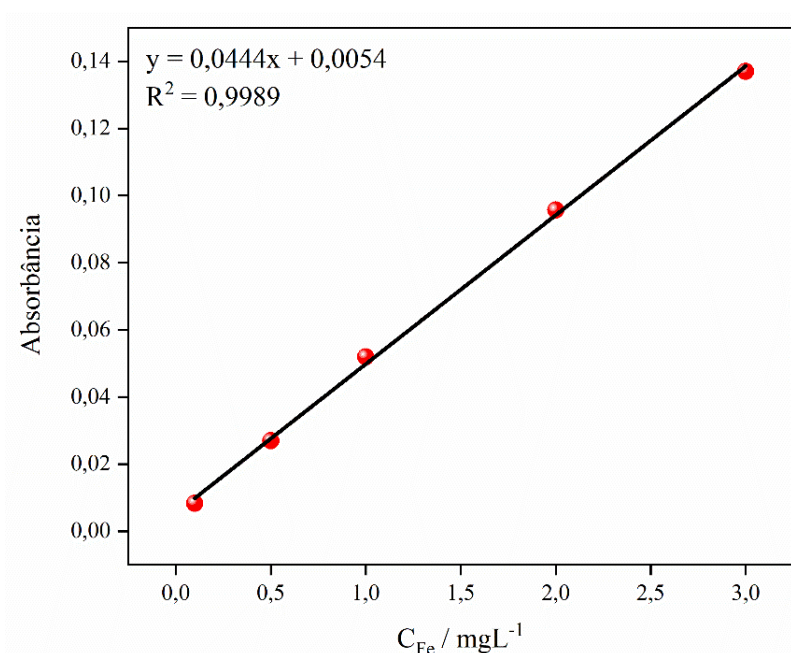


Figura 16 - Curva analítica para determinação do Fe. Fonte: do Autor.

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram empregadas para evidenciar os grupos funcionais presentes nas amostras. Para a obtenção dos espectros as amostras foram preparadas em KBr e o espectrofotômetro utilizado foi um Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21 na faixa de número de onda de 4000 - 400 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O perfil morfológico de todas as amostras foi examinado a partir da microscopia eletrônica de varredura. As micrografias MEV foram obtidas usando uma ampliação de 15000× no equipamento Shimadzu SS-550, utilizando-se uma tensão de 25 kV para a geração de elétrons. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (Comcap) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.2.4. Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas das amostras foram caracterizadas pelo DRX. As medidas foram feitas a temperatura ambiente no equipamento Panalytical Xpert PRO MPD (Panalytical B.V., Almelo, Holanda) usando irradiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) com tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A faixa 2θ foi de 5 até 70°, com passo de 0,05°, e velocidade de coleta de dados de 3° s^{-1} . Foi realizado o refinamento Rietveld para determinar os parâmetros de rede e verificar a síntese da Fe_3O_4 (ficha cristalográfica usada no refinamento: 77589-ICSD, da base de dados ICSD). Para a PANI e os CPs não foi possível realizar o refinamento devido ao fato de não existir uma ficha cristalográfica (.cif) para a PANI. A qualidade do refinamento foi verificada através do valor *Goodness of Fit* (GOF), que indica se o refinamento pode ser considerado adequado (um bom refinamento deve apresentar um valor do GOF entre 1 – 4). Os difratogramas foram analisados com o software Xpert Highscore Plus (versão 3.0). O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Análises por Raio X (LARX) da UEL.

4.2.5. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A distribuição do tamanho médio das partículas foi obtida pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (do inglês *Dynamic Light Scattering* - DLS). As medidas foram realizadas no equipamento Nanotrak Wave II, em temperatura de 25 °C. Para a análise foi preparada uma suspensão com concentração de 2 g L^{-1} em água para todas as amostras. O equipamento encontra-se localizado no laboratório multiusuários de Pós-graduação em Química da UEL.

4.2.6. Análise Textual

Pela fisissorção do N_2 foram caracterizadas a área específica (SSA), pelo método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (modelo de BET), e a distribuição do volume e tamanho dos poros pelo modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) (dessorção). O perfil das isotermas foram obtidos pelo método de fisissorção de gás nitrogênio a 77 K, utilizando-se um Quantachrome Novawin versão 10.01. As amostras foram pré-tratadas a 120° C sob vácuo por 4 h. O equipamento encontra-se localizado no laboratório multiusuários de Pós-graduação em Química da UEL.

4.2.7. Magnetometria de amostra vibrante (VMS)

O fenômeno de magnetização ocorre quando um material é exposto a um campo magnético externo, fazendo com que seus átomos e elétrons se alinhem em uma direção específica, produzindo um campo magnético próprio. Esse campo magnético pode ser atraente ou repulsivo em relação a outros materiais magnetizados.

As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas em um Magnetômetro MicroSense EV9 de Amostra Vibrante (VSM). As curvas de histerese foram obtidas em temperatura ambiente e com um campo magnético variando entre -2,1T e 2,1T. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.2.8. Medidas de Potencial Zeta

A carga de ponto zero (pHzpc) foi medida usando um analisador de tamanho de partículas (DLS) Litesizer 500 da Anton Paar. O equipamento possui três ângulos (15°, 90° e 175°) de medição para determinação do tamanho de partículas e potencial zeta em baixas tensões. O DLS acompanha o pHmetro e titulador automático. O pH das soluções foram ajustadas utilizando soluções de NaOH e HCl (ambas a 0,1 mol L⁻¹). A concentração das amostras foi de 0,1 mg mL⁻¹. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório Multiusuário do Campus Londrina (LabMult-LD) da Universidad Federal do Paraná (UTFPR).

4.3. TÉCNICAS ESTATÍSTICAS MSR E CCD

Nesta pesquisa foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR) associada com um planejamento composto central (CCD, $2^3 = 8$) com três pontos centrais. Os experimentos foram realizados em triplicata (um total de 33 experimentos). A faixa experimental de cada fator com seus valores codificados para implementação da abordagem CCD é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Configuração codificada (-, 0, +) do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para estudar a influência de três fatores na porcentagem de adsorção do corante azul de metileno usando compósito 50:1.

Fatores	Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
1: A - pH	3,0	7,5	12,0
2: B – Temperatura (°C)	15	30	45
3: C – Dosagem adsorvente (mg/L)	2,0	3,0	4,0

Ensaio	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9			
10	Valores dos pontos centrais		
11			

Os níveis codificados de cada fator foram escolhidos com base em estudos de remoção do AM previamente reportados na literatura (IGWEGBE *et al.*, 2019; SAEED *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2019).

A variável resposta (y) foi analisada por um modelo de regressão linear com interações de segunda ordem de acordo com a Equação. (3):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (3),$$

em que β_0 representa o valor populacional da média de todas as respostas do planejamento, β_i e β_{ij} são os valores populacionais dos efeitos principais e os efeitos de interação, por unidade de x_i e x_j e ϵ é o resíduo associado aos experimentos (BEZERRA *et al.*, 2008).

Os fatores significativos foram selecionados com auxílio de um diagrama de Pareto e um gráfico normal. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para determinar o modelo baseado no valor- $p < 0,05$ (modelo significativo), no valor de F (distribuição-F) e na falta de ajuste não significativa. Os gráficos de superfície de resposta analisados foram utilizados para estudar a interação entre os fatores principais. Os dados obtidos foram analisados no programa Design-Expert (versão 13.0.5.0, EUA).

4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Para os experimentos de adsorção foi preparada uma solução estoque de azul de metileno (500 mg L^{-1}) em água ultrapura. Logo, foi construída uma curva analítica com diferentes concentrações de AM (de 0 a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$) por diluição da solução estoque em diferentes pHs (4,0 ou 12,0) (Figura 17).

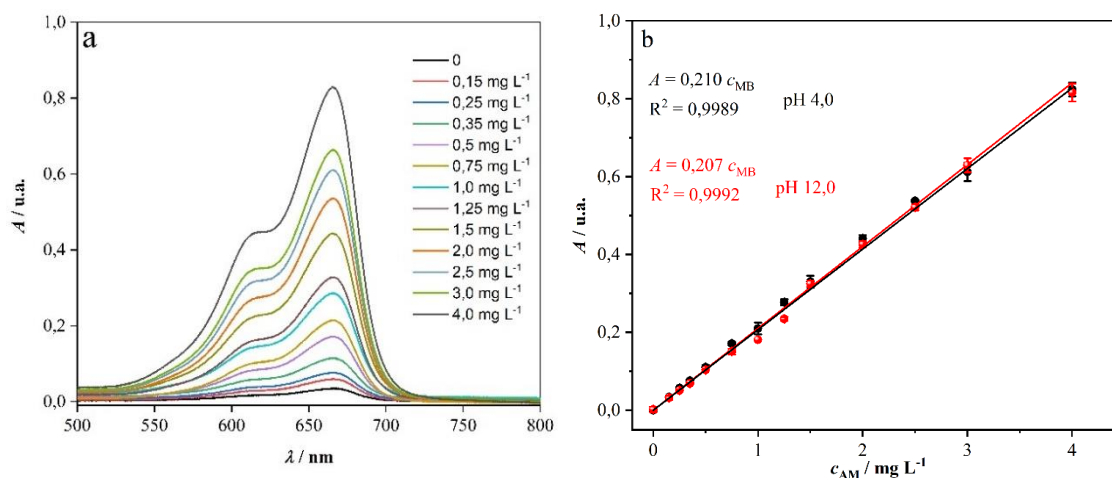


Figura 17 - Espectros de absorção UV-Vis (665 nm) da solução AM em diferentes concentrações em pH 12,0 (a) e curva analítica para determinar a concentração do corante AM em um pH 12,0 e 4,0 (b). Fonte: do autor.

Os estudos de adsorção foram avaliados por espectroscopia UV-vis (USB4000- UV-VIS - Ocean Optics) em 665 nm (comprimento de onda na máxima absorção), em uma faixa de 350 a 900 nm. As soluções de HCl e NaOH na concentração de 0,5 mol L⁻¹ foram usadas para ajustar o pH. Para determinar a capacidade de adsorção (q_e , mg g⁻¹) e a porcentagem de remoção de AM (%R), foram utilizadas as Equações 4 e 5:

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (4),$$

$$q_e (\text{mg g}^{-1}) = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (5),$$

em que q_e representa a quantidade de AM retida por grama de adsorvente no tempo t (mg g⁻¹); C_0 e C_e são as concentrações iniciais e no tempo t do AM (mg L⁻¹), respectivamente; V é o volume de solução de corante (L), e m é a massa do adsorvente (g).

4.5. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Para obtenção das isotermas de adsorção foram adicionados 2,0 mg L⁻¹ do CP 50:1 em 50 mL das soluções de AM (pH 12) com diferentes concentrações (4 - 1000 mg L⁻¹) a partir da diluição da solução estoque. Em seguida, as soluções foram levadas para uma incubadora Shaker (ACB Labor) e mantidas sob agitação a 120 rpm por 24 horas, à temperatura de 15°C.

4.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção do CP 50:1 foi realizado para determinar o tempo em que é atingido o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato, além da quantidade adsorvida do AM. Foram dispersos $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ do CP 50:1 em 50 mL de soluções AM (400 mg L^{-1} , pH 12,0) e mantidos sob agitação a 120 rpm em uma incubadora Shaker (ACB Labor) por 60 min a 15°C . Em intervalos predeterminados de 0; 0,25; 1; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 60 minutos, foram retiradas alíquotas das soluções.

4.7. EXPERIMENTOS DE RECICLAGEM

Para a recuperação do adsorvente, o material foi disperso em uma solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (WANG *et al.*, 2019). Após o tempo desejado, o adsorvente foi removido da solução por decantação, utilizando um ímã para auxiliar o processo. O adsorvente foi lavado com água ultrapura (duas vezes) para neutralizá-lo completamente. Finalmente, o material foi colocado dentro de um forno para ser seco (80°C por 1 h). Os experimentos de adsorção e dessorção foram repetidos 3 vezes para avaliar a possibilidade de reuso dos materiais.

5. RESULTADO E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos das caracterizações físico-química de todos os materiais. Além disso, foi feita a otimização dos parâmetros pH, temperatura e concentração do adsorvente com o intuito de maximizar a porcentagem de remoção do AM (%R) de uma solução aquosa. Por último, foi determinado o modelo cinético e a isoterma de adsorção que descreve melhor o sistema (interação adsorvente – adsorvato). Os resultados foram discutidos e comparados àqueles encontrados na literatura (AYAD; ABU EL-NASR; STEJSKAL, 2012; PRASANKUMAR *et al.*, 2018; TAYEBI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019).

5.1. CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1. Análise elementar

Foram realizadas análise elementar para determinar a composição química da PANI, e dos compósitos 10:1 e 50:1. A Tabela 4 apresenta a composição química dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, ferro e do ânion cloreto (teor em massa (%)). A partir da análise elementar (CHNS) foi determinado a porcentagem de protonação (dopagem) do polímero, a qual é determinado pela razão Cl/N. A quantidade de átomos de cloro presentes no sal formado é igual ao número de prótons doados pelo ácido. Por tanto, a relação Cl/N é usada como um indicador da quantidade de prótons adicionados à estrutura da PANI. A porcentagem de protonação foi de 72%, 53% e 47% para PANI, 10:1 e 50:1, respectivamente. Este resultado indicou que ambos os grupos imina e amina estão protonados para PANI e CP 10:1, e apenas os grupos imina nitrogênio estão protonados no CP 50:1, considerando as condições utilizadas neste trabalho.

Tabela 4 - Composição química da PANI e dos compósitos 10:1 e 50:1 por análise elementar (CHNS), técnica de combustão e espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS).

Adsorvente	Análise elementar / % wt							Proporção molar		
	N	C	H	S	Fe	Cl	O	Fe/N	Cl/N	Anilina
PANI	11,4	57,3	10,4	*	0,0	20,9	-	-	0,72	-
10:1 ^a	9,3	44,7	2,2	*	22,7	12,4	8,7	0,62	0,53	5:1
50:1 ^a	12,5	62,3	6,5	*	2,7	15,0	1,0	0,05	0,47	56:1

^a Proporção molar nominal de anilina:Fe₃O₄.

