



CÂMPUS ANÁPOLIS
DE CIÊNCIAS EXATAS
E TECNOLÓGICAS
HENRIQUE SANTILLO



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

THIAGO SOARES SILVA RIBEIRO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE
PANI(ADBS)/ZnO E SUA APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO/FOTODEGRADAÇÃO**

Anápolis - GO

2016

THIAGO SOARES SILVA RIBEIRO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
MATERIAIS HÍBRIDOS DE PANI(ADBS)/ZnO E
SUA APLICAÇÃO EM
ADSORÇÃO/FOTODEGRADAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Anápolis - GO
2016

Ribeiro, Thiago Soares Silva.

Preparação e caracterização de materiais híbridos de PANi(ADBS)/Zno e sua aplicação em adsorção/fotodegradação. 2016.

82 folhas. 36 figuras.

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2016.

Palavras Chaves. 1. Óxido de Zinco 2. Polianilina. 3. Fotodegradação. I. Título.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE
PAni(ADBS)/ZnO E SUA APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO/FOTODEGRADAÇÃO

THIAGO SOARES SILVA RIBEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do
Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da
Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 02/03/2016 por:



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Profa. Dra. Maysa Borges Costa (UEG)



Prof. Dr. Danni Pereira Barbosa (PUC Goiás)

ANAPOLIS – GO
MARÇO 2016

Dedico este trabalho ao meu filho. Guto, famoso “barbinha” para os íntimos, tudo o que faço é pouco perto da felicidade que um dia você proporcionou em me fazer pai! À você meu filho, todo amor que houver nessa vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus por não me dar somente o pouco que peço e porque até aqui ELE tem me sustentado e dado forças para vencer os desafios;

À minha amiga, companheira e esposa Cristiane. Obrigado pela paciência ao longo da execução desse projeto, por sempre acreditar em mim e por me fazer tão feliz. Você é a grande responsável pela conclusão desse trabalho! Te amo!

Aos meus familiares! Obrigado por serem sempre esse porto seguro quando mais precisei! Tudo o que faço é para vocês e por vocês! Tio Thiago, Mãe e Pai amo cada um!

Ao meu orientador Prof. Dr. Olacir Alves Araújo, pelos inúmeros momentos de aprendizagem, ensinamentos que vão muito além da Química. Tenha a certeza que o senhor é um dos meus referenciais na docência em quem me espelho e que me motivaram a seguir essa profissão, difícil em alguns momentos, mas recompensadora.

Aos amigos Weslany, Érica, Júnio e Gabriel. Esse trabalho só foi possível graças ao apoio de vocês! A amizade e a humildade de vocês me constrangeram e me ensinaram muito! Meus sinceros agradecimentos à cada um de vocês! Espero ainda ter a honra de trabalhar novamente ao lado de pessoas de tão alta qualidade!

Aos Amigos do mestrado, com quem tive a satisfação de conviver ao longo desses dois anos. Jorge, Marconi, Jacobs, Gabi, Tulio, Caio, Leozão, Jonathan, tenho a certeza do sucesso de cada um de vocês.

Ao Grupo de Química de Materiais e Modelagem Molecular (QMMOL) da UEG, pela amizade, compartilhamento de idéias e crescimento profissional. Em memória ao grande amigo e parceiro de bancada Ramom, estamos seguindo por você!

Aos Amigos, professores e agora colegas de trabalho da UEG, cada um de vocês contribuiu de forma positiva na elaboração deste trabalho. Em especial à Prof. Adriana Fernandes que foi a grande “culpada” por meu início na docência e que me deu todo apoio no início dessa jornada.

À professora Dra. Tatiane Oliveira do LABMIC – UFG, pela realização das microscopias.

Aos Técnicos dos Laboratórios de Química da UEG, em especial ao amigo Cleiber sempre disponível em ajudar quando foi preciso!

*“Aonde devemos ir, nós que peregrinamos
por este deserto, em busca do melhor de
nós mesmos?”*

(O Primeiro Homem da História)

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- **2006 – 2009:** Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás

2. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Faculdade Metropolitana de Anápolis, FAMA, Brasil.

Vínculo institucional

2016 – Atual. Vínculo: Professor Adjunto, Enquadramento Funcional: Professor Adjunto, Carga horária: 11h.

Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.

Vínculo institucional

2014 – Atual. Vínculo: Professor Visitante, Enquadramento Funcional: Professor Temporário Contratado, Carga horária: 12h.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Brasil.

Vínculo institucional

2014 – 2015. Vínculo: Professor Visitante, Enquadramento Funcional: Professor Substituto, Carga horária: 20h.

Best Controle de Pragas, BESTCONTROL, Brasil.

Vínculo institucional

2014 – 2015. Vínculo: Celetista, Enquadramento Funcional: Responsável Técnico, Carga horária: 30 h.

NOVAFARMA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

Vínculo institucional

2010 – 2013. Vínculo: Celetista, Enquadramento Funcional: Coordenador de Meio Ambiente, Carga horária: 44 h.

CAOA MONTADORA DE VEÍCULOS HYUNDAI, CAO A, Brasil.

Vínculo institucional

2010 – 2010. Vínculo: Celetista, Enquadramento Funcional: Analista de ETE, Carga horária: 44h.

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2011 - Produtividade e Responsabilidade Ambiental. (Carga horária: 8h). SENAI

2011 - Interpretação e Auditoria Interna NBR ISO 14001. (Carga horária: 16h). HOLOS CONSULTORIA, HOLOS, Brasil.

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

2015: 55° Congresso Brasileiro de Química.

2015: I Simpósio de Meio Ambiente e Tecnologia (SMAT). UEG.

2015: "IV Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão" - UEG - CCET.

2015: XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

2014: II Congresso do Meio Ambiente - Conservação dos Recursos Naturais. 2014.

2014: Semana do Meio Ambiente: "Reduzir, reutilizar e reciclar: Responsabilidade Ambiental de todos nós! - Prefeitura de Anápolis.

2014: XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

2014: III Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão da UnUCET - UEG".

2014: I Encontro Nacional de Jogos e Atividades Lúdicas em Ensino de Química.

5. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

5.1 Resumos publicados em anais de congressos

RIBEIRO, T. S. S.; FERNANDES, A. S. ; **RIBEIRO, T. S. S.**. A Química é Show': O jogo que motiva estudantes de química da EJA. In: I Encontro Nacional de Jogos e Atividades Lúdicas em Ensino de Química, 2014, Goiânia. ANAIS DO I ENCONTRO

NACIONAL DE JOGOS E ATIVIDADES LÚDICAS NO ENSINO DE QUÍMICA.
Goiânia: UFG, 2014. v. 0. p. 1.

5.2 Apresentações de Trabalho

RIBEIRO, T. S. S.; DUTRA, G. V. S. ; ARAUJO, O. A. . Aplicação de materiais híbridos de PANi(ADBS)/ZnO em Fotodegradação. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

RIBEIRO, T. S. S.; DUTRA, G. V. S. ; ARAUJO, O. A. . Synthesis and characterization of PANI(DBSA)/ZnO hybrid msterials by sonication and its application in photodegradation. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

RODRIGUES, N. P.; BUENO, M. L. ; **RIBEIRO, T. S. S.** . Comparative Study of Unidimensional Heat Tranfer in Commercial Granola and Oatmeal. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

GOMES, P. R. M.; PEREIRA, A. G. ; **RIBEIRO, T. S. S.** . Estudo Comparativo da transferência de calor unidimensional em margarina e manteiga comerciais. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

MARTINS, P. L.; **RIBEIRO, T. S. S.** . Avaliação da Eficiência de Diferentes Agentes Coagulantes no Tratamento de Efluentes Industriais. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

RIBEIRO, T. S. S.; DUTRA, G. V. S. ; ARAUJO, O. A. . Estudo Comparativo da Capacidade de Remoção de Azul de Metileno em Solução utilizando materiais híbridos de PANi(ADBS)/ZnO. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

RESUMO

A polianilina (PAni) é um polímero que se destaca dentre o grupo dos chamados Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC's), por apresentar boa estabilidade ambiental e ser de fácil obtenção, gerando o interesse de pesquisas voltadas às possíveis aplicações, como a fotocatalise, bem como na preparação de híbridos. Uma das estratégias para melhorar a processabilidade da PAni é a dopagem com ácidos protônicos funcionalizados com grupos orgânicos, como é o caso do Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (ADBS), o que melhora a solubilidade em solventes apolares. O Óxido de Zinco (ZnO), composto com diversas aplicações conhecidas (indústria de tintas, na medicina, indústria de cosméticos, indústria farmacêutica), também possui propriedades fotocatalíticas. A associação entre a PAni e compostos semicondutores como o ZnO vem sendo proposta para estudo de suas propriedades, dentre elas o potencial fotocatalítico dessa junção de compostos denominados materiais híbridos. O objetivo deste trabalho foi sintetizar a PAni dopada com ADBS e preparar seus híbridos com ZnO obtendo-se PAni(ADBS)/ZnO, tanto pela metodologia convencional, quanto utilizando sonicação, a fim de verificar suas aplicações em fotodegradação de compostos orgânicos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas através das técnicas de medição de condutividade elétrica, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X, evidenciando-se a presença de PAni nas amostras, bem como aquelas com as melhores características de interesse. Análises mostraram que em algumas amostras, a capacidade de remoção do azul de metileno na presença de luz UV variou em média de 18% até 75%, em 1 hora de irradiação. Nos testes de adsorção e fotodegradação, verificou-se que o tempo de sonicação da amostra, bem como a temperatura do meio reacional e a condição do sistema (agitação ou repouso), influenciaram diretamente nos valores de remoção do corante. Nas condições estudadas, verificou-se que os híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, não apresentaram propriedades fotocatalíticas, porém aqueles sintetizados via sonicação possuem grande potencial adsorvente podendo ser utilizado para esse fim.

Palavras chave: polianilina, óxido de zinco, fotodegradação, sonicação, materiais híbridos.

ABSTRACT

Polyaniline (PANI) is a polymer that stands out from the group of so-called Intrinsically Conducting Polymers (ICPs), due to its good environmental stability and easiness to obtain, generating the interest of researches focused on its possible applications, such as photocatalysis and hybrid preparations. One of the strategies to improve the polyaniline's processability it is doping it with functionalized protonic acids with organic groups, as is the case of dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA), which improves its solubility in nonpolar solvents. Zinc oxide (ZnO), compound with several applications (inks industry, medicine, cosmetics industry and pharmaceutical industry) also has photocatalytic properties. The association between PANI and semiconductor compounds, such as ZnO, has been proposed to study its properties, among them the photocatalytic potential of this joint compounds called hybrid materials. The aim of this study was to synthesize DBSA doped polyaniline and prepare their hybrids with ZnO, obtaining PANI(DBSA)/ZnO, both by conventional methods, as using sonication in order to verify their applications in photobleaching of organic compounds. The synthesized samples were characterized by electrical conductivity measurement techniques, IR spectroscopy, thermogravimetry, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction, indicating the presence of polyaniline in the samples, as well as those with the best features of interest. Analysis showed that, in some samples, the methylene blue removal capacity in the presence of UV light ranged from 18% to 75%, in average, in 1 hour of irradiation. In adsorption tests and photodegradation, it was found that the time of sample sonication, temperature of the reaction medium and the system condition (or rest stirring) directly influenced the dye removal. Under studied conditions, it was found that the hybrid PANI(DBSA)/ZnO showed no photocatalytic properties, but those synthesized by sonication have significant adsorbent potential and can be used for this purpose.

Keywords: Polyaniline, zinc oxide, photodegradation, sonication, hybrid materials

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação dos orbitais P_z da estrutura da polianilina no estado de oxidação "base esmeraldina".	22
Figura 2 - Representação das estruturas correspondentes aos estados de oxidação mais importantes da polianilina: a) leucoesmeraldina, b) esmeraldina e c) pernigranilina.	24
Figura 3 - Representação da reação de oxidação da anilina com persulfato de amônio (PSA) produzindo polianilina dopada com um ácido genérico HA.	25
Figura 4 - Representação do acoplamento oxidativo da anilina. O ADPA (<i>p</i> -aminodifenilamina) é o dímero precursor da PAni. As outras estruturas são subprodutos da síntese e sua quantidade depende da natureza do meio reacional.	26
Figura 5 – Reação entre a Anilina e o ADBS para formação do sal DBSAn em meio aquoso.	27
Figura 6 – Representação da estrutura química do azul de metileno	29
Figura 7 – Diagrama esquemático que ilustra a geração de espécies oxidantes, utilizando ZnO como fotocatalisador sob irradiação de luz.	31
Figura 8 – Equações das reações envolvidas no processo de fotodegradação de compostos orgânicos. A) Geração do transportador de carga. B) Captura do transportador de carga. C) Recombinação dos transportadores de carga. D) Decomposição dos poluentes.	31
Figura 9 - Fluxograma do processo de síntese dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.	42
Figura 10 – Espectro da intensidade de emissão da radiação da lâmpada UV marca Phillips modelo TUV 15 W.	44
Figura 11 - Espectros vibracionais do ZnO, PAni(ADBS), PAni(ADBS)/ZnO e da base esmeraldina na região do infravermelho, obtidos em pastilha de KBr.	50
Figura 12- Espectros vibracionais dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, amostras H-01 e H – 03, na região do infravermelho, obtido em pastilha de KBr.	52
Figura 13 - Espectros vibracionais dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, amostras H – 09 e H – 10, na região do infravermelho, obtidos em pastilha de KBr.	53
Figura 14 - Espectros vibracionais dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, amostras H – 11 e H – 12, na região do infravermelho, obtidos via ATR.	54
Figura 15 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO (amostra H-10).	55

Figura 16 – Espectro EDS da superfície da amostra H – 10 [Relação n(ZnO):n(Ani) - 1:2)]	55
Figura 17 - Micrografias eletrônicas de transmissão do ZnO puro.	55
Figura 18 - Curva Termogravimétrica das amostras de ZnO, PAni(ADBS) – 01 e dos materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.	56
Figura 19 - Gráfico da primeira derivada das curvas termogravimétricas das amostras de PAni(ADBS)–01 e dos materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO (amostras H-01 e H-10).....	57
Figura 20 - Curva Termogravimétrica das amostras de PAni(ADBS) – 01 e dos materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, H – 01 e H – 03, 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.....	58
Figura 21 - Curva Termogravimétrica das amostras de PAni(ADBS)/ZnO, obtidas em diferentes tempos de sonicação: 4 horas (H – 02), 10 minutos (H – 03) e 5 minutos (H – 08), 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.	59
Figura 22 – Curva Termogravimétrica das amostras de ZnO e híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, obtidos em diferentes teores de ZnO: H – 03, H – 09, H – 10, 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.	60
Figura 23 – Comparação entre os Difractogramas de raios X da amostra de PAni(ADBS) e dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.....	61
Figura 24 - Comparação entre os Difractogramas de raios X da amostra de PSA, ZnO e do híbrido de PAni(ADBS)/ZnO, amostra H-10.	61
Figura 25 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação nos valores da absorbância do azul de metileno em solução, utilizando ZnO, PAni(ADBS) e o Híbrido H – 01 como agentes fotodegradantes, expostos durante 1 hora à luz UV. .	63
Figura 26 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação nos valores da absorbância do azul de metileno em solução, utilizando ZnO, PAni(ADBS) e materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como agentes fotocatalisadores, expostos durante 1 hora à radiação UV.	63
Figura 27 – Curva de calibração do azul de metileno em solução contendo o desvio padrão em cada ponto.	64
Figura 28 - Gráfico de colunas do percentual de remoção de azul de metileno, contendo os desvios padrões, utilizando diferentes materiais.....	65

Figura 29 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação nos valores da absorbância do azul de metileno em solução, utilizando as amostras de ZnO e dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO H – 03, H – 09, e H – 10, como agentes fotodegradantes, expostos durante 1 hora à luz UV.	66
Figura 30 - Espectros na região do UV-Vis do azul de metileno em solução, na ausência de Luz UV, utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como material adsorvente, após 1 hora de contato.	68
Figura 31 - Espectros na região do UV-Vis do azul de metileno em solução, na ausência de Luz UV, utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como material adsorvente após 5 hora de contato.	68
Figura 32 – Ilustração mostrando o processo de redução do tamanho das partículas de ZnO através da sonicação.....	69
Figura 33 – Proposta de mecanismo de adsorção do azul de metileno em solução utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO sintetizados via sonicação.	70
Figura 34 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação na absorbância do azul de metileno em solução, utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO na fotodegradação e adsorção, com exposição de 1 hora em luz UV.	73
Figura 35 - Espectros na região do UV-VIS obtidos na realização do teste de dosagem de material híbrido de PAni(ADBS)/ZnO, no teste P300, em 40 min de exposição à radiação UV.	74
Figura 36 – Curva do percentual de remoção de azul de metileno em solução utilizando o teste P300.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação dos equipamentos utilizados.....	37
Tabela 2 - Reagentes utilizados nas sínteses.....	38
Tabela 3 – Dados utilizados na preparação do híbrido usando a sonicação	39
Tabela 4 - Parâmetros de preparação do híbrido PAni(ADBS)/ZnO [Relação n(ZnO):n(Ani) – 1:8,7]	41
Tabela 5 – Valores dos parâmetros utilizados na preparação dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, em diferentes proporções.....	43
Tabela 6 - Quantidade de reagentes utilizados na preparação de diferentes proporções do híbrido PAni(ADBS)/ZnO, para um volume reacional de 200 mL.	43
Tabela 7 - Valores de condutividade elétrica das amostras dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.....	49
Tabela 8 - Bandas de absorção na região do infravermelho, observadas na PAni(ADBS).....	52
Tabela 9 – Valores médios de pH após 1 hora de contato entre a solução de azul de metileno e materiais fotocatalisadores.	71
Tabela 10 - Percentuais de remoção de azul de metileno em solução, na ausência de radiação UV, utilizando-se como material adsorvente, híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.....	72
Tabela 11 - Parâmetros utilizados na otimização da dosagem de material híbrido como agente fotodegradante em soluções de azul de metileno.....	73
Tabela 12 - Percentuais de remoção de azul de metileno em solução, realizada através do teste de dosagem do material híbrido de PAni(ADBS)/ZnO.....	74

LISTA DE ABREVIações

ADBS – Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

OD – Oxigênio Dissolvido

PAni – Polianilina

PSA – Persulfato de Amônio

Pt/Co – Platina/Cobalto

UV – Ultravioleta

ZnO – Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1	POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES	22
2.1.1	Polianilina	23
2.2	DOPAGEM DA POLIANILINA COM ÁCIDOS PROTÔNICOS.....	26
2.3	ÓXIDO DE ZINCO.....	27
2.4	EFLUENTES INDUSTRIAIS	28
2.4.1	Remoção de Cor.....	29
2.5	FOTODEGRADAÇÃO.....	30
3	OBJETIVOS	36
3.1	OBJETIVO GERAL	36
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
4	METODOLOGIA.....	37
4.1	EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	37
4.2	SÍNTESE DA POLIANILINA (PAni) DOPADA COM ADBS – METODOLOGIA CLÁSSICA.....	38
4.3	PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO PAni(ADBS)/ZnO – METODOLOGIA CLÁSSICA.....	38
4.4	PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO PAni(ADBS)/ZnO USANDO A SONICAÇÃO.....	39
4.4.1	Síntese com sonicação durante 4 horas e repouso de 6 horas.....	40
4.4.2	Variação dos parâmetros reacionais	40
4.5	ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	44
4.5.1	Estudo de Adsorção	45
4.6	CARACTERIZAÇÃO	45
4.6.1	Condutividade Elétrica.....	45

4.6.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	46
4.6.3	Análise Termogravimétrica	46
4.6.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	46
4.6.5	Difração de Raios-X	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	VARIAÇÃO DA RELAÇÃO $n(\text{ZnO}):n(\text{Anilina})$	47
5.2	DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	48
5.3	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	50
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	54
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	56
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	60
5.7	TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO	62
5.7.1	Testes de Fotodegradação	62
5.7.2	Testes de Adsorção	67
5.7.3	Efeito da Quantidade do Material Híbrido de PAni(ADBS)/ZnO	72
6	CONCLUSÕES	76
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico traz consigo uma grande preocupação que é o impacto das atividades humanas ao meio ambiente. Vários processos industriais geram resíduos tóxicos (sólidos ou líquidos) que devem ser tratados antes de sua disposição final adequada. Dentre os parâmetros de poluição de corpos hídricos, destacam-se a Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), turbidez, metais pesados, sólidos sedimentáveis, cor, dentre outros (GUPTA et al, 2012).

Dentre as diversas atividades industriais potencialmente poluidoras citam-se, por exemplo, indústrias farmacêuticas, automobilísticas, de embalagens, têxteis, dentre outras, que possuem etapas de tingimento e/ou tinturaria, sendo que uma quantidade substancial de corante é perdida durante o processo, o que geram efluentes industriais que podem ser de natureza complexa e variável. Estas águas residuais têm sido objeto de estudo há bastante tempo para a elaboração de diferentes métodos de remoção da cor (MUSLIM et al, 2012; GHORBANI e EISAZADEH, 2013).

Baseando-se na necessidade do desenvolvimento de técnicas que possuam impacto ambiental reduzido e viabilidades técnica e econômica, é que grupos de pesquisadores estudam a utilização de Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC's) na fotodegradação de corantes, com bons resultados na redução desses compostos na presença de radiação na região do UV e visível (FARRUKHA et al, 2012).

A polianilina (PAni) é um polímero que se destaca dentre o grupo dos PIC's, por apresentar boa estabilidade ambiental e ser de fácil obtenção, o que gera o interesse de pesquisas voltadas às possíveis aplicações envolvendo este composto, como a preparação de materiais híbridos e em fotodegradação (AMADO et al, 2008).

Outros compostos que desempenham um papel importante na fotodegradação são os óxidos semicondutores, destacando-se a utilização de TiO_2 e ZnO como agentes fotocatalisadores, sendo que, em grande parte dos estudos, recomenda-se o TiO_2 como melhor opção. Porém, pesquisas atuais demonstram que em condições

específicas, o ZnO surge como alternativa em relação ao TiO₂ para a fotodegradação de corantes como é o caso do azul de metileno (OLAD e NOSRATI, 2012),

Diante do cenário apresentado e observando a capacidade semicondutora bastante promissora destes compostos, o trabalho aqui apresentado visa a síntese e caracterização de materiais híbridos de polianilina e óxido de zinco, na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), obtendo-se o híbrido PAni (ADBS)/ZnO, com o objetivo de avaliar a ação fotocatalítica desses compostos na degradação de corantes e, por consequência, viabilizar técnicas alternativas de baixo custo a serem utilizadas na remoção de cor no tratamento de efluentes industriais.

