

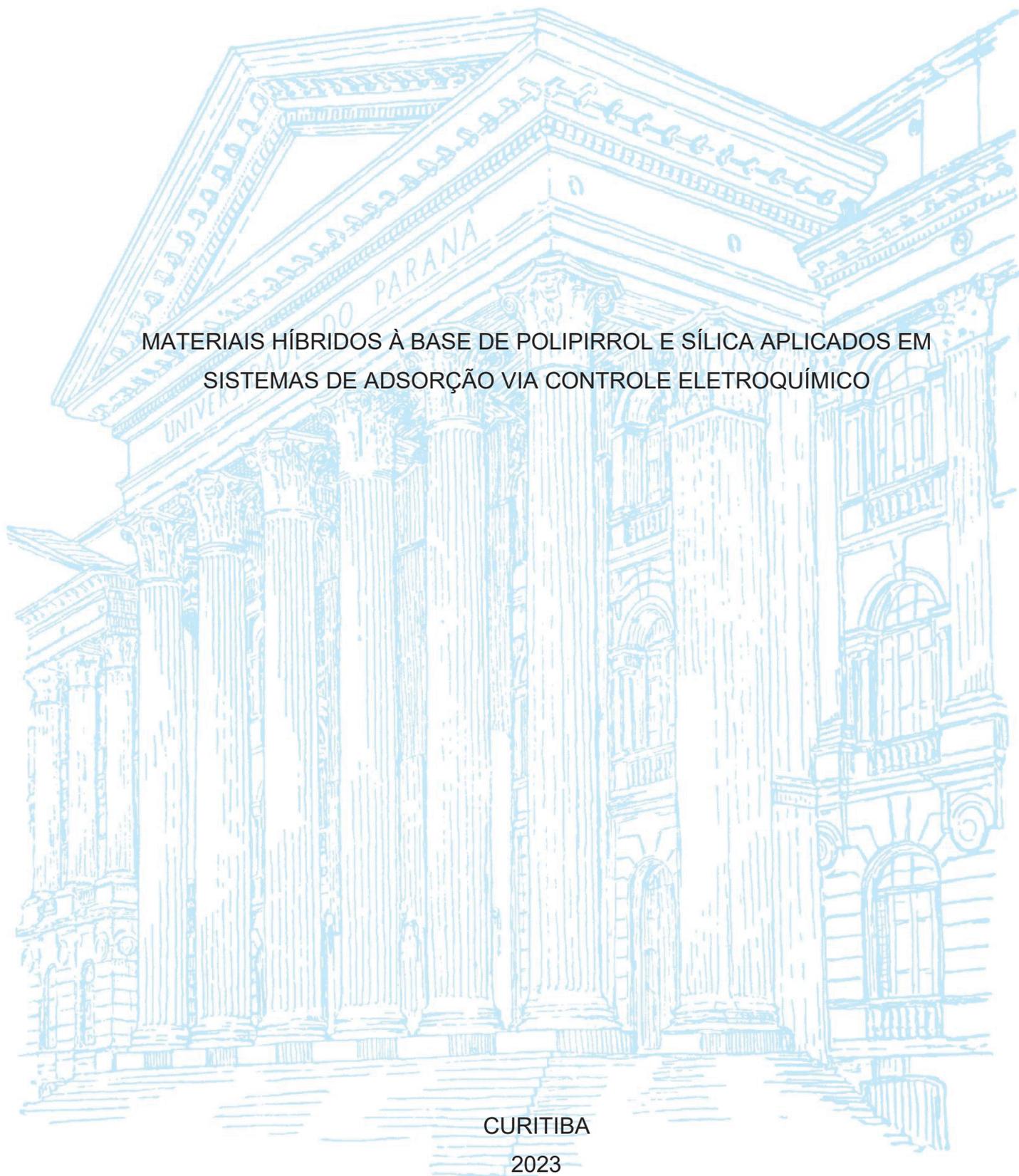
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TATIANA LIMA VALÉRIO

MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE POLIPIRROL E SÍLICA APLICADOS EM  
SISTEMAS DE ADSORÇÃO VIA CONTROLE ELETROQUÍMICO

CURITIBA

2023



TATIANA LIMA VALÉRIO

MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE POLIPIRROL E SÍLICA APLICADOS EM  
SISTEMAS DE ADSORÇÃO VIA CONTROLE ELETROQUÍMICO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de ciências exatas e da terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Bruno José G. da Silva

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Valério, Tatiana Lima

Materiais híbridos à base de polipirrol e sílica aplicados em sistemas de adsorção via controle eletroquímico / Tatiana Lima Valério. – Curitiba, 2023.  
 1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata  
 Coorientador: Bruno José G. da Silva

1. Nanotubos. 2. Sílica gel. 3. Polipirrol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Miyata, Marcio Eduardo Vidotti. IV. Silva, Bruno José G. da. V. Título.

## TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **TATIANA LIMA VALERIO** intitulada: **Materiais híbridos a base de polipirrol e sílica aplicados em sistemas de adsorção via controle eletroquímico**, sob orientação do Prof. Dr. **MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Março de 2023.

Assinatura Eletrônica

31/03/2023 06:51:45.0

MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

04/04/2023 10:57:40.0

KAREN WOHNATH

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Assinatura Eletrônica

31/03/2023 15:58:43.0

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/03/2023 18:45:18.0

LUIS FERNANDO QUINTINO PEREIRA MARCHESI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

31/03/2023 15:51:58.0

GILBERTO ABATE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

---

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: [cpgquim@ufpr.br](mailto:cpgquim@ufpr.br)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 270715

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>  
e insira o código 270715

*Dedico esse trabalho aos meus pais,  
Edson e Rosemari  
A minha irmã e ao meu irmão,  
Juliana e Matheus*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha família, por todo suporte, carinho, amor e paciência, em especial aos meus pais, que me apoiam em todas as minhas escolhas, sempre mostrando o lado positivo e me lembrando que “tudo vai dar certo”. A minha irmã Ju, que foi e é minha primeira referência, sempre me ouvindo, aconselhando e dando todo suporte para que essa etapa fosse concluída. Ao meu irmão Matheus que é a jovialidade da família, me encorajando, mesmo sem saber, a buscar a minha melhor versão. A minha tia Zeni e Ester que são umas das minhas influências de seguir sempre estudando, em especial a tia Zeni que me acolheu em Curitiba, tornando a sua casa um lar para mim.

Um agradecimento especial ao meu orientador Marcio Vidotti, que me aceitou em seu grupo de pesquisa, sempre muito presente em todas as etapas do projeto, me incentivando a ser cada dia uma profissional melhor, e que além de orientador na vida acadêmica, se tornou um orientador da “vida”, com sábios conselhos, como me ensinar técnicas para melhorar o meu desempenho nas quadras de tênis.

Ao meu coorientador Bruno, por todas as vezes que busquei sua ajuda, estar disponível, me mostrando o lado positivo dos experimentos, sempre com muita paciência.

A professora Dra. Tatiana Simões por me permitir participar do projeto de extensão ciência e criança, que me ensinou a pensar para diferentes públicos, saindo do ambiente acadêmico, proporcionando momentos de descontração, levando a ciência para a comunidade externa.

Aos professores Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata, Dr. Frederico Soares e Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia pela contribuição na banca de exame de qualificação.

As professoras membros da banca de defesa Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata, Prof. Dr. Gilberto Abate, Prof. Dr. Luiz Marchesi e Profa. Dra. Karen Wohnrath por terem aceitado avaliar esse trabalho.

A Camilla Boaron por toda contribuição como aluna de iniciação científica, me forçando a sair da área de conforto de apenas fazer minha pesquisa, ter a sua ajuda durante essa etapa foi essencial para o meu crescimento, e para a finalização desse projeto.