* As impurezas de enxofre estão abaixo do limite de detecção do equipamento e não foram consideradas.

Além disso, a razão molar Fe/N pode ser usada para determinar o teor real de magnetita nos CPs. Conforme mostrado na Tabela 4, a razão molar foi de 0,62 e 0,05, o que indica uma razão molar de 5:1 e 56:1 para os CPs 10:1 e 50:1, respectivamente. Este resultado indicou que a polimerização da anilina foi limitada por uma quantidade de magnetita, justificando o menor teor de N, C e H entre as amostras.

5.1.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

As análises de FTIR foram empregadas para evidenciar os grupos funcionais presentes nas amostras. Na Figura 18 são apresentados os espectros FTIR correspondentes a Fe_3O_4 , os CPs PANI/ Fe_3O_4 (10:1 e 50:1) e a PANI, respectivamente. As principais bandas de absorção e suas respectivas atribuições vibracionais estão resumidas na Tabela 5.

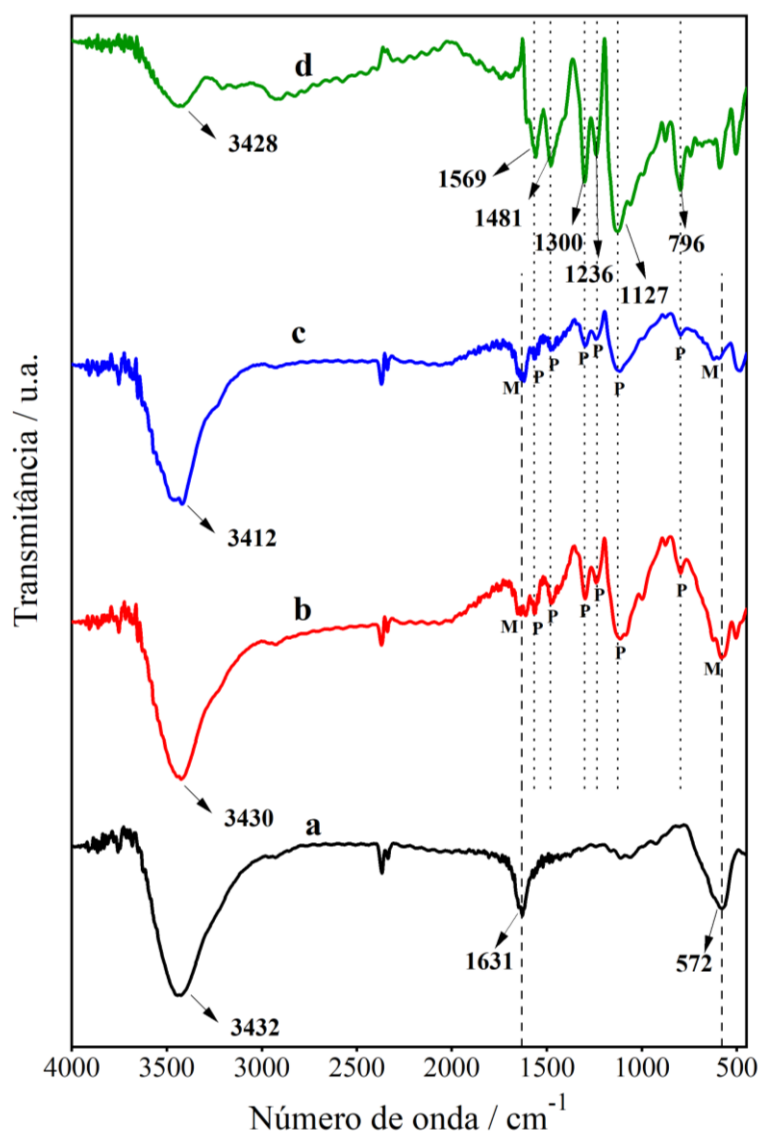


Figura 18 - Espectros FTIR de Fe_3O_4 (M) (a), compostos 10:1 (b) e 50:1 (c), e PANI (P) (d).
Fonte: do autor.

Analisando a Figura 18a observa-se uma banda larga em torno de $\sim 3432 \text{ cm}^{-1}$ característica do estiramento O-H, que pode ser atribuída a moléculas de água adsorvidas na

superfície das partículas de Fe_3O_4 (CHAUDHARY *et al.*, 2013). A banda de absorção em $\sim 1631\text{ cm}^{-1}$ é relacionada com a vibração de flexão O-H, e a banda em $\sim 572\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao modo de vibração do estiramento do grupamento Fe-O, característica dos óxidos de ferro (DE ARAÚJO *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2017).

Em relação à PANI (Figura 18d) observa-se uma banda em $\sim 3428\text{ cm}^{-1}$ que pode ser relacionado com o modo de alongamento N-H das aminas aromáticas na estrutura da PANI, seguido de duas bandas próximas a 1569 cm^{-1} e 1481 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos dos anéis benzenóides (NH-B-NH) e quinoides (N=Q=N), respectivamente, característicos da estrutura da PANI (ALI *et al.*, 2021; DE ARAÚJO *et al.*, 2010). Em $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1236\text{ cm}^{-1}$ estão presentes as bandas de vibração associadas ao alongamento C-N do anel benzeno. As bandas reportadas nos números de onda 1127 cm^{-1} e 796 cm^{-1} podem ser associadas à deformação fora do plano C-H no anel benzênico ou a estiramentos C-N (AMALINA *et al.*, 2019; PATIL; KHAIRNAR; SHRIVASTAVA, 2016). As bandas de absorção entre 700 cm^{-1} e 500 cm^{-1} podem ser associadas ao alongamento de C-Cl, confirmando a dopagem da PANI (PRASANKUMAR *et al.*, 2018).

Para os CPs 10:1 e 50:1 (Figura 18b e c), todas as bandas presentes podem ser associadas com a PANI e Fe_3O_4 . Foi observado deslocamento nas bandas de absorção dos CPs, isto pode acontecer pela interação eletrostática e de Van der Waals entre a Fe_3O_4 (M), e o átomo de nitrogênio da PANI (P) (bandas em ~ 1569 e $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$). Por outra parte, a magnetita pode apresentar na superfície grupos hidroxila e óxidos ionizados que podem atrair para a superfície da magnetita os grupos funcionais da PANI protonada. Assim, a formação de CPs de PANI/ Fe_3O_4 foi confirmada (MUHAMMAD *et al.*, 2019; SADEGHI *et al.*, 2018).

Tabela 5 - Atribuições de bandas características de absorção no infravermelho de Fe_3O_4 , PANI, compostos 10:1 e 50:1.

Número de onda / cm^{-1}				Atribuições
Fe_3O_4	PANI	10:1	50:1	
-	3428	3430	3412	Estiramento N-H
3432	-	-	-	Estiramento O-H
1631	-	1639	1645	Vibração de flexão O-H
-	1569	1566	1558	NH-B-NH
-	1481	1471	1475	N=Q=N
-	1300	1294	1300	Estiramento C-N do anel de benzeno
-	1236	1094	1230	vibração fora do plano C-H
	1127	1116	1110	C-H do anel benzeno
	796	793	788	C-Cl
572	-	574	604	Fe-O

5.1.3. Análise de difração de raios X

A fim de obter um melhor entendimento da estrutura dos materiais, foram estudados o padrão de difratometria de raios X (DRX) das amostras. A Figura 19 apresenta os difratogramas das amostras Fe_3O_4 (a), o refinamento Rietveld da Fe_3O_4 (a'), os CPs 10:1 (b) e 50:1 (c), e a PANI (d). Conforme a Figura 19a', o refinamento Rietveld foi bem aplicado (GOF = 1,58) ao padrão de difração da magnetita (Figura 19 - Difratogramas de raios X das amostras Fe_3O_4 (a), 10:1 (b), 50:1 (c), e PANI (d). Fonte: do Autor.Figura 19a). Os parâmetros de rede para a célula unitária foram de $a = b = c = 8,3529$, o que representa uma

estrutura cúbica. Em relação aos picos cristalinos, obteve-se os picos característicos da fase espinélio em 2θ : 30° (220), 35° (311), 43° (400), 54° (422), 57° (511). De acordo com a ficha cristalográfica 77589-ICSD foi confirmando a presença de Fe_3O_4 na fase pura, sem presença de picos referentes a outras fases do óxido de ferro (tal como hematita), ou outras impurezas.

Para a PANI (Figura 19d) observa-se um halo amorfo entre os ângulos (2θ) de 24 a 32° e dois picos com baixa intensidade em $25,4^\circ$ (110) e $27,0^\circ$ (110) caraterísticos da PANI (DE ARAÚJO *et al.*, 2010; SANCHES *et al.*, 2013). A PANI é caraterizada na literatura como um material semicristalino de baixo índice de cristalinidade devido que durante a polimerização as cadeias não estão sendo obtidas em unidades iguais reduzidas e oxidadas, resultando uma rede reticulada menos estável e desorganizada (MOSTAFAEI; ZOLRIASATEIN, 2012; SHI *et al.*, 2009; ZENGIN *et al.*, 2007).

Nos CPs 50:1 (Figura 19c) e 10:1 (Figura 19d) há a presença dos picos correspondentes à PANI entre os ângulos (2θ) de 24 a 32° com as indexações (100) e (110) respectivamente, e alguns picos da fase Fe_3O_4 . A intensidade desses picos torna-se mais forte com o aumento das partículas da Fe_3O_4 , sugerindo que a magnetita atua como um núcleo cristalino que auxilia o crescimento e a organização das cadeia poliméricas da PANI. Além disso, pode indicar que a PANI está envolvendo as partículas de magnetita.

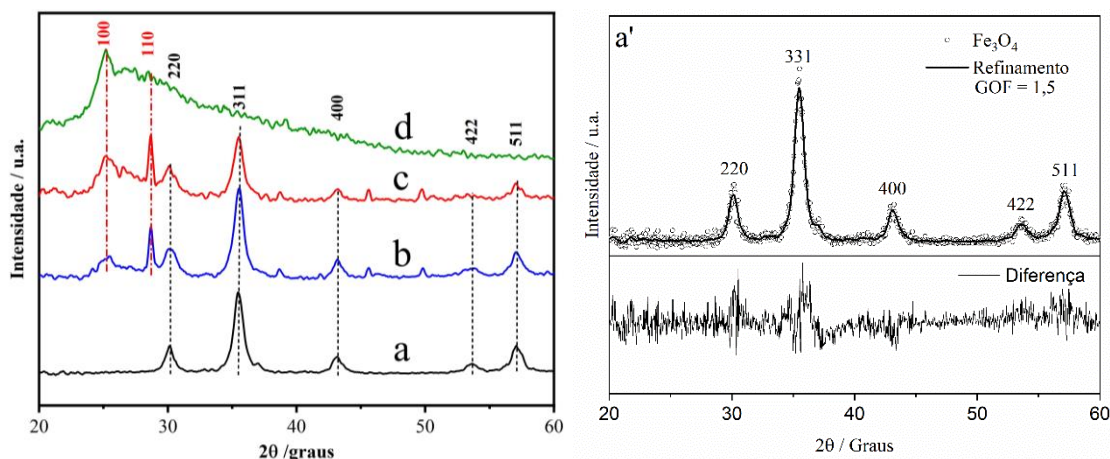


Figura 19 - Difratogramas de raios X das amostras Fe_3O_4 (a), 10:1 (b), 50:1 (c), e PANI (d).

Fonte: do Autor.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura e espalhamento de luz dinâmico

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar o perfil morfológico dos materiais em estudo. Além disso, a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês, *dynamic light scattering*) foi usada para determinar uma distribuição do tamanho médio das partículas (aglomerados) em meio aquoso e temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). As fotomicrografias e os espectros DLS das partículas de Fe_3O_4 , os CPs (10:1 e 50:1) e PANI são apresentados na Figura 20 (a -d e a' - d', respectivamente).

Pode-se observar na Figura 20a que o perfil morfológico da Fe_3O_4 apresentou a formação de aglomerados com um formato heterogêneo. Este fato pode ser devido às forças de Van der Waals, que geram uma atração magnética entre as partículas (GANAPATHE *et al.*, 2020). A distribuição do diâmetro para as partículas de Fe_3O_4 variou de $0,2\text{ }\mu\text{m}$ a $6,5\text{ }\mu\text{m}$, com um valor médio de $0,9\text{ }\mu\text{m}$ (76,3 %) (Figura 20a').

Como mostrado na Figura 20d, a PANI apresentou uma morfologia predominante de pequenas partículas aglomeradas, porém, com um formato esférico com tamanho médio de $0,9\text{ }\mu\text{m}$ (90,2%, de acordo com a Figura 20d'). As fotomicrografias correspondentes aos CPs (Figura 20b-c) apresentaram uma morfologia semelhante com a PANI e Fe_3O_4 . Como apresentado na Figura 20b, o CP 10:1 tem uma morfologia análoga à da Fe_3O_4 , com um diâmetro médio de $0,4\text{ }\mu\text{m}$ (66,3 %) (Figura 20b'). Isto está relacionado com a quantidade crescente de Fe_3O_4 no material. Na Figura 20c é possível observar que o CP 50:1 apresentou um perfil morfológico mais parecido com o da PANI. A distribuição de diâmetro do CP 50:1 foi na faixa de $0,2 - 6,5\text{ }\mu\text{m}$, com um diâmetro médio de $0,7\text{ }\mu\text{m}$ (44,7 %) (Figura 20c').