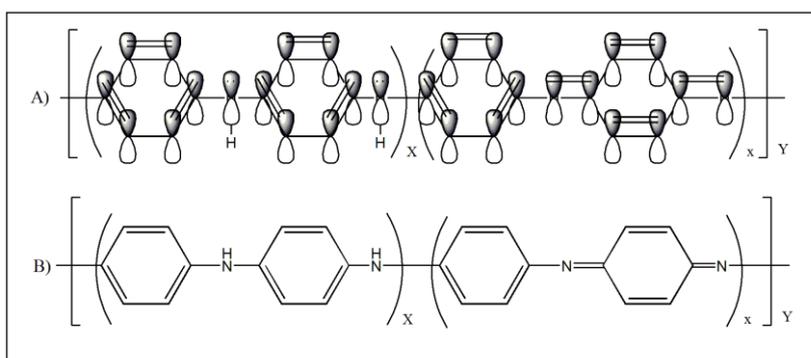
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

Até meados dos anos 70, os polímeros orgânicos eram utilizados como isolantes elétricos. Porém, através dos estudos de Shirakawa e colaboradores em 1977, verificou-se que o tratamento do poliacetileno com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade elétrica em até dez vezes, com valores próximos ao do cobre metálico (10^6 S cm^{-1}). Os resultados obtidos nesses estudos despertaram grande interesse por parte de diversos grupos de pesquisadores, surgindo a área de pesquisa dos "Polímeros Intrinsecamente Condutores" (PICs) (GIROTTTO e DE PAOLI, 1999).

Esse grupo de polímeros possui uma sequência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores elétricos através de processos de óxido-redução. Tendo em vista que a hibridização dos átomos de carbono é " sp^2p_z " (devido às duplas ligações conjugadas), ocorre a deslocalização dos elétrons- π pela sobreposição dos orbitais p_z dos carbonos ao longo da cadeia polimérica, conforme mostra a Figura 1. Esta deslocalização de elétrons constitui o caminho para o movimento de cargas na macromolécula. Estes polímeros tornam-se condutores através da injeção de cargas na conjugação, processo que é conhecido como "dopagem", em analogia ao processo que ocorre nos semicondutores inorgânicos. A dopagem pode ocorrer tanto por reações do tipo redox quanto por reações do tipo ácido-base (HEEGER, 2001; GIROTTTO e DE PAOLI, 1999).

Figura 1- Representação dos orbitais P_z da estrutura da polianilina no estado de oxidação "base esmeraldina".



Fonte: SYED e DINESAN, 1991.

O uso dos polímeros condutores requer algumas propriedades específicas que variam de acordo com a aplicação, sendo utilizados em diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga elétrica, blindagem da radiação eletromagnética, janelas inteligentes, sensores químicos e biosensores como narizes eletrônicos, músculos artificiais, dispositivos eletrocromáticos, baterias recarregáveis, sensores de pressão, fotodegradação, supercapacitores (DUBAL et al, 2013).

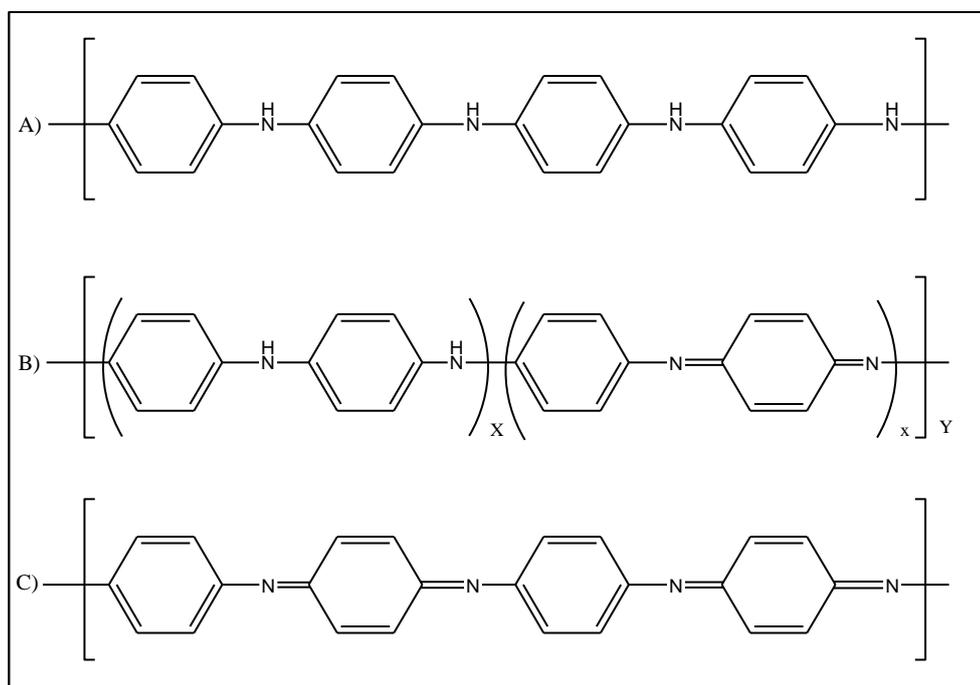
Dentre essa classe de polímeros condutores, a polianilina é considerada um dos mais promissores devido às suas inúmeras aplicações, interesse motivado pelo fato de que a PANi pode existir em diferentes estados de oxidação e ser dopada por uma variedade de diferentes dopantes, seja por processos de oxidação química parcial, ou oxidação eletroquímica (STEJSKAL, PROKES, e TRCHOVÁ, 2005).

2.1.1 Polianilina

As vantagens de se trabalhar com a polianilina se dão pelo fato de ser um polímero que apresenta valores elevados de condutividade elétrica, propriedades de troca iônica, processo de síntese e dopagem simples, grande estabilidade quando exposta ao ambiente, além de ser sintetizada a partir de um monômero de baixo custo (AMADO et al, 2008).

O polímero (PANi) apresenta diferentes estados de oxidação, os quais são denominados leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, e suas estruturas químicas estão representadas na Figura 2. Estes estados variam de acordo com o método de síntese. A leucoesmeraldina é a forma mais reduzida, possuindo em sua estrutura apenas átomos de N do grupo amina. A forma totalmente oxidada é a pernigranilina, na qual todos os átomos de N pertencem ao grupo imina. Tem-se ainda a forma mais estável que é a base esmeraldina, forma a ser dopada a fim da obtenção do sal esmeraldina que possui características eletricamente condutoras interessantes. A síntese da polianilina, na forma sal esmeraldina, é feita através de polimerização química da anilina, na qual se emprega um agente oxidante em solução, juntamente com um ácido protônico como dopante (STEJSKAL e GILBERT, 2002).

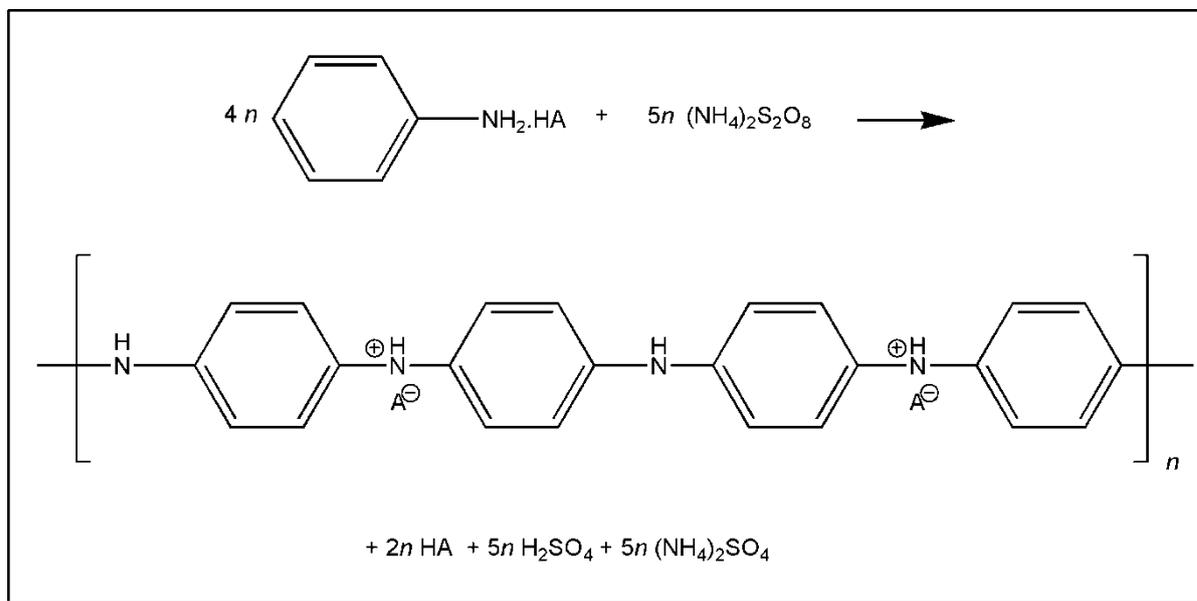
Figura 2 - Representação das estruturas correspondentes aos estados de oxidação mais importantes da polianilina: **a)** leucoesmeraldina, **b)** esmeraldina e **c)** pernigranilina.



Fonte: SYED e DINESAN, 1991.

A polianilina pode ser obtida por reações de oxidação química ou eletroquímica. Porém, a escolha pela oxidação química se dá pelo fato de que via reação eletroquímica pode ocorrer deposição do produto na superfície dos eletrodos, reduzindo dessa forma o rendimento da reação. Vários agentes oxidantes podem ser utilizados na síntese química da PANi, tais como: persulfato de amônio (PSA), dicromato de potássio, iodato de potássio, sulfato cérico, vanadato de sódio, ferricianeto de potássio, peróxido de hidrogênio, bem como peróxido de benzoíla em solvente apolar. A reação de polimerização da anilina utilizando o PSA como agente oxidante pode ser representada conforme Figura 3 (SOUSA et al, 2003).

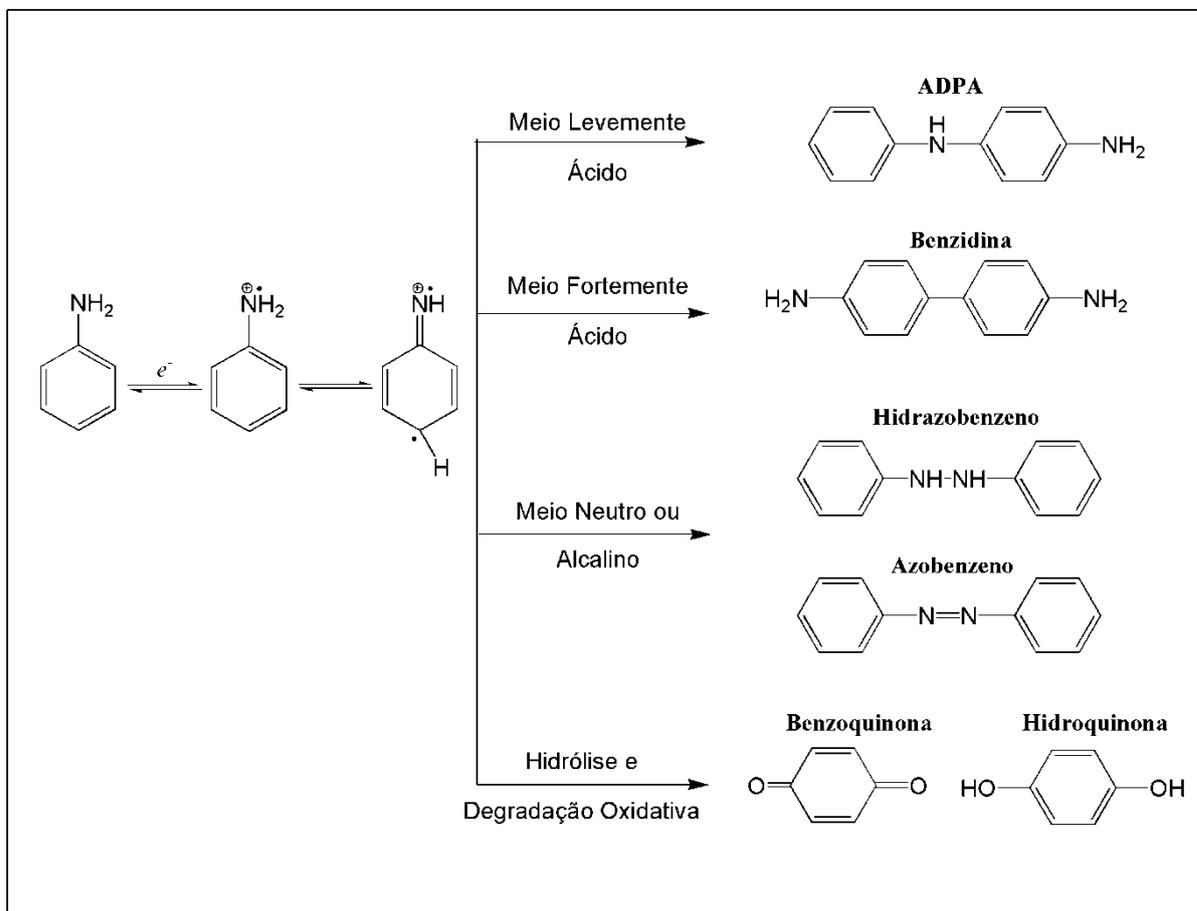
Figura 3 - Representação da reação de oxidação da anilina com persulfato de amônio (PSA) produzindo polianilina dopada com um ácido genérico HA.



Fonte: SOUSA et al, 2003.

Ainda segundo Sousa e colaboradores (2003), a síntese é fortemente influenciada por fatores como a natureza e pH do meio reacional, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura. Sendo assim, em situações nas quais não há esse controle rigoroso das variáveis do sistema, pode-se obter subprodutos indesejáveis à síntese. A Figura 4 mostra os subprodutos obtidos a partir do acoplamento oxidativo da anilina, na qual se observa que o pH do meio reacional influencia de forma direta no produto obtido, sendo necessário manter o sistema em pH levemente ácido para a formação do ADPA (*p*-aminodifenilamina) que é o dímero precursor da PANi.

Figura 4 - Representação do acoplamento oxidativo da anilina. O ADPA (*p*-aminodifenilamina) é o dímero precursor da PANi. As outras estruturas são subprodutos da síntese e sua quantidade depende da natureza do meio reacional.



Fonte: SOUSA et al, 2003.

2.2 DOPAGEM DA POLIANILINA COM ÁCIDOS PROTÔNICOS

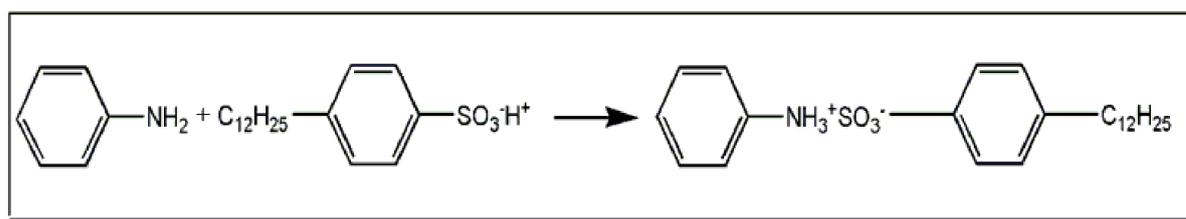
Tradicionalmente, o preparo da PANi é realizado através de ácidos próticos fortes como o ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄), porém estudos recentes apresentam rotas de sínteses alternativas com o uso de outros ácidos protônicos que podem modificar a morfologia da PANi, a processabilidade e condutividade elétrica. Dentre esses compostos, temos os chamados ácidos protônicos funcionais, tais como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS) (WANGA et al, 2014).

O ADBS se destaca dentre outros ácidos, como o ácido clorídrico (HCl), por exemplo, no processo de dopagem da PANi, devido às suas propriedades

tensoativas o que propicia melhor compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica na obtenção de materiais híbridos, além aumentar significativamente a solubilidade da polianilina em solventes orgânicos comuns. Trata-se de um surfactante aniônico com moléculas caracterizadas por um grupo hidrofóbico e um grupo hidrofílico, possuindo aplicações industriais como emulsificante de herbicidas agrícolas e polimerizações em emulsão (EBRAHIM, GAD, MORSY, 2010; KUMAR et al, 2016)

A obtenção da PANi(ADBS) pode ser realizada a partir de várias metodologias de síntese, na forma pura, de blendas ou nanocompósitos, a partir do complexo anilinium-DBS (DBSAn). A Figura 5 mostra a equação da reação de obtenção do sal através da mistura estequiométrica entre a anilina e o ADBS em meio aquoso, formando uma dispersão aquosa. Após esta etapa, o sal é polimerizado pela ação de um agente oxidante, sendo o persulfato de amônio (PSA) o mais utilizado.

Figura 5 – Reação entre a Anilina e o ADBS para formação do sal DBSAn em meio aquoso.



Fonte: HABA et al, 1999.

2.3 ÓXIDO DE ZINCO

Estudos envolvendo óxidos semicondutores estão sendo estimulados devido às características desses compostos, tendo em vista que possuem boa condutividade elétrica, excelente estabilidade térmica e química, dentre outras propriedades. Podem ser utilizados em dispositivos de energias renováveis, dispositivos eletrônicos, bem como no domínio da eletroquímica para a produção de sensores químicos e células solares. Possuem ainda potenciais aplicações em: *lasers* ultravioletas, sensores de gás, biodetectores, dentre outras (FARRUKHA et al, 2012).

Estudos demonstraram que o ZnO, com energia de *band gap* comparável com a do dióxido de titânio (TiO₂), absorve uma grande fração do espectro solar e em condições específicas, tais como o tamanho das partículas e o pH do meio reacional, pode ser utilizado como alternativa ao TiO₂ (MUSLIM et al, 2012).

Baseando-se nas propriedades elétricas da PANi e óxidos semicondutores separadamente, grupos de pesquisas buscam estudar as propriedades de materiais híbridos como PANi/Fe₃O₄, PANi/MnO₂, PANi/TiO₂, PANi/ZrO₂ além de PANi/ZnO, a fim de se otimizar as aplicações desses compostos (ANSARI e MOHAMMAD, 2010).

O trabalho realizado por Olad e Nosrati (2012) mostrou o bom desempenho do composto híbrido PANi/ZnO na degradação do azul de metileno sob radiação UV e luz visível em relação ao uso de ZnO de forma isolada. Os estudos de fotodegradação foram realizados em amostras azul de metileno em solução (10 mg L⁻¹) em contato com o composto PANi/ZnO obtendo 28% de remoção em 1 hora na presença de luz UV, mostrando assim que o estudo relacionado à utilização desses compostos em futuros tratamentos de efluentes industriais é bastante promissor.

2.4 EFLUENTES INDUSTRIAIS

A definição de Efluentes Industriais é dada pela Norma Brasileira — NBR 9800/1987, pág. 2, como sendo:

“Efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico” (BRASIL, 1987)

Efluentes provenientes das diversas etapas dos processos de uma indústria devem ser rigorosamente tratados para que não haja impacto ambiental. Ao se descartar grandes quantidades de produtos sem um tratamento prévio (tanto biológico quanto físico-químico) pode-se gerar grandes danos à fauna e flora local, quantificados através de análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), uma vez que medem a quantidade de matéria orgânica presente no corpo d'água, além de pH, turbidez, cor, temperatura,

Oxigênio Dissolvido (OD), sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, dentre outras análises (POLS e HARMSEN, 2014).

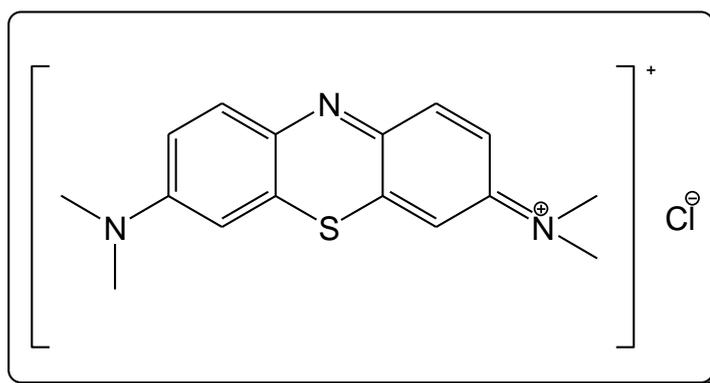
2.4.1 Remoção de Cor

Existem dois tipos de parâmetros envolvendo cor, que é a cor aparente e a cor verdadeira. Cor verdadeira é aquela causada por partículas coloidais encontradas no meio, podendo ser removida por processos de coagulação. Já a cor aparente ocorre em amostras que possuem também vestígios de turbidez que geram um falso dado na determinação de cor que é expressa em termos de Pt/Co (Platina/Cobalto) (GHORBANI e EISAZADEH, 2013).

A cor presente nos efluentes industriais pode estar relacionada à substâncias orgânicas ou inorgânicas. A remoção, ou redução deste parâmetro, em diversos tipos de poluentes é realizada através de tratamentos convencionais, a fim de atender aos padrões de emissão estabelecidos pela legislação ambiental e conferir estética ao efluente tratado. (GUPTA et al, 2012).

Os corantes são um problema quando descartados de forma inadequada em corpos receptores, tendo em vista que podem ser resistentes à ação de detergentes, além de sua natureza recalcitrante, ou seja, não biodegradável. Dentre esses compostos, o azul de metileno (Figura 6) é um corante tóxico que apresenta vários riscos para a saúde humana após a exposição, tais como náuseas, vômitos e lesões oculares. Desta forma, sua remoção de efluentes industriais e corpos hídricos é de grande importância, destacando-se dentre os processos de tratamento a fotodegradação (KALLEL et al, 2016).

Figura 6 – Representação da estrutura química do azul de metileno

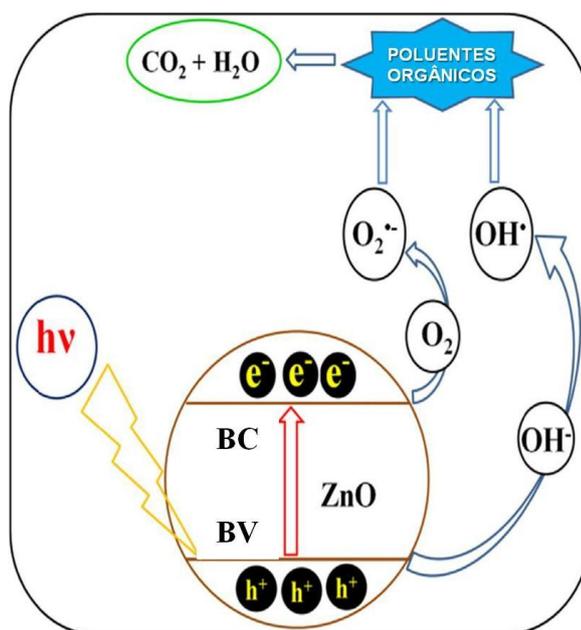


2.5 FOTODEGRADAÇÃO

O processo de fotodegradação em geral pode ser considerado como sendo a transformação de um composto químico em compostos com massas moleculares menores, na presença de radiação eletromagnética com comprimento de onda específico, catalisador (desempenha papel fundamental, podendo ser um óxido de metal semiconductor) e oxigênio. A técnica desperta o interesse de diversos grupos de pesquisa, por ser considerada “verde”, ou seja, ambientalmente correta tendo em vista que os produtos finais a serem obtidos na fotodegradação completa de poluentes orgânicos são compostos mineralizados como CO_2 e H_2O (FARRUKHA et al, 2012).