A todos os meus amigos de GPMin, que sem dúvidas tornaram essa etapa mais fácil, fazendo Curitiba um lugar aconchegante. Obrigada pelos momentos de descontração, discussão de dados, desabafos, risadas e por serem os melhores parceiros como colegas de laboratório, em especial a Ana Carol, Andrei, Bruna, Camila, Gabs, Isabela, Maíra, Max, Rafael, Raquel, Renata Lima, Renata Sanches e Vanessa. O laboratório é minha segunda casa e vocês praticamente a minha segunda família. Aos amigos do Laboratório “Amarelo” por nunca me negarem um café e uma conversa descontraída. Aos colegas do grupo GCC que compartilharam laboratório durante todo esse período, ao qual o convívio diário é muito importante.

As minhas amigas Ketlyn, Carol e Marcia que caminham comigo desde a graduação, que estiveram comigo em todos os momentos mais importantes da minha formação, permitindo a vida ser mais leve. Cada uma com um seu jeito especial de me influenciar. Ketlyn com seu coração gigante, vivendo intensamente todos os momentos, Carol com seu jeito sério, mas descontraído, me lembrando de ser responsável, mas sem perder a ousadia, e Marcia com sua calma e paciência.

A Isabela e Joseph que foram os primeiros a me acolher, incluir no rolê e sempre toparam todas as viagens propostas. A Bruna que sempre está disponível para uma discussão científica, uma correção, uma sugestão que possivelmente vai ser a mais certa possível e que além de tudo isso, sempre está pronta para um momento de descontração. A Renatinha Lima com seu coração gigante, uma dose certa de rebeldia e alegria que torna qualquer lugar mais agradável. A Vanessa e Rafa pelas discussões e sugestões nesse trabalho, em especial ao Rafa por todo suporte durante o meu período de intercâmbio. A Mayara e Lari que iniciaram esse trabalho comigo, Mayara me mostrando a dinâmica no laboratório, e Lari colocando um pouco das boas maneiras de trabalho de um bom analítico na minha rotina. A Equipe Resiburn, formada durante a pandemia.

Ao Departamento de Química da UFPR, professores e funcionários, por toda contribuição na minha formação profissional.

A todos os professores que passaram por minha vida, me inspirando, incentivando, moldando o que sou hoje.

A Capes, pela concessão da bolsa de doutorado. A UFPR, CME, CAPES, CNPq pelos auxílios na pesquisa.

A todos, que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado, dando suporte, conselhos ou aconchego.

“Do lugar onde temos razão jamais crescerão flores (...)  
(...) Mas dúvidas e amores escavam o mundo como um arado”

*Yehuda Amichai*

## RESUMO

O desenvolvimento de compósitos que combinem as características individuais de seus componentes para gerar um material inovador para aplicação em sistemas de eletrossorção tem aumentado exponencialmente. A sílica é amplamente utilizada em sistemas de adsorção tradicionais, mas não apresenta eletroatividade, característica essencial em sistemas de adsorção com controle eletroquímico ou eletrossorção. Em contrapartida, os polímeros condutores, como o polipirrol (PPy), apresentam todas as características necessárias para ser utilizado como eletrodo de trabalho em sistemas eletroadsortivos. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi a combinação de PPy com sílica ( $\text{SiO}_2$ ) na construção de um eletrodo de trabalho para eletrossorção de cafeína, usada como molécula modelo por ser um micropoluente amplamente encontrado em matrizes aquosas. O PPy foi obtido nas formas globular e de nanotubos e a sílica foi obtida utilizando-se a metodologia sol-gel, via síntese química e eletroquímica. A partir destes materiais, foram construídos cinco eletrodos a fim de verificar a influência da morfologia do PPy e da metodologia de obtenção da sílica. Os cinco eletrodos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman, não sendo verificada a influência estrutural da sílica nos espectros do PPy. Entretanto, a presença da sílica foi confirmada por mapeamento elementar de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). A morfologia dos eletrodos de PPy na forma globular não se alterou significativamente devido a presença de  $\text{SiO}_2$ , mas na morfologia nanotubular, foi notada a formação de uma película sobre os nanotubos. A adição da sílica alterou propriedades eletroquímicas dos eletrodos, como notado por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), além de ter aumentado consideravelmente a capacidade de adsorção de cafeína, sendo que os eletrodos de nanotubos de polipirrol (PPyNTs) e PPyNTs/ $\text{SiO}_2$  apresentaram maiores capacidades máximas de adsorção. Quando testados em amostras de matrizes complexas, os eletrodos com sílica mantiveram a capacidade de adsorção e os eletrodos apenas com PPyNTs aumentaram a capacidade em relação aos resultados experimentais anteriores, indicando potencial para utilização em sistemas de adsorção.

Palavras-chave: Eletrossorção 1. Polipirrol 2. Sílica 3. Nanotubos de polipirrol 4. Potencial eletroquímico 5.

## ABSTRACT

The development of composites that combine the individual characteristics of their components to generate an innovative material for application in electrosorption systems has increased exponentially. Silica is widely used in traditional adsorption systems but does not show electroactivity, an essential characteristic in adsorption systems with electrochemical control or electrosorption. On the other hand, conductive polymers, such as polypyrrole (PPy), have all the necessary characteristics to be used as a working electrode in electrodesorptive systems. In this sense, the objective of this work was the combination of PPy with silica ( $\text{SiO}_2$ ) in the construction of a working electrode for electrosorption of caffeine, used as a model molecule because it is a micropollutant widely found in aqueous matrices. PPy was obtained in globular and nanotube forms and silica was obtained using the sol-gel methodology, via chemical and electrochemical synthesis. From these materials, five electrodes were constructed in order to verify the influence of the PPy morphology and the methodology for obtaining the silica. The five electrodes were characterized by infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, and the structural influence of silica on the PPy spectra was not verified. However, the presence of silica was confirmed by elemental mapping of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The morphology of the PPy electrodes in the globular form did not change significantly due to the presence of  $\text{SiO}_2$ , but in the nanotubular morphology, the formation of a film on the nanotubes was noted. The addition of silica altered the electrochemical properties of the electrodes, as observed through the techniques of cyclic voltammetry (VC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), in addition to having considerably increased the caffeine adsorption capacity, and the nanotube electrodes polypyrrole (PPyNTs) and PPyNTs/ $\text{SiO}_2$  showed higher maximum adsorption capacities. When tested in samples of complex matrices, the electrodes with silica maintained the adsorption capacity and the electrodes with only PPyNTs increased the capacity in relation to previous experimental results, indicating potential for use in adsorption systems.