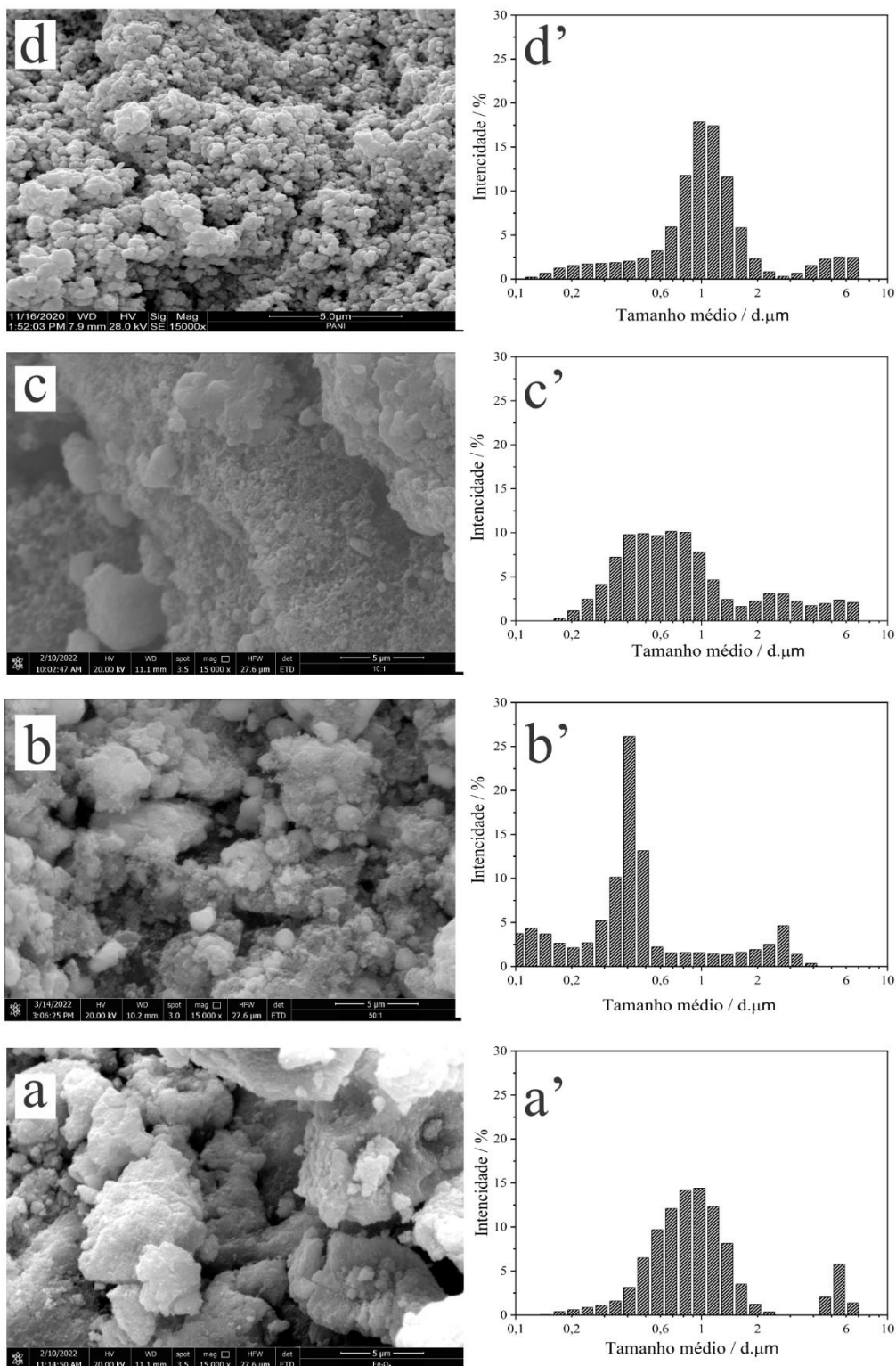


Figura 20 - Fotomicrografias e espectros DLS de Fe_3O_4 (a, a'), 10:1(b, b'), 50:1 (c, c'), e PANI (d, d'). Fonte: do Autor.

5.1.5. Análise textural

As caracterizações texturais dos materiais são de suma importância para compreender os processos e fenômenos de adsorção. A área específica (SSA) e o volume de poros da PANI, Fe_3O_4 e PANI/ Fe_3O_4 (10:1 e 50:1) foram obtidos através do procedimento de fisissorção de N_2 a 77 K (adsorção-dessorção) aplicando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e do modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras são mostradas na Figura 21.

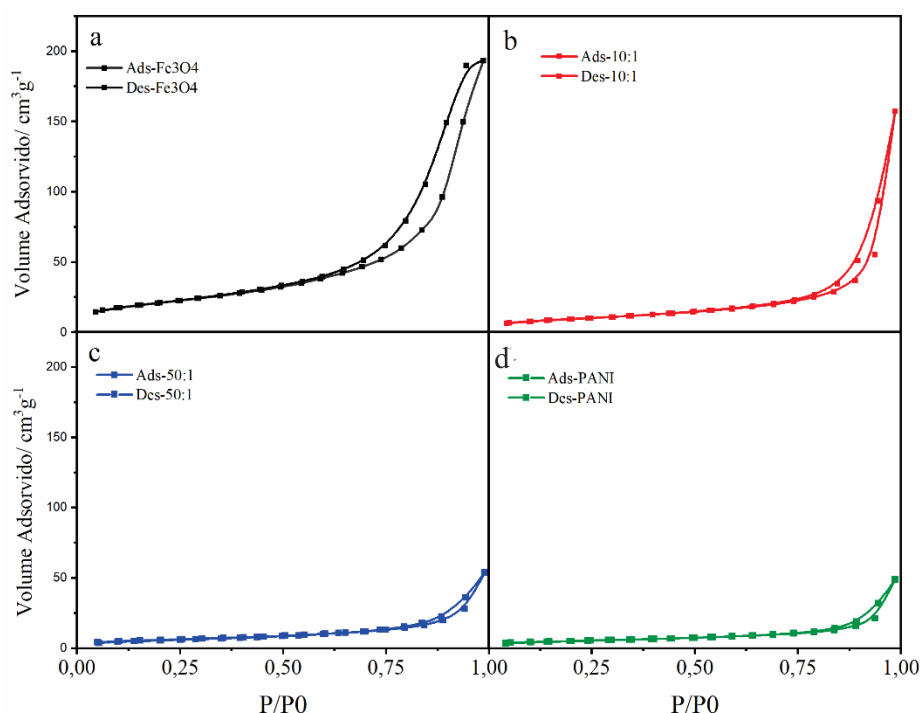


Figura 21 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando o modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET): Fe_3O_4 (a), 10:1 (b), 50:1 (c), e PANI (d). Fonte: do Autor.

De acordo com a classificação oficial da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), todas as amostras apresentam uma isoterma do tipo IV (Figura 21), com histerese típica para materiais mesoporosos (diâmetro dos poros de 2 a 50 nm), cuja distribuição do diâmetro de poros varia de 3,5 a 50 nm (Figura 22) (FASHANDI; KARIMI, 2012; ZARRINI *et al.*, 2017). A SSA, volume específico de poros e distribuição do tamanho de poros dos adsorventes estão resumidos na Tabela 6.

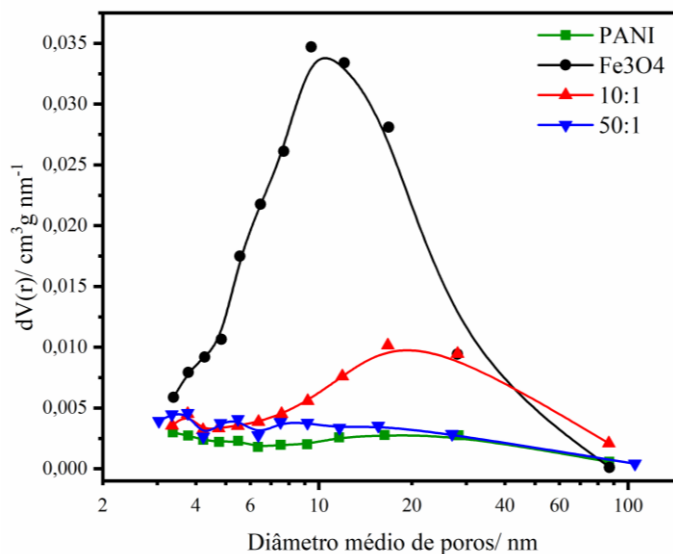


Figura 22 - Gráfico de distribuição do diâmetro dos poros, obtido pelo método BJH. Fonte: do Autor.

Tabela 6 - Área específica (SSA), tamanho médio das partículas, volume específico de poros e distribuição do tamanho de poros da PANI, Fe₃O₄ e PANI/Fe₃O₄ (10:1 e 50:1) foram obtidos através do procedimento de fisissorção de N₂ a 77 K (adsorção-dessorção) com o método BET.

Adsorvente	SSA (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio, μm - DLS	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
PANI	18,3	0,9	0,07	3,37
Fe ₃ O ₄	76,6	0,3	0,31	9,45
10:1	34,6	0,4	0,24	16,72
50:1	21,2	0,7	0,08	3,77

Na Tabela 6 pode-se observar que a Fe₃O₄ e a PANI apresentaram a maior e menor área específica e volume de poros, respectivamente. Estes parâmetros para os CPs 10:1 e 50:1 podem ser considerados intermediários para estes extremos (PANI < 50:1 < 10:1 < Fe₃O₄). Neste trabalho, é observado um aumento na SSA dos CPs 10:1 e 50:1 (de 18,3 para 34,6 m² g⁻¹, e 18,3 para 21,2 m² g⁻¹, respectivamente) ao adicionar as partículas de Fe₃O₄ à matriz polimérica da PANI.

Trabalhos na literatura apontam um aumento na SSA de CPs contendo partículas de magnetita em comparação com a PANI pura (DUTTA *et al.*, 2020; PRASANKUMAR *et*

al., 2018). Por exemplo, Muhammad *et al.*, 2019 obtiveram uma área específica para a PANI de $70,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que para o CP foi de $99,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (MUHAMMAD *et al.*, 2019). A magnetita além de aumentar a SSA do CP, permite que o adsorvente seja recuperado por separação magnética, ajudando na recuperação do material com maior eficiência quando comparada com outras técnicas de separação (filtração ou centrifugação).

Outro fator que pode influenciar a SSA é o tamanho médio das partículas (Lyson-Sypien *et al.*, 2015). Neste trabalho as amostras com tamanho médio de partículas menor, apresentaram uma SSA maior (Tabela 6).

5.1.6. Magnetometria de amostra vibrante (VMS)

Com o intuito de comprovar o comportamento magnético das amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado. A Figura 23 mostra as curvas de histerese em temperatura ambiente com um campo aplicado de 20 kOe, para as amostras PANI, Fe_3O_4 , e dos CPs 10:1 e 50:1. Conforme Figura 23a, a magnetização de saturação (M_s) para a Fe_3O_4 foi de $93,4 \text{ emu g}^{-1}$ (Figura 23d), que está entre os valores caracterizado na literatura como magnetita pura ($92 - 100 \text{ emu g}^{-1}$) (HU *et al.*, 2011).

A PANI não apresentou curva de histerese, por tanto é um material não magnético (Figura 23d). Por outro lado, os valores próximos de zero da coercividade (H_c) e da magnetização remanescente na Fe_3O_4 , e os CPs são característicos de materiais com comportamento ferromagnético (Tabela 7) (GU *et al.*, 2012; XUAN *et al.*, 2007).

Os valores de M_s para os CPs 10:1 e 50:1 foi de 24,6 e 5,6 emu g^{-1} , respectivamente (Figura 23b - c). Esse resultado é satisfatório para caracterizar a magnetita e os CPs desta pesquisa como magnéticos.

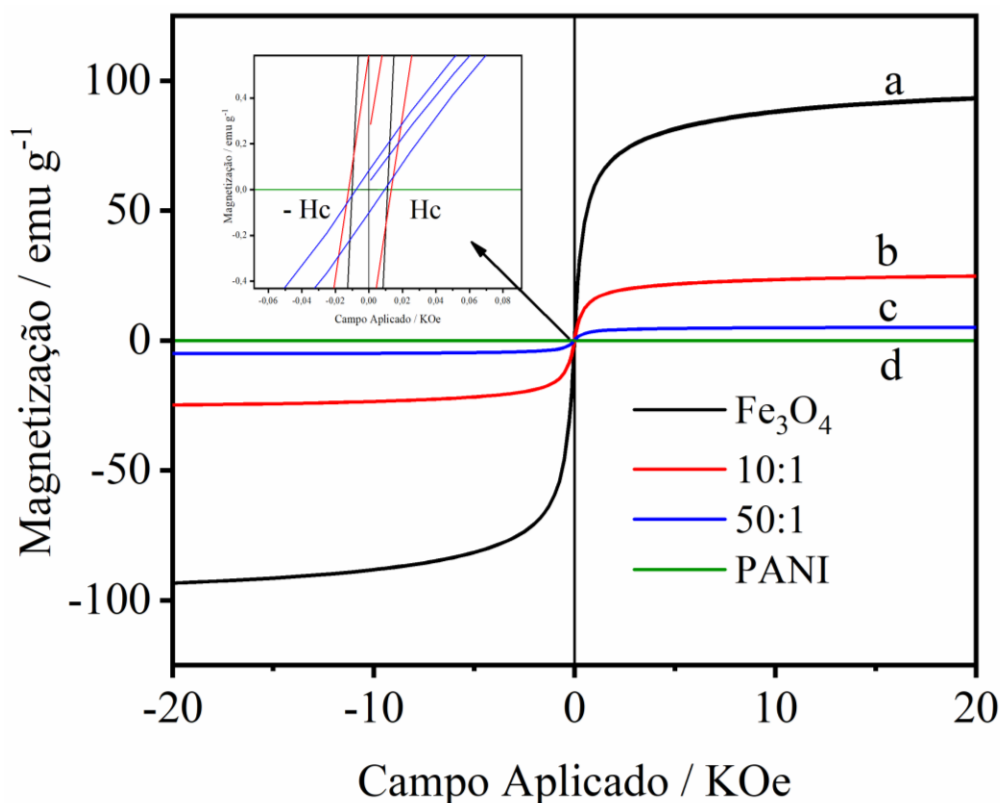


Figura 23 - Curvas de histerese a temperatura ambiente das amostras Fe_3O_4 (a), 10:1 (b), 50:1 (c), e PANI (d).

Tabela 7 - Valores da magnetização de saturação (M_s), coercividade (H_c) e magnetização remanescente (M_r) da Fe_3O_4 , e dos compósitos 10:1 e 50:1.