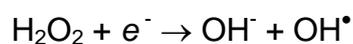
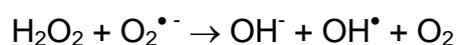
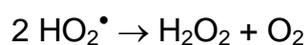
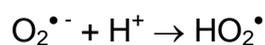
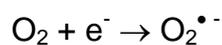
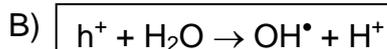
A Figura 7 ilustra o diagrama esquemático da obtenção de espécies oxidantes que atuam diretamente na degradação de poluentes orgânicos, utilizando o ZnO como agente fotocatalisador. O mecanismo da atividade fotocatalítica ocorre em quatro etapas: **A)** geração do transportador de carga; **B)** captura do transportador de carga; **C)** recombinação dos transportadores de carga, e **D)** a decomposição dos poluentes. Na primeira etapa, quando a luz incidente no sistema possui energia ($h\nu$) igual ou superior à da banda proibida (*band gap*) do ZnO , ocorre a excitação do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron-vacância. A captura do portador de carga ocorre através da vacância positiva na banda de condução que reage com doadores de elétrons (Ex.: H_2O ou íons OH^-) para geração de radicais hidroxilas que são altamente oxidantes (OH^\bullet), ao passo que os elétrons excitados da BV reagem com receptores de elétrons (Ex.: O_2), juntamente com outras espécies (Ex.: H_2O_2) para a formação de radicais hidroxilas adicionais, necessários para etapas subsequentes. Já a recombinação do portador de carga (par elétron-vacância, $(e^- - h^+)$), pode ocorrer na superfície do fotocatalisador liberando calor como subproduto. Por fim, a degradação dos poluentes orgânicos ocorre quando reagem com intermediários altamente reativos (Ex.: OH^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$), juntamente com as vacância (h^+) gerando produtos mineralizados como CO_2 e H_2O . As equações das reações envolvidas em cada uma das etapas estão apresentadas na Figura 8 (HABIB e HABIB, 2014; PANTHI et al, 2015).

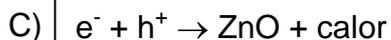
Figura 7 – Diagrama esquemático que ilustra a geração de espécies oxidantes, utilizando ZnO como fotocatalisador sob irradiação de luz.



Fonte: PANTHI et al, 2015.

Figura 8 – Equações das reações envolvidas no processo de fotodegradação de compostos orgânicos. **A) Geração do transportador de carga. B) Captura do transportador de carga. C) Recombinação dos transportadores de carga. D) Decomposição dos poluentes.**





Fonte: PANTHI et al, 2015.

Uma metodologia que pode ser utilizada na geração de radicais livres é a fotocatalise homogênea, pela oxidação de compostos como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) na presença de radiação ultravioleta, UV. Outro meio de obtenção desses radicais é pelo mecanismo de fotocatalise heterogênea, cuja reação ocorre na superfície de um semicondutor como o TiO_2 . A fotocatalise assistida por semicondutores como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS , dentre outros, possibilita a mineralização de muitos compostos refratários (que não são biodegradáveis), além de ser uma técnica de baixo custo. Esses fotocatalisadores podem ser utilizados desde a forma de pós, sendo dispersos no meio, até membranas associadas à polímeros semicondutores, viabilizando aplicações industriais (ABDAL-HAY, HAMDY e KHALIL, 2015; MOURÃO e MENDONÇA, 2009).

A seleção de um catalisador adequado é a etapa fundamental do processo para garantir a eficiência na degradação de moléculas de um determinado poluente orgânico. Neste caso, a principal característica de interesse é que esse composto absorva luz na região do ultravioleta e visível no espectro eletromagnético, além de possuir uma quantidade adequada de estados energéticos para as transições eletrônicas quando houver a fotoexcitação do elétron. O TiO_2 e o ZnO atrai a atenção de pesquisadores no estudo de suas aplicações como fotocatalisadores, tendo em vista que possuem baixa toxicidade, estabilidade ambiental e custo relativamente baixo. Entretanto, o ZnO pode apresentar maior eficácia em relação ao TiO_2 , sendo, recentemente, aplicado no tratamento de soluções contendo azul de metileno (RAHMAN et al, 2013; SEDDIGI et al, 2013).

Para a remoção de corantes orgânicos em efluentes industriais várias metodologias são empregadas desde as mais clássicas como técnicas

convencionais (processos biológicos, filtração, coagulação, floculação e sedimentação), até técnicas mais complexas como os chamados processos oxidativos avançados (POAs), fotodegradação, adsorção, processos de membrana e métodos combinados. Dentre outros fatores, a fotodegradação se destaca pela possibilidade de utilização de fotocatalisadores à base de polímeros com custo reduzido, se comparado aos reagentes envolvidos na reação de Fenton e à utilização de membranas, maior capacidade de remoção em relação aos métodos clássicos e possibilidade de utilização de luz solar. O fator de maior relevância na tentativa de se aplicar a fotodegradação na prática se dá na escolha do fotocatalisador mais adequado, economicamente e tecnicamente, e que gere menor impacto ambiental (MEZOHEGYI et al, 2012; SHAHAM-WALDMANN e PAZ, 2016).

Ahmed, Yaakob e Akhtar (2016) sintetizaram um catalisador à base de ferro (Fe), níquel (Ni) e dióxido de silício (SiO_2), e verificaram sua aplicação como catalisador Foto-Fenton heterogêneo na degradação do corante azul de metileno em solução, na presença de H_2O_2 . Os testes mostraram que o pH, a quantidade utilizada do catalisador no meio reacional e a intensidade de radiação inserida influenciaram diretamente o processo, sendo que a degradação completa do corante foi obtida em 60 minutos, com o pH da solução igual à 3,00, concentração de H_2O_2 igual a $3,00 \text{ mM L}^{-1}$ e $0,85 \text{ g}$ do catalisador sintetizado por litro de solução de azul de metileno (20 mg L^{-1}). A desvantagem deste tipo de processo oxidativo avançado (POA) se dá no alto custo do catalisador.

Hu e seus colaboradores (2016) sintetizaram um novo catalisador de óxido de cobre (CuO) suportado em uma matriz de aerogel (gel formado pela dispersão de um gás num sólido ou líquido) de carbono e verificaram sua aplicação no processo de ozonização de efluentes têxteis. Para os testes, utilizou-se como referência o corante IC Reactive Black 5 e um reator semi-contínuo. Em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), a remoção passou de 29 %, em testes sem a utilização do catalisador sintetizado, para 46%, com o catalisador utilizado, o que comprova que a presença do catalisador é positiva no processo.

Lima e colaboradores (2015) realizaram o estudo da fotodegradação de amostras reais de efluentes têxteis contendo cor na presença de polipirrol. Através da utilização do polímero na presença de luz solar, durante 30 minutos de

exposição, foi possível a remoção de 98% de cor, valor de remoção bem acima do obtido no tratamento convencional que foi de 45,8%. Testes de toxicidade usando náuplios de *Artemia salina* mostraram que os produtos da degradação não apresentaram toxicidade. Através do trabalho percebe-se que polímeros condutores possuem grande atrativo na fotodegradação de compostos orgânicos.

Visando a melhoria dos processos de geração de filmes de catalisadores, Xie, Liu e Zhao (2016) sintetizaram filmes finos de TiO_2 na superfície de um vidro de janela (vidro de soda-cal, 8,5 cm x 8,0 cm x 1,0 mm, Wuhan Changli Glass Co. Ltd, China), melhorando a cristalinidade e a atividade fotocatalítica do material através da adição de PVP (polivinilpirrolidona). A síntese foi realizada através de uma técnica de revestimento por imersão com diferentes tempos de contato e a superfície foi posteriormente limpa com um banho de ultrassom. Os testes de fotodegradação mostraram que a adição do polímero na dispersão coloidal de titânio aumentou de 3 à 4,3 vezes a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO_2 para fotodegradação de acetona e aumentou de 2,8 à 4,6 vezes para a degradação do benzeno nas mesmas condições. Esse aumento pode ser explicado pelo fato do filme obtido apresentar maior cristalinidade, excelente fotoestabilidade, boa adesão na matriz polimérica e boa atividade fotocatalítica na presença de luz solar, sendo indicado futuramente para purificação de ar quando utilizadas janelas recobertas com o material sintetizado.

Shahabuddin e colaboradores (2015) realizaram a síntese do copolímero quitosana enxertada com polianilina e também do copolímero quitosana dopado com nanocubos de óxido de cobalto (Co_3O_4) para verificação do potencial fotocatalítico do material. Como referência, foi analisada a degradação do azul de metileno em solução. Os testes mostraram que o copolímero dopado com nanocubos de Co_3O_4 teve 88% de eficiência na remoção do corante em solução, após 180 minutos de irradiação com luz UV.

Sharma e colaboradores (2015) sintetizaram nanocompósitos bimetálicos de lantânio, cádmio e polianilina obtendo-se o material PAni/La/Cd como alternativa à fotocatalisadores utilizados na remoção de corantes orgânicos. A incorporação de nanopartículas bimetálicas na matriz polimérica da polianilina levou à uma redução do band gap do material para a faixa de 2,77 eV. Os testes de fotodegradação

mostraram que o fotocatalisador sintetizado promoveu 92,14% de remoção do corante em 5 h na presença de luz UV.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, além de testar sua aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a PAni dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico, PAni(ADBS);
- Preparar híbridos de PAni(ADBS)/ZnO nas proporções de 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 em base molar (Relação: mol de ZnO/mol de Anilina);
- Realizar testes de adsorção e fotodegradação do azul de metileno em solução aquosa, usando a PAni(ADBS) e ZnO puros como agentes fotocatalíticos;
- Realizar testes de adsorção e fotodegradação do azul de metileno em solução aquosa, usando híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como agentes fotocatalíticos;
- Fazer a comparação, em relação às propriedades fotocatalíticas dos compostos e seus híbridos;
- Caracterizar as amostras de polianilina, ZnO e seus híbridos por espectroscopia na região do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, termogravimetria, medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, Microscopia eletrônica de transmissão e difração de Raios X.

4 METODOLOGIA

4.1 EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Para a realização da síntese e caracterização das amostras, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes listados na Tabela 1 e 2, respectivamente. O trabalho foi realizado no Laboratório de Pesquisa do CCET – Henrique Santillo (UEG) e no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução do Campus Samambaia (UFG).

Tabela 1 - Especificação dos equipamentos utilizados.

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO
Analizador Termogravimétrico	PerkinElmer	Pyris 1 TGA
Centrífuga	Centribio	-
Chapa Aquecedora com agitador magnético	Quimis	Q261A21
Eletrômetro programável acoplado a fonte de tensão	Keithley	6517B
Espectrofotômetro de Infravermelho	PerkinElmer	Spectrum Frontier
Espectrofotômetro UV Visível	Quimis	Q798U2VS
Estufa à vácuo	Marconi	MA 030
Lâmpada ultravioleta	Philips	TUV 15W
Microscópio Eletrônico de Transmissão	JEOL	JSM-2100
Nanovoltímetro	Agilent	34420 ^a
pHmetro	Marconi	MA522
Sonda de 4 pontas colineares	Cascade Microtech	-
Ultrassom (Frequência: 25kHz)	Maxiclean	1450

Tabela 2 - Reagentes utilizados nas sínteses.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	FABRICANTE E GRAU DE PUREZA
Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico	$C_{18}H_{30}O_3S$	Chemco 89%
Álcool Etílico	C_2H_5OH	Impex 95%
Anilina	$C_6H_5NH_2$	Dinâmica
Azul de Metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Vetec
Óxido de Zinco	ZnO	Cromato Produtos Químicos
Persulfato de Amônio	$(NH_4)_2S_2O_8$	Neon

4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA (PAni) DOPADA COM ADBS – METODOLOGIA CLÁSSICA

Em um balão de 3 bocas de fundo chato com capacidade de 2 L, foram adicionados 33,64 mL de ADBS juntamente com 750 mL de solução de etanol/água 40% (v/v), sob agitação mecânica constante (240 RPM), em banho de gelo, com temperatura mantida no intervalo de 5–10 °C. Em seguida foram adicionados ao sistema 9,1 mL de Anilina, também sob agitação mecânica durante 10 minutos (240 RPM). Após o período de agitação, foi adicionada por gotejamento a solução de PSA (persulfato de amônio), constituída de 28,512 g do sal e 150 mL de água destilada, com temperatura do meio reacional mantida entre 5-10 °C. A fim de se manter a proporção de 40% da solução de etanol/água, foram adicionados 100 mL de etanol no meio reacional após adição do agente oxidante. Decorridas 6h de agitação, realizou-se a filtração do material à pressão reduzida, com um volume de lavagem da amostra de 750 mL de solução de etanol/água 40% (v/v). Após a secagem em estufa à vácuo a 100 °C, foi obtido um pó com coloração esverdeada (amostra **PANI(ADBS)-01**).

4.3 PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO PAni(ADBS)/ZnO – METODOLOGIA CLÁSSICA

Os híbridos foram obtidos a partir da polimerização química *in situ* da anilina em dispersão aquosa de ZnO. Em um balão de 3 bocas de fundo chato com

capacidade de 2 L, foram adicionados 33,64 mL de ADBS juntamente com 0,9312 g de ZnO, sob agitação mecânica constante (240 RPM), em banho de gelo, com temperatura mantida no intervalo de 5–10 °C. Em seguida foram adicionados ao sistema 750 mL de solução de etanol/água 40% (v/v) juntamente com 9,1 mL de Anilina, sob agitação mecânica durante 10 minutos (240 RPM). Após o período de agitação, foi adicionada por gotejamento a solução de PSA, constituída de 28,512 g do sal e 150 mL de água destilada, com temperatura do meio reacional mantida entre 5-10 °C. A fim de se manter a proporção de 40% da solução de etanol/água, foram adicionados 100 mL de etanol no meio reacional após adição do agente oxidante. Decorridas 6h de agitação, realizou-se a filtração do material à pressão reduzida, com um volume de lavagem da amostra de 750 mL de solução de etanol/água 40% (v/v). Após a secagem em estufa à vácuo a 100 °C, foi obtido um pó com coloração esverdeada (amostra **H-01**). Para as sínteses foi utilizada a relação de 1 mol de ZnO para 8,75 mol de Anilina.

4.4 PREPARAÇÃO DO HÍBRIDO PAni(ADBS)/ZnO USANDO A SONICAÇÃO

Como alternativa à metodologia clássica de obtenção do material híbrido de PAni(ADBS)/ZnO, utilizou-se a sonicação na dispersão das partículas. As proporções utilizadas inicialmente estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados utilizados na preparação do híbrido usando a sonicação

Descrição	Valor
Relação $n(\text{PSA}) : n(\text{Anilina})$	1,25
Relação $n(\text{ADBS}) = n(\text{Anilina})$	0,1
$n(\text{ZnO})$	0,01144 mol
Relação $n(\text{ZnO}) : n(\text{Ani})$	1: 8,75

Sendo:

- $n(\text{PSA})$ = número de mols de persulfato de amônio;
- $n(\text{Anilina})$ = número de mols de anilina;
- $n(\text{ADBS})$ = número de mols de ácido dodecilbenzeno sulfônico;
- $n(\text{ZnO})$ = número de mols de óxido de zinco.

Estes dados foram utilizados posteriormente para o cálculo da otimização das relações entre os reagentes.

4.4.1 Síntese com sonicação durante 4 horas e repouso de 6 horas

Em um Béquer de vidro de 500 mL de capacidade, foram adicionados 6,728 mL de ADBS juntamente com 0,1862 g de óxido de zinco (ZnO), sob agitação magnética durante 1 minuto. Em seguida, adicionou-se 150 mL da solução etanol/água 40% (v/v) e sonicou-se o meio reacional por 1 minuto sendo adicionados logo em seguida 1,82 mL de Anilina. Após a adição dos reagentes, o sistema foi mantido em banho de ultrassom novamente durante 4 horas antes de ocorrer a adição de PSA.

A solução de PSA, constituída por 30 mL de água destilada e 5,7024 g do sal oxidante, foi gotejada lentamente no sistema em temperatura ambiente. A fim de se manter a proporção de 40% da solução etanol/água, foram adicionados 20 mL de etanol no meio reacional após adição do agente oxidante. O sistema reacional foi mantido sob refrigeração (4°C) e após 6 horas de repouso, realizou-se a filtração do material à pressão reduzida, lavando-o com 500 mL de solução de etanol/água 40% (v/v), e posterior secagem em estufa à vácuo a 100°C, obtendo-se um pó com coloração esverdeada (amostra **H-02**).

4.4.2 Variação dos parâmetros reacionais

A fim de se verificar as características dos híbridos, dentre os parâmetros e níveis estudados, fez-se as seguintes escolhas: Tempo de Sonicação (anterior à adição de PSA), condição do sistema (se em repouso ou agitação magnética após a adição de PSA) e Temperatura pós-reagentes.

Os níveis escolhidos foram:

- Tempo de sonicação: 5 minutos ou 10 minutos;
- Condição do sistema: Repouso por 6 horas ou Agitação magnética por 6 horas;
- Temperatura pós-reagentes: 4°C ou Ambiente (25 °C)

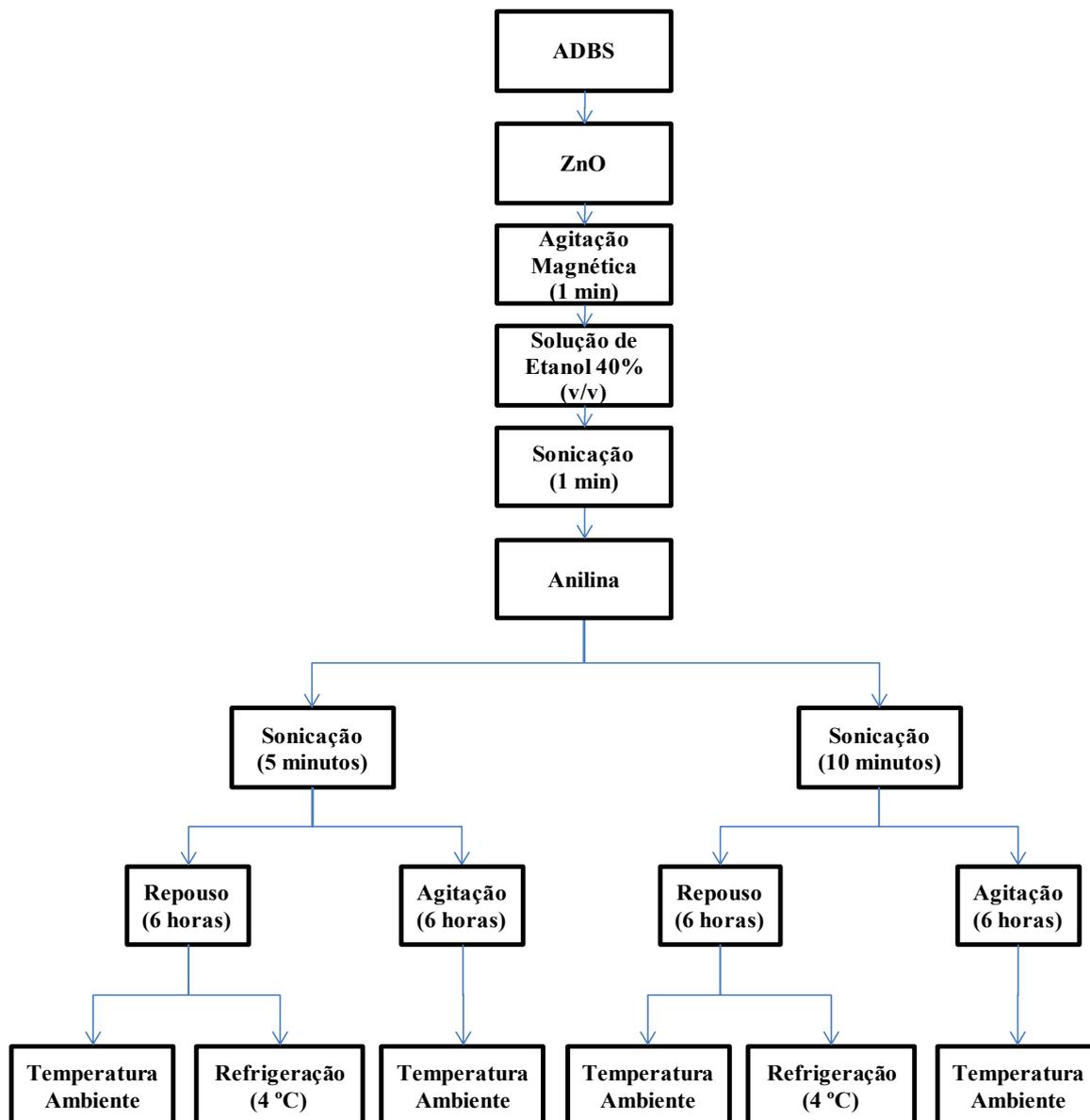
A Tabela 4 mostra os parâmetros de preparação dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.

Tabela 4 - Parâmetros de preparação do híbrido PAni(ADBS)/ZnO [Relação $n(\text{ZnO}):n(\text{Ani}) = 1:8,7$]

Legenda	Tempo de Sonicação	Condição do Sistema	Temperatura
PAni(ADBS) - 01	-	Agitação Mecânica	0-4°C
H – 01	-	Agitação Mecânica	0-4°C
H – 02	4 horas	Repouso (6 horas)	0-4°C
H – 03	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C
H – 04	10 minutos	Agitação (6 horas)	25° C
H – 05	10 minutos	Repouso (6 horas)	0-4°C
H – 06	5 minutos	Agitação (6 horas)	25° C
H – 07	5 minutos	Repouso (6 horas)	0-4°C
H – 08	5 minutos	Repouso (6 horas)	25° C

A Figura 9 mostra o fluxograma das etapas do processo de síntese.

Figura 9 - Fluxograma do processo de síntese dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.