Keywords: Electrosorption 1. Polypyrrole 2. Silica 3. Polypyrrole nanotubes 4. Electrochemical potential 5.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da cafeína.....	19
Figura 2. Representação esquemática da interação entre o adsorvente adsorbato .	22
Figura 3. Representação esquemática do processo de eletrossorção .....	27
Figura 4. Estrutura química da PANI E PPy .....	29
Figura 5. Representação esquemática do sistema utilizado para os experimentos de eletrossorção .....	38
Figura 6. Esquema da síntese eletroquímica do filme globular de PPy com sílica obtida pelo método químico (PPy/SiO <sub>2</sub> _1) .....	40
Figura 7. Esquema da síntese eletroquímica de nanotubos de PPy com sílica (PPyNTs/SiO <sub>2</sub> )e filme globular de PPy com sílica (PPy/SiO <sub>2</sub> _2), a sílica obtida pelo método sol-gel assistido eletroquimicamente.....	41
Figura 8. Imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão: (a) SiO <sub>2</sub> e (b) SiO <sub>2</sub> _Ultrassom .....	42
Figura 9. Espectro de FTIR da sílica obtida por síntese química.....	43
Figura 10. Comparação entre o transiente de densidade de corrente experimental e gerado pelo ajuste não linear e deconvolução de J <sub>total</sub> nas contribuições J <sub>EO</sub> e J <sub>3D</sub> para os filmes de (A) PPy e (B) PPy/SiO <sub>2</sub> .....	46
Figura 11 . (a) Espectros de Raman e (b) espectros FTIR em modo ATR dos eletrodos de PPy e PPy/SiO <sub>2</sub> .....	48
Figura 12. Imagens de MEV dos eletrodos de (A) PPy (B) PPy/SiO <sub>2</sub> .....	50
Figura 13. Voltamograma ciclicos dos eletrodos de PPy E PPy/SiO <sub>2</sub> _1 a 20 mV s <sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	51
Figura 14. Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> com velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> dos eletrodos de (a) PPy (b) PPy/SiO <sub>2</sub> na presença de diferentes quantidades de cafeína .....	52
Figura 15. Espectros de absorção no UV-Vis (A) e curva analítica da cafeína (B). As soluções foram preparadas em água ultrapura. ....	53
Figura 16. Capacidade de adsorção dos eletrodos de (a) PPy e (b) PPy/SiO <sub>2</sub> em diferentes potenciais, em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> enriquecido com cafeína...	54
Figura 17. Esquema da eletrodeposição da SiO <sub>2</sub> pelo método sol gel, com aplicação de -1,1V e carga de deposição de 0,125 mC. ....	57

Figura 18. Espectros Raman dos eletrodos de (a) PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> e (b) PPy e PPy/SiO <sub>2</sub> .....	58
Figura 19. Espectros FTIR em modo ATR dos eletrodos (a) PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> e (b) PPy e PPy/SiO <sub>2_2</sub> .....	59
Figura 20. Imagens de MEV dos eletrodos de (a) PPyNTs, (b) PPy e (c) imagens de MET do Nanotubo de PPy.....	61
Figura 21. Imagens de MEV dos eletrodos de (a) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> , (b) PPy/SiO <sub>2_2</sub> e imagens de MET para o eletrodo de (c) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> e (d) PPy/SiO <sub>2_2</sub> .....	63
Figura 22. Mapeamento químico para os elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e silício nos eletrodos de (a) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> e (b) PPyNTs, (c) PPy/SiO <sub>2</sub> e (d) PPy.....	64
Figura 23. Voltametria cíclica dos eletrodos de (a) PPyNTs E PPyNTS/SiO <sub>2_2</sub> e (b) PPy e PPy/SiO <sub>2_2</sub> em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> .....	67
Figura 24. Representação esquemática do circuito utilizado para o ajuste dos dados de impedância.....	68
Figura 25. Diagrama de Nyquist do (a) PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> e (b) PPy e PPy/SiO <sub>2</sub> em ocp em solução aquosa de KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	69
Figura 26. Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura de 20 mV s <sup>-1</sup> . Filmes de (a) PPyNTs e (b) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> (c) PPy e (d) PPy/SiO <sub>2</sub> na presença de diferentes quantidades de CA .....	71
Figura 27. Capacidade de adsorção dos eletrodos de (a) PPyNTs, (b) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> (c) PPy e (d) PPy/SiO <sub>2</sub> em diferentes potenciais, em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> enriquecido com cafeína .....	73
Figura 28. Ângulo de contato dos eletrodos de PPyNTs com aplicação de potencial (a) -0,8; (b) ocp (c) 0,5 V e do eletrodo de PPyNTs/SiO <sub>2</sub> com aplicação de potencial (d) -0,8; (e) ocp (f) 0,5 V.....	74
Figura 29. Ajuste cinético para os eletrodos de (a) PPyNTs utilizando o modelo pseudo-primeira ordem, (b) PPyNTs utilizando pseudo-segunda ordem e (c) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> utilizando o modelo pseudo-primeira ordem e (d) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> utilizando pseudo-segunda ordem .....	76
Figura 30. Representação da interação da sílica com a cafeína .....	78

Figura 31. Isotermas ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freudlich e Sips da adsorção da cafeína para os eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> .	79
Figura 32. Espectros do infravermelho dos eletrodos de (a) PPyNTs e (b) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> antes e após adsorção .....	83
Figura 33. Capacidade de dessorção dos eletrodos de (a) PPyNTs/SiO <sub>2</sub> , (b) PPyNTs com aplicação de potencial 0,8V, em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	85
Figura 34. Capacidade de adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> em matrizes complexas .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros P obtidos a partir da extrapolação de ajuste dos resultados experimentais mostrados na Figura 10, $R^2 > 0,98$ .....	47
Tabela 2. Parâmetros obtidos através das medidas de EIE para todos os eletrodos modificados de PPyNTs e PPy com e sem sílica. ....	70
Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção para a cafeína utilizando com adsorvente PPyNTS e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> .....	77
Tabela 4. Dados obtidos a partir do ajuste matemático para isotermas de Langmuir e Freudlich para os eletrodos de PPyNTs e PPyNTS/SiO <sub>2</sub> .....	81
Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção da cafeína utilizando diferentes adsorventes .....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AM - Alaranjado de metila

BET - Brunauer–Emmett–Teller

Ce - Concentração no equilíbrio

Co – Concentração Inicial

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

OCP – Potencial de circuito aberto

PPy – Polipirrol

PPyNTs - Nanotubos de polipirrol

Qdl – Capacitância de dupla camada elétrica

Qe – Capacidade de Adsorção no equilíbrio

Qlf – Capacitância de baixa frequência

Qm - Capacidade de adsorção máxima no equilíbrio

Rct – Resistência de transferência de carga

Rs – Resistência em série

SiO<sub>2</sub> – Sílica

SDBS - Dodecil benzeno sulfato de sódio

TEOS – Tetra etóxi silano

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

VC – Voltametria cíclica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1.1 Objetivo geral .....	18
2.1.2 Objetivos específicos .....	18
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
3.1 CAFEÍNA .....	19
3.2 ADSORÇÃO .....	20
3.3 ELETROSSORÇÃO .....	26
3.4 POLÍMEROS CONDUTORES.....	29
3.5 COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E SiO <sub>2</sub> .....	31
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1 SÍNTESE DO PPY E PPYNTS.....	34
4.2 SÍNTESE DO COMPÓSITO PPY/SiO <sub>2</sub> _2 E PPYNT <sub>s</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	34
4.3 SÍNTESE QUÍMICA DA SÍLICA .....	34
4.4 SÍNTESE DO COMPÓSITO PPY/SiO <sub>2</sub> _1 .....	35
4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS 35	
4.6 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET .....	35
4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS OBTIDOS.....	36
4.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho ( <i>FTIR-ATR</i> ) .....	36
4.7.2 Espectroscopia Raman .....	36
4.7.3 Ângulo de contato .....	36
4.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4.7.5 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) .....	36
4.7.6 Espectroscopia na região do UV-Vis .....	37
4.7.7 B.E.T .....	37
4.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	37
4.8.1 Adsorção da cafeína em empregando o eletrodo de PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> em amostra de água de torneira .....	38
4.8.2 Curva analítica .....	38
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>40</b>