Amostras	M_s (emu g^{-1})	M_r (emu g^{-1})	H_c (KOe)
Fe_3O_4	93,4	1,58	0,010
10:1	24,6	0,59	0,012
50:1	5,6	0,08	0,007
PANI	-	-	-

5.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA MSR E CCD

A Figura 24 mostra o desempenho dos adsorventes (PANI, magnetítica e CPs 10:1 e 50:1) no processo de adsorção do corante AM (4 mg L^{-1}) em uma solução aquosa (sem ajuste de pH). Pode-se observar que o CP 50:1 apresentou maior percentual de remoção do AM. Isso pode ser correlacionado com a maior população de sítio ativo fornecida pela PANI

no CP 50:1, devido a maior interação entre o AM e o material, que ocorre entre os grupos funcionais da PANI e as moléculas do AM. A partir desses resultados (Figura 24), o CP 50:1 foi selecionado para determinar as condições ótimas de adsorção ajustando os fatores pH, temperatura e concentração de adsorvente pela análise estatística MSR-CCD.

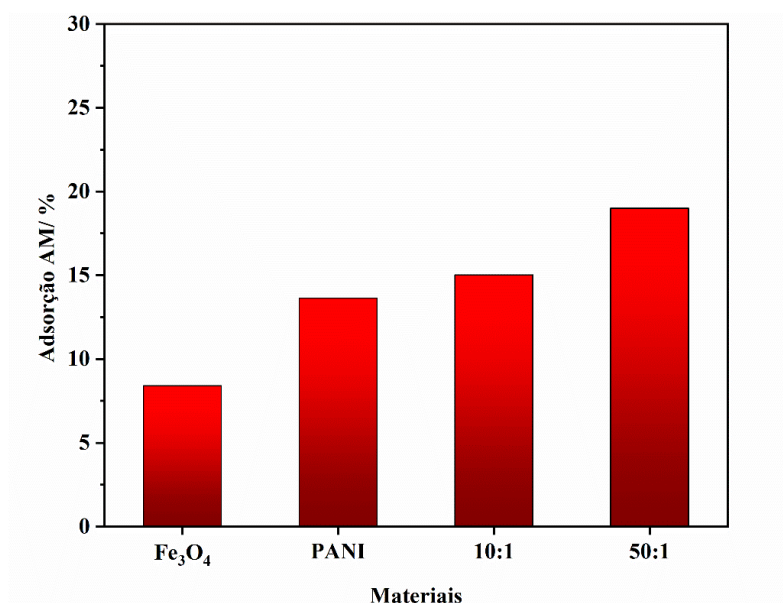


Figura 24 - Porcentagem de remoção do AM com a Fe₃O₄, a PANI, e os compósitos 10:1 e 50:1 à temperatura de 25 °C, concentração de AM de 4 mg L⁻¹, pH 5,0 e 120 rpm. por um período de 60 min. Fonte: do autor.

O CCD e os resultados dos experimentos, juntamente com os valores previstos da porcentagem de remoção do AM (%AM), são apresentados na Tabela 8. Três fatores foram avaliados no nível inferior (-1) e o nível superior (+1). A letra “A” representa o pH do meio (3,0 – 12,0), a letra “B” é a temperatura (15 – 45 °C) e a letra “C” corresponde à concentração do adsorvente (2 – 4 mg L⁻¹). A remoção de %AM foi definida como a variável de resposta.

Tabela 8 - Configurações do planejamento fatorial para os dados experimentais (CCD), valor real da resposta (%AM) e os valores preditos pelo modelo 2FI. Os valores da resposta correspondem à média obtidos da triplicata \pm desvio padrão (DP).

Ensaio	Fator 1 A: pH -	Fator 2 B: T (°C)	Fator 3 C: Adsorvente (mg/L)	Porcentagem de Adsorção	
				%AM \pm DP	Valor Predito %AM
1	3	15	2	14,9 \pm 3,2	11,0
2	12	15	2	82,5 \pm 1,0	83,0
3	3	45	2	16,6 \pm 0,4	17,0
4	12	45	2	79,7 \pm 2,4	75,5
5	3	15	4	17,9 \pm 0,7	18,9
6	12	15	4	77,3 \pm 2,9	74,8
7	3	45	4	24,0 \pm 2,9	21,3
8	12	45	4	65,6 \pm 3,2	63,7
9	7,5	30	3	20,1 \pm 2,6	45,6
10	7,5	30	3	18,7 \pm 2,8	45,6
11	7,5	30	3	18,5 \pm 2,5	45,6

De acordo com a Tabela 8, a melhor resposta (82,5 %) foi obtida com a configuração do ensaio 2, isto é, utilizando pH = 12, temperatura de 15°C e dosagem do adsorvente de 2,0 mg L⁻¹. Além disso, pode-se observar que há um aumento na remoção de %AM quando o pH varia do nível inferior (3,0) para o nível superior (12,0). Quando o pH da solução é 3,0 (ensaio 1, 3, 5, e 7) a %AM é inferior aos 25%. Por outro lado, para um pH 12,0 (ensaio 2, 4, 6, e 8) todas as respostas são superiores ao 60 %. Esse resultado mostra a relevância do pH no processo de adsorção, pois determina a carga da superfície do adsorvente e controla as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

5.2.1. Interpretação dos efeitos

O efeito dos fatores principais (A- pH, B- Temperatura e C- Dosagem do adsorvente) e seus termos de interação (AB, AC e BC) foram avaliados por um diagrama de Pareto e um gráfico de probabilidade normal (Figura 25). Como pode ser observado no diagrama de Pareto, os efeitos que superam o limite do valor t (distribuição *t-student*) e o limite de Bonferroni são estatisticamente significantes em um nível de 0,05. Os termos de

efeito abaixo do limite t são fatores insignificantes. Efeitos acima do limite t mas abaixo do limite Bonferroni podem ser moderadamente significativos (HU; WANG; LIU, 2016). Assim, o efeito principal A, e seus termos de interação AB e AC são significativos ($A > AC > AB$), sendo a interação AB relativamente significativa quando comparada com AC. A não significância dos fatores principais temperatura (B) e concentração do adsorvente (C), indica que independentemente do seu valor (sempre e quando esteja na faixa de estudo do planejamento) a resposta não muda de forma significativa.

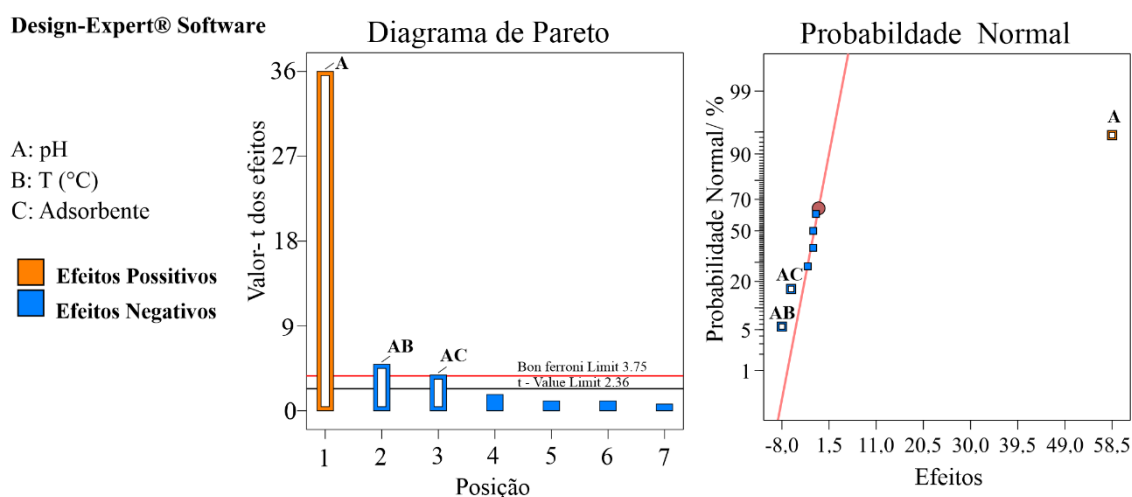


Figura 25 - Diagrama de Pareto e gráfico da probabilidade normal dos dados experimentais.

Fonte: do Autor.

Na Figura 25, o gráfico de probabilidade normal mostra os efeitos relativos a uma distribuição de linha de ajuste para o caso quando todos os efeitos são 0. Efeitos mais distantes de 0 no eixo x (à direita ou à esquerda) são considerados efeitos significativos, e os mais importantes, quanto mais longe estiverem da região central. Além disso, o gráfico indica a direção do efeito (positivo ou negativo). Os efeitos negativos estão no lado esquerdo da linha de ajuste, e os efeitos positivos estão no lado direito. O fator A (pH) tem um efeito positivo; ou seja, a resposta aumenta quando o pH varia do nível inferior (pH = 3,0) para o nível superior (pH = 12,0). Termos de interações AB (temperatura × pH) e AC (pH × dosagem do adsorvente) têm efeitos negativos, o que significa que para aumentar a remoção do AM, a temperatura e a dosagem do adsorvente podem ser mantidas no seu nível inferior (15°C e 2.0 mg L⁻¹, respectivamente).

5.2.2. Efeito do pH no processo de adsorção

Para um melhor entendimento do efeito do pH no processo de adsorção, foi determinada a carga de ponto zero (pH_{zpc}) da PANI e Fe₃O₄ (Figura 26a); e dos compósito 10:1 e 50:1 (Figura 26b) a partir de uma curva de potencial zeta. O pH foi ajustado com soluções HCl e NaOH na concentração de 0,1 mol L⁻¹. O resultado mostrou que o potencial zeta de todas as amostras mudou de positivo para negativo na faixa de pH 2,0 – 12,0 (Figura 26), e o ponto isoelétrico (PI) para a PANI e a Fe₃O₄ foi estimado em cerca de 11,6. Para os CPs 10:1 e 50:1 o PI foi de 12,0 e 11,0, respectivamente. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução sob condições ácidas (pH < pH_{zpc}), ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (pH > pH_{zpc})

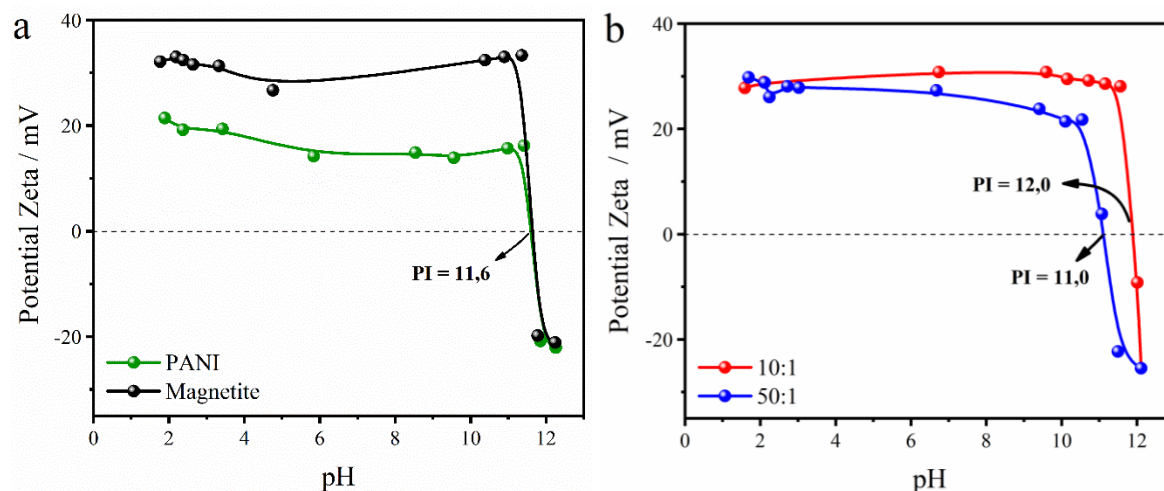


Figura 26 - Curva de potencial zeta da PANI e Fe₃O₄ (a); e dos compósito 10:1 e 50:1(b). O pH foi ajustado com soluções de HCl e NaOH (0,1 mol L⁻¹). Condições experimentais: concentração do material: 0,2 mg mL⁻¹; solvente: água; volume: 25 mL; temperatura: 25°C. Fonte: do Autor.

Assim, em pH 12,0 (condição otimizada por RSM-CCD), os sítios ativos na superfície do CP 50:1 são carregados negativamente, o que aumenta a atração eletrostática entre as moléculas de AM (corante catiônico) e o adsorvente.

5.2.3. Análise de variância ANOVA

O ANOVA foi utilizado para avaliar numericamente a qualidade de ajuste do modelo que descreve os dados experimentais, e a significância estatística dos fatores principais e as interações entre eles (Tabela 9). O modelo que melhor descreve os dados experimentais é o da soma sequencial de quadrados para os termos de interação de dois fatores (2FI) com um valor- $p = 0,0001$ e falta de ajuste não significativa (valor- $p = 0,0641$). O valor- $p < 0,05$ no modelo indica que a adição de termos de interação melhorou o modelo. Além disso, a não significância na falta de ajuste indica que o modelo 2FI pode ser usado para previsões da resposta (%AM). A falta de ajuste para o valor- F de 14,84 implica que não é significativa em relação ao erro puro, ou seja, que não há diferença significativa entre as réplicas (PRIYA *et al.*, 2018).

A ANOVA (Tabela 9) confirmou que o fator pH (A) e sua interação com a temperatura (AB) e a dosagem do adsorvente (AC) são significativos (valor- $p < 0,05$), sendo a interação do pH com a dosagem do adsorvente (AC) mais significativa. O ajuste do modelo é determinado com base no coeficiente de determinação R^2 , que foi de 0,9956. Assim, o modelo pode explicar 99,56% dos efeitos dos fatores na resposta. O R^2 predito de 0,9828 está em concordância razoável com o R^2 ajustado de 0,9934. A diferença entre o R^2 predito e o ajustado deve estar dentro de 0,20. Caso contrário pode haver um problema com os dados ou com o modelo. Precisão adequada (Adeq) mede a relação sinal-ruído. Uma razão maior que 4 é desejável. O valor obtido neste modelo foi de 47,457 indicando que o modelo pode ser usado para testar outras configurações dentro do modelo proposto. O modelo 2FI em termo dos fatores A, B, C e as interações é apresentado na Equação (6).

$$\%AM = -33,33 + 10,53 \times A + 0,47 \times B + 7,52 \times C - 0,05 \times A \times B - 0,89 \times A \times C - 0,06 \times B \times C \quad (6),$$

no qual A, B e C representam o pH, a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e a dosagem do adsorvente (mg L^{-1}), respectivamente.