Com o objetivo de se avaliar as propriedades dos híbridos, foi realizada a síntese variando-se as proporções da relação $n(\text{ZnO}):n(\text{Anilina})$, conforme Tabela 5. A rota sintética adotada nestas sínteses foi a mesma usada para a amostra **H-03** (tempo de sonicação: 10 minutos e repouso por 6 horas à temperatura ambiente), variando-se as proporções, em base molar, de ZnO em relação à anilina.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros utilizados na preparação dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, em diferentes proporções.

Legenda	Proporção	Tempo de Sonicação	Condição do Sistema	Temperatura
H – 09	Relação n(ZnO):n(Ani) - 1:4	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C
H – 10	Relação n(ZnO):n(Ani) - 1:2	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C
H – 11	Relação n(ZnO):n(Ani) - 1:1	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C
H – 12	Relação n(ZnO):n(Ani) - 2:1	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C

A Tabela 6 mostra as quantidades, em massa, de ZnO utilizadas na obtenção dos materiais híbridos, sendo que nas relações “n(ZnO):n(Ani) - 1:1” e “n(ZnO):n(Ani) - 2:1”, variou-se também a quantidade de ADBS, para favorecer a reação entre as moléculas de ADBS ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e Anilina ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), uma vez que o aumento na quantidade de ZnO propicia a adsorção de ADBS em sua estrutura.

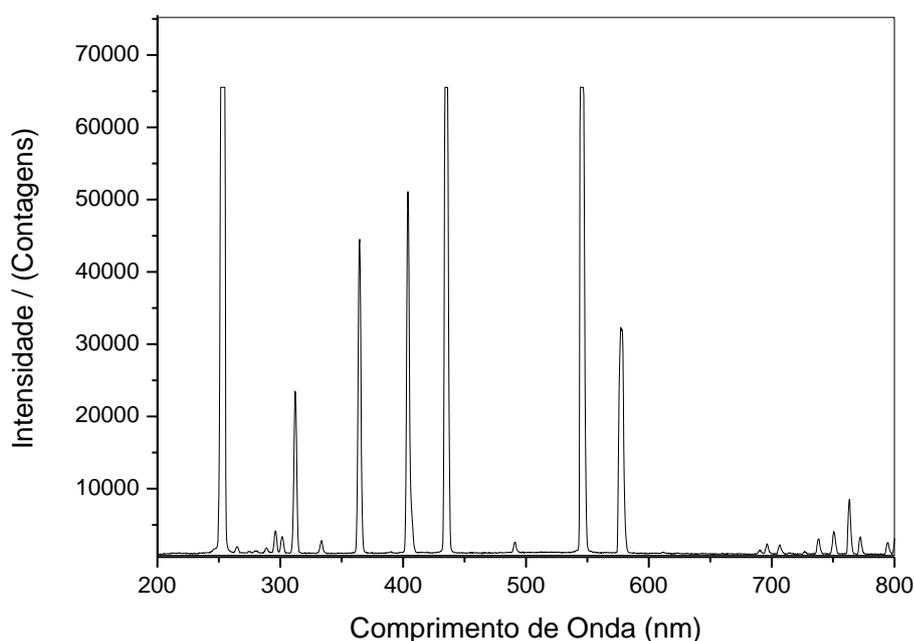
Tabela 6 - Quantidade de reagentes utilizados na preparação de diferentes proporções do híbrido PAni(ADBS)/ZnO, para um volume reacional de 200 mL.

Legenda	n(Ani)	n(ZnO)	Relação n(ZnO):n(Ani)	Quantidade de ZnO/g	Quantidade de ADBS/ mL	Quantidade de Anilina/ mL
H – 09	0,02 mol	0,005 mol	1:4	0,4068	6,728	1,82
H - 10	0,02 mol	0,01 mol	1:2	0,8137	6,728	1,82
H - 11	0,02 mol	0,02 mol	1:1	1,6272	58,78	1,82
H - 12	0,02 mol	0,04 mol	2:1	3,2544	117,56	1,82

4.5 ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Inicialmente foram realizados testes de fotodegradação e adsorção do corante azul de metileno em béqueres de vidro contendo 30 mg do material catalisador em contato com 30 mL da solução de azul de metileno (10 mg L^{-1}). Em todos os testes as amostras foram colocadas à uma distância de 20 cm da lâmpada, sem agitação, à temperatura ambiente, em uma câmara com fonte de luz UV com 15 W de potência da marca Philips modelo TUV 15 W, e pico de emissão de maior intensidade localizado na região de 254 nm, cujo espectro está mostrado na Figura 10. A lâmpada foi instalada na parte superior de uma câmara de madeira fechada, contendo papel alumínio em suas paredes internas para maior reflexão da radiação.

Figura 10 – Espectro da intensidade de emissão da radiação da lâmpada UV marca Phillips modelo TUV 15 W.



Posteriormente, foi realizado o estudo de variação da proporção $m(\text{material híbrido})/m(\text{corante})$. Os valores da concentração foram determinados através de espectros obtidos em um espectrofotômetro de varredura na região do UV-Visível, no intervalo de comprimento de onda de 400 – 800 nm.

4.5.1 Estudo de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados em béqueres de vidro contendo 10 mg do material catalisador em contato com 5 mL da solução de azul de metileno (10 mg L^{-1}), na ausência de radiação UV e em repouso. Foram realizados também testes variando-se essa proporção, a fim de se otimizar a quantidade à ser utilizada na remoção do corante em solução. Os valores da concentração foram determinados através de espectros obtidos em um espectrofotômetro de varredura na região do UV-Visível, no intervalo de comprimento de onda de 400 – 800 nm.

4.6 CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

- Medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas; Espectroscopia na região do infravermelho, para identificar os tipos de grupos funcionais que estão presentes na estrutura; Análise termogravimétrica, para determinar a estabilidade térmica das amostras; Microscopia eletrônica de transmissão para analisar a morfologia das amostras; Difração de Raios-X, que fornece informações a respeito da cristalinidade do material.

4.6.1 Condutividade Elétrica

Para a realização das análises foram preparadas 3 pastilhas de cada amostra com 3,5 mm de espessura, em média, e 2 gramas, com o auxílio de um pastilhador e uma prensa hidráulica. As medidas foram realizadas em cada pastilha, aplicando-se potencial elétrico nas pontas externas em um intervalo de 0,10 a 0,25 V, com variação de 0,05 V, e leituras em intervalos regulares de 40 segundos da corrente elétrica nas pontas externas e do potencial elétrico gerado nos eletrodos internos. Com estes valores a condutividade elétrica foi calculada, sendo expressos em termos de valores médios.

4.6.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

As amostras de PAni(ADBS), ZnO e dos materiais híbridos e PAni(ADBS)/ZnO foram dispersas em KBr, grau espectroscópico, com o auxílio de um almofariz e pistilo. O material disperso foi prensado na forma de pastilha, com o auxílio de um pastilhador e uma prensa hidráulica. Os espectros foram registrados no intervalo de 4.000 - 400 cm^{-1} .

4.6.3 Análise Termogravimétrica

A variação das massas das amostras em função da temperatura foi medida em um equipamento de análise térmica, em atmosfera de Nitrogênio à 10°C min^{-1} , no intervalo de temperatura médio de 25°C a 800 °C, com fluxo de gás igual à 20 mL min^{-1} .

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias foram obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão. As amostras observadas foram previamente dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um banho ultrassônico, com a finalidade de dispersar as partículas no solvente. Uma gota da suspensão foi aplicada sobre uma tela de cobre de 200 mesh e seca à temperatura ambiente.

4.6.5 Difração de Raios-X

Para a obtenção das medidas de difração de raios-X (DRX), utilizou-se radiação monocromática de um tubo com ânodo de cobre acoplado à um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40KV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional *Lynxeye*, intervalo de 2θ de 5° a 80°, com passo de 0,01°.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização das amostras, bem como nos testes de fotodegradação do corante orgânico azul de metileno estão apresentados a seguir.

5.1 VARIAÇÃO DA RELAÇÃO $n(\text{ZnO}):n(\text{Anilina})$

A metodologia de síntese consistiu em preparar a solução de ADBS e em seguida adicionar anilina para a obtenção do sal anilinium-DBS, caracterizado pela formação de uma dispersão branca. Primeiramente foi realizada a síntese mantendo o sistema sob agitação mecânica constante e em banho de gelo (0 – 4°C).

Para a obtenção do híbrido, foi utilizada uma rota sintética semelhante à da PAni(ADBS), porém com a adição do ZnO antes da adição da anilina no sistema. Na otimização da síntese, optou-se por realizar o estudo de três parâmetros, buscando materiais com melhores características e de rota sintética relativamente mais simples. Esses parâmetros escolhidos foram: Tempo de sonicação, condição do sistema e temperatura pós-reagentes. A sonicação foi utilizada para uma maior dispersão do óxido na matriz polimérica.

Na síntese do material híbrido de PAni(ADBS)/ZnO via sonicação, verificou-se a mudança de características físico-químicas como cor e viscosidade. A adição de anilina diretamente no ADBS contido no béquer seguida pela adição da solução de álcool (40% V/V) conferiu coloração branca ao sistema. Após o processo de sonicação, o sistema apresentou coloração levemente amarelada, o que foi sendo alterado após o gotejamento de PSA que conferiu coloração fortemente verde esmeralda e aumentou a viscosidade da solução.

Em relação à proporção Anilina:ZnO, foram preparadas amostras com diferentes teores de óxido de zinco para fim de verificar sua influencia no processo de adsorção e fotodegradação do azul de metileno em solução. Inicialmente a relação escolhida foi de 1 mol de ZnO para 8,75 mol de anilina. Essa proporção foi usada na síntese das amostras **H – 01** à **H – 08**. No estudo da variação, manteve-se fixa a quantidade de ADBS e aumentou-se a quantidade de ZnO no sistema. Na

síntese das amostras **H – 09** e **H – 10** não foi necessário alterar a quantidade de ADBS no meio reacional, pois houveram indícios de formação de PANi através da coloração verde esmeralda após a adição de PSA no sistema, o que inicialmente não ocorreu nos testes das proporções “n(ZnO):n(Ani) - 1:1” e “n(ZnO):n(Ani) - 2:1”, amostras **H – 11** e **H – 12**, respectivamente.

Para as amostras **H – 11** e **H – 12**, foi necessário aumentar a quantidade de ADBS no meio reacional na mesma proporção do aumento de ZnO. Esse aumento é necessário pois uma grande quantidade de óxido no sistema pode gerar um processo de adsorção do ADBS, impedindo a fase inicial de polimerização, que é a reação entre o ácido e a anilina. Esse aumento da quantidade de ADBS no sistema conferiu características mais viscosas em relação aos testes em que não se realizou a variação do ácido.

A escolha da rota sintética semelhante à da amostra **H – 03** se dá pelo fato de que o tempo de sonicação igual a 10 minutos possibilita uma maior dispersão do óxido no meio reacional, o que não foi possível sonicando o sistema por 5 minutos.

5.2 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os resultados de condutividade elétrica das amostras analisadas estão mostrados na Tabela 7. Os valores de condutividade elétrica apresentaram variações na ordem de grandeza de 10^{-2} a 10^{-4} S cm⁻¹. Considerando os valores de desvio-padrão, as amostras mais condutoras foram a **PAni(ADBS) – 01** e **H – 01**, referentes à PANi dopada com ADBS e o híbrido sintetizado pela metodologia clássica, apresentado, ambos, ordem de grandeza de 10^{-2} S cm⁻¹. Em relação aos híbridos de PANi(ADBS)/ZnO, as amostras com maiores valores de condutividade elétrica foram **H – 02** e **H – 05**, cujos tempos de sonicação foram 4 horas e 10 minutos, respectivamente. Porém, analisando os valores relativamente próximos e considerando ainda o desvio-padrão das amostras, conclui-se que a variação do tempo de sonicação de 10 minutos para 4 horas, não influenciou de forma significativa os valores de condutividade elétrica.

As amostras com menores valores de condutividade elétrica, **H – 04**, **H - 06**, **H – 08** e **H – 09**, foram sintetizadas à temperatura ambiente. Em relação à

temperatura, percebe-se que valores maiores favorecem a velocidade da reação. Reações de polimerização mais rápidas produzem moléculas menores, que tendem a ter *band gap* maior, pois, possuem menos estados energéticos. Se o *band gap* aumenta, a condutividade elétrica diminui.

Em relação ao tempo de sonicação e à condição do sistema, verifica-se que sínteses realizadas com tempos maiores de sonicação e/ou com agitação favorecem a maior dispersão do ZnO na matriz polimérica o que também reduz a condutividade elétrica do material.

Verificou-se também que o aumento na proporção de ZnO em relação à Anilina (amostras **H – 09** e **H – 10**), favoreceu uma redução significativa na condutividade do híbrido obtido em relação às proporções iniciais. O cálculo da condutividade elétrica das amostras **H – 11** e **H -12** não foi possível, tendo em vista que o alto teor de ADBS conferiu às amostras características de material pastoso, inviabilizando a formação de pastilhas para realização da técnica de análise.

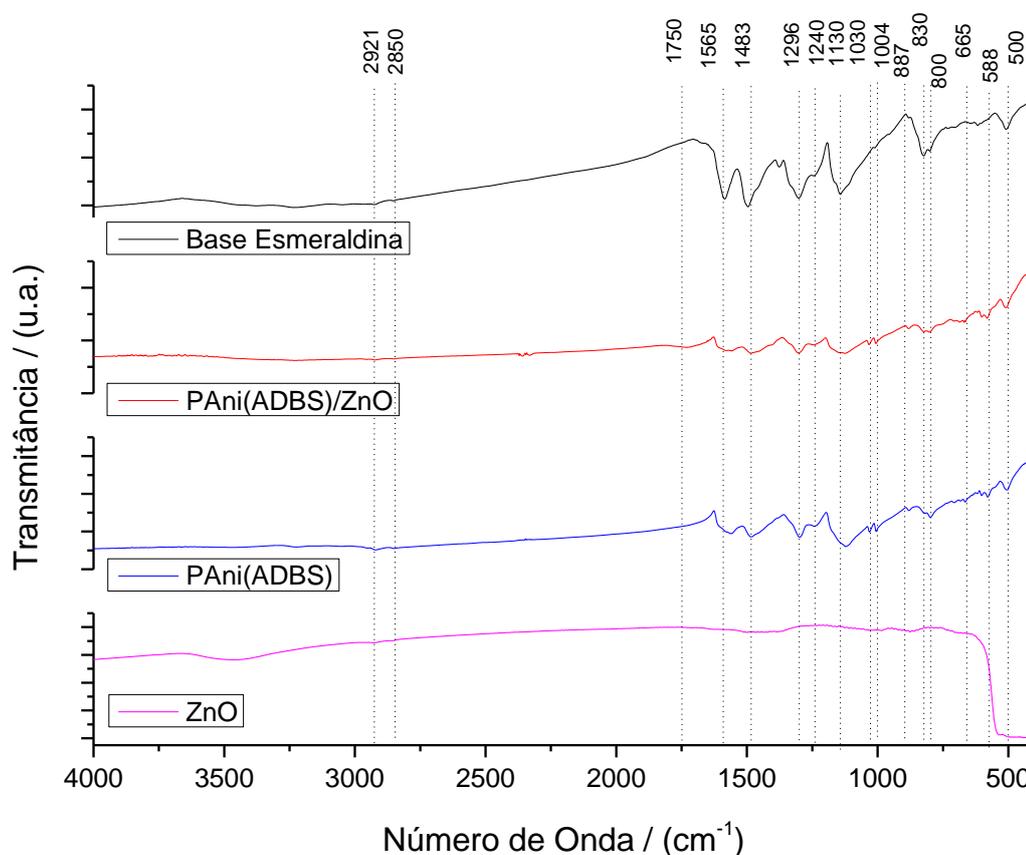
Tabela 7 - Valores de condutividade elétrica das amostras dos híbridos de PANi(ADBS)/ZnO.

Legenda	Tempo de Sonicação	Condição do Sistema	Temperatura	Condutividade Elétrica / $\sigma/S.cm^{-1}$
PANI(ADBS) - 01	-	Agitação Mecânica	5 - 10°C	$(2,87 \pm 0,04).10^{-2}$
H – 01	-	Agitação Mecânica	5 - 10°C	$(3,58 \pm 2,69).10^{-2}$
H – 02	4 horas	Repouso (6 horas)	4° C	$(7,40 \pm 1,5).10^{-3}$
H – 03	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C	$(4,85 \pm 0,6).10^{-3}$
H – 04	10 minutos	Agitação (6 horas)	25° C	$(3,72 \pm 0,4).10^{-3}$
H – 05	10 minutos	Repouso (6 horas)	4° C	$(8,93 \pm 1,5).10^{-3}$
H – 06	5 minutos	Agitação (6 horas)	25° C	$(1,25 \pm 0,07).10^{-3}$
H – 07	5 minutos	Repouso (6 horas)	4° C	$(5,32 \pm 0,9).10^{-3}$
H – 08	5 minutos	Repouso (6 horas)	25 °C	$(4,03 \pm 0,75).10^{-3}$
H – 09	10 minutos	Repouso (6 horas)	25 °C	$(3,61 \pm 0,03).10^{-3}$
H – 10	10 minutos	Repouso (6 horas)	25 °C	$(3,77 \pm 0,2).10^{-4}$
H – 11	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C	-
H – 12	10 minutos	Repouso (6 horas)	25° C	-

5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais na região do infravermelho da Base Esmeraldina, PAni(ADBS) e do híbrido sintetizado via sonicação (Amostra “H - 03”, 10 minutos de sonicação), são mostrados na Figura 11.

Figura 11 - Espectros vibracionais do ZnO, PAni(ADBS), PAni(ADBS)/ZnO e da base esmeraldina na região do infravermelho, obtidos em pastilha de KBr.



As bandas fracas de absorção, observadas nas amostras de PAni(ADBS) e PAni(ADBS)/ZnO (Amostra H - 03), em 2.921 cm^{-1} e em 2.850 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico C-H de cadeias alifáticas, evidenciando a presença do ADBS. Outras regiões que comprovam sua presença ocorrem em 1130, 1.030, 1.004 e 887 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento SO_3 e estiramento S-Fenil. Já as bandas de absorção em 1.565 e 1.483 cm^{-1} , são provenientes do estiramento C=C da unidade quinóide e benzenóide, respectivamente, da polianilina. O pico na região de 1.296 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-N (amina aromática) e

deformação C-C provenientes da polianilina. A banda em 1.240 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-N[•](associado à condutividade). Os picos na região de $830\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos à deformação C-H fora do plano em anel benzênico *p*-dissubstituído. Em 665 cm^{-1} , verifica-se um pico referente à deformação do grupo SO₃ em alquilbenzeno sulfonatos. Por fim, a banda de absorção em $588\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ é proveniente da deformação fora do plano do anel aromático. No espectro do óxido de zinco, observa-se bandas características do estiramento e deformação O—H, na região de $3500\text{ e }1640\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, atribuídos a presença de água adsorvida no óxido. A banda atribuída ao estiramento da ligação Zn—O ocorre na região de $500\text{-}450\text{ cm}^{-1}$, conforme descrito no trabalho de Stuart (2004). Nos espectros de infravermelho dos híbridos não foi possível identificar a presença de ZnO. Este resultado sugere que as partículas de óxido de zinco ficaram distribuídas de forma heterogênea no interior da matriz polimérica. Este resultado foi corroborado pelas microscopias de transmissão.

Analogamente, evidencia-se a formação de PAni no híbrido de PAni(ADBS)/ZnO (Amostra **H – 01**) sintetizado através da metodologia clássica, conforme apresentado na Figura 12. As bandas fracas de absorção, observadas na amostra em 2.918 cm^{-1} e em 2.850 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico C-H de cadeias alifáticas, evidenciando a presença do ADBS. Outras regiões que comprovam sua presença ocorrem em $1.130, 1.031, 1.005\text{ e }882\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas ao estiramento SO₃ e estiramento S-Fenil. A banda de absorção na região de 1721 cm^{-1} é proveniente do estiramento assimétrico O-H de moléculas de H₂O adsorvidas na superfície do ZnO. As bandas de absorção em $1.557\text{ e }1.487\text{ cm}^{-1}$, são provenientes do estiramento C=C da unidade quinóide e benzenóide, respectivamente, da polianilina. O pico na região de 1.303 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C-N (amina aromática) e deformação C-C provenientes da polianilina. A banda em 1.243 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C-N[•](associado à condutividade). Os picos na região de $824\text{ a }801\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos à deformação C-H fora do plano em anel benzênico *p*-dissubstituído. Em 668 cm^{-1} , verifica-se um pico referente à deformação do grupo SO₃ em alquilbenzeno sulfonatos. Por fim, as bandas de absorção em $588\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ são provenientes da deformação fora do plano do anel aromático. Através da Figura 12 percebe-se que não há diferenças significativas nas bandas de absorção nas amostras obtidas via sonicação e via

metodologia clássica. As principais atribuições das vibrações da PANi(ADBS) estão descritas na Tabela 8.

Figura 12- Espectros vibracionais dos híbridos de PANi(ADBS)/ZnO, amostras **H-01 e H - 03**, na região do infravermelho, obtido em pastilha de KBr.