5.1 PARTE I – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES DE ADSORÇÃO DOS ELETRODOS DE PPY E DO COMPÓSITO PPY/SiO <sub>2</sub> _1 .....	41
5.1.1 Caracterização da sílica obtida por síntese química.....	41
5.1.2 Síntese eletroquímica do Compósito Ppy/SiO <sub>2</sub> _1 .....	43
5.1.3 Caracterização morfológica e espectroscópica do compósito Ppy/SiO <sub>2</sub> _1 .....	48
5.1.3.1 Espectroscopia Raman e no Infravermelho .....	48
5.1.3.2 Espectroscopia eletrônica de varredura e de raios X por energia dispersiva.....	49
5.1.4 Caracterização eletroquímica do compósito PPy/SiO <sub>2</sub> _1 .....	50
5.1.5 Avaliação da atividade electrocatalítica do compósito PPy/SiO <sub>2</sub> _1 .....	51
5.1.6 Estudos de adsorção do compósito PPy/SiO <sub>2</sub> .....	52
5.1.7 Conclusões parciais .....	54
5.2 PARTE II – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DOS ELETRODOS DE PPY E PPyNTS E DOS COMPÓSITOS DE AMBOS COM SÍLICA OBTIDA POR ROTA ELETROQUÍMICA.....	56
5.2.1 Caracterização espectroscópica e morfológica do compósito PPyNTs/SiO <sub>2</sub> e PPy/SiO <sub>2</sub> _2.....	57
5.2.1.1 Espectroscopia Raman e no Infravermelho .....	57
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e EDS.....	61
5.2.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem sílica	
66	
5.2.4 Avaliação da atividade electrocatalítica dos eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem sílica .....	70
5.2.5 Estudos de adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem SiO <sub>2</sub> .....	72
5.2.6 Ângulo de contato .....	73
5.2.7 Método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.).....	75
5.2.8 Cinética de Adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> .....	75
5.2.9 Isotermas de adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> .....	78
5.2.10 Caracterização estrutural dos adsorventes após a adsorção .....	82
5.2.11 Dessorção .....	84
5.2.12 Avaliação da adsorção de cafeína empregando o eletrodo de PPyNTs e PPyNTs/SiO <sub>2</sub> em amostra de água de torneira .....	85
5.2.13 Conclusões parciais .....	87
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>89</b>
6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>92</b>
<b>APÊNDICE 1 – TÍTULO DO APÊNDICE .....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXO 1 – TÍTULO DO ANEXO.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos têm relatado a presença de poluentes no meio aquático (na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ ). A maioria desses poluentes não são removidos por meio de processos convencionais de tratamento de águas superficiais e residuais (BU et al., 2015; WANG et al., 2018)(SHIN et al., 2020). Estudos recentes sugerem que estes contaminantes, mesmo em concentrações muito baixas, podem causar efeitos adversos na saúde humana e nos ecossistemas aquáticos, por exemplo, dificultar processos metabólicos e induzir problemas no sistema reprodutivo. (JIANG et al., 2018; SHIN et al., 2020).

A falta de métodos eficientes para remoção de contaminantes orgânicos, especialmente espécies não carregadas, dificulta ainda mais a remediação de seus efeitos negativos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana. A adsorção é um fenômeno usado para remover poluentes orgânicos de águas residuais, mas apresenta algumas desvantagens, como necessidade de produtos químicos adicionais durante a etapa de regeneração e de solvente adicional para extração de fase orgânica, o que pode ocasionar poluição secundária. Nesse sentido, é de grande interesse o desenvolvimento de materiais que respondam por meio de estímulos eletroquímicos, sem a necessidade de utilização de produtos químicos adicionais e que apresentem facilidade de remoção de contaminantes orgânicos (REN et al., 2018; XUE et al., 2020; ZHANG et al., 2021).

A eletrossorção é uma tecnologia emergente para o tratamento de efluentes, sendo um processo similar ao de adsorção, pois é um fenômeno de superfície. A eletrossorção é definida como o processo de adsorção de substâncias, induzido pela aplicação de um potencial ou corrente elétrica na superfície de um material condutor (LISSANEDDINE et al., 2021; ZHANG et al., 2021). A eletrossorção oferece muitas vantagens, como alta eficiência de remoção (alta capacidade de adsorção), rápida cinética de adsorção e possibilidade de controlar as etapas de adsorção/dessorção. É particularmente adequado para remover poluentes carregados e/ou polares, polarizando eletrodos de alta área de superfície utilizando uma determinada corrente ou potencial elétrico, o que permite a remoção comprovada de pesticidas, corantes e solventes. Contaminantes como pesticidas, corantes e solventes provaram ser efetivamente removidos por eletrossorção (LISSANEDDINE et al., 2021; REN et al., 2018; SAHIN; TONGUR; AYRANCI, 2020; YUE et al., 2019).

A eficiência da eletrossorção depende da natureza dos materiais do eletrodo e suas características, como área superficial específica, porosidade, condutividade e molhabilidade da superfície. Os materiais à base de sílica exibem uma alta área de superfície específica e uma estrutura tridimensional feita de espaços altamente abertos interconectados entre si, por tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , dando origem a estruturas porosas, que fornecem taxas de transporte de massa rápidas, além de possuir abundância de átomos de oxigênio ativo. Esses recursos tornam esses materiais atraentes para utilização como adsorventes de poluentes da água (CHAO et al., 2020; WALCARIUS; MERCIER, 2010). Entretanto, materiais à base de sílica normalmente apresentam baixa condutividade, o que dificulta seu uso como eletrodo de trabalho em processos de eletrossorção. Nesse sentido, é interessante a combinação da sílica com materiais que apresentem

alta condutividade.

Polímeros condutores são materiais que apresentam alta eletroatividade, grupos funcionais polares, ligações de hidrogênio, incorporação de contra-íons, propriedades de troca iônica e caráter ácido-base. Essas características possibilitam sua utilização como adsorventes eletroquimicamente controlados (REN et al., 2018; TAHERI; ALIZADEH, 2020). A utilização de eletrodos a base de polímeros condutores, particularmente o polipirrol (PPy), em processos de eletrossorção mostra-se promissora, devido à possibilidade de modular sua capacidade de adsorção com a aplicação de potencial. O PPy apresenta ainda a propriedade de mudar a sua hidrofobicidade com a aplicação de potencial, o que favorece ainda mais os processos adsorptivos (REN et al., 2018).

Sendo assim, esse trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de eletrodos combinando polímeros condutores com sílica para eletrossorção de contaminantes orgânicos. A cafeína foi utilizada como molécula modelo, por ser um dos contaminantes mais presentes em matrizes aquosas e de difícil adsorção, uma vez que apresenta alta solubilidade em água e baixo coeficiente de partição octanol-água (ALMEIDA-NARANJO et al., 2021; BANERJEE et al., 2014; GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017; RAJAM; RAJENDRAN; BANU, 2013).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1.1 Objetivo geral

Obter um material a base de PPy e SiO<sub>2</sub> para ser empregado na eletrossorção de cafeína a partir de matrizes aquosas.

### 2.1.2 Objetivos específicos

- Eletrossíntese dos materiais híbridos de polipirrol com sílica utilizando diferentes metodologias;
- Caracterização morfológica e estrutural dos eletrodos (espectroscopia no infravermelho, Raman e microscopia eletrônica de varredura);
- Caracterização eletroquímica dos eletrodos (voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica);
- Avaliação da capacidade de adsorção por controle eletroquímico da cafeína nos materiais híbridos;
- Estudar o mecanismo de adsorção por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

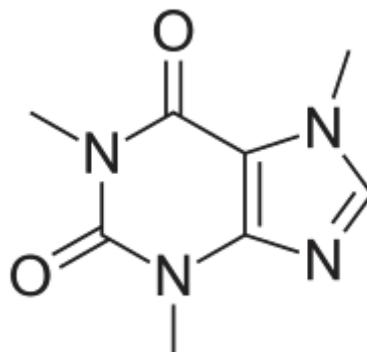
### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 CAFEÍNA

A cafeína (1,3,7-trimetil-1H-purino-2,6(3H,7H)-diona) (Figura 1), é um alcalóide natural, da classe das metilxantinas, presente em uma grande variedade de espécies de plantas. É um estimulante encontrado tanto em alimentos e bebidas de uso diários (café, chá, refrigerante, chocolate, doces e sobremesas lácteas, bebidas energéticas). Além de ser um composto de grande relevância farmacêutica, que potencializa a ação de alguns analgésicos usados para tosse, resfriado e dor de cabeça, reduz a fadiga física e restaura o estado de alerta, sendo usado principalmente como estimulante cardíaco, cerebral, respiratório e como diurético (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021a; FAKIOĞLU; KALPAKLI, 2022).