Tabela 9 - Modelo estatístico que melhor descreve os dados experimentais determinado pela ANOVA.

Fonte de variação	Soma quadrática	$g.l.^*$	Média quadrática	Valor-F	valor - p
Modelo	7036,45	6	2345,48	455,56	< 0,0001 ^a
A: pH	6832,81	1	6832,81	1327,12	< 0,0001 ^a
B: T (°C)	2,65	1	2,56	0,4755	0,5400 ^b
C: Dosagem adsorvente (mg L ⁻¹)	5,78	1	5,78	1,04	0,3831 ^b
AB	75,65	1	75,65	14,69	0,0086 ^a
AC	128,00	1	128,00	24,86	0,0025 ^a
BC	5,78	1	5,78	1,04	0,3831 ^b
Falta de ajuste	29,88	4	7,47	14,84	0,0641 ^b
Modelo estatístico					
R ²	0,9956				
R ² ajustado	0,9934				
R ² predito	0,9828				
Predição adequada	47,4573				

^a Significativo para $p < 0.05$

^b Não significativo para $p > 0.05$

* Graus de Liberdade

As previsões do modelo segundo a Equação (6) são apresentadas na Tabela 9. Observa-se que os valores observados e esperados são próximos entre si. Esse resultado confirma a validade do modelo. Assim, é possível otimizar o sistema para obter a melhor porcentagem de remoção do AM de uma solução aquosa de forma mais eficiente, sem excluir as interações entre os fatores.

A técnica MSR foi utilizada para analisar a interação dos diferentes fatores com

efeito significativo na %AM. Os gráficos tridimensionais (3-D) de superfície de resposta são apresentados na Figura 27. Foi confirmado pelo gráfico de normalidade (Figura 25), Equação 6 e Figura 28, que os efeitos da interação do pH (nível inferior – pH = 3,0) com a temperatura e concentração do adsorvente diminuem a resposta em 5,2% e 2,8%, respectivamente, quando configurados em seus níveis superiores (45°C e 4,0 mg g⁻¹), mas apresentam significância moderada (diagrama de Pareto, Figura 25). Este fato é comprovado nas Figura 27a e b pela ausência de curvatura, o que indica que há um efeito de interação fraco ou mesmo insignificante.

Design-Expert® Software

Adsorção de AM (%)

12,7  82,5

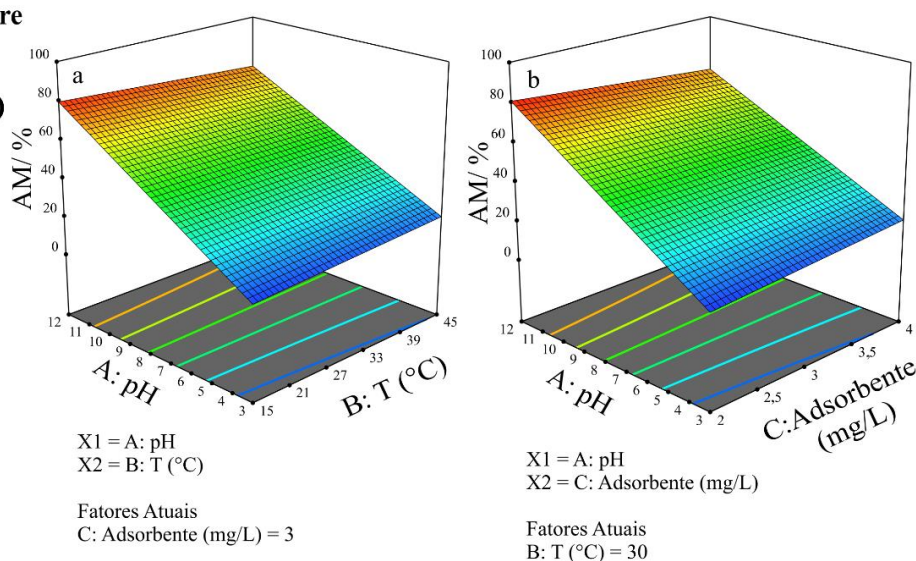


Figura 27 - Gráficos de superfície de resposta 3D: (a) efeito da temperatura × pH, na concentração de adsorvente constante (3 mg L⁻¹) e (b) efeito da dosagem do adsorvente × pH e temperatura de 30 °C. Fonte: do Autor.

De acordo com a Figura 27, é possível obter uma faixa de remoção do AM entre 70 – 90 %, mantendo o pH, temperatura e a dosagem do adsorvente entre 10,5 - 12, 15 – 25 °C, e 2 - 2,5 mg L⁻¹, respectivamente. Em geral, o modelo obtido pelo planejamento experimental nesta pesquisa torna-se uma base para futuros trabalhos. Por exemplo, os fatores que não foram significativos (temperatura (T) e dosagem) podem ser fixados no seu nível com melhor resposta e continuar com a otimização de novos fatores que sejam determinantes na remoção o AM a partir de CPs de PANI/Fe₃O₄.

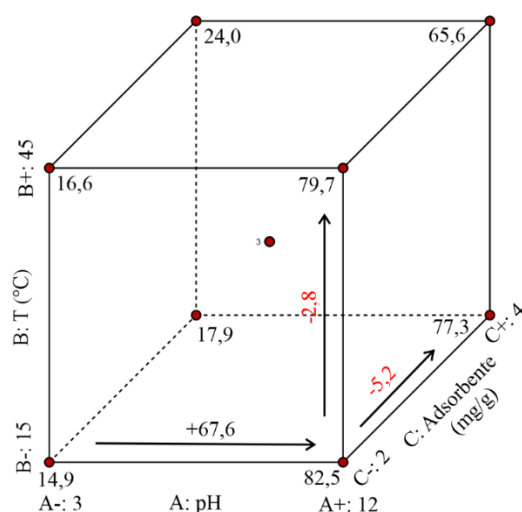


Figura 28 - Interpretação geométrica dos efeitos principais envolvidos no processo de adsorção do azul de metileno. Fonte: do Autor

5.3. Cinética e Isotermas de Adsorção

5.3.1. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do corante AM do CP 50:1 (2,0 g L⁻¹) foram realizadas em um sistema a 15 °C, volume de 25 mL, concentração inicial de AM de 4 – 1000 mg L⁻¹, pH 12,0 e 120 rpm por 24 h. As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foram usadas para estudar a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. A isoterma de Langmuir assume uma homogeneidade do processo de adsorção na superfície do adsorvente, isto é, os sítios ativos na superfície do adsorvente possuem a mesma energia de sorção (FOO; HAMEED, 2010; ZIRAK *et al.*, 2018). A expressão não linear para Langmuir é expressa de acordo com a Equação. (7):

$$Q_L = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7),$$

em que Q_L é a adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir; q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); C_e (mg L⁻¹) corresponde à concentração do AM em solução no estado de equilíbrio; K_L (L mg⁻¹) é a constante de Langmuir que indica a interação adsorvente/adsorvente. Um gráfico não linear foi obtido quando a Q_L foi plotada contra C_e e

ajustada aos dados experimentais, como mostrado na Figura 29a. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9993.

Por outro lado, a isoterma de Freundlich assume a heterogeneidade através de uma adsorção em multicamadas na superfície do adsorvente (sítios ativos com diferentes energias de sorção). A forma não linear de Freundlich é descrita pela Equação 8:

$$Q_F = K_F C_e^{1/n} \quad (8),$$

no qual Q_F (mg g^{-1}) corresponde a adsorção em equilíbrio na isoterma de Freundlich; K_F [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] é a constante de Freundlich, que representa a capacidade do processo de adsorção; n é o fator de heterogeneidade. Se $1/n > 1$, a adsorção é desfavorável em baixa concentração, mas favorável em alta concentração; se $1/n < 1$, a adsorção é favorável em toda a faixa de concentrações, e o sistema é heterogêneo. No entanto, se $1/n = 1$, o sistema é homogêneo (Muhammad et al., 2019). A Figura 29b mostra o gráfico de Q_F versus C_e ajustado aos dados experimentais com R^2 igual a 0,9227.

Os resultados dos modelos de isoterma para a adsorção do corante AM são mostrados na Tabela 10. A isoterma de Langmuir ajustou-se melhor aos dados do que o modelo de Freundlich. A isoterma de Langmuir representa uma adsorção em monocamada que ocorre em uma superfície energeticamente uniforme, na qual as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. O equilíbrio é alcançado uma vez que a monocamada está totalmente saturada (FADILLAH *et al.*, 2020).

Na Figura 29 é possível observar o comportamento das isotermas de adsorção. O processo pode ser descrito em duas etapas: (i) aumento rápido da adsorção do AM na faixa de 4 a 400 mg L^{-1} (concentração de equilíbrio), isto pode acontecer pela alta disponibilidade de sítios ativos para a adsorção, (ii) de 400 mg L^{-1} até 1000 mg L^{-1} é observado um patamar indicando que o sistema está em equilíbrio e a formação da monocamada.

A capacidade máxima de adsorção (q_m) do CP 50:1 foi determinada a partir da isoterma de Langmuir, e resultou em 61,51 mg g^{-1} . Trabalhos na literatura que investigaram a adsorção do AM com PANI, Fe_3O_4 , ou seus CPs (Tabela 11) foi encontrado que a capacidade máxima de adsorção desses estudos variou entre 22,7 - 78,13 mg g^{-1} , o que mostra o potencial uso de adsorventes baseados em PANI/magnetita.

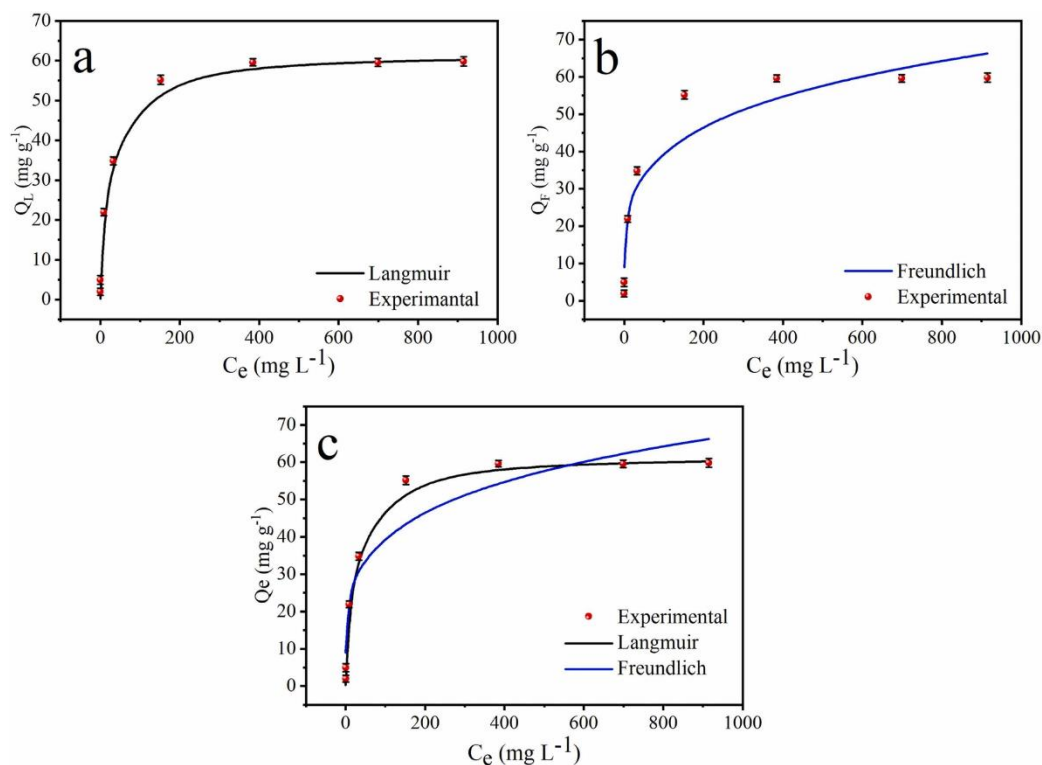


Figura 29 - Modelos de isotermas com barras de erro aplicados aos dados experimentais. Ajuste da isoterma de Langmuir (a), ajuste da isoterma de Freundlich (b) e comparação dos dois modelos (c). Condições experimentais: Concentração de AM: 4 – 1000 mg L⁻¹; pH 12,0; dosagem: 2,0 g mL⁻¹; volume: 25 mL; temperatura: 25°C; tempo: 24 h, 120 rpm. Fonte: do Autor.

Tabela 10 - Parâmetros e coeficiente de correlação dos modelos das isotermas de adsorção do corante AM com o compósito 50:1.

Isotermas	Parâmetros		Coeficiente de Correlação
Langmuir	q_m : 61,51(mg g ⁻¹)	K_L : 0,05	R^2 : 0,9993
	R_L : 0,02		
Freundlich	1/n: 0,21	K_F : 14,95	R^2 : 0,9227

Tabela 11 – Comparação da capacidade máxima de adsorção (q_m) do AM para diferentes adsorventes estudados na literatura.

Adsorvente	Condições ótimas					q_m (mg g ⁻¹)	Referências
	Dosagem (g)	V (mL)	pH	T (°C)	AM _{conc} (mg L ⁻¹)		
Nanotubos de carvão	0,15	50	7	60	20	64,7	(YAO <i>et al.</i> , 2010)
GNS/ Fe ₃ O ₄	0,01	25	2-11	25	11	43,82	(AI; ZHANG; CHEN, 2011)
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	0,03	10	9-11	77	100	22,7	(ZIRAK <i>et al.</i> , 2018)
PANI/Fe ₃ O ₄	0,1	-	10	30	110	78,13	(MUHAMMAD <i>et al.</i> , 2019)
PANI	0,05	20	7	34	6	24,3	(DUHAN; KAUR, 2021)
PANI/Fe ₃ O ₄	0,05	25	12	15	400	61,51	Este trabalho

O parâmetro de equilíbrio R_L permite prever a forma da isoterma de Langmuir, indicando se a adsorção é favorável, desfavorável, linear ou irreversível. A Equação (9) pode calculá-lo.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (9),$$

em que C_0 (mg L⁻¹) é a concentração inicial de adsorvato e K_L (L mg⁻¹) corresponde à constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção. O valor de R_L indica que a forma da isoterma pode ser favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), ou irreversível ($R_L = 0$) (FOROUTAN; MOHAMMADI; RAMAVANDI, 2019). Para este estudo (Tabela 10), o valor R_L para adsorção de AM foi $0 < 0,02 < 1$ para uma concentração inicial de 4 - 1000 mg L⁻¹ do corante AM. Portanto, o processo de adsorção é favorável.