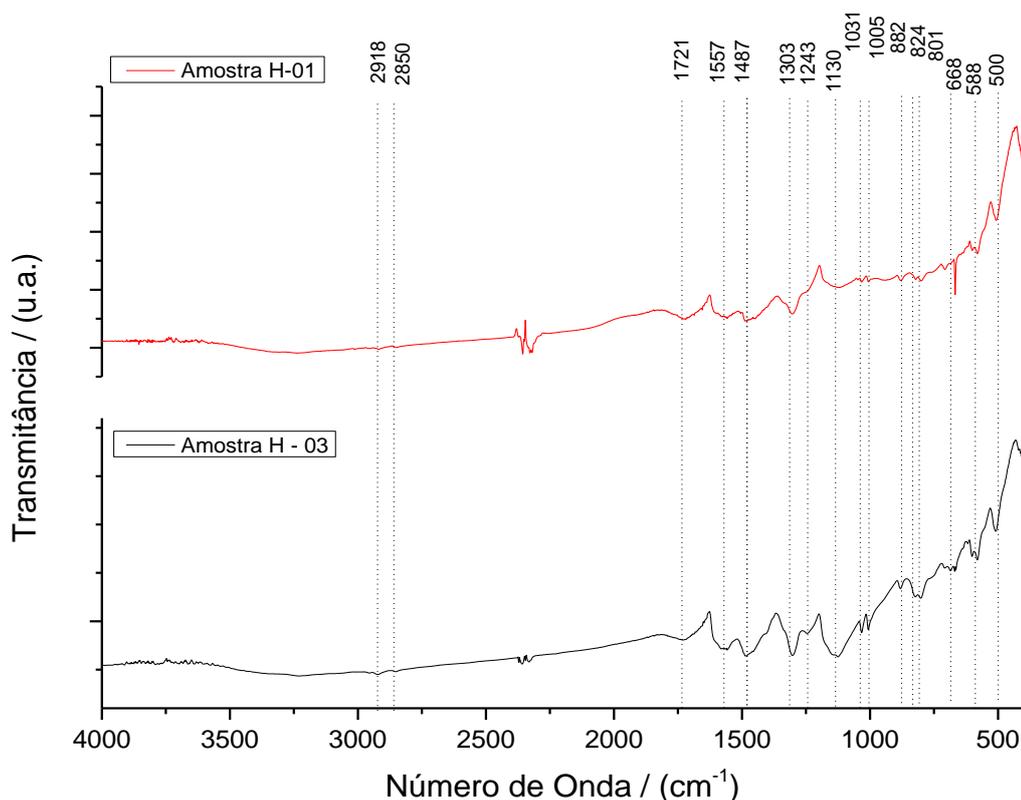


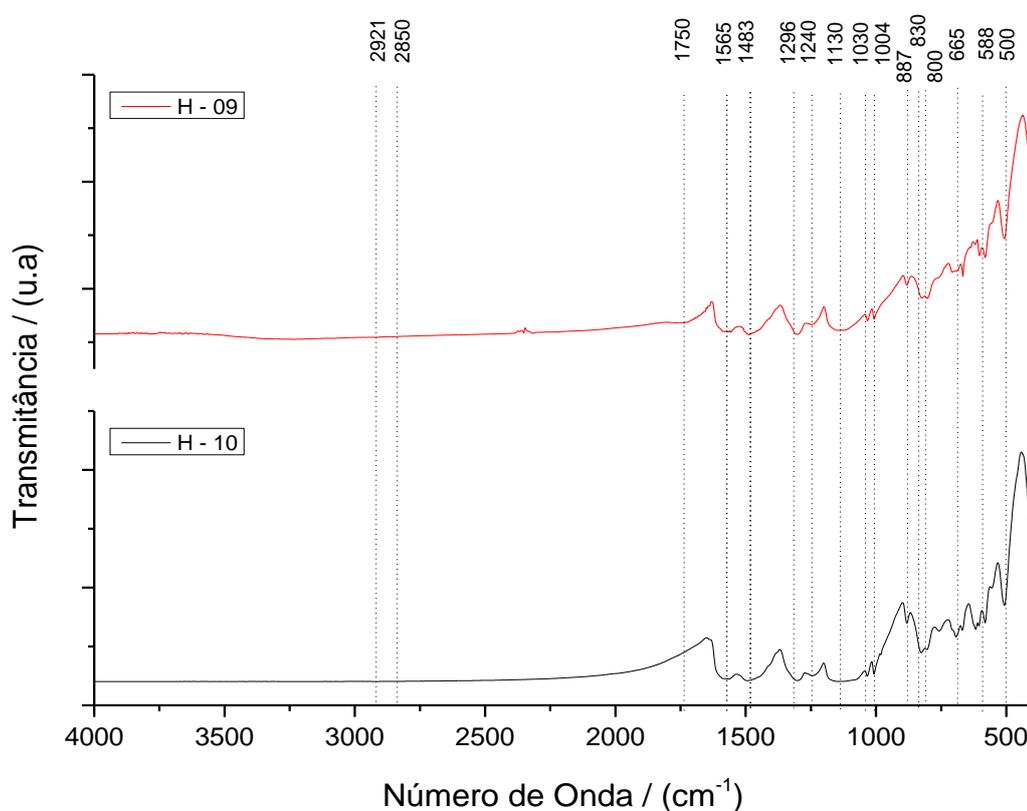
Tabela 8 - Bandas de absorção na região do infravermelho, observadas na PANi(ADBS).

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
2.921, 2.850	Estiramento assimétrico e simétrico C-H de cadeias
1750	Estiramento assimétrico O-H (H ₂ O absorvida pela ZnO)
1.565 e 1.483	Estiramento C=C da unidade quinóide e benzenóide
1.296	Estiramento C-N (amina aromática) e deformação C-C
1.240	Estiramento C-N ⁺ (associado à condutividade).
1.130, 1.030,	Estiramento SO ₃ e estiramento S-Fenil (ADBS)
830 a 800	Deformação C-H fora do plano em anel benzênico <i>p</i> -
665	Deformação do grupo SO ₃ em alquilbenzeno sulfonatos
588 a 500	Deformação fora do plano do anel aromático

Fonte: STUART, 2004; HAN et al, 2002; LU et al, 2002; OHSAKA, 1984.

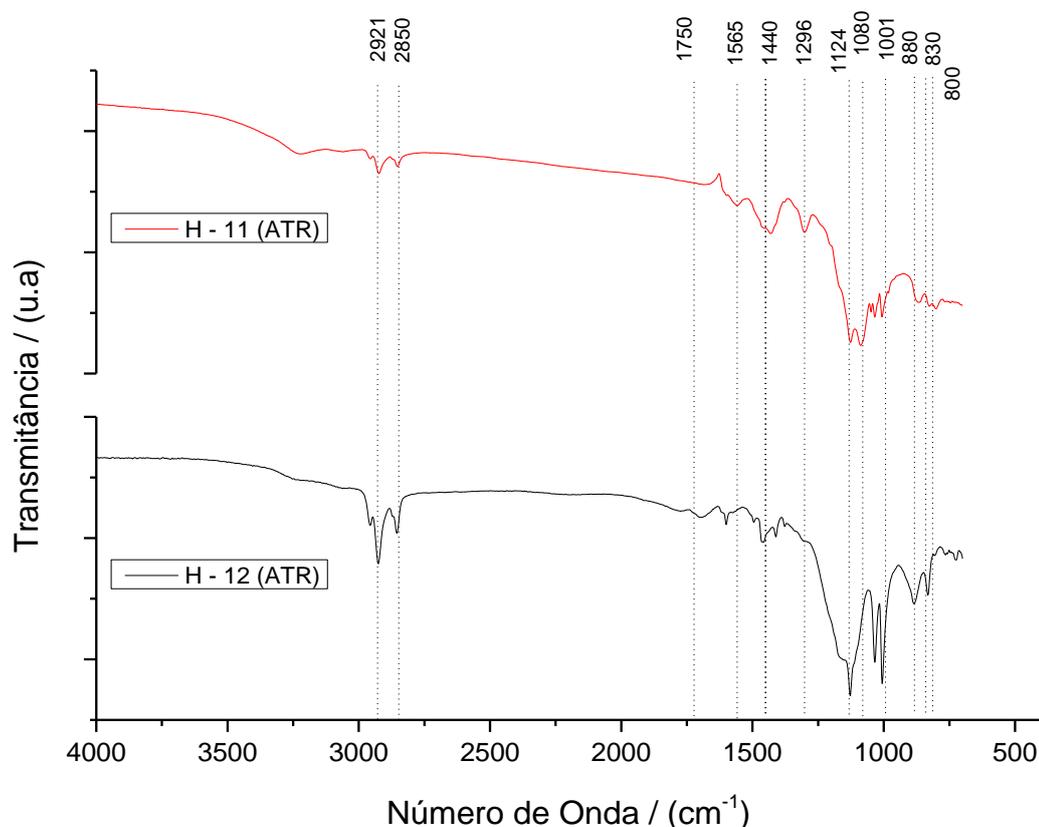
A Figura 13 mostra os espectros de infravermelho das amostras dos híbridos **H - 09** e **H - 10**, os quais contêm 25% e 50% de ZnO em relação à anilina, respectivamente, no início da reação e em base molar. Assim como observado na amostra do híbrido sintetizado via metodologia clássica, foi evidenciada a presença de PANi e de ADBS nas amostras.

Figura 13 - Espectros vibracionais dos híbridos de PANi(ADBS)/ZnO, amostras **H - 09** e **H - 10**, na região do infravermelho, obtidos em pastilha de KBr.



Os espectros das amostras **H - 11** e **H - 12**, apresentados na Figura 14, foram obtidos via ATR (reflectância total atenuada), devido à impossibilidade de formação de pastilha, em virtude de apresentarem características pastosas, resultante da quantidade de ADBS utilizada no meio reacional. A presença de ADBS é comprovada nas amostras através das bandas de absorção na região de 2921, 1001 e 880 cm⁻¹. Em todas as amostras não foi possível evidenciar a presença de ZnO, o que sugere que este óxido deve estar presente no interior da matriz polimérica.

Figura 14 - Espectros vibracionais dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, amostras **H - 11** e **H - 12**, na região do infravermelho, obtidos via ATR.



5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As micrografias eletrônicas de transmissão dos híbridos são mostradas na Figura 15. Observa-se que as amostras formaram aglomerados constituídos, principalmente, pela fase polimérica. A análise por EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia por energia dispersiva de raios X) da superfície da amostra **H - 10** [Relação n(ZnO):n(Ani) - 1:2], indicou a presença de cobre proveniente da tela porta amostras, enxofre proveniente do ADBS e detectou a presença de zinco em algumas regiões, conforme apresentado na Figura 16, o que sugere que o ZnO está disperso de forma heterogênea e que também pode estar no interior da fase polimérica. A Figura 17 mostra as micrografias eletrônicas de transmissão do ZnO puro, evidenciando-se as regiões cristalinas do óxido.

Figura 15 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos híbridos de PANi(ADBS)/ZnO (amostra **H-10**).

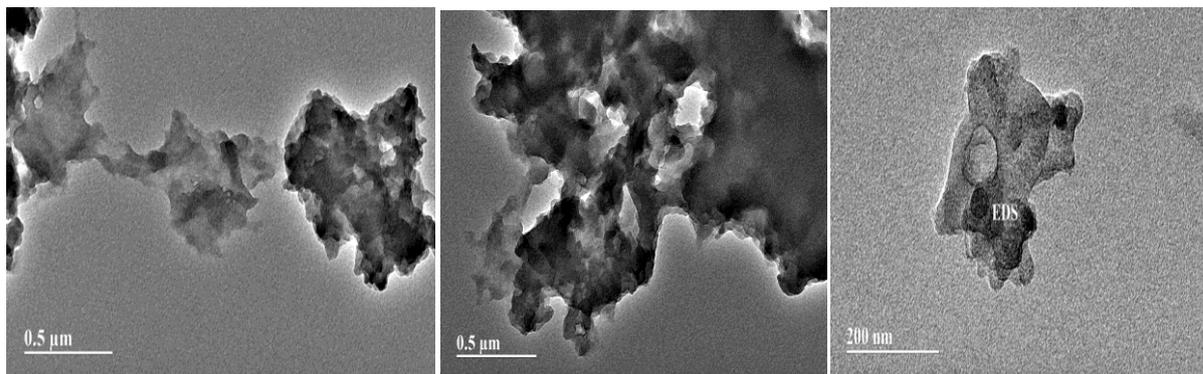


Figura 16 – Espectro EDS da superfície da amostra **H – 10** [Relação n(ZnO):n(Ani) - 1:2] .

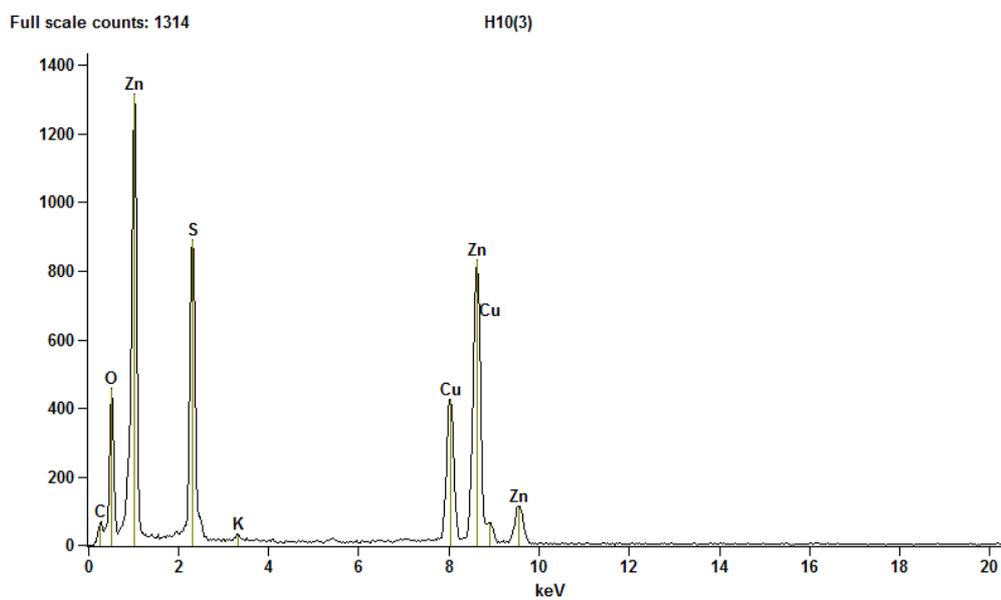
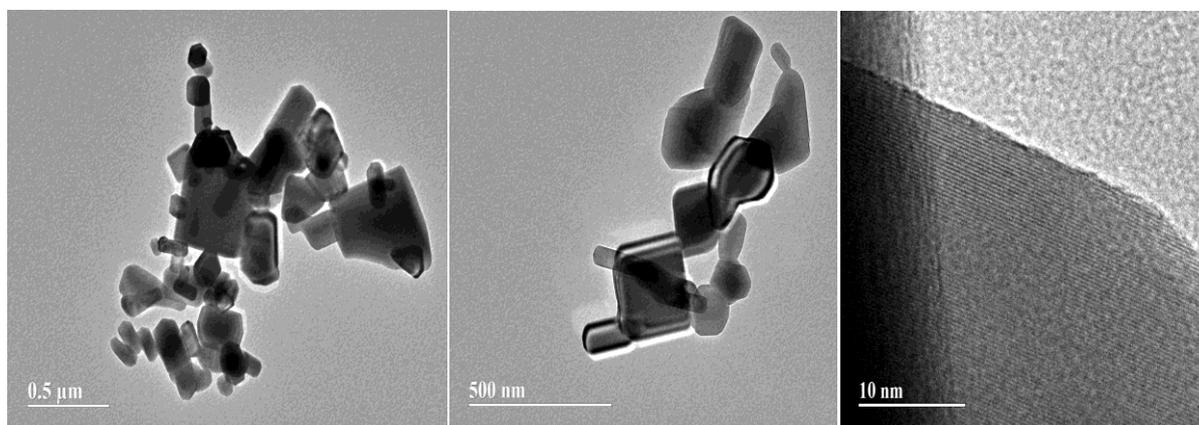


Figura 17 - Micrografias eletrônicas de transmissão do ZnO puro.



5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 18 mostra as curvas termogravimétricas das amostras de ZnO, PAni(ADBS) e dos materiais híbridos sintetizados tanto pela metodologia clássica quanto pela utilização de sonicação, apresentando duas principais etapas de perda de massa, com exceção do ZnO. A Figura 19 mostra os gráficos da primeira derivada das curvas termogravimétricas das amostras de PAni(ADBS)-01 e do híbrido PAni(ADBS)/ZnO (amostras H-01 e H-10). A primeira etapa foi atribuída à perda de água e subprodutos da síntese, observada no intervalo de 25° - 280°C, correspondendo a 10% de perda de massa. A segunda etapa ocorre entre 280° e 550°C resultante da perda de ADBS na forma ligada e livre e decomposição térmica da cadeia polimérica, correspondendo a uma perda de massa de 60%. Observou-se também que o ZnO não perde massa na faixa de temperatura da análise, porém o teor residual aumenta com a quantidade de ZnO presente na amostra.

Figura 18 - Curva Termogravimétrica das amostras de ZnO, PAni(ADBS) – 01 e dos materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, 10°C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

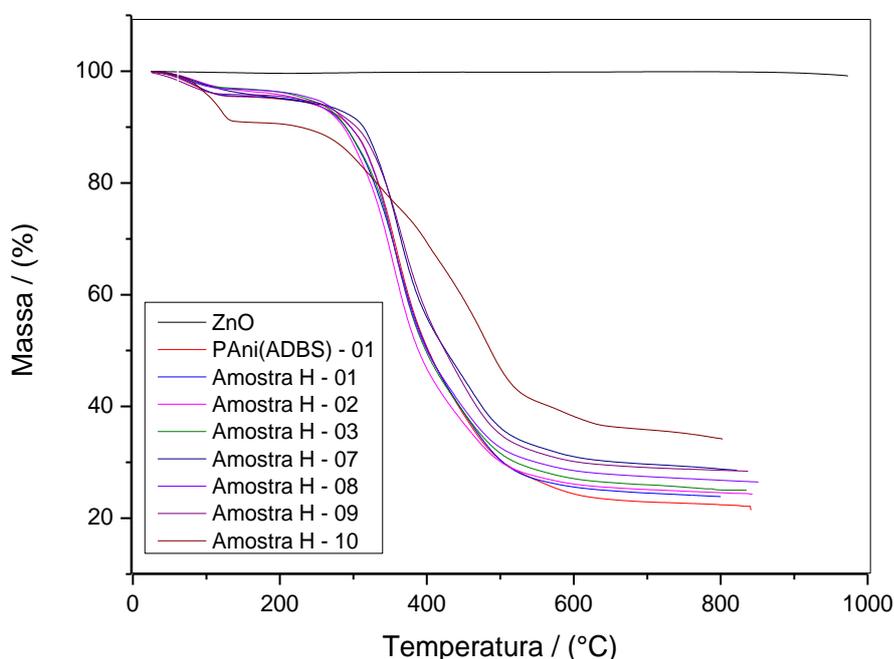
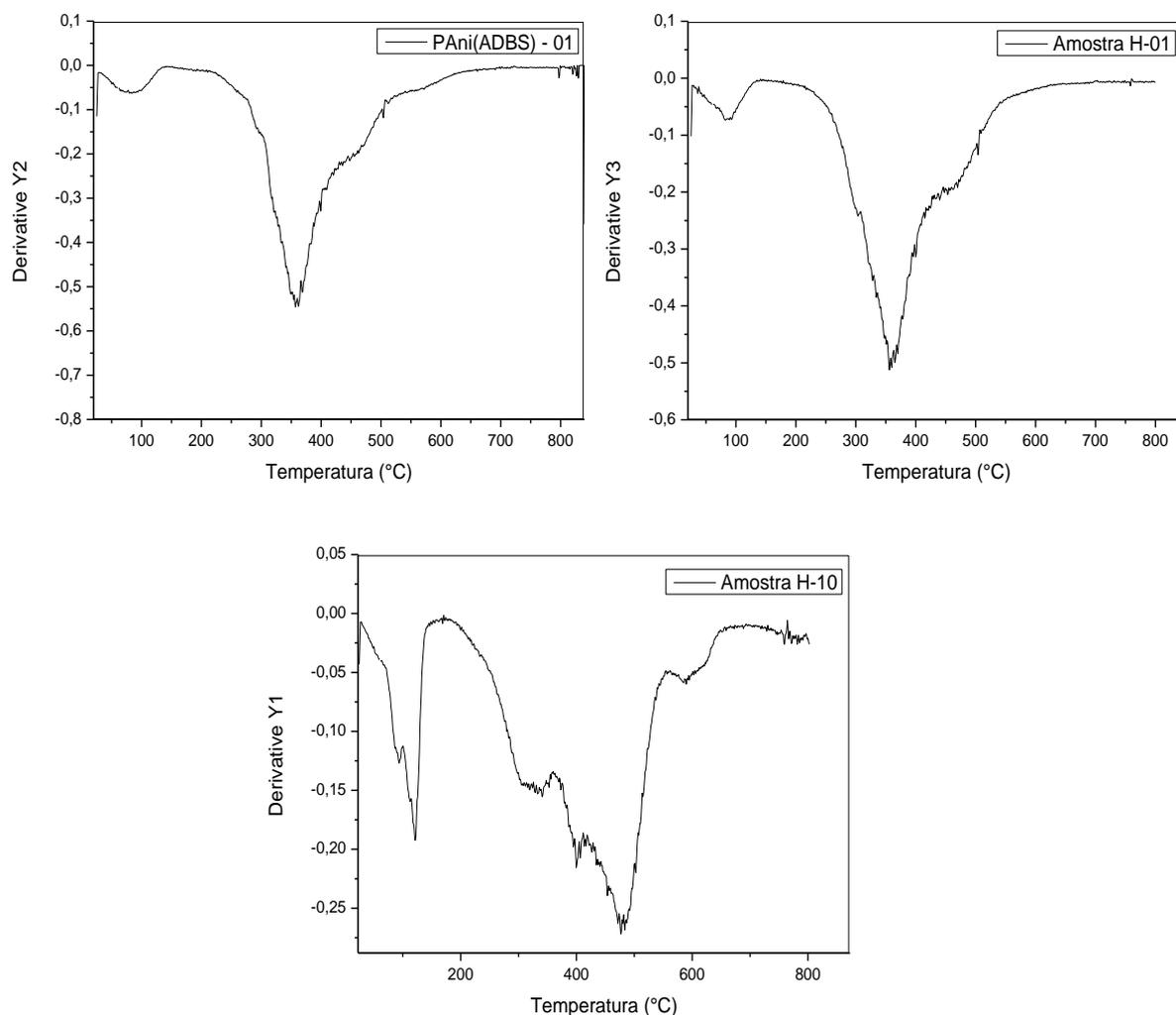
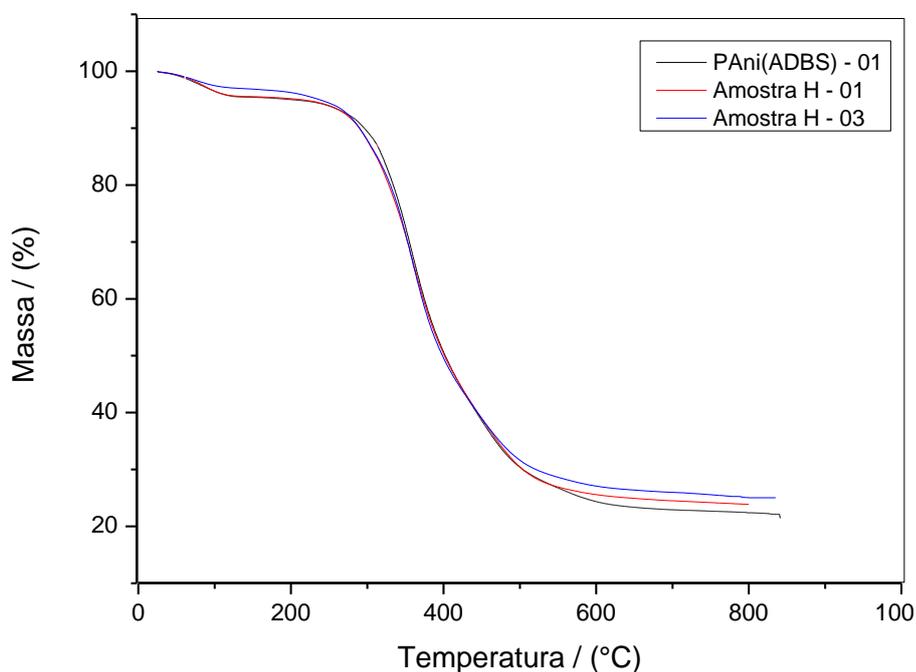


Figura 19 - Gráfico da primeira derivada das curvas termogravimétricas das amostras de PANi(ADBS)-01 e dos materiais híbridos de PANi(ADBS)/ZnO (amostras H-01 e H-10).