Estima-se que o consumo médio de cafeína esteja entre 70 e 400 mg por pessoa por dia, variando entre os países, sendo consumida por aproximadamente 90% da população adulta (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021a; FAKIOĞLU; KALPAKLI, 2022). Como resultado, a cafeína é um dos micropoluentes mais comuns da natureza, frequentemente detectada em águas subterrâneas, águas residuais, efluentes de estações de tratamento de águas residuais, rios, lagos, mares, água potável e até mesmo nas águas da Antártida, isso se dá principalmente devido à sua estabilidade química e sua relação com outros contaminantes associados às atividades humanas, sendo assim, a cafeína é considerada um indicador de atividade antrópica devido ao seu uso generalizado pela população (GONZÁLEZ-ALONSO et al., 2017; KURISSERY et al., 2012). A presença de cafeína no meio indica que a matriz aquosa está poluída e que há uma alta probabilidade de contaminantes potencialmente perigosos e outros compostos farmacêuticos também estarem presentes.

Figura 1. Fórmula estrutural da cafeína



FONTE: O autor (2023).

O rápido crescimento populacional levou conseqüentemente a uma maior utilização de recursos hídricos no último século (MAGRO et al., 2020), aumentando a discussão sobre a qualidade da água, seja ela para consumo ou não (TAGHIZADEH et al., 2020). Estudos sobre o efeito da cafeína em ambientes aquáticos relatam que embriões de peixe zebra quando expostos a substância tiveram má formação ou levaram a morte do embrião, e filhotes de peixes arroz japonês desenvolveram ansiedade em um nível muito alto (ALMEIDA-NARANJO et al., 2021; KOREKAR; KUMAR; UGALE, 2020). O monitoramento regular da cafeína no ambiente aquático pode atuar como uma ferramenta útil no controle dos seus efeitos tóxicos.

A cafeína apresenta alta solubilidade em água (2g/100 ml de água a 20°C) e baixo coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow} = 0,01$ ), sendo difícil sua remoção da água. Normalmente matrizes aquosas apresentam uma ampla variedade de micropoluentes, dificultando o monitoramento e quantificação de maneira rápida, seletiva e eficiente, o que torna interessante a utilização da cafeína como molécula modelo em estudos de remoção de contaminantes de matrizes aquosas (GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017).

A falta de métodos eficientes para remover contaminantes orgânicos, especialmente espécies não carregadas, dificulta ainda mais a remediação de seus efeitos negativos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana. A remoção da cafeína ou outros contaminantes orgânicos, pode ser realizada por meio de técnicas como ozonização e oxidação avançada, osmose, filtração por membrana e adsorção (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017; REN et al., 2018). A adsorção é uma das tecnologias mais importantes e amplamente utilizadas devido ao seu design e operação relativamente simples, custo-benefício e eficiência energética (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021b; REVELLAME et al., 2020; TONG; MAYER; MCNAMARA, 2019).

### 3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é amplamente utilizado no controle da qualidade da água, devido ao seu baixo custo e simplicidade operacional. Pode ser aplicada diretamente na remoção de micropoluentes de águas residuais ou no preparo de amostras para

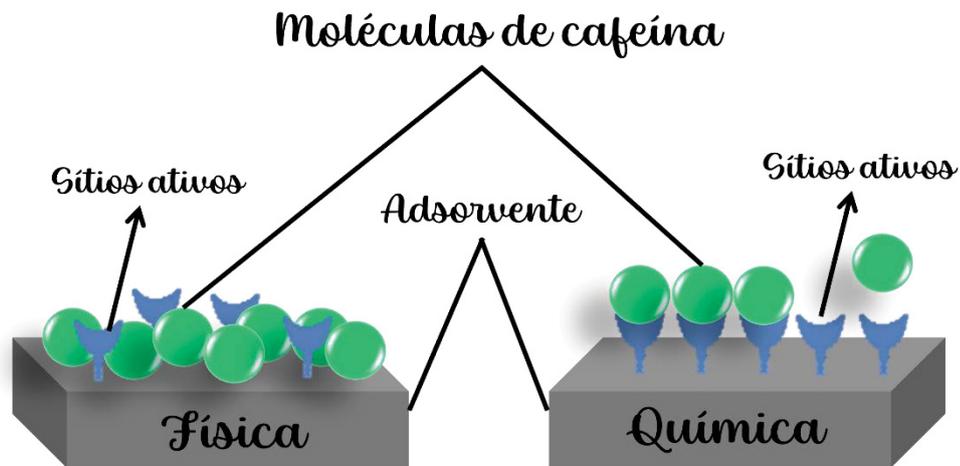
detecção de micropoluentes nas estações de tratamento de água (MOMINA; AHMAD, 2021; SEMENOV; KOZIEL; PAWLISZYN, 2000).

No processo de adsorção, a superfície adsorvente desempenha um papel importante na remoção de poluentes, no qual o adsorvato é acumulado na superfície do adsorvente. O processo é baseado no princípio de que a adsorção diminui a energia da interface, que pode ser uma interface sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás, líquido-líquido ou líquido-gás (BULLEN et al., 2021; SAHOO; PRELOT, 2020).

O fenômeno de adsorção depende das propriedades físico-químicas interfaciais do material. Quanto maior a área de superfície acessível do adsorvente, mais fácil de ocorrer o processo de adsorção. Altos valores de área superficial específica são obtidos com materiais com alta relação superfície/volume, ou materiais que exibem diferentes níveis de porosidade. Materiais porosos são classificados pela IUPAC com base em seus tamanhos de poros: menos de 2 nm como microporosos, de 2 a 50 nm como mesoporosos e maiores que 50 nm como macroporosos (SAHOO; PRELOT, 2020).

A interação entre o material adsorvente e o adsorvato pode ser física ou química dependendo do tipo de poluente (adsorvato) e adsorvente utilizado (Figura 2). Na adsorção física ou fisissorção, o poluente se liga à superfície por interações de van der Waals, ligação de hidrogênio ou eletrostática, e é considerada reversível, com baixa energia de interação, inferior a 15 - 30 kJ mol<sup>-1</sup>. Na adsorção química ou quimissorção, ocorrem reações químicas entre o poluente e os sítios ativos da superfície, e as interações se dão por meio de ligações covalentes, iônicas ou metálicas; e as novas ligações químicas formadas entre os adsorvatos e os adsorventes são irreversíveis, com alta energia, podendo atingir dezenas a centenas de kJ mol<sup>-1</sup> (SAHOO; PRELOT, 2020).

Figura 2. Representação esquemática da interação entre o adsorvente adsorvato



FONTE: O autor (2023).