5.3.2. Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos de Pseudoprimeira-ordem (PPO), pseudosegunda-ordem (PSO) e difusão intrapartícula (IPD - Weber e Morris) foram aplicadas para estudar o comportamento cinético na adsorção do AM pelo CP 50:1, bem como o mecanismo que controla a adsorção. Os modelos foram testados pela análise de equações não lineares:

q_t ($\text{mg}^{-1} \text{ g}$) versus t (min).

O modelo PPO assume que apenas a concentração de uma variável (adsorvente ou adsorvato) é determinante no porocesso de adsorção (FOROUTAN; MOHAMMADI; RAMAVANDI, 2017). A Equação 10 descreve a forma não linear para PPO (LAGERGREN, 1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10),$$

no qual q_e e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorção (AM) por massa de adsorvente (CP 50:1) em equilíbrio e em qualquer momento t (min), respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a taxa constante da Equação 10 de PPO. A Figura 30a mostra o gráfico de ajuste para o modelo PPO, e os parâmetros k_1 , q_e e o coeficiente de correlação (R^2) foram calculados (Tabela 12). O coeficiente de correlação foi igual a 0,8974.

O modelo de PSO assume que ambas as concentrações (adsorvente e adsorvato) são determinantes na taxa de reação no processo de adsorção (FOROUTAN; MOHAMMADI; RAMAVANDI, 2017; HO; MCKAY, 1998) A Equação 11 descreve a forma não linear para PSO (Ho e McKay, 1998):

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

em que q_e e q_t (mg g^{-1}) são a quantidade de AM adsorvida com o CP 50:1 no equilíbrio e em qualquer t (min), respectivamente, e k_2 (g/mg min) é a taxa constante da Equação 11 da PSO. A Figura 30b mostra o gráfico de ajuste para o modelo PSO, e os parâmetros k_2 , q_e e o coeficiente de correlação (R^2) foram determinados (Tabela 12). O coeficiente de correlação foi igual a 0,9663 (ver Tabela 12).

Como mostrado na Figura 30c, o tempo de equilíbrio foi de ~ 30 min nos dois modelos. Pode-se observar que a cinética foi inicialmente rápida porque a adsorção nesta etapa ocorre preferencialmente na superfície do composto, seguido por um passo mais lento onde ocorre a adsorção intrapartícula. De acordo com a Figura 30a e Figura 30b, pode-se observar que o modelo PSO ($R^2 = 0,9663$) é quem descreve melhor os dados experimentais.

O terceiro modelo aplicado foi o modelo de IPD. Segundo Weber e Morris, a remoção varia com a raiz quadrada do tempo (WEBERJR.; MORRIS, 1963). Assim, o

coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser definido pela Equação 12:

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (12),$$

em que q_t é a quantidade de AM adsorvido pelo CP 50:1 (mg g^{-1}) no tempo t (min), K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$) e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}). O valor de K_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. A Figura 30d mostra um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$.

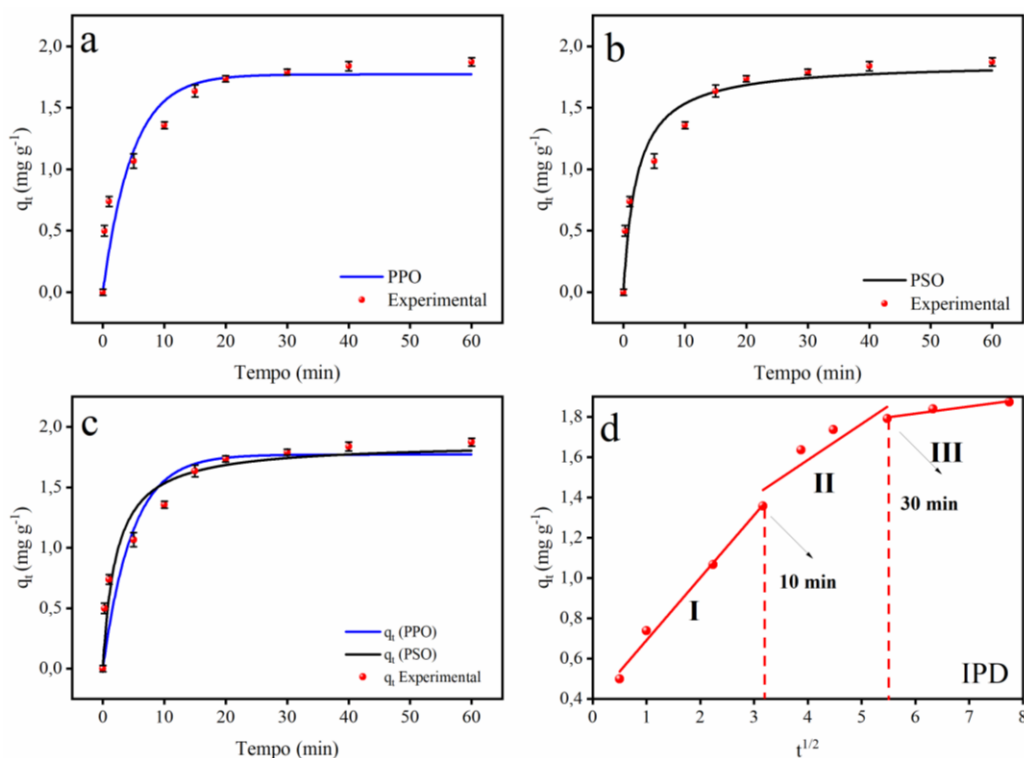


Figura 30 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. Pseudoprimeira-ordem (PPO) (a), pseudosegunda-ordem (PSO) (b), comparação dos modelos PPO e PSO, e o modelo de difusão intra partículas (IPD) (d). Condições experimentais: Concentração de AM: 400 mg L^{-1} (concentração de equilíbrio obtido da isoterma Langmuir); pH 12,0; dosagem: $2,0 \text{ g mL}^{-1}$; volume: 25 mL; temperatura: 25°C ; tempo total: 60 min, 120 rpm. Fonte: do Autor.

Nas Figura 30d foram observadas três etapas (I, II, III) que descreem o processo

de adsorção. A primeira etapa (I) é uma difusão do filme de moléculas do AM através da solução para a superfície externa do adsorvente, que ocorreu nos primeiros 10 minutos. A segunda etapa (II) corresponde à fase gradual da adsorção, onde a difusão intrapartícula controla o processo, ocorrendo próximo a 30 min. A terceira etapa (III) é o estágio final de equilíbrio, onde a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido à baixa concentração de AM na solução e a adsorção das moléculas do corante são adsorvidas nos sítios ativos do CP 50:1.

A Tabela 12 lista os resultados dos ajustes feitos para cada um dos três segmentos de reta correspondentes, e verificou-se que as constantes de ajuste C na primeira etapa são diferentes de zero. Assim, o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão de partículas cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear c em mg g^{-1} . Observou-se redução na difusão constante de K_d à medida que as etapas de adsorção prosseguiram. Esse efeito indica diminuição da difusão até atingir o equilíbrio (III).

Tabela 12 - Parâmetros e coeficiente de correlação dos modelos cinéticos de adsorção do corante AM com o compósito 50:1.

Modelo cinético	Parâmetros	Coeficiente de correlação
PPO	$q_{e,\text{cal}}: 1,77$ $K_1: 0,209$	$R^2: 0,89$
PSO	$q_{e,\text{cal}}: 1,87$ $K_2: 0,243$	$R^2: 0,96$
PDI		
y (I) = $0,3103 t^{1/2} + 0,3801$	$R^2: 0,99$	
y (II) = $0,1788 t^{1/2} + 0,8705$	$R^2: 0,83$	
y (III) = $0,0355 t^{1/2} + 1,6026$	$R^2: 0,95$	

5.4. Parâmetros termodinâmicos

A fim de investigar o tipo de adsorção e a influência da temperatura no processo, os parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}), variação de entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}), e variação de entropia (ΔS° , $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) foram calculados. Para isso, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ do adsorvente foi adicionado em 30 mL de solução de AM ($10 - 200 \text{ mg L}^{-1}$)

em pH 12,0 em três diferentes temperaturas (288, 303 e 318 K), por 60 min a 120 rpm.

Os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da equação de Van't Hoff Equação 13 (ALI *et al.*, 2021):

$$\ln(K_L) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (13)$$

em que K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$); R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); e T é a temperatura absoluta (K). Usando a Figura 31, os valores de ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da inclinação $\left(-\frac{\Delta H^\circ}{R}\right)$ e intercepto $\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right)$ da equação linear de $\ln(K_L)$ versus $1/T$ com coeficiente de correlação (R^2) de 0,9987 (Figura 31).

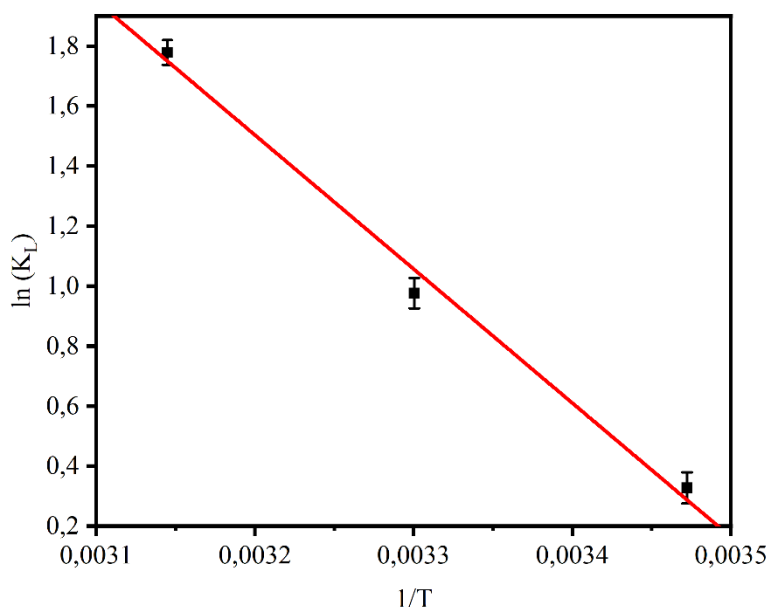


Figura 31 – Gráfico $\ln K_L$ versus $1/T$ para a adsorção do AM com o compósito 50:1. Condições experimentais: pH 12; dosagem: $0,5 \text{ g L}^{-1}$; Volume: 30 mL; tempo: 60 min; Temperaturas: 288, 303 e 318 K).

O ΔG° foi calculado para cada uma das três temperaturas consideradas (288, 303, 318 K) usando a Equação 14 (ISMAIL *et al.*, 2022).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_L) \quad (14)$$

Na Tabela 13 são apresentados os valores correspondentes à ΔG° , ΔS° e ΔH° . O valor negativo de ΔG° para o corante AM indica que o processo de adsorção foi favorável e

espontâneo a temperaturas maiores (ALI *et al.*, 2021). Os valores positivos de ΔH° e ΔS° indicam adsorção endotérmica do corante AM na superfície do adsorvente 50:1 e aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a sorção, bem como a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (ISMAIL *et al.*, 2022). Além disso, a adsorção do AM no CP 50:1 foi de natureza física (fisissorção), uma vez que o valor de ΔH° está entre 5 e 40 kJ mol⁻¹ (que é reconhecido como o limite de energia de transição) (YUSOP *et al.*, 2021). Consequentemente, a afinidade do corante AM pelo adsorvente 50:1 pode ser atribuída às forças de Van der Waals e às atrações eletrostáticas entre o corante e a superfície das partículas.

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos encontrados para adsorção de corante AM no adsorvente 50:1.

Parâmetros	AM		
	288K	303K	318K
ln(K _L)	0,4	1,0	1,8
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-0,9	-2,5	-4,7
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	37,12		
ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	131,28		

Os parâmetros termodinâmicos obtidos conseguiram prever como a adsorção do corante AM pode variar com as mudanças de temperatura no sistema de adsorção.

5.5. Mecanismo de Adsorção

O corante AM em água dissocia-se em um cátion complexo carregado positivamente e um íon cloreto carregado negativamente, como mostrado na Figura 32.

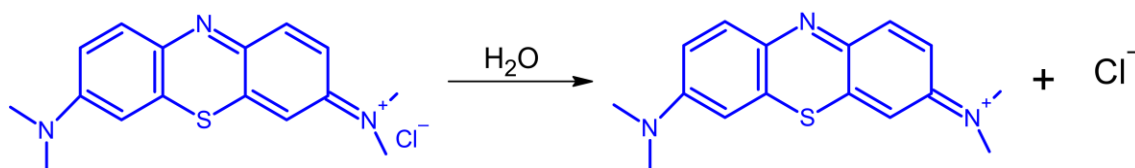


Figura 32 - Dissociação do corante azul de metileno em um cátion com carga positiva e íon cloreto carregado negativamente. Fonte: adaptado de (KHAN *et al.*, 2022).

De acordo com vários trabalhos na literatura (BENSEDIRA *et al.*, 2022; MUHAMMAD *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019), são identificados quatro principais mecanismos na adsorção do AM com adsorventes baseados em PANI. Em primeiro lugar, como a reação de adsorção foi realizada em um meio básico, houve uma interação eletrostática entre o nitrogênio carregado positivamente na estrutura do AM e o nitrogênio dos grupos amina e imina carregados negativamente na superfície do CP PANI/Fe₃O₄ (Figura 33). Além disso, há uma interação hidrofóbica, π - π , e ligação de hidrogênio entre moléculas do PANI/Fe₃O₄ e AM (Figura 33) (MARUTHAPANDI *et al.*, 2018; NASAR; MASHKOOR, 2019; TENG *et al.*, 2020).