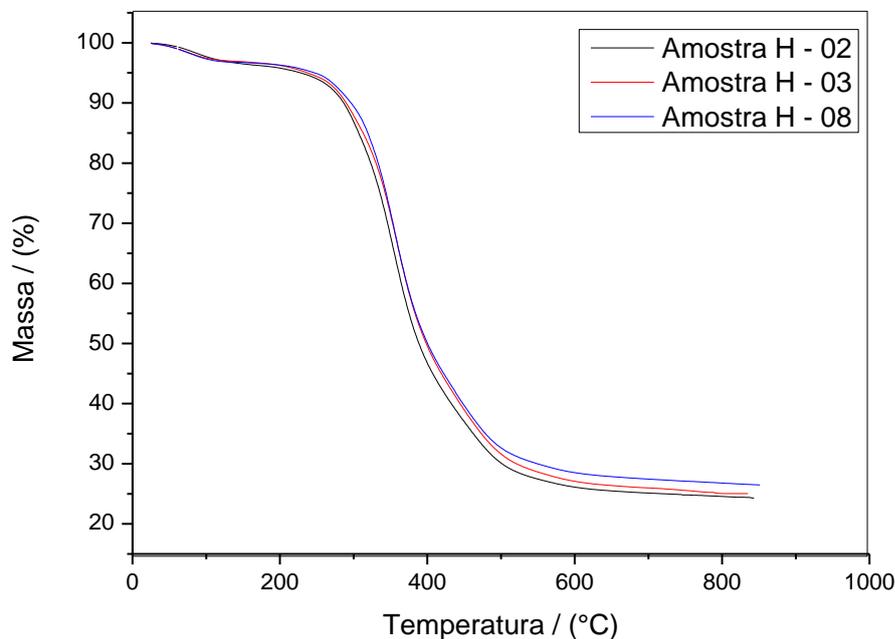
A Figura 20 mostra as curvas termogravimétricas, para fins de comparação, da PANi(ADBS) – 01 e dos híbridos de PANi(ADBS)/ZnO obtidos através de agitação mecânica (**H – 01**) e por sonicação (**H – 03**). Todas as amostras apresentaram comportamentos térmicos similares. Analisando-se os valores de massa residual acima de 600 °C, verifica-se que a amostra **H – 03** foi a que apresentou maior resíduo.

Figura 20 - Curva Termogravimétrica das amostras de PAni(ADBS) – 01 e dos materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, H – 01 e H – 03, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.



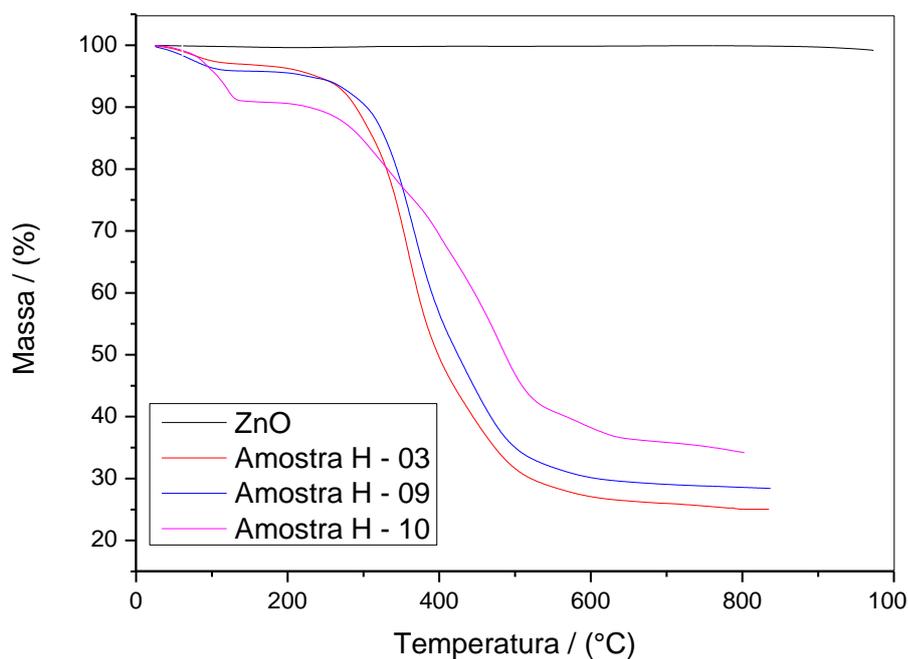
Dentre as possibilidades de síntese dos materiais híbridos, o tempo de sonicação foi um dos parâmetros alterados, para verificar o efeito desta ação nas propriedades das amostras. Analisando os termogramas da Figura 21, observou-se que o tempo de sonicação não influenciou na estabilidade térmica do material híbrido. Esse fato é um indicador importante para justificar a não utilização do tempo de sonicação de 4 horas no preparo dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.

Figura 21 - Curva Termogravimétrica das amostras de PAni(ADBS)/ZnO, obtidas em diferentes tempos de sonicação: 4 horas (**H - 02**), 10 minutos (**H - 03**) e 5 minutos (**H - 08**), $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.



A Figura 22 mostra as curvas termogravimétricas das amostras dos híbridos em função do teor de ZnO: **H - 03** (2%), **H - 09** (25%), **H - 10** (50%) e ZnO puro. Observa-se que a amostra **H - 10** apresentou perda de massa mais acelerada no intervalo de temperatura de até 180 °C, quando comparada às outras amostras, a qual foi atribuída à presença de água e anilina não polimerizada. Os resultados mostram que na região de 280 a 550 °C, cuja perda de massa foi atribuída à decomposição da estrutura molecular e à liberação de ADBS, a perda de massa diminuiu com o aumento do teor de ZnO. Estes resultados mostram que o ZnO aumenta a estabilidade térmica dos híbridos. A massa final das amostras correspondem à uma mistura de ZnO e resíduos da decomposição da cadeia polimérica.

Figura 22 – Curva Termogravimétrica das amostras de ZnO e híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, obtidos em diferentes teores de ZnO: H – 03, H – 09, H – 10, 10°C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.



5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram realizados para a análise qualitativa das fases presentes nos híbridos. As Figuras 23 e 24 mostram os padrões de difratometria de raios X (DRX) das amostras de ZnO puro, PAni(ADBS), **H – 01**, **H – 03** e **H - 10**. Os resultados evidenciam a cristalinidade do óxido de zinco, com picos típicos em $2\theta = 31$, 34 e 46° , além de picos de baixa intensidade em $2\theta = 47$, 56 , 62 e 67° . A PAni é conhecida por sua baixa cristalinidade, o que foi confirmado através do difratograma que apresenta um halo amorfo em $2\theta = 20^\circ$ e um pico de cristalinidade em $2\theta = 25^\circ$, os quais estão mais evidenciados no difratograma da amostra **H – 03**. Os dois picos característicos da PAni também foram evidenciados nos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO. Analisando o efeito do aumento de ZnO no meio reacional durante a síntese, verifica-se que na amostra **H – 10**, há a presença de picos na região de $2\theta = 31$, 36 e 47° , evidenciando o surgimento de regiões cristalinas que podem ser atribuídas ao ZnO disperso na matriz polimérica. De acordo com o trabalho de Araújo (2005), os picos na região de $2\theta = 15 - 20^\circ$, podem ser atribuídos à presença de impurezas como cristais de sulfato e/ou persulfato de amônio presentes nas amostras.

Figura 23 – Comparação entre os Difratogramas de raios X da amostra de PAni(ADBS) e dos híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.

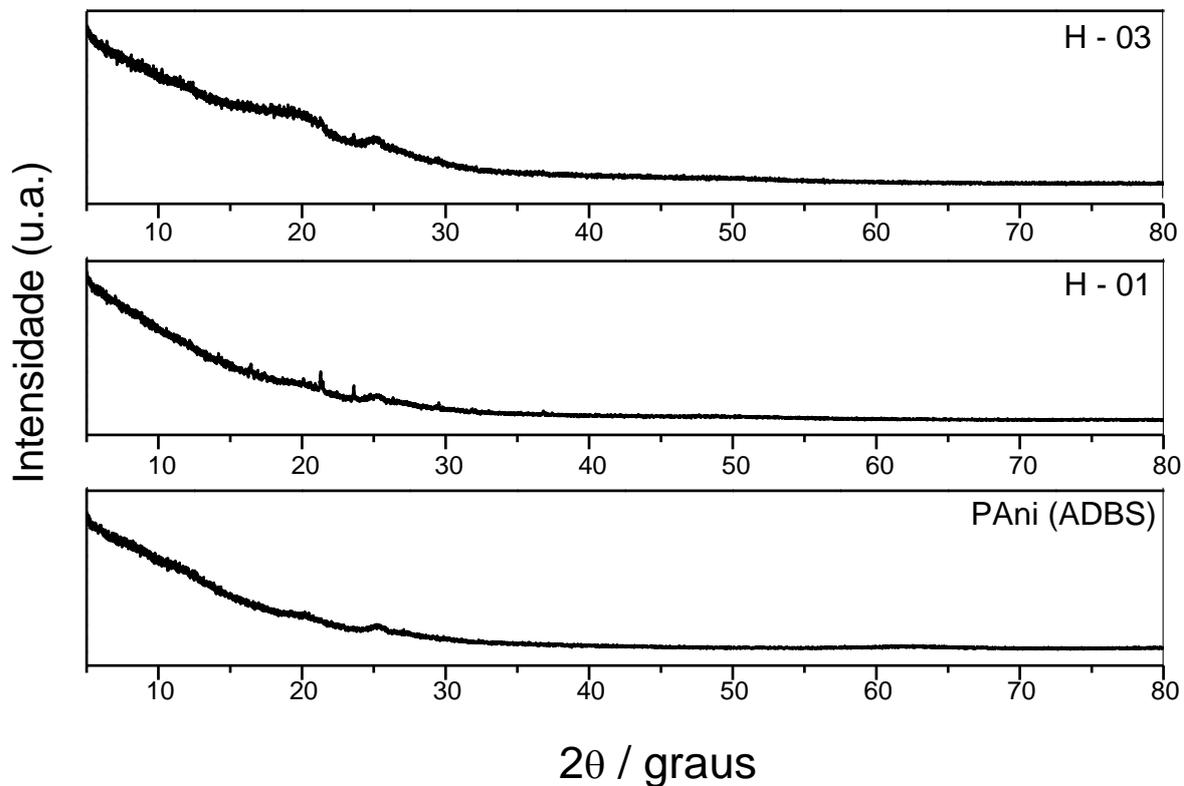
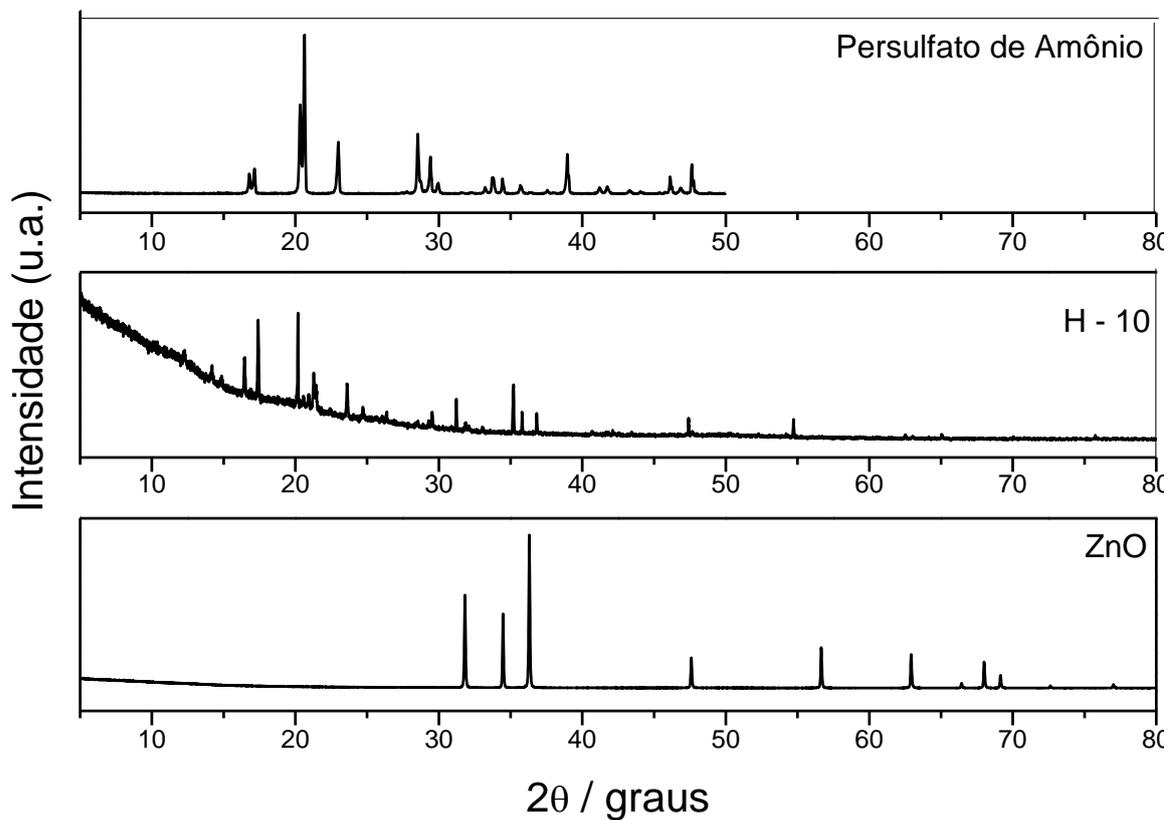


Figura 24 - Comparação entre os Difratogramas de raios X da amostra de PSA, ZnO e do híbrido de PAni(ADBS)/ZnO, amostra H-10.



5.7 TESTES DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

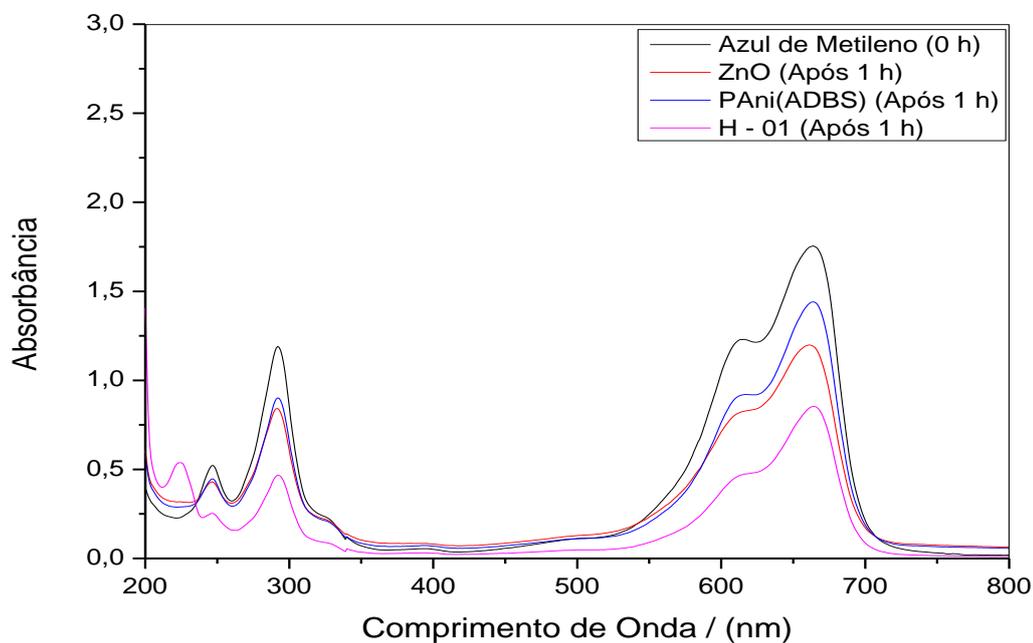
Para se verificar o potencial de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa, utilizando os híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como catalisador, foram realizados testes de Fotodegradação na presença de luz ultravioleta e Testes de Adsorção na ausência de luz. Os resultados obtidos em laboratório estão apresentados a seguir.

5.7.1 Testes de Fotodegradação

Inicialmente foram realizados testes de fotodegradação utilizando ZnO, PAni(ADBS) e os híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como catalisadores, com o intuito de verificar se os híbridos possuem características fotodegradantes mais acentuadas em relação ao ZnO puro e à PAni(ADBS). Os espectros na região do UV-Vis obtidos estão mostrados na Figura 25. Fazendo um comparativo dos valores de remoção das amostras de PAni(ADBS) ($18,7 \pm 1,9\%$), ZnO puro ($27,6 \pm 5,4\%$) e de PAni(ADBS)/ZnO sintetizado via metodologia clássica **H – 01** ($54,5 \pm 0,5\%$), verifica-se que há o sinergismo no material híbrido, pois, a amostra de PAni(ADBS)/ZnO possui maior capacidade de remoção do corante em solução, justificando dessa forma sua utilização. Todas as amostras foram irradiadas com luz ultravioleta durante 1 hora, sem agitação.

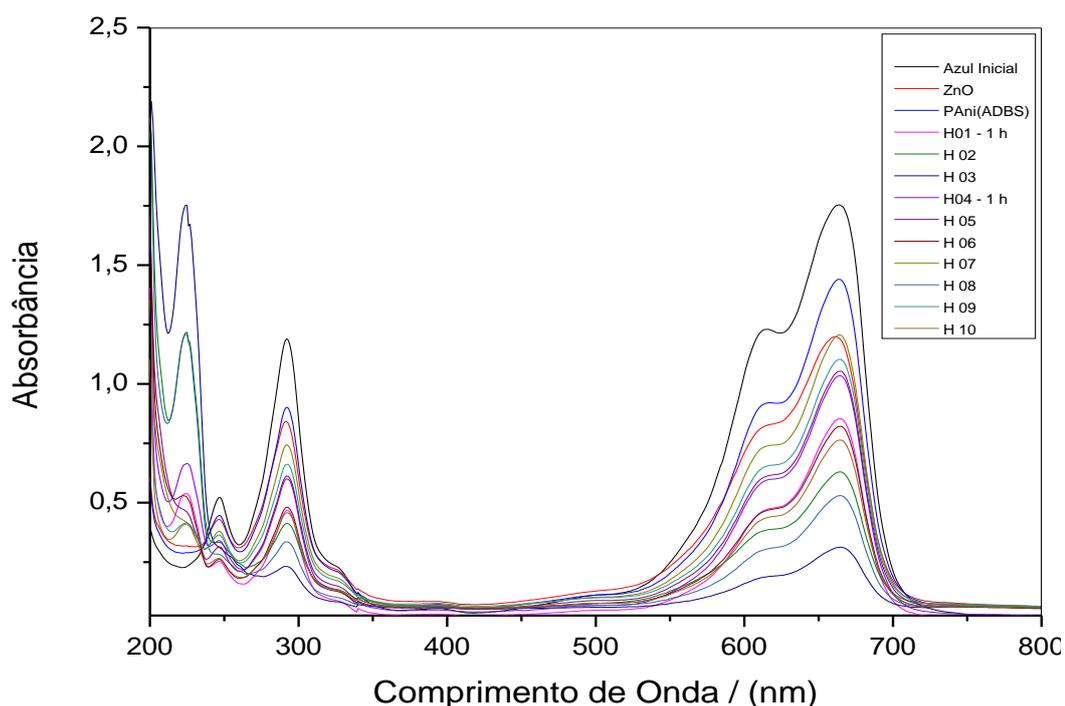
Através dos espectros notou-se que à medida que a intensidade dos picos na região de 664 nm (característico do azul de metileno) diminuiu, houve também o surgimento e um aumento de absorção na região de 200 à 350 nm, indicando a presença de outra espécie química na solução.

Figura 25 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação nos valores da absorbância do azul de metileno em solução, utilizando ZnO, PAni(ADBS) e o Híbrido **H - 01** como agentes fotodegradantes, expostos durante 1 hora à luz UV.



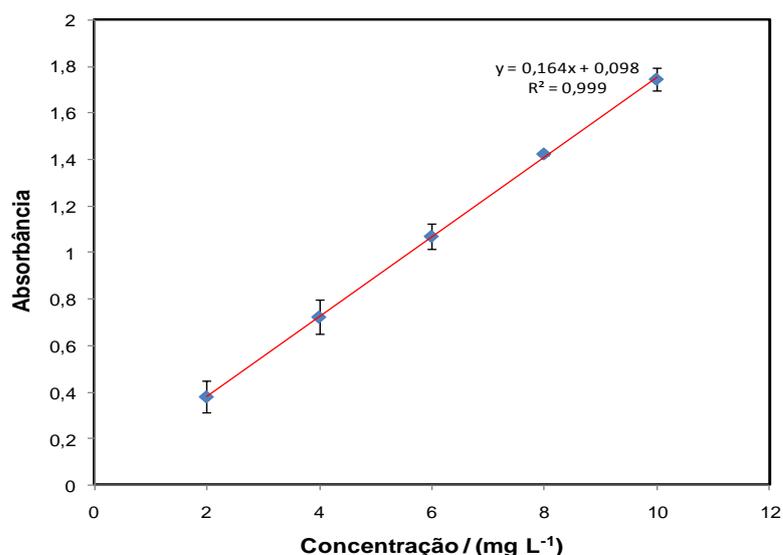
Após a realização dos testes iniciais, foram obtidos espectros na região do UV-Vis das soluções de azul de metileno mantidas em contato com diferentes catalisadores, os quais são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação nos valores da absorbância do azul de metileno em solução, utilizando ZnO, PAni(ADBS) e materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como agentes fotocatalisadores, expostos durante 1 hora à radiação UV.