Para avaliar a adsorção das espécies em solução, a quantidade de espécies adsorvidas pode ser obtida pela medida de sua concentração antes e após a sua adsorção pelo sólido. O gráfico da isoterma de adsorção é então obtido a partir da relação entre a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração no equilíbrio ( $C_e$ ). A partir da isoterma de adsorção é possível obter a principal propriedade do adsorvente, que é a sua capacidade de remover as espécies da solução. Além disso, cada parte da curva de adsorção pode fornecer informações sobre os potenciais mecanismos de adsorção. O valor real da quantidade adsorvida só pode ser avaliado quando o equilíbrio é atingido, por isso é necessário medir a cinética de adsorção, para saber o tempo necessário para atingir o equilíbrio. O estágio de equilíbrio de adsorção entre a solução e o adsorvente é atingido, a quantidade de adsorção ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$  ou  $\text{mol g}^{-1}$ ) das moléculas em equilíbrio pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial de [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $C_e$  é a concentração após adsorção [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $V$  é o volume da solução [L], e  $m$  é a massa do eletrodo [g] (OGINNI; SINGH, 2021; SAHOO; PRELOT, 2020).

As isotermas de adsorção são equações de equilíbrio que descrevem como os adsorvatos interagem com os materiais adsorventes, fornecendo assim algumas

informações sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente. Existem muitos modelos de isotermas para comparar os resultados e extrair informações preliminares sobre os mecanismos de adsorção. Podem ser citados os modelos de Langmuir, Freundlich, Redliche-Peterson, Sips entre outros. Dentre eles, os modelos de Langmuir e Freundlich são comumente usados para a descrição de dados de adsorção (KECILI; HUSSAIN, 2018; SAHOO; PRELOT, 2020; TAN; HAMEED, 2017).

O modelo de adsorção de Langmuir foi proposto por Irving Langmuir e as principais hipóteses desse modelo de isoterma são as seguintes:

- A adsorção ocorre em locais de ligação específicos localizados na superfície do adsorvente;
- Todos os locais de adsorção na superfície do adsorvente são idênticos;
- A superfície do adsorvente é coberta por uma monocamada de moléculas adsorvidas;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas na superfície adsorvente e a adsorção é reversível (KECILI; HUSSAIN, 2018; SAHOO; PRELOT, 2020).

O modelo de adsorção de Langmuir pode ser demonstrado pela equação 2:

$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 2}$$

Na equação 2,  $Q_m$  ( $mg\ g^{-1}$  ou  $mol\ g^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $mg\ L^{-1}$ ) são a capacidade máxima de adsorção e a concentração no equilíbrio, respectivamente,  $K_L$  é a constante de Langmuir, e representa a energia de adsorção ou a constante de equilíbrio de adsorvato e equilíbrio adsorvente ( $L\ g^{-1}$  ou  $L\ mol^{-1}$  dependendo da unidade de  $Q_m$  e  $C_e$ ).

O modelo de adsorção de Freundlich pode descrever a adsorção multicamada, reversível e heterogênea de moléculas à superfície adsorvente. Esse modelo assume que todos os sítios de adsorção têm diferentes energias de ligação. A distribuição de energia para sítios adsorvativos (na isoterma de Freundlich) exibe um espectro de diferentes energias de ligação ao invés de uma energia uniforme e segue uma função do tipo exponencial. É representado pela equação empírica (3):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $mol L^{-1}$ ),  $K_F$  e  $1/n$  são as constantes de Freundlich e representam a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente (EL BARDIJI et al., 2020; KECILI; HUSSAIN, 2018; SAHOO;PRELOT,2020).

O modelo de Freundlich apresenta uma limitação frente a crescente concentração de adsorvato, problema esse resolvido pelo modelo de isoterma de Sips, que é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich deduzidas para prever os sistemas de adsorção heterogêneos e contornar a limitação do aumento de concentração de adsorvato associada ao modelo de isoterma de Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato, reduz-se à isoterma de Freundlich; enquanto em altas concentrações, o modelo prevê uma capacidade de adsorção monocamada característica da isoterma de Langmuir. A isoterma de Sips é frequentemente usada para modelar a adsorção em sistemas onde a capacidade de adsorção não é limitada por uma monocamada de adsorvato na superfície (FOO; HAMEED, 2010; GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007; SIPS, 1948).

Os parâmetros da isoterma de Sips podem ser obtidos pelo ajuste dos dados experimentais à equação de Sips (Equação 4). O valor  $K_s$  representa a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida no adsorvente. Os parâmetros  $a_s$  e  $\beta_s$  refletem a afinidade e heterogeneidade da superfície adsorvente, respectivamente (FOO; HAMEED, 2010; SIPS, 1948).

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad \text{Equação 4}$$

Outro parâmetro importante de ser estudado nos processos de adsorção, como citado acima, é a cinética de adsorção, que controla a taxa de adsorção, e determina o tempo necessário para que o processo de adsorção atinja o equilíbrio. Os modelos cinéticos podem fornecer informações sobre vias de adsorção e mecanismo provável envolvido. Muitos modelos de complexidade variada foram desenvolvidos para prever a taxa de captação do adsorvato no adsorvente. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os dois modelos empíricos mais usados em estudos de adsorção líquida (KECILI; HUSSAIN, 2018; SAHOO; PRELOT, 2020; TAN; HAMEED, 2017).

O modelo de pseudo-primeira ordem é baseado na suposição de que a taxa de variação da adsorção de soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e a quantidade adsorvida com o tempo, que é geralmente aplicável ao longo do estágio inicial de um processo de adsorção. É comumente observado que a cinética segue esta equação de velocidade de pseudo-primeira ordem quando a adsorção ocorre por difusão através da interface. A equação 5 descreve o modelo de pseudo-primeira ordem.

$$q_t = q_e (1 - e^{-kt}) \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_t$  é a quantidade adsorvida em um tempo  $t$  (min),  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da equação de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é baseado na suposição de que a etapa limitante é a quimissorção e prevê o comportamento em toda a faixa de adsorção. Nesta condição, a taxa de adsorção é dependente da capacidade de adsorção e não da concentração de adsorvato. A equação diferencial para a cinética de pseudo-segunda ordem é dada pela equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_t$  é a quantidade adsorvida em um tempo  $t$  (min) (BULLEN et al., 2021; TAN; HAMEED, 2017).

Diante do exposto, a descrição precisa do processo de adsorção na interface sólido/solução requer expressões matemáticas adequadas, tanto para a cinética quanto para o equilíbrio de adsorção, a fim de determinar adequadamente o mecanismo de interação que ocorre em um sistema sorvente/sorbato (EL BARDIJI et al., 2020; REVELLAME et al., 2020). O tipo de adsorção que ocorre num determinado sistema adsorvato/adsorvente depende da natureza do adsorvato e do adsorvente, da reatividade e da área superficial do adsorvente e da temperatura e pressão de adsorção.

Um bom adsorvente deve demonstrar seletividade para contaminantes específicos, especialmente para os poluentes que são encontrados em baixa concentração e/ou em condições competitivas em sistemas multicomponentes, além de alta capacidade de adsorção. O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais difundidos devido à sua alta área de superfície específica e fortes interações com os compostos alvo (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017; TONG; MAYER; MCNAMARA, 2019). Os métodos de regeneração de CA apresentam algumas desvantagens: a dessorção térmica consome muita energia; a regeneração de solvente pode levar a uma perda substancial de CA e resultar em poluição secundária; e a redução da eficiência do carvão ativado causada pela presença de matéria orgânica natural na água leva à necessidade de gastar maiores quantidades de adsorvente. Em processos de adsorção, o custo dos carvões ativados comerciais pode ser limitante, criando a necessidade de desenvolver novos materiais com menor investimento. Para superar esses problemas o desenvolvimento de materiais que respondam através de estímulos eletroquímicos é de grande interesse (REN et al., 2018; XUE et al., 2020; ZHANG et al., 2021).

A adsorção com controle eletroquímico ou eletrossorção acontece com a aplicação de um potencial específico na adsorção de micropoluentes orgânicos, não sendo necessário produtos químicos adicionais durante a etapa de regeneração, e para separações de fase orgânica, não necessitam de solvente adicional para extração, portanto, é extremamente vantajosa em termos de economia de água e sustentabilidade (HE et al., 2020; SU et al., 2016; ZHANG et al., 2021).