Pode haver interação de Van der Waal entre as partes hidrofóbicas do corante e as partes hidrofóbicas da PANI, pois os grupos apolares tendem a se associar em solução aquosa (MUHAMMAD *et al.*, 2019). As interações π - π existem entre os anéis benzóide e quinóide da PANI e o AM (MU *et al.*, 2016). Além disso, a interação de ligação de hidrogênio entre grupos amina e imina do adsorvente com nitrogênio e oxigênio presentes na estrutura do corante também desempenha um papel crucial no mecanismo de adsorção do AM na superfície de CPs baseado em PANI (NASAR; MASHKOOR, 2019). Os grupos hidroxila de superfície da magnetita também podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas do AM em uma interação eletrostática. (Figura 33).

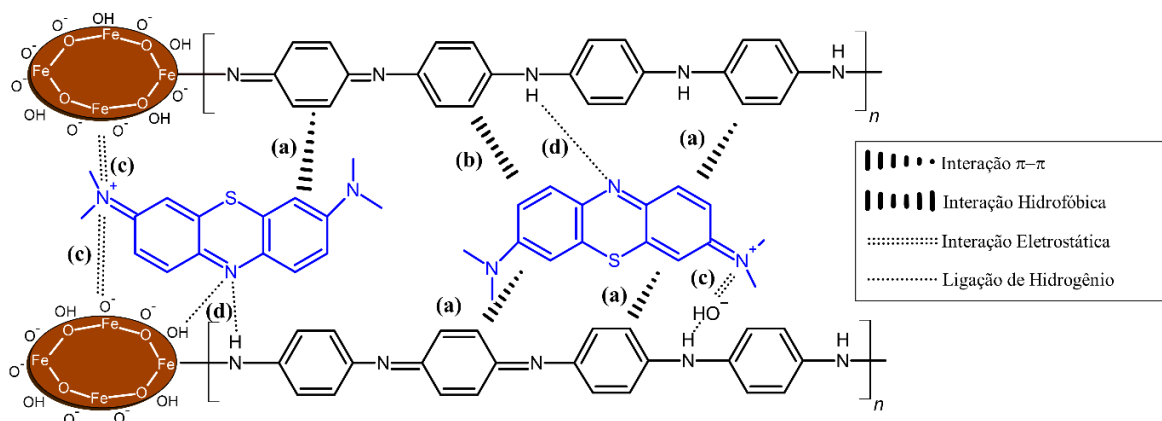


Figura 33 - Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção para o AM em compósitos de PANI/Fe₃O₄. (a: interação π - π ; b: interação hidrofóbica; c: interação eletrostática; d: ligação de hidrogênio). Fonte: do Autor.

Para um melhor entendimento do mecanismo de adsorção do AM, foram analisados os espectros FTIR do CP 50:1 antes e após (50:1 + AM) o processo de adsorção (Figura 34).

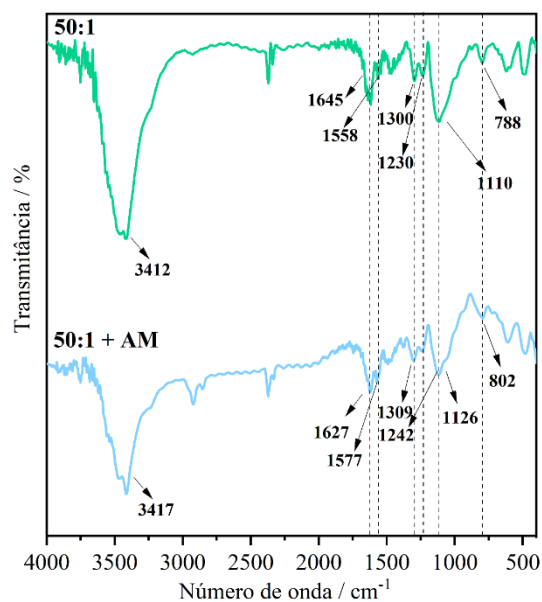


Figura 34 – Espectros FTIR do compósito 50:1, antes da adsorção (linha verde – 50:1) e após a adsorção (linha verde – 50:1+ AM). Fonte: do Autor.

De acordo com a Figura 34, o espectro FTIR de 50:1 +AM exibe várias mudanças em relação ao espectro do CP 50:1. O modo de estiramento N-H na banda de absorção em

3412 cm^{-1} do espectro em 50:1 foi deslocada para frequências maiores (3417 cm^{-1}) quando uma camada de AM está presente na superfície do adsorvente, indicando que a amina desempenha um papel significativo no processo de adsorção (MARUTHAPANDI *et al.*, 2018). As bandas em 1645 e 1558 cm^{-1} que são atribuídas ao anel quinoide e o anel benzeno deslocaram-se para 1627 e 1577 cm^{-1} , e as outras bandas características de 50:1 se deslocaram para frequências maiores, após a adsorção do AM. Essas mudanças podem ser devidas à interação π - π entre os anéis aromáticos da PANI e as moléculas do AM. Por outro lado, esta mudança também sugere que a adsorção ocorreu principalmente no átomo de nitrogênio e no anel aromático nas moléculas de AM (1587 cm^{-1}) (WANG *et al.*, 2018). Além disso, as dimensões moleculares do AM ($0,4\text{ nm} \times 0,61\text{ nm} \times 1,43\text{ nm}$) são da ordem do diâmetro dos poros do CP 50:1 ($3,77\text{ nm}$, Tabela 6) o que pode permitir a adsorção do AM pelo material (PRADHAN; PAUL; RAO, 2017).

5.6. Testes de reuso do Adsorvente

As fotomicrografias ($15000\times$) correspondentes ao CP 50:1 antes da adsorção, após a adsorção e recuperado, são apresentadas na Figura 35. Como mostrado na Figura 35, antes da adsorção (Figura 35a) a superfície do adsorvente apresenta muitos poros com diferentes formas e tamanhos que fornecem muitos sítios ativos disponíveis para adsorção do corante. Após a adsorção (Figura 35b) as moléculas de AM preenchem esses poros e a superfície do adsorvente fica saturada, coberta pela molécula de corante

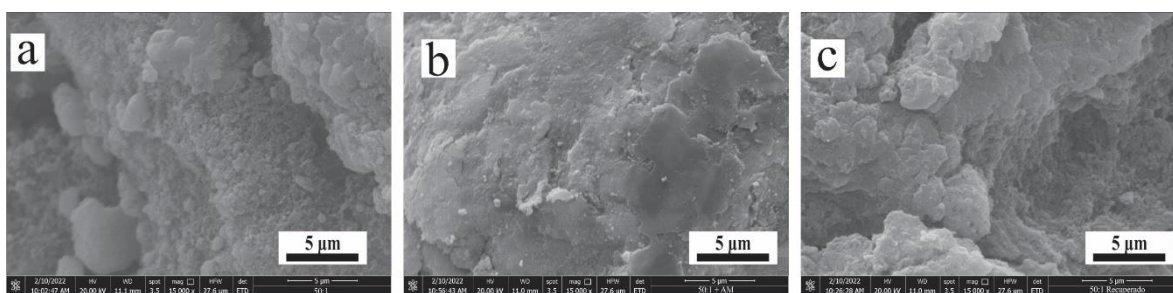


Figura 35 - Fotomicrografias correspondentes ao compósito 50:1, antes da adsorção (a), após a adsorção (b) e recuperado (c).

Após os experimentos de adsorção, o CP 50:1 foi recuperado por um tratamento simples com ácido ($\text{HCl} - 0,1\text{ mol L}^{-1}$), onde os íons restauraram os sítios ativos na superfície

do adsorvente (Figura 35c). A regeneração do adsorvente pode ser possível devido à química redox da PANI. Os valores correspondentes a três (3) ciclos de recuperação do adsorvente, estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Desempenho do compósito 50:1 nos ciclos de adsorção/dessorção de na remoção de corante AM.

	Ciclos	Percentual de remoção do AM
50:1	1	83,2
	2	81,3
	3	75,5

Os resultados mostram que a porcentagem de remoção do AM caiu de 83,2% para 75,5% após três (3) ciclos. Consequentemente, o adsorvente pode ser recuperado e reutilizado como adsorvente do corante AM em solução aquosa com sucesso para três ciclos de adsorção/dessorção mantendo sua eficiência de remoção acima do 50%.

5.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O propósito da presente tese foi usar compósitos baseados em PANI/Fe₃O₄ como adsorventes na remoção do corante AM de uma solução aquosa. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas com o intuito de se averiguar suas propriedades físico-químicas. Uma otimização dos principais fatores (pH, temperatura e concentração do adsorvente) envolvidos no processo de adsorção foi realizada para obter as condições em que ocorre a máxima adsorção do AM. Além disso, foi feito um estudo de adsorção para ter um melhor entendimento dos processos químicos envolvidos na adsorção. Por fim, o reuso do material adsorvente foi testado.

A caracterização físico-química comprovou a formação das estruturas características da PANI, Fe₃O₄ e os CPs 10:1 e 50:1, validando como eficientes os métodos de sínteses utilizados. Os principais grupos funcionais (-NH₂ e -NH=) na estrutura da PANI foram bem identificados pela análise FTIR, enquanto o refinamento Rietveld aplicado ao padrão de difração confirmou a formação da fase cúbica característica da Fe₃O₄. Ambas as técnicas sugerem um forte efeito da Fe₃O₄ na estrutura cristalina da PANI e a interação entre a estrutura polimérica da PANI e a Fe₃O₄, onde provavelmente a PANI está envolvendo as partículas de magnetita nos CPs. A Fe₃O₄ favoreceu a propriedade magnética dos compósitos.

O efeito da Fe₃O₄ na matriz polimérica da PANI também foi estudado por MEV, DLS e análise de fisissorção de N₂ a 77K. Foi comprovado que o perfil morfológico, o tamanho médio das partículas e as características texturais dos CPs muda com a incorporação da Fe₃O₄. Tais mudanças foram favoráveis, pois verificou-se que o tamanho médio dos CPs 10:1 e 50:1 diminuiu quando comparados com a PANI pura, consequentemente, houve um aumento na área específica e no volume e diâmetro médio dos poros, o que favoreceu a adsorção do corante AM.

Foi proposto um modelo estatístico com fatores otimizados que prevê de forma eficiente a porcentagem de remoção do AM com o CP 50:1 (compósito que apresentou o melhor desempenho na adsorção). Além disso, esta pesquisa forneceu informações sobre a eficiência dos adsorventes baseados nos CPs PANI/Fe₃O₄. Estudos de cinética e equilíbrio mostraram que o processo de adsorção com o CP 50:1 pode ser bem descrito pelo modelo cinético e isoterma de pseudosegunda-ordem e Langmuir, respectivamente. Os parâmetros

termodinâmicos revelaram que a adsorção tem uma natureza física (fisissorção) a qual envolve forças de van der Waals que por serem mais fracas permitem a fácil recuperação do material. Em geral, a metodologia proposta nesta pesquisa mostrou-se eficiente para a obtenção de adsorventes de baixo custo com a possibilidade de recuperação e reutilização no processo de adsorção do corante AM.

REFÊRENCIAS

AHMAD, Rais. Polyaniline/ZnO Nanocomposite: A Novel Adsorbent for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. **Advances in Composite Materials Development**, [s. l.], n. p. 1–22, 2019.

AI, Lunhong; ZHANG, Chunying; CHEN, Zhonglan. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 192, n. 3, p. 1515–1524, 2011.

ALI, L. I. Abd *et al.* A nanocomposite based on polyaniline, nickel and manganese oxides for dye removal from aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 18, n. 7, p. 2031–2050, 2021.

AMALINA, Auliya N. *et al.* Preparation of polyaniline emeraldine salt for conducting-polymer-activated counter electrode in Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) using rapid-mixing polymerization at various temperature. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 521, 2019.

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

AYAD, Mohamad M.; ABU EL-NASR, Ahmed; STEJSKAL, Jaroslav. Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 1964–1969, 2012.

BANERT, T.; PEUKER, U. A. Preparation of highly filled super-paramagnetic PMMA-magnetite nano composites using the solution method. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 3051–3056, 2006.

BENSEDIRA, Abderrahim *et al.* Study of methylene blue dye elimination from water using polyaniline (PANI) and PANI/SiO₂ composite. **Polymers and Polymer Composites**, [s. l.], v. 30, p. 1 - 16, 2022.

BEZERRA, Marcos Almeida *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, [s. l.], v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BURFIELD, David R.; NG, Swee Cheng. A simplified oxygen-flask combustion procedure

for polymer analysis. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 61, n. 10, p. 917, 1984.

CHAUDHARY, Ganga Ram *et al.* Adsorption studies of cationic, anionic and azo-dyes via monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 13, n. 5, p. 3240–3245, 2013.

CHEN, Jie; FENG, Jiangtao; YAN, Wei. Influence of metal oxides on the adsorption characteristics of PPy/metal oxides for Methylene Blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 475, p. 26–35, 2016.

DAS, Tapan K.; PRUSTY, Smita. Review on Conducting Polymers and Their Applications. **Polymer-plastics technology and engineering**, [s. l.], v. 51, n. 14, p. 1487–1500, 2012.

DE ALMEIDA, Fernanda Garcia *et al.* Synthesis and performance of cross-linked poly(vinylpyridine-co-protoporphyrin) for effective cobalt determination using a micro-packed column hyphenated system coupled to FAAS. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 164, p. 104-934, 2021.

DE ARAÚJO, A. C.V. *et al.* Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 160, n. 7–8, p. 685–690, 2010.

DIN, Muhammad Imran *et al.* Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 298, p. 126567, 2021.

DUHAN, Monika; KAUR, Raminder. Nano-structured polyaniline as a potential adsorbent for methylene blue dye removal from effluent. **Journal of Composites Science**, [s. l.], v. 5, n. 1, 2021.

DUTTA, Soumi *et al.* Hollow Polyaniline Microsphere/Fe₃O₄ Nanocomposite as an Effective Adsorbent for Removal of Arsenic from Water. **Scientific Reports** 2020 10:1, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–14, 2020.