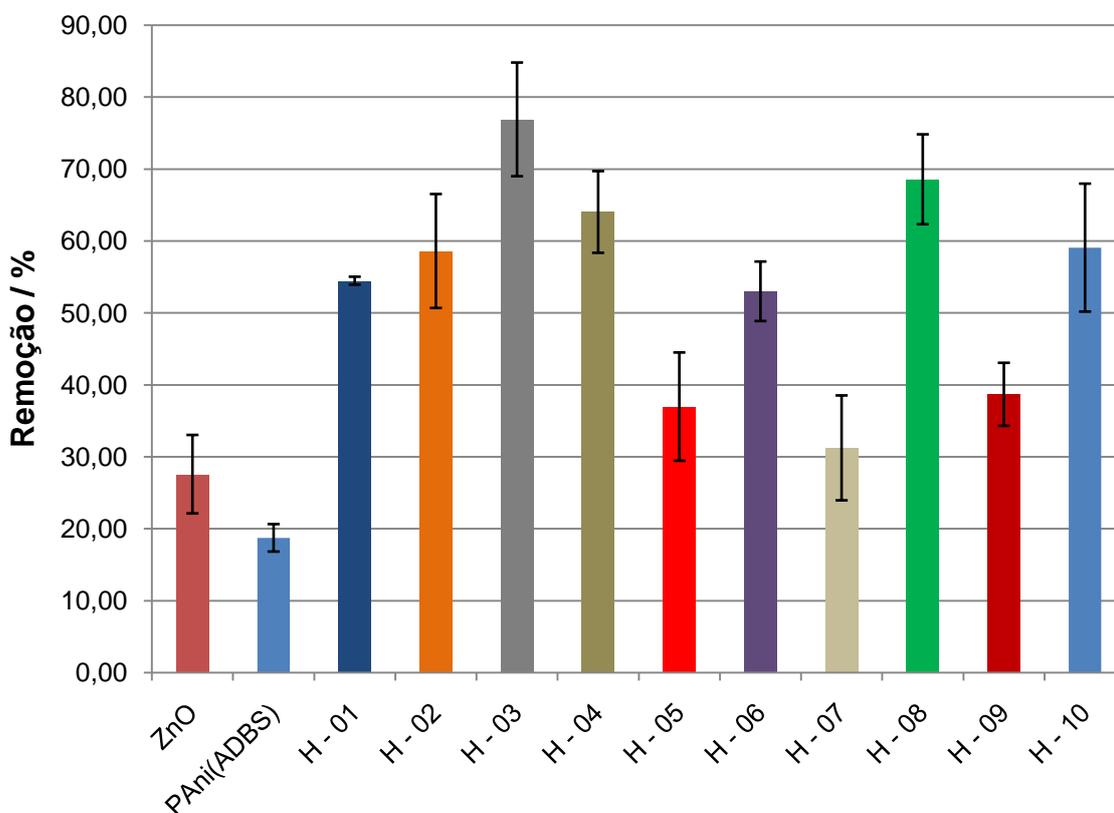
Para os cálculos do percentual de remoção do azul de metileno, foi construída a curva de calibração mostrada na Figura 27, através do preparo de soluções do corante contendo diferentes concentrações e posterior análise no espectrofotômetro na região do UV-Vis, usando como referência o pico de absorção do azul de metileno em 664 nm.

Figura 27 – Curva de calibração do azul de metileno em solução contendo o desvio padrão em cada ponto.



Os resultados contendo os percentuais de remoção de azul de metileno em solução estão apresentados no gráfico da Figura 28. Os testes de adsorção e fotodegradação mostram que as amostras apresentaram capacidade média de remoção do corante variando de 18,7% ($\pm 1,9\%$) para a amostra de PAni(ADBS) até 75,1% ($\pm 7,9\%$) (Amostra **H – 03**), em 1 hora de exposição à radiação ultravioleta. Os valores médios e seus respectivos desvios padrões foram obtidos através dos testes em triplicata.

Figura 28 - Gráfico de colunas do percentual de remoção de azul de metileno, contendo os desvios padrões, utilizando diferentes materiais.



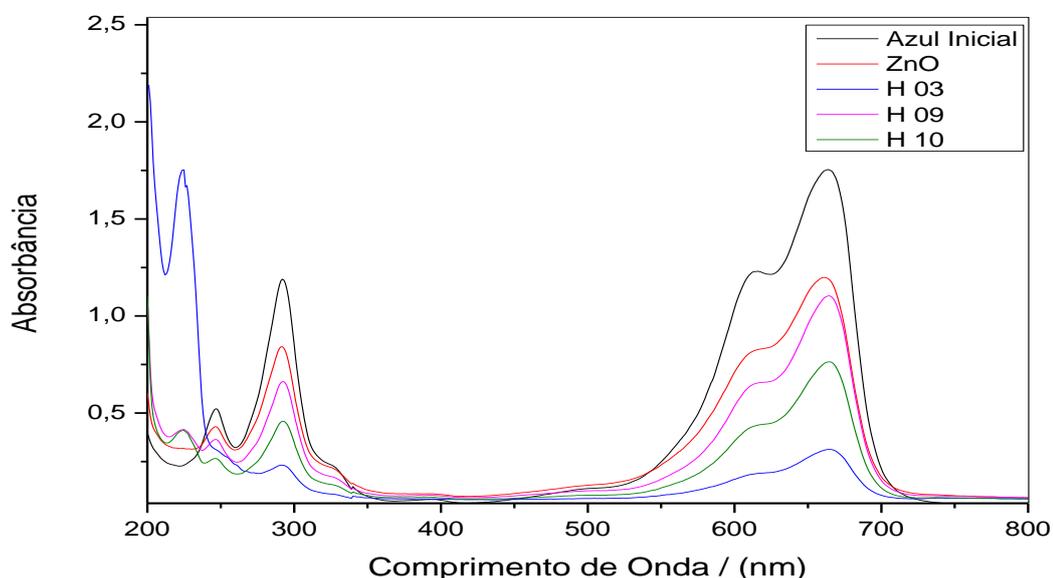
Analisando os resultados, verificou-se que as amostras **H - 03**, **H - 04**, e **H - 08** foram aquelas que apresentaram maior capacidade de remoção do corante em solução nas condições estudadas. Todas as amostras citadas foram sintetizadas à temperatura ambiente, sendo que valores maiores de temperatura favorecem a velocidade da reação de polimerização podendo formar partículas menores, o que favoreceria o aumento da área superficial e, conseqüentemente, melhoraria a adsorção das moléculas de azul de metileno. Em relação ao tempo de sonicação, as amostras **H - 03** e **H - 04** foram sintetizadas sonicando o sistema por 10 min e a amostra **H - 08** por 5 minutos. Porém, para sínteses que possuem proporções maiores de ZnO em relação à anilina, indica-se 10 minutos de sonicação antes da adição de PSA para maior dispersão do material inorgânico no meio reacional. Em relação à condição do sistema, recomenda-se deixá-lo em repouso à temperatura ambiente após a adição dos reagentes, fator que pode viabilizar economicamente sínteses em grande escala devido à redução nos custos de obtenção do material híbrido.

O fato dos valores de remoção de azul de metileno em solução serem maiores para as amostras que utilizaram a sonicação é um indício de que houve aumento da área superficial das partículas do híbrido, favorecendo, dessa forma o processo inicial de adsorção para posterior fotodegradação.

Os dados obtidos nos testes de adsorção e fotodegradação apresentam vantagens em relação ao descrito na literatura. Eskizeybek e colaboradores (2012) conseguiram remover cerca de 79% de azul de metileno em solução (5 mg L^{-1}) através da utilização de PANi/ZnO em um período de 5 horas de exposição à luz UV, utilizando $0,4 \text{ mg}_{(\text{material fotocatalisador})}/\text{mL}_{(\text{corante})}$ e amostras contendo 2,5 mL de solução do corante. Comparando-se o resultado citado com os valores de remoção do corante obtidos nesse trabalho, pode-se evidenciar a eficácia do material híbrido de PANi(ADBS)/ZnO sintetizado via sonicação, tendo em vista que o tempo de exposição à luz UV foi de 60 minutos com um percentual de remoção de 75,1% do corante (dados referentes ao Híbrido **H - 03**) de uma solução de azul de metileno (10 mg L^{-1}).

A Figura 29 mostra os espectros na região do UV-Vis, das soluções de azul de metileno irradiadas durante 1 hora com luz UV, na presença de híbridos sintetizados com diferentes proporções de ZnO:Anilina.

Figura 29 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação nos valores da absorbância do azul de metileno em solução, utilizando as amostras de ZnO e dos híbridos de PANi(ADBS)/ZnO **H - 03**, **H - 09**, e **H - 10**, como agentes fotodegradantes, expostos durante 1 hora à luz UV.



Através dos espectros obtidos na região do UV-Vis, percebe-se que o aumento da quantidade de ZnO, influenciou no processo de adsorção. Os maiores valores de remoção do azul de metileno em solução foram para a amostra **H – 03**. O fato das amostras **H – 09** e **H -10** possuírem menores valores de remoção do corante em solução pode ser explicado pelo fato de que o aumento de ZnO no meio reacional favorece a adsorção de anilina nas etapas iniciais da síntese, o que pode ser comprovado pelos testes de Termogravimetria. Essa adsorção da anilina na superfície do ZnO reduz sua disponibilidade na etapa de polimerização, gerando uma quantidade menor de cadeiras poliméricas se comparado aos híbridos sintetizados utilizando as quantidade iniciais do óxido.

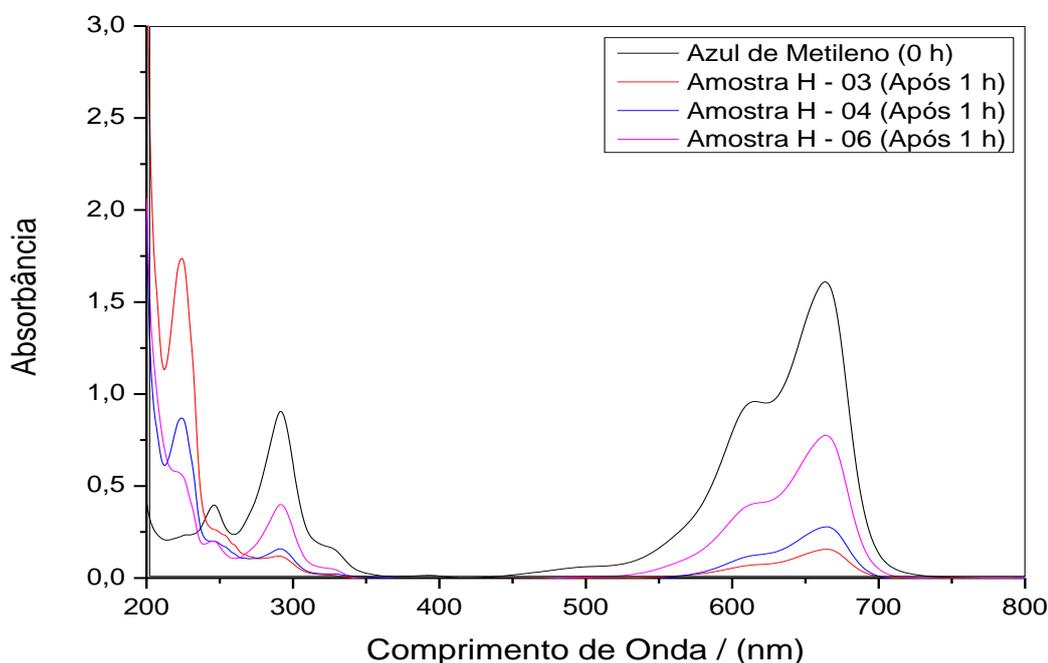
Os testes com as amostras **H – 11** e **H -12** não foram possíveis, tendo em vista que o alto teor de ADBS conferiu às amostras características de material pastoso.

5.7.2 Testes de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados de modo semelhante aos testes de fotodegradação, porém na ausência de radiação ultravioleta. Houas et al (2001) e Eskizeybek et al (2012) relatam que o processo de fotodegradação de moléculas orgânicas possui primeiramente uma etapa de adsorção da molécula na estrutura do fotocatalisador, seguida por uma etapa de fotocatalise. Sendo assim, é de grande relevância verificar qual a contribuição da etapa de adsorção no processo global de remoção do corante orgânico no sistema em estudo.

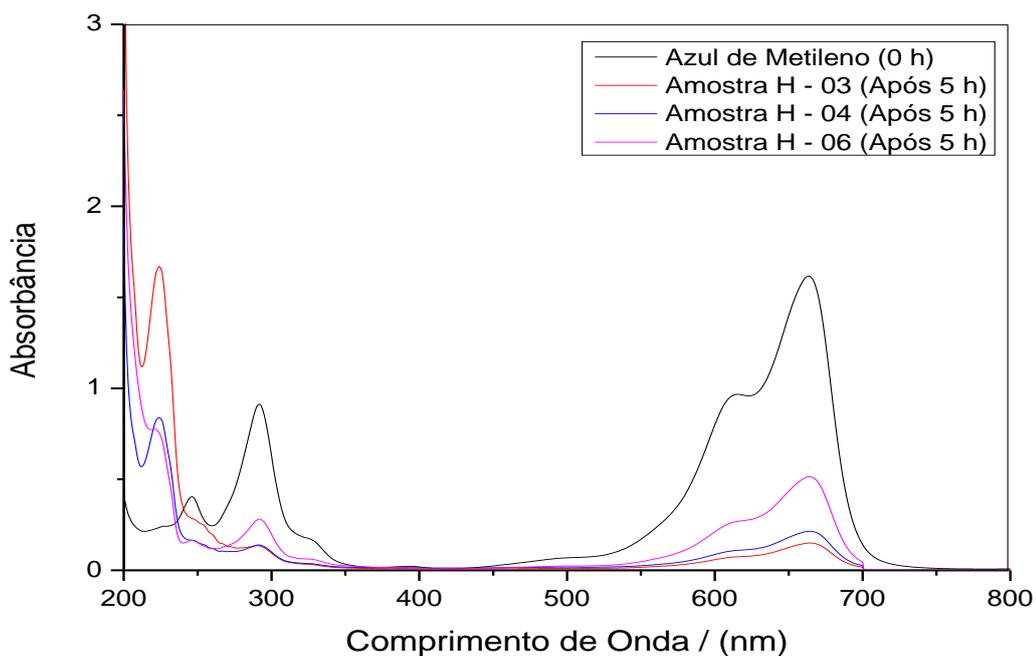
Para a realização dos testes, 10 mg do material híbrido foram dispostos em tubos de ensaio juntamente com 5 mL da solução de azul de metileno (10 mg L^{-1}). As amostras foram coletadas em intervalos regulares de 10 minutos e os espectros na região do UV-Vis, após 1 e 5 horas de irradiação, estão mostrados nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

Figura 30 - Espectros na região do UV-Vis do azul de metileno em solução, na ausência de Luz UV, utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como material adsorvente, após 1 hora de contato.



Para se avaliar o efeito do tempo de exposição da solução de azul de metileno ao agente fotocatalítico, extrapolou-se o tempo do teste de 1 para 5 horas na ausência de luz UV. Os resultados estão mostrados na Figura 31.

Figura 31 - Espectros na região do UV-Vis do azul de metileno em solução, na ausência de Luz UV, utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO como material adsorvente após 5 hora de contato.

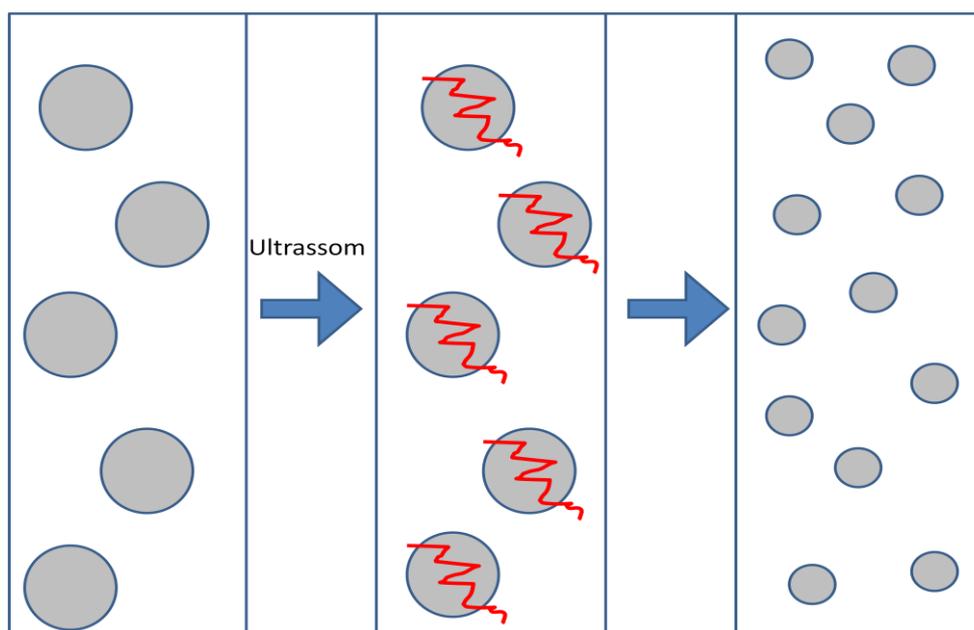


Observando os gráficos das Figuras 30 e 31 percebe-se que mesmo na

ausência de luz UV, há o aparecimento de picos de absorção na região de 227 nm. Analisando o trabalho de Uchiyama (1977), constatou-se que nessa região (227 nm) ocorre absorção típica do ADBS, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, do anel aromático, o que evidencia a liberação do ácido na forma livre no sistema durante o processo de adsorção do azul de metileno.

Semelhante ao que foi constatado por Suslick e Price (1999), a utilização do processo de sonicação na dispersão dos reagentes antes da síntese dos materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO favorece a redução das partículas. A Figura 32 ilustra o processo de dispersão do ZnO por ultrassom. Esta redução no tamanho das partículas provoca um aumento em sua área superficial, propiciando, conseqüentemente, maior capacidade adsortiva.

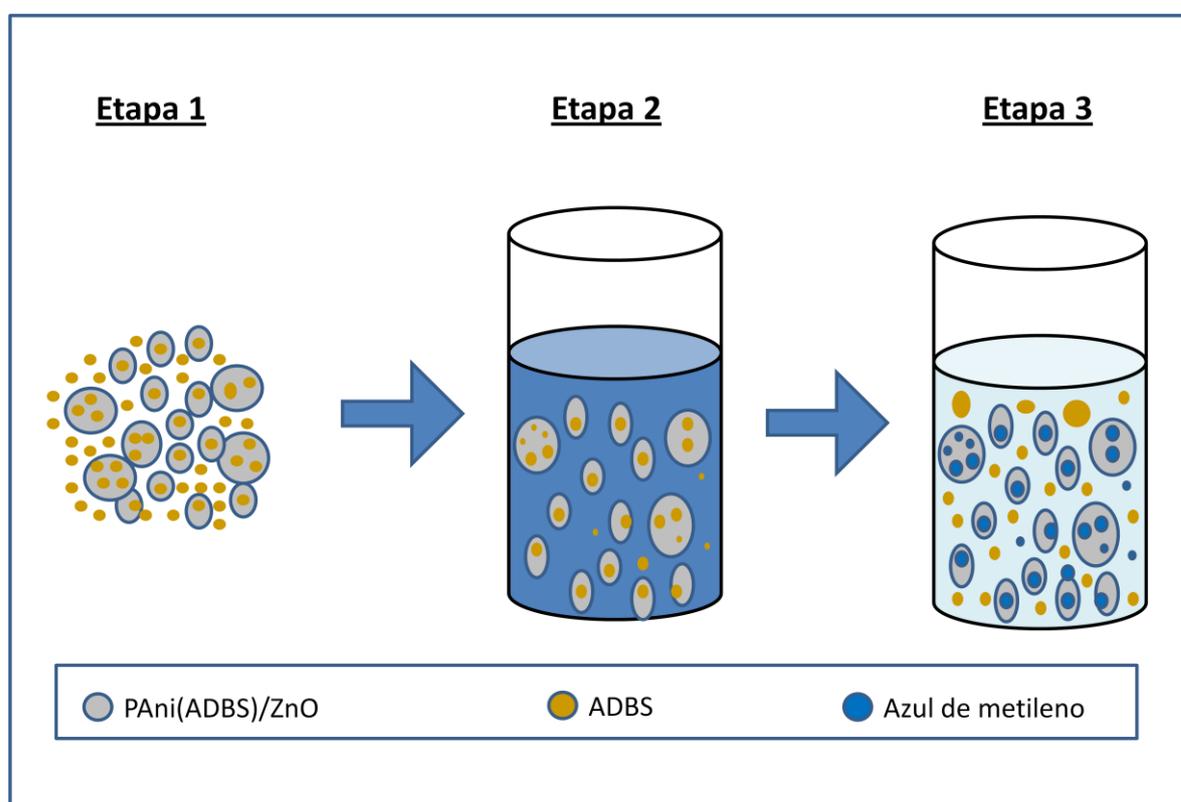
Figura 32 – Ilustração mostrando o processo de redução do tamanho das partículas de ZnO através da sonicação.



A Figura 33 ilustra a proposta das 3 etapas que ocorrem no processo de adsorção do azul de metileno em solução utilizando os híbridos sintetizados via sonicação. Nas rotas sintéticas em que se optou pelo sistema em repouso após a adição dos reagentes, há tempo de contato suficiente para que ocorra a incorporação do ADBS livre no meio, além da possibilidade de formação de cadeias poliméricas maiores, conforme observado nos resultados de condutividade elétrica e TGA. A Etapa 1 representa o ADBS incorporado às partículas do híbrido de

PAni(ADBS)/ZnO. A Etapa 2 representa a dispersão do material híbrido na solução aquosa de azul de metileno. A Etapa 3 sugere que ao se adicionar o material híbrido à solução do corante, ocorre a liberação do ADBS que estava adsorvido na superfície do híbrido para a solução, com a posterior adsorção das moléculas de azul de metileno, gerando, dessa forma, uma redução na concentração do corante na solução aquosa. Esta proposta procura explicar a redução na concentração do azul de metileno, evidenciado pela diminuição na absorção em 670 nm, e o aumento na intensidade dos picos de absorção em 227 nm, o que indica incremento na concentração de ADBS em solução.

Figura 33 – Proposta de mecanismo de adsorção do azul de metileno em solução utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO sintetizados via sonicação.



Buscando indícios que confirmem a proposta de mecanismo elaborada (Figura 33), foi realizado o estudo do efeito da adsorção do azul de metileno no pH da solução, conforme mostra a Tabela 9. Os testes foram realizados semelhantemente aos testes de fotodegradação colocando 30 mL da solução do corante em contato com 30 mg do agente fotocatalisador durante 1 hora na presença de radiação UV. Analisando os dados verifica-se que à medida que a

concentração do corante é reduzida na solução, o pH também sofre um decréscimo, o que pode ser atribuído à liberação de ADBS no meio, corroborando com o mecanismo proposto .