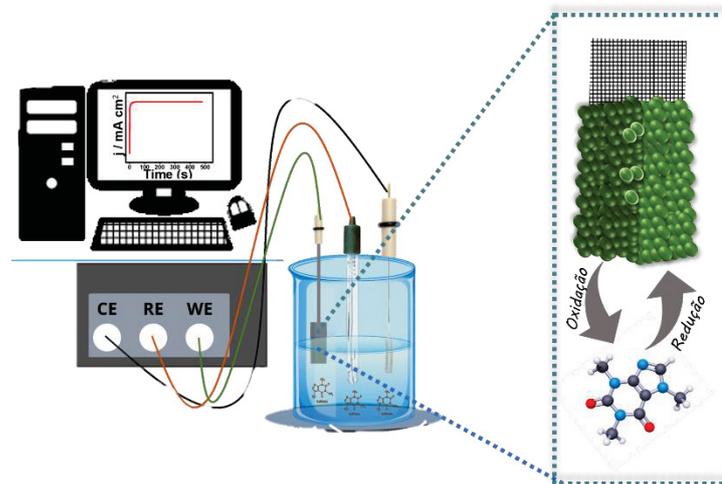
### 3.3 ELETROSSORÇÃO

A eletrossorção é uma tecnologia emergente para o tratamento de efluentes devido à sua compatibilidade ambiental, baixo custo e fácil regeneração, sendo um processo similar ao de adsorção, pois é um fenômeno de superfície. Ela é definida como a adsorção de substâncias, induzidas pela aplicação de um potencial ou corrente elétrica na superfície de um material condutor (LISSANEDDINE et al., 2021; ZHANG et al., 2021).

A eletrossorção está relacionada à dupla camada elétrica formada na interface do eletrodo/solução, que atua como um reservatório para o armazenamento temporário de íons eletroadsorvidos. Quando uma tensão externa é aplicada, os contra-íons são atraídos pelo efeito eletrostático e migram da solução para os eletrodos porosos

(Figura 3). A regeneração do eletrodo é normalmente realizada pelo curto-circuito ou aplicando uma tensão reversa para a dessorção de íons eletroabsorvidos do eletrodo (YU et al., 2022).

Figura 3. Representação esquemática do processo de eletrossorção



FONTE: O autor (2023).

A capacidade de um eletrodo armazenar uma quantidade de carga em relação à sua massa quando um valor de potencial é aplicado, pode ser determinada pela capacitância específica, que se trata de uma forma simples de caracterizar inicialmente o material de eletrodo a fim de verificar seu desempenho (LISSANEDDINE et al., 2021). Uma das maneiras de calcular a capacitância específica é por meio da técnica de voltametria cíclica, integrando a corrente gerada durante a medida em relação ao intervalo em que a voltametria cíclica é realizada:

$$C = \frac{1}{mv2V_0} \int_0^{2V_0} IdV \quad \text{Equação 7}$$

Onde  $V_a$  e  $V_c$  representam os limites inferior e superior de potencial utilizado na VC,  $m$  (g) é a massa do material ativo e  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ ) é a velocidade de varredura.

O transporte de massa é uma etapa essencial para a eficiência do processo de eletrossorção, além da aplicação de potencial ou corrente elétrica. Fenômenos como difusão (espécies sujeitas a um gradiente de concentração na vizinhança do eletrodo), migração (íons submetidos a um gradiente de potencial eletrostático) e convecção (movimento global de fluido no volume) podem ocorrer na cela eletroquímica, e influenciar diretamente o processo de adsorção (LISSANEDDINE et al., 2021).

Na maioria das vezes, a difusão e/ou migração de espécies orgânicas em meios diluídos são etapas limitadas antes da eletrossorção subsequente. A migração representa uma característica interessante quando espécies iônicas estão presentes em uma solução, pois pode facilitar seu transporte seletivo em direção ao eletrodo de carga oposta para eletrossorção. O fenômeno de convecção, em que se utiliza agitação durante a etapa de adsorção, se torna interessante para superar as limitações do transporte de massa por difusão e migração (LISSANEDDINE et al., 2021; SU; HATTON, 2017).

A eficiência da eletrossorção depende da natureza dos materiais do eletrodo e suas características, como área superficial específica, porosidade, condutividade e molhabilidade da superfície. Uma grande área de superfície e uma distribuição ideal do tamanho dos poros do eletrodo são requisitos essenciais para alcançar uma alta capacidade de eletrossorção, pois resultam em uma alta capacidade de acúmulo de carga nos sítios ativos da interface eletrodo/eletrólito (LISSANEDDINE et al., 2021). A condutividade elétrica dos materiais do eletrodo aumenta a taxa de transferência de elétrons na interface material/eletrólito, e aumenta a taxa de adsorção. Uma fraca molhabilidade geralmente dificulta o transporte de íons (hidrofílico) dentro dos poros do eletrodo, o que se torna desfavorável para o processo de eletrossorção (DU et al., 2021; YUE et al., 2019).

Vários materiais têm sido utilizados para tecnologias de eletrossorção. Esses materiais na maioria das vezes são eletrodos à base de carbono, metal e polímero/resina. O CA é um dos adsorventes mais difundidos devido à sua alta área de superfície específica e fortes interações com compostos alvo. A principal desvantagem na utilização de CA está relacionada a dificuldade de regeneração, a alta demanda de energia para a dessorção térmica, enquanto a regeneração por solvente pode levar a uma perda substancial de CA e resultar em poluição secundária. Os materiais à base de metais são pouco difundidos principalmente devido ao seu alto custo, sua menor flexibilidade em termos de forma, área superficial e porosidade (REN et al., 2018; SU; HATTON, 2017; YUE et al., 2019). Eletrodos à base de polímeros condutores têm se destacado, devido à possibilidade de modular sua capacidade de adsorção com a aplicação de potencial. Os polímeros condutores apresentam alta eletroatividade, grupos funcionais polares, ligações de hidrogênio, incorporação de contra-íons e propriedades de troca iônica. Essas características os tornam eficientes

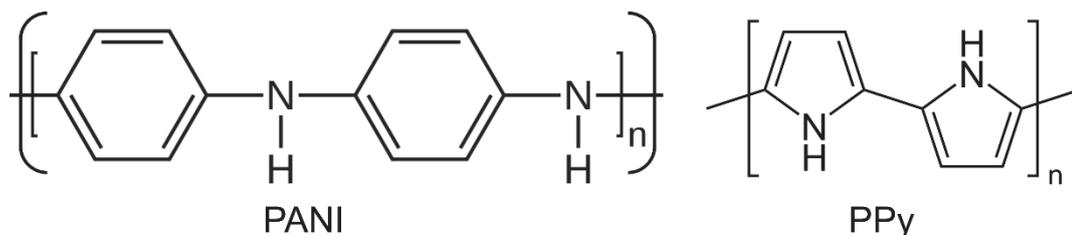
adsorventes eletroquimicamente controlados (REN et al., 2018; TAHERI; ALIZADEH, 2020).

### 3.4 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores foram relatados pela primeira vez em 1862, no entanto, apenas no final da década de 1970 que foram descobertas suas propriedades condutoras, através do estudo de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid (1977). Esses polímeros também são chamados de “metais sintéticos”, pois possuem a capacidade de conduzir eletricidade bem como, propriedades derivadas de polímeros convencionais (TAGHIZADEH et al., 2020). A descoberta desses materiais teve grande importância, pois podem ser utilizados como substitutos de condutores metálicos e semicondutores, além de possuírem campo de aplicação nas mais diversas áreas, como em sensores (LUO et al., 2017), supercapacitores (HRYNIEWICZ; C. GIL; VIDOTTI, 2022; YI et al., 2020), na liberação controlada de fármacos (XUE et al., 2019), e na adsorção de contaminantes (ASIABI et al., 2015; JIAN et al., 2019). Dentre os principais polímeros condutores estão o polipirrol (PPy), a polianilina (PANI), o politiofeno e o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).