DUTTA, Soumi *et al.* Hollow polyaniline microsphere/MnO₂/Fe₃O₄nanocomposites in adsorptive removal of toxic dyes from contaminated water. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 13, n. 45, p. 54324–54338, 2021.

FADILLAH, Ganjar *et al.* Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications. **Open Chemistry**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 1148–1166, 2020.

FASHANDI, H.; KARIMI, M. Characterization of porosity of polystyrene fibers electrospun at humid atmosphere. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 547, p. 38–46, 2012.

FITO, Jemal; ABRHAM, Selam; ANGASSA, Kenatu. Adsorption of Methylene Blue from Textile Industrial Wastewater onto Activated Carbon of Parthenium hysterophorus. **International Journal of Environmental Research**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 501–511, 2020.

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

FOROUTAN, Rauf; MOHAMMADI, Reza; RAMAVANDI, Bahman. Elimination performance of methylene blue, methyl violet, and Nile blue from aqueous media using AC/CoFe₂O₄ as a recyclable magnetic composite. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 19, p. 19523–19539, 2019.

FOROUTAN, Rauf; MOHAMMADI, Reza; RAMAVANDI, Bahman. Treatment of chromium-laden aqueous solution using CaCl₂-modified Sargassum oligocystum biomass: Characteristics, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Korean Journal of Chemical Engineering** 2018 35:1, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 234–245, 2017.

GANAPATHE, Lokesh Srinath *et al.* Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation. **Magnetochemistry** 2020, Vol. 6, Page 68, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 68, 2020.

GU, Hongbo *et al.* Magnetoresistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties. **Polymer**, [s. l.], v. 53, n. 3, p. 801–809, 2012.

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

HU, Ping *et al.* Heat treatment effects on Fe₃O₄ nanoparticles structure and magnetic properties prepared by carbothermal reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 509, n. 5, p. 2316–2319, 2011.

HU, Xinjiang; WANG, Hui; LIU, Yunguo. Statistical Analysis of Main and Interaction Effects on Cu(II) and Cr(VI) Decontamination by Nitrogen-Doped Magnetic Graphene Oxide. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, n. October 2016, 2016.

IGWEGBE, Chinenye Adaobi *et al.* Modeling of adsorption of Methylene Blue dye on Ho-CaWO₄ nanoparticles using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN) techniques. **MethodsX**, [s. l.], v. 6, p. 1779–1797, 2019.

IQBAL, Sajid; AHMAD, Sharif. Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis, applications and future prospects. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 60, p. 53–84, 2018.

ISMAIL, Hani K. *et al.* Synthesis of a poly(p-aminophenol)/starch/graphene oxide ternary nanocomposite for removal of methylene blue dye from aqueous solution. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 1–22, 2022.

JANGID, Nirmala Kumari *et al.* Conducting polymers and their applications. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, [s. l.], 2014.

KAPILASHRAMI, Mukes *et al.* Transition from ferromagnetism to diamagnetism in undoped ZnO thin films. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 95, n. 3, p. 033104, 2009.

KARRI, Rama Rao *et al.* Optimization and modeling of methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent through response surface methodology and differential evolution embedded neural network. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 223, n. June, p. 517–529, 2018.

KAUFMAN, Alex A.; HANSEN, Richard O.; KLEINBERG, Robert L.K. Chapter 6 Paramagnetism, Diamagnetism, and Ferromagnetism. **Methods in Geochemistry and Geophysics**, [s. l.], v. 42, p. 207–254, 2008.

KECILI, Rustem; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. **Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques**, [s. l.], p. 89–115, 2018.

KHAN, Idrees *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water 2022, Vol. 14, Page 242**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

LAGERGREN, Stan. **Zur. Theorie Der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe**. [S. l.]: KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIENS HANDLINGAR, 1898.

LYSON-SYPIEN, B *et al.* Grain-size-dependent gas-sensing properties of TiO₂ nanomaterials. **Elsevier**, [s. l.], Acesso em: 2 jun. 2022.

MACDIARMID, Alan G. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers. **Current Applied Physics**, [s. l.], v. 1, n. 4–5, p. 269–279, 2001.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. [S. l.: s. n.], 1999. v. 2 edição.

MARUTHAPANDI, Moorthy *et al.* Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Studies of Methylene Blue Adsorption on Polyaniline and Polypyrrole Macro-Nanoparticles Synthesized by C-Dot-Initiated Polymerization. research-article. **ACS Omega**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 7196–7203, 2018.

MINISY, Islam M.; SALAHUDDIN, Nehal A.; AYAD, Mohamad M. Adsorption of methylene blue onto chitosan–montmorillonite/polyaniline nanocomposite. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 203, p. 105993, 2021.

MOLAPO, Kerileng M. *et al.* **Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline**. [S. l.: s. n.], 2012.

MOSTAFAEI, Amir; ZOLRIASATEIN, Ashkan. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. **Progress in Natural Science: Materials International**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 273–280, 2012.

MU, Bin *et al.* Preparation, characterization and application on dye adsorption of a well-defined two-dimensional superparamagnetic clay/polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposite. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 132–133, p. 7–16, 2016.

MUHAMMAD, Amir *et al.* Basic Blue Dye Adsorption from Water using. [s. l.], 2019.

NADOLL, Patrick *et al.* The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. **Ore Geology Reviews**, [s. l.], v. 61, p. 1–32, 2014.

NAMSHEER, K.; ROUT, Chandra Sekhar. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n.

10, p. 5659–5697, 2021.

NASAR, Abu; MASHKOOR, Fouzia. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review. **Environmental Science and Pollution Research** 2019 26:6, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 5333–5356, 2019.

NASCIMENTO, RF *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 6 jun. 2022.

NICULESCU, Adelina Gabriela; CHIRCOV, Cristina; GRUMEZESCU, Alexandru Mihai. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. **Methods**, [s. l.], v. 199, p. 16–27, 2022.

OLADOYE, Peter Olusakin *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, [s. l.], v. 16, p. 100678, 2022.

PATIL, Manohar R.; KHAIRNAR, Subhash D.; SHRIVASTAVA, V. S. Synthesis, characterisation of polyaniline–Fe₃O₄ magnetic nanocomposite and its application for removal of an acid violet 19 dye. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 495–502, 2016.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 177, n. 5, p. 421–427, 2012.

PRADHAN, Amaresh C.; PAUL, Animesh; RAO, G. Ranga. Sol-gel-cum-hydrothermal synthesis of mesoporous Co-Fe@Al₂O₃–MCM-41 for methylene blue remediation. **Journal of Chemical Sciences**, [s. l.], v. 129, n. 3, p. 381–395, 2017.

PRASANKUMAR, Thibeorchews *et al.* Synthesis and enhanced electrochemical performance of PANI/Fe₃O₄ nanocomposite as supercapacitor electrode. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 757, p. 466–475, 2018.

PRIYA *et al.* RSM-CCD optimized In-air synthesis of photocatalytic nanocomposite: Application in removal-degradation of toxic brilliant blue. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 131, n. July, p. 107–122, 2018.

RAFATULLAH, Mohd *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A

review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 280, p. 116995, 2021.

REDDY, Kakarla Raghava; LEE, Kwang Pill; GOPALAN, Anantha Iyengar. Self-assembly approach for the synthesis of electro-magnetic functionalized Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 320, n. 1–3, p. 49–56, 2008.

SADEGHI, Mohammad Mehdi *et al.* Preparation of magnetic nanocomposite based on polyaniline/Fe₃O₄ towards removal of lead (II) ions from real samples. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 245, n. February, p. 1–9, 2018.

SAEED, Mohamed Osman *et al.* Application of CCD in RSM to obtain optimize treatment of POME using Fenton oxidation process. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 8, p. e7–e16, 2015.

SANCHES, E. A. *et al.* Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1036, p. 121–126, 2013.

SARASA, J *et al.* Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Research**, [s. l.], v. 32, n. 9, p. 2721–2727, 1998.

SEN, Tanushree; MISHRA, Satyendra; SHIMPI, Navinchandra G. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 48, p. 42196–42222, 2016.

SHI, Li *et al.* Preparation of TiO₂/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 159, n. 23–24, p. 2525–2529, 2009.

SHITU, Abubakar; IBRAHIM, Abba. Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review Soil, water and environment View project Development of Water Harvesting and Purification Technology for Rural Areas View project Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A Review. **Research Journal of Chemical Sciences**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 91–102, 2014.

SIRIVAT, Anuvat; PARADEE, Nophawan. Facile synthesis of gelatin-coated Fe_3O_4 nanoparticle: Effect of pH in single-step co-precipitation for cancer drug loading. **Materials & Design**, [s. l.], v. 181, p. 107942, 2019.

STREET, G. B.; CLARKE, T. C. CONDUCTING POLYMERS: A REVIEW OF RECENT WORK. **IBM Journal of Research and Development**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 51–57, 1981.

SUKRITI *et al.* Sequestration of dyes from artificially prepared textile effluent using RSM-CCD optimized hybrid backbone based adsorbent-kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 190, p. 176–187, 2017.

TAYEBI, Habib Allah *et al.* Synthesis of polyaniline/ Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. **New pub: Balaban**, [s. l.], v. 57, n. 47, p. 22551–22563, 2016. 19 jan. 2022.

TAZIKEH, Simin *et al.* Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via the Co-precipitation method. **Materials Science- Poland**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 98–101, 2014.

TENG, X. P. *et al.* Preparation of polyaniline iron oxide composite (PANI/ Fe_3O_4) for enhanced Congo red removal performance. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, n. xxxx, p. 1875–1881, 2020.

TENG, X. P. *et al.* Preparation of polyaniline iron oxide composite (PANI/ Fe_3O_4) for enhanced Congo red removal performance. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, p. 1875–1881, 2021.

WANG, Rui *et al.* A multilevel reuse system with source separation process for printing and dyeing wastewater treatment: a case study. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 247, p. 1233–1241, 2018.

WANG, Fan *et al.* Fe_3O_4 @ SiO_2 @CS-TETA functionalized graphene oxide for the adsorption of methylene blue (MB) and Cu(II). **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 420, p. 970–981, 2017.

WANG, Ning *et al.* Removal of methylene blue by Polyaniline/ TiO_2 hydrate: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. **Powder Technology**, [s. l.], v. 347, p. 93–102, 2019.

- WEBERJR., Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, [s. l.], v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963.
- XUAN, Shouhu *et al.* Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals through hydrothermal approach. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 308, n. 2, p. 210–213, 2007.
- YAGUB, Mustafa T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 209, p. 172–184, 2014.
- YAN, Bo *et al.* Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 356, p. 39–47, 2015.
- YAO, Yunjin *et al.* Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 9, p. 3040–3046, 2010.
- YUSOP, Mohamad Firdaus Mohamad *et al.* Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: Optimization and batch studies. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 103122, 2021.
- ZARE, Ehsan Nazarzadeh; MOTAHARI, Ahmad; SILLANPÄÄ, Mika. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 162, p. 173–195, 2018.
- ZARRINI, Kamran *et al.* Highly efficient dye adsorbent based on polyaniline-coated nylon-6 nanofibers. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 142, p. 3645–3654, 2017.
- ZENGİN, Huseyin *et al.* Studies of solution properties of polyaniline by membrane osmometry. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 157, n. 2–3, p. 147–154, 2007.
- ZIRAK, Maryam *et al.* Carboxymethyl cellulose coated Fe₃O₄@SiO₂ core–shell magnetic nanoparticles for methylene blue removal: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Cellulose**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 503–515, 2018.

APÊNDICE A - Artigo publicado na revista Syntetic Metas

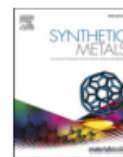
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117232>

Synthetic Metals 292 (2023) 117232



Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

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

Study and optimization of the adsorption process of methylene blue dye in reusable polyaniline-magnetite composites

Daina Dayana Arenas Buelvas^{a,1}, Luan Pereira Camargo^{b,c,d,2}, Ingrid Kauana Iagla Salgado^{b,c,3}, Bruno Luiz Santana Vicentin^{e,4}, Daniel Farinha Valezi^{a,5}, Luiz Henrique Dall'Antonia^{b,c,d,6}, César Ricardo Teixeira Tarley^{b,c,d,7}, Eduardo Di Mauro^{a,8}

^a Physics Department, State University of Londrina (UEL), Londrina, PR, Brazil^b Chemistry Department, State University of Londrina (UEL), Londrina, PR, Brazil^c Graduated Program in Chemistry, State University of Londrina (UEL), Londrina, PR, Brazil^d National Institute of Science & Technology in Bioanalytic (INCTBio), Campinas, SP, Brazil^e Physics Academic Department, Federal University of Technology - Paraná (UTFPR) - Campus Ponta Grossa, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Adsorption studies
Adsorption isotherm
Cationic dye
Methodology surface response
Design experiments

ABSTRACT

This study aimed to obtain a reusable composite based on conducting polymer to remove cationic dyes in an aqueous solution. For this, two composites (CPs) with different molar ratios of aniline and magnetite (10:1 and 50:1) were synthesized, characterized, and used as an adsorbent in the methylene blue dye (MB) adsorption studies. The incorporation of Fe_3O_4 into the PANI matrix was confirmed by FTIR, SEM, N_2 physisorption, VSM, and elemental analysis. The response surface methodology (RSM) and central composite design (CCD) were applied to optimize the operating factors (pH, temperature, and adsorbent concentration) and build an empirical model to predict the percentage of MB removal. The 50:1 CP showed better performance for MB removal. The maximum MB removal was 82.5% with optimized factors of pH (12), temperature (15°C), and adsorbent concentration (2.0 mg L^{-1}). pH and its interaction with the temperature and adsorbent concentration were significant. The adsorption isotherm and kinetic data were fitted by the Langmuir, Freundlich, and pseudofirst-order (PFO), pseudosecond-order (PSO), and intraparticle diffusion (IPD) models. Langmuir isotherm and PSO kinetic models fit closely to the adsorption data. The maximum adsorption capacity was 61.51 mg g^{-1} in 30 min. IPD revealed that intraparticle diffusion is involved in the adsorption process, but it is not the only rate-limiting mechanism. In conclusion, the conducting polymer with magnetic particles studied showed an excited reusable adsorbent for methylene blue dye.