Tabela 9 – Valores médios de pH após 1 hora de contato entre a solução de azul de metileno e materiais fotocatalisadores.

Legenda	Média do pH
Azul de Metileno	6,15 ± 0,21
ZnO	6,05 ± 0,07
PAni(ADBS)	3,95 ± 0,08
H - 01	3,30 ± 0,10
H - 02	3,20 ± 0,05
H - 03	3,51 ± 0,26
H - 04	3,72 ± 0,04
H - 05	5,08 ± 0,12
H - 06	4,89 ± 0,18
H - 07	5,24 ± 0,40
H - 08	3,62 ± 0,20
H - 09	4,24 ± 0,22
H - 10	4,4 ± 0,15

A Tabela 10 mostra as médias dos percentuais de remoção nos testes de adsorção após os períodos de 1 e 5 horas.

Tabela 10 - Percentuais de remoção de azul de metileno em solução, na ausência de radiação UV, utilizando-se como material adsorvente, híbridos de PAni(ADBS)/ZnO.

Legenda	Ausência de Luz UV	
	Após 1 hora	Após 5 Horas
Azul de Metileno	-	14,5 ± 2%
Amostra H - 03	94,6 ± 3%	96,8 ± 1%
Amostra H - 04	84,6 ± 4%	92,9 ± 2%
Amostra H - 06	55,8 ± 3%	74,6 ± 4%

Analisando os dados da Tabela 10, pode-se verificar que todas as amostras podem ser consideradas bons materiais adsorventes, sendo que os maiores valores de remoção foram observados na amostra **H - 03** que corresponde à uma síntese utilizando 10 minutos de sonicação e repouso durante 6 horas à temperatura ambiente. Percebe-se também que o tempo de sonicação influenciou nas propriedades adsorptivas do material híbrido, sendo que a amostra **H - 03** corresponde ao maior tempo de sonicação dentre as amostras analisadas.

5.7.3 Efeito da Quantidade do Material Híbrido de PAni(ADBS)/ZnO

A viabilidade técnica e econômica deve ser o foco principal de todo estudo que realiza o desenvolvimento de novas tecnologias. Baseando-se na necessidade de se realizar um processo de fotodegradação com maior eficiência, em um menor tempo e que principalmente, utilize uma menor quantidade do material híbrido, é que se verificou o efeito da quantidade de material híbrido no processo de fotodegradação do azul de metileno em solução.

Os testes iniciais de fotodegradação e adsorção foram executados utilizando 30 mg do material híbrido em 30 mL da solução de azul de metileno com concentração igual a 10 mg L⁻¹. Proporcionalmente, em massa, verifica-se que a quantidade de material fotodegradante utilizada é cerca de 100 vezes maior que a quantidade em massa do corante em solução. Desejando-se analisar o efeito dessa relação no sistema, utilizou-se as proporção de 200 e 300 vezes (quantidade maior que a inicialmente utilizada) na relação $massa_{(Material\ Híbrido)} / massa_{(corante)}$. Todos os testes foram realizados utilizando amostras do híbrido **H - 03**, tendo em vista os bons resultados de remoção nos testes de adsorção e fotodegradação, e um volume

fixo de 5 mL de azul de metileno (10 mg L^{-1}). Os parâmetros utilizados estão demonstrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros utilizados na otimização da dosagem de material híbrido como agente fotodegradante em soluções de azul de metileno.

Legenda	Proporção em Massa (Híbrido/Corante)	Volume do Corante / mL	Quantidade do material híbrido / mg
Teste P100	100	5	5
Teste P200	200	5	10
Teste P300	300	5	15

Os resultados dos testes de fotodegradação e adsorção foram apresentados na Figura 34. Os percentuais de remoção do corante na solução estão mostrados na Tabela 12.

Figura 34 - Espectros na região do UV-Vis mostrando a variação na absorbância do azul de metileno em solução, utilizando materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO na fotodegradação e adsorção, com exposição de 1 hora em luz UV.

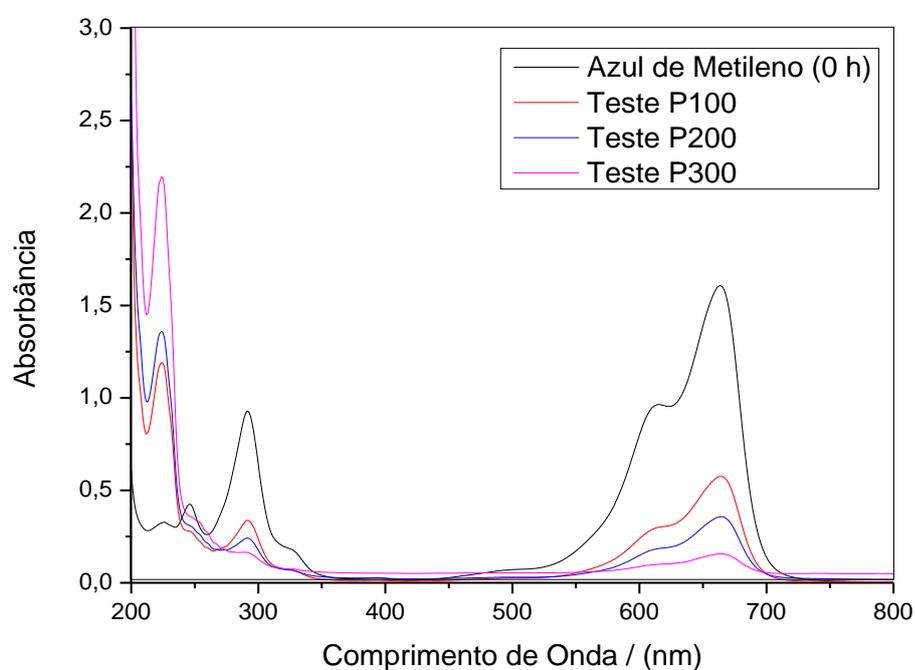


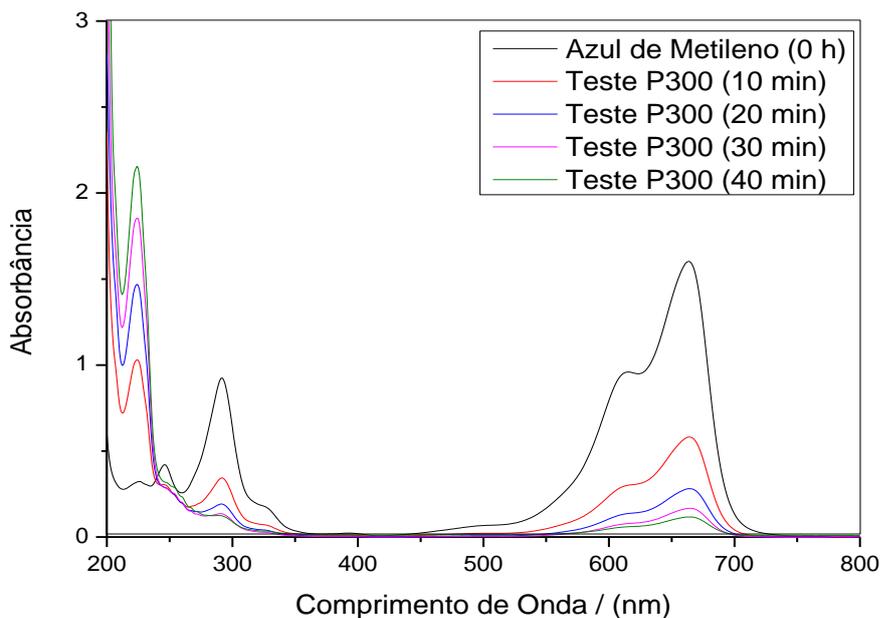
Tabela 12 - Percentuais de remoção de azul de metileno em solução, realizada através do teste de dosagem do material híbrido de PAni(ADBS)/ZnO.

Legenda	Remoção (%)
Teste P100	70,9 ± 6%
Teste P200	84,2 ± 4%
Teste P300	96,4 ± 1%

Os dados apresentados na Tabela 12 mostram que, em 1 hora de exposição à radiação UV, e usando a amostra do híbrido **H – 03**, o percentual de remoção do azul de metileno em solução aumentou com o aumento da quantidade do híbrido. O teste no qual a quantidade em massa do material híbrido foi 300 vezes a quantidade em massa do corante em solução (Teste P300), apresentou valor de remoção de 96,42%. Apesar da grande quantidade utilizada, se comparado aos outros testes, o uso da proporção do Teste P 300 é justificada em sistemas contínuos de tratamento de efluentes no qual quanto menor o tempo de tratamento, mais eficiente será o processo.

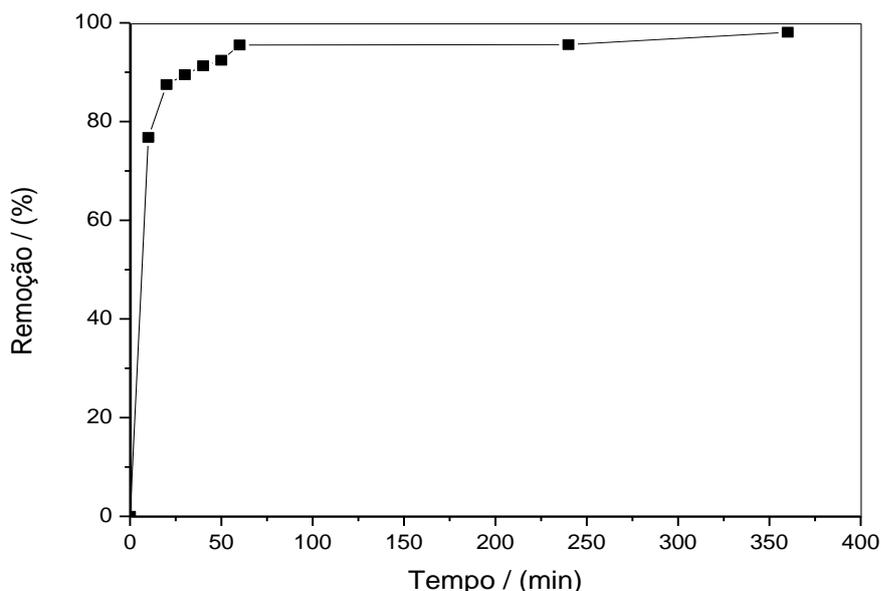
A Figura 35 mostra os espectros das soluções de azul de metileno na região do UV-Vis, obtidos em intervalos de 10 minutos até o tempo de 40 minutos, os quais mostram que a remoção se aproxima de 96%. Nos primeiros 10 minutos ocorre a remoção de 70% do corante usando a amostra Teste P300 justificando novamente o uso desta proporção.

Figura 35 - Espectros na região do UV-VIS obtidos na realização do teste de dosagem de material híbrido de PAni(ADBS)/ZnO, no teste P300, em 40 min de exposição à radiação UV.



A Figura 36 mostra o gráfico do percentual de remoção do azul de metileno em solução em relação ao tempo. Através da curva, verifica-se que o material híbrido (dados do Teste “P300”, utilizando a **amostra H – 03**) remove 95% do corante em solução nos primeiros 60 minutos de reação, seguido de remoção pequena até 360 minutos. Dessa forma, sugere-se a utilização da proporção obtida no teste P300 e o tempo de remoção de 60 minutos para futuras aplicações em estações de tratamento de efluentes industriais contendo azul de metileno.

Figura 36 – Curva do percentual de remoção de azul de metileno em solução utilizando o teste P300.



6 CONCLUSÕES

Foi realizada a síntese da Polianilina (PAni), dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (ADBS), obtendo-se PAni(ADBS), através da metodologia clássica de síntese, além de híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, tanto pela metodologia clássica quanto utilizando a sonicação para dispersão das partículas. Através das caracterizações realizadas foi possível constatar a presença do polímero em todas as amostras.

Na condutividade elétrica, os fatores de maior relevância foram a temperatura do sistema e a condição do sistema após a adição dos reagentes, se agitação ou repouso. Todas as amostras apresentaram valores com a mesma ordem de grandeza ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). As amostras com maiores valores de condutividade elétrica foram **PAni(ADBS) - 01** e **H - 01**, e os menores valores de condutividade elétrica foram verificados nas amostras **H - 04** e **H - 06** correspondentes ao sistema em agitação. Verificou-se também que o aumento de ZnO no sistema, gera um decréscimo na condutividade elétrica do material híbrido resultante.

As microscopias eletrônicas de transmissão (MET) juntamente com os difratogramas de raios X (DRX) evidenciaram a presença de zinco apenas em alguns pontos da massa polimérica indicando que a dispersão do óxido no meio é heterogênea. A análise da superfície via EDS no MET sugere que o óxido está no interior da fase polimérica.

As curvas termogravimétricas dos híbridos mostraram o mesmo padrão de perda de massa, ressaltando-se que a massa residual aumenta com o aumento do teor de ZnO nas amostras, sugerindo que ao final da decomposição permanecerá no sistema uma mistura de ZnO e resíduos da degradação das cadeias poliméricas.

Preparou-se híbridos de PAni(ADBS)/ZnO nas proporções de 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 em base molar (Relação: mol de ZnO/mol de Anilina), constatando-se que o aumento do material inorgânico influenciou, a condutividade elétrica e a capacidade de adsorção de azul de metileno em solução. Indica-se a utilização da proporção inicial de azul de metileno (amostra **H - 03**) para testes futuros, cujos valores de remoção do corante em solução foram maiores.

Os testes de adsorção e fotodegradação evidenciaram que para os materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO, o mecanismo de remoção do azul de metileno predominante é a adsorção, nas condições estudadas. Durante o processo de adsorção, ocorre a liberação de ADBS da amostra de híbrido para a solução.

Em relação à sonicação, conclui-se que a utilização dessa técnica na dispersão das partículas, maximiza o processo de adsorção do azul de metileno em solução, diminuindo o tempo de tratamento. A amostra H-03 foi a que apresentou melhor capacidade adsortiva no período de 1 h.

Em relação à razão em massa de material híbrido/azul de metileno, observou-se que o aumento da massa de híbrido também aumenta a quantidade de azul de metileno removida. Obteve-se remoção de cerca de 96% do corante utilizando uma proporção de 300 vezes (Teste P300), em 1 hora de exposição à radiação ultravioleta.

De acordo com o exposto, conclui-se que materiais híbridos de PAni(ADBS)/ZnO são promissores no tratamento de efluentes contendo azul de metileno.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDAL-HAY, A.; HAMDY, A. S.; KHALIL, K. A.. A Novel, Facile Single-step Technique of Polymer/TiO₂ Nanofiber Composites Membrane for Photodegradation of Methylene Blue. **ACS applied materials & interfaces**, 2015.

AHMED, Y.; YAAKOB, Z.; AKHTAR, P.. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation. **Catalysis Science & Technology**, 2016.

AMADO, F. D. R.; SILVEIRA, C.C.; RODRIGUES JR, L. F.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Estudo da obtenção através de síntese eletroquímica de poliaminonaftalenos e poliaminoantracenos. **Polímeros** [online]., v.18, n.3, pp. 244-248. ISSN 0104-1428. 2008.

ANSARI, S. P.; MOHAMMAD, F.. Electrical Studies on the Composite of Polyaniline with Zinc Oxide Nanoparticles, **The IUP Journal of Chemistry**, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering and Technology, Aligarh Muslim University, Índia, v. 4, p. 7-18, 2010.

ARAUJO, O. A.. Síntese da PANi(ADBS) em escala pré-piloto e o processamento de suas blendas com Noryl e Hips. Campinas. **Tese de Doutorado – Unicamp**. 2005.

BRASIL, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-9800: Critérios para Lançamento de Efluentes Líquidos Industriais no Sistema Coletor Público de Esgoto Sanitário. Rio de Janeiro, 1987.

DUBAL, D. P., PATIL, S. V., GUND, G. S., LOKHANDE, C. D., Polyaniline–polypyrrole nanograined composite via electrostatic adsorption for high performance electrochemical supercapacitors, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552, p.240–247, 2013.

EBRAHIM, Sh M.; GAD, A.; MORSY, A. Highly crystalline and soluble dodecylbenzene sulfonic acid doped poly (o-toluidine). **Synthetic Metals**, v. 160, n. 23, p. 2658-2663, 2010.

ESKIZEYBEK, V., GÜLCE, H., GÜLCE, A., AVCI, A., & AKGÜL, E.. Preparation of Polyaniline/ZnO Nanocomposites by Using ARC-Discharge Synthesized ZnO Nanoparticles and Photocatalytic Applications. **Journal of the Engineering and Architecture Faculty of Selcuk University**, v. 27, n. 4, 2012.

FARRUKHA, M. A.; THONGB, C.; ADNAMB, R.; KAMARULZAMANB, M. A. Preparation and Characterization of Zinc Oxide Nanoflakes Using Anodization Method and Their Photodegradation Activity on Methylene Blue. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, Malasya, v. 86, n. 13, pp. 2041–2048. ISSN 00360244, 2012.

GHORBANI, M; EISAZADEH, H. Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 1-7, 2013.

GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A.. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova [online]**. São Paulo, vol.22, n.3, pp. 358-368. 1999.

GUPTA, V. K., ALI, I., SALEH, T. A., NAYAK, A., AGARWAT, S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6380-6388, 2012.

HABIBI, M. H.; HABIBI, A. H.. Nanostructure composite ZnFe₂O₄–FeFe₂O₄–ZnO immobilized on glass: Photocatalytic activity for degradation of an azo textile dye F3B. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 68-73, 2014.

HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A.. Polymerization of aniline in the presence of DBSA in an aqueous dispersion. **Synthetic metals**, v. 106, n. 1, p. 59-66, 1999.

HAN, M. G.; CHO, S. K.; OH, S. G.; IM, S. S.. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, v. 126, n. 1, p. 53-60, 2002.

HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 105, p. 8475-8491, 2001.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M.. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001.

KALLEL, F.; CHAARI, F.; BOUAZIZ, F.; BETTAIEB, F.; GHORBEL, R.; CHAABOUNI, S. E.. Sorption and desorption characteristics for the removal of a toxic dye, methylene blue from aqueous solution by a low cost agricultural by-product. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 279-288, 2016.

KUMAR, V., YOKOZEKI, T., GOTO, T., TAKAHASHI, T.. Synthesis and characterization of PANI-DBSA/DVB composite using roll-milled PANI-DBSA complex. **Polymer**, 2016.

LIMA, C. S.; BATISTA, K. A.; RODRÍGUEZ, A. G.; SOUZA, J. R.; FERNANDES, K. F.. Photodecomposition and color removal of a real sample of textile wastewater using heterogeneous photocatalysis with polypyrrole. **Solar Energy**, v. 114, p. 105-113, 2015.

LU, X.; NG, H. Y.; XU, J.; HE, C.. Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. **Synthetic Metals**, v. 128, n. 2, p. 167-178, 2002.

MEZOHEGYI, G.; VAN DER ZEE, F. P.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A.. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.. Nanoestruturas em Fotocatálise: Uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica. **Química Nova [online]**, Vol. 32, No. 8, 2181-2190, 2009.

MUSLIM, M.; HABIB, M. A.; MAHMOOD, A. J.; ISLAM, T. S. A.; ISMAIL, I. M. I. Zinc oxide-mediated photocatalytic decolorization of Ponceau S in aqueous suspension by visible light, **International Nano Letters** (on line), v. 2, n. 1, p. 1-9, 2012.

OHSAKA, T.; OHNUKI, Y.; OYAMA, N.; KATAGIRI, G.; KAMISAKO, K.. IR absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 161, n. 2, p. 399-405, 1984

OLAD, A.; NOSRATI, R.. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of polyaniline/ZnO nanocomposite, **Research on Chemical Intermediates**, v. 38, n. 2, p. 323-336, 2012.

PANTHI, G.; PARK, M.; KIM, H. Y.; LEE, S. Y.; PARK, S. J..Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 26-35, 2015.

RAHMAN, M. M.; KHAN, S. B.; MARWANI, H. M.; ASIRI, A. M.; ALAMRY, K. A.; RUB, M. A.; KHAN, A.; KHAN, A. A. P.; AZUM, N.. Facile synthesis of doped ZnO-CdO nanoblocks as solid-phase adsorbent and efficient solar photo-catalyst applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2278-2286, 2014.

POLS, H. B.; HARMSEN, G. H. Industrial wastewater treatment today and tomorrow. **Water Science & Technology**, v. 30, n. 3, p. 109-117, 2014.

SEDDIGI, Z. S.; AHMED, S. A.; ANSARI, P. S.; DHANI, E.; AHMED, S. Kinetics and Photodegradation Study of Aqueous Methyl tert-Butyl Ether Using Zinc Oxide: The Effect of Particle Size. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 2013.

SHAHABUDDIN, S.; SARIH, N. M.; ISMAIL, F. H.; SHAHID, M. M.; HUANG, N. M. Synthesis of chitosan grafted-polyaniline/Co₃O₄ nanocube nanocomposites and their photocatalytic activity toward methylene blue dye degradation. **RSC Advances**, v. 5, n. 102, p. 83857-83867, 2015.

SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 72-80. 2016.

SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; KUMAR, A.; DEVI, S.; KHAN, M. R.. Lanthanum/Cadmium/Polyaniline bimetallic nanocomposite for the photodegradation of organic pollutant. **Iranian Polymer Journal**, v. 24, n 12, p. 1003-1013. 2015.

STUART, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, **John Wiley and Sons, Ltd.**, Chichester, p. 81, 2004.

SOUSA, R. A.; ARAÚJO, O. A.; FREITAS, P. S.; PAOLI, M. A. Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-Piloto. **Quimica Nova [online]**, São Paulo, Vol. 26, No. 6, 938-942, 2003.

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, **Pure and Applied Chemistry**, vol. 74, p. 857-867, 2002.

STEJSKAL, J; PROKEŠ, J; TRCHOVÁ, M. Reprotonated polyanilines: The stability of conductivity at elevated temperature. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, p. 67-73, 2014.

SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, n. 1, p. 295-326, 1999.

SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Review: polyaniline—a novel polymeric material. **Talanta**, v. 38, n. 8, p. 815-837, 1991.

UCHIYAMA, M. Determination of alkyl benzenesulfonate in water by uv method. **Water Research**, v. 11, n. 2, p. 205-207, 1977.

XIE, H.; LIU, B.; ZHAO, X.. Facile process to greatly improve the photocatalytic activity of the TiO₂ thin film on window glass for the photodegradation of acetone and benzene. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1156-1164, 2016.

WANGA, J.; ZHANG, K.; ZHAO, L. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr (VI): Effect of protonic acids. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 123-131, 2014.