Nos últimos anos os polímeros condutores, particularmente o PPy e a PANI (Figura 4), têm se destacado na utilização como materiais adsorventes, devido às suas propriedades multifuncionais, como hidrofobicidade, caráter ácido-base, interações  $\pi$ - $\pi$ , grupos funcionais polares, propriedades de troca iônica, e eletroatividade (AHMADI; MANBOHI; HEYDAR, 2015; ASIABI et al., 2015; CHEN et al., 2020).

Figura 4. Estrutura química da PANI E PPy



FONTE: O autor (2023).

Um exemplo da utilização desses polímeros na adsorção de micropoluentes é o trabalho de *De Noronha, et al. 2018* em que foi utilizada uma membrana modificada com PPy para extração de 14 contaminantes emergentes em amostras de água de rio, onde os autores reportaram que o método utilizado apresentou valores de limite de quantificação ( $0,05 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) superiores aos dos dispositivos comerciais com determinação simultânea de uma ampla gama de contaminantes emergentes de diferentes classes químicas (DE NORONHA et al., 2018). Já *Ai, Y. et al. 2015* relataram a utilização de PANI dopada com líquido iônico na aplicação de microextração em fase sólida de diferentes amins em amostras de águas residuais de indústrias de corantes. Esse método apresentou limites de detecção ( $0,012 - 0,048 \mu\text{g L}^{-1}$ ) maiores que das fibras comerciais utilizadas (AI; ZHAO; ZENG, 2015).

A utilização de espécies dopantes, como ânions anfifílicos, é uma estratégia para melhorar a seletividade aniônica dos polímeros condutores, acarretando em uma melhora nos processos de adsorção. Pequenos ânions podem ser facilmente inseridos em polímeros condutores quando eles são oxidados, e retirados quando os polímeros são reduzidos. No entanto, quando o polímero é dopado com ânions surfactantes volumosos, que são em grande parte imóveis, a redução subsequente do polímero condutor é acompanhada pela inserção de cátions do eletrólito que neutralizam as cargas desses ânions surfactantes imobilizados. Acredita-se que os tensoativos com longas cadeias de alquila, como o dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), sejam retidos durante a comutação redox, e a reorientação dos ânions do tensoativo em relação ao Ppy resulta em uma transição hidrofóbica/hidrofílica (REN et al., 2018; REN; MAO; HATTON, 2019; TAHERI; ALIZADEH, 2020).

*Ren e colaboradores, 2018*, relataram que a eletrossorção de diferentes poluentes orgânicos foi favorecida quando utilizado o Ppy dopado com o surfactante aniônico dioctil sulfosuccinato de sódio. Isso possivelmente tenha ocorrido devido a mudança na hidrofobicidade do polímero condutor durante as etapas de carga e descarga, o que, por sua vez, altera a orientação dos ânions surfactantes e permite que os micropoluentes se intercalem ou se desintercalem no filme polimérico (REN et al., 2018). Portanto, a afinidade do polímero condutor dopado com tensoativos aniônicos por moléculas orgânicas pode ser modulada por estímulos redox eletroquímicos.

A dopagem aniônica de polímeros condutores por si só, é muitas vezes insuficiente para permitir a seletividade eficiente. Uma variedade de materiais híbridos

metálicos e não metálicos, e orgânicos-inorgânicos têm sido explorados, sendo que esta combinação gera uma sinergia que pode minimizar as limitações individuais. No entanto, fortes interações hospedeiro-hóspede geralmente levam a ligações irreversíveis, enquanto interações mais fracas e neutras carecem de seletividade. Assim, é altamente desejável desenvolver um eletrodo seletivo de ânions combinando bom desempenho eletroquímico, especificidade molecular para grupos funcionais e reversibilidade. (HE et al., 2020; HEYDARI; SARAJI; JAFARI, 2020; SUKCHUAY et al., 2015; ZAKERIAN; BAHAR, 2017; ZHAO et al., 2021).

### 3.5 COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES E SiO<sub>2</sub>

A combinação de polímeros condutores com partículas inorgânicas é atualmente comum na literatura, com aplicações em diversas áreas (CHEN; FENG; YAN, 2016; KHAN et al., 2021). A sílica é um material atraente quando o intuito é melhorar a capacidade de adsorção (LEE; YOO, 2016; MAGNACCA; MORTERRA, 2005; MTHOMBENI et al., 2016; RODRÍGUEZ-ESTUPIÑAN et al., 2021).

Os materiais à base de sílica exibem alta área de superfície específica, e estrutura tridimensional feita de espaços altamente abertos interconectados entre si por tetraedros de SiO<sub>4</sub>, dando origem às estruturas altamente porosas (até 1 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> ou mais), que fornecem taxas de transporte de massa rápidas, além de possuir abundância de átomos de oxigênio ativo. Esses recursos tornam esses materiais atraentes para utilização como adsorventes de poluentes da água (CHAO et al., 2020; WALCARIUS; MERCIER, 2010).

A sílica-gel (polímero inorgânico) apresenta grupos internos denominados siloxanos (Si—O—Si), e grupos externos designados silanóis (Si—OH); os grupos silanóis, apresentam o hidrogênio ativo e por isso são capazes de reagir com grupos organossilícicos, que conferem uma parcela de natureza orgânica ao precursor (MALLAKPOUR; NAGHDI, 2018; SHARMA et al., 2015). Por estes motivos, no campo de desenvolvimento de novos materiais adsorventes, a sílica-gel atua como um suporte adequado, pois não apresenta reatividade em solventes orgânicos e permite modificação estrutural (CAROLYNE; RICARDO; TARLEY, 2019).

A interface envolvendo a superfície da sílica desempenha um papel importante no processo de adsorção. As características da superfície do adsorvato determinam a natureza da ligação entre o adsorvato e o adsorvente. Devido a grande quantidade de

grupos silanois encontrados na sílica, normalmente o processo de adsorção ocorre por meio de ligação de hidrogênio com o grupo silanol, como relatado por *Magnacca et al* (MAGNACCA; MORTERRA, 2005).

A síntese da sílica-gel é consolidada na literatura, sendo o processo sol-gel o mais estudado (SALINAS-TORRES et al., 2011a; SHARMA et al., 2015). De maneira geral, o método sol-gel apresenta características bastante atrativas, como a facilidade de síntese e a possibilidade de modular e controlar o tamanho da partícula e sua área superficial, fatores que contribuem diretamente para a capacidade de adsorção deste material (LEE et al., 2011). Devido a esses aspectos, materiais organossilícicos mesoporosos ordenados começaram a ser propostos para sequestrar poluentes de amostras de água (WALCARIUS; MERCIER, 2010).

O método sol gel envolve duas reações, a hidrólise e a condensação dos precursores de sílica, e podem ocorrer simultânea ou sucessivamente. Suas taxas são fortemente dependentes do pH, sendo a hidrólise rápida em pH 3-4, enquanto a condensação é acelerada se aumentar o pH acima de 4 (ou em meios muito ácidos (pH < 1)). Métodos tradicionais normalmente utilizam uma base, como NH<sub>4</sub>OH, para catalisar a reação de condensação, na formação de sílica. Mas a partir de um sol estável em pH 3, pode-se desencadear eletroquimicamente um aumento de pH na interface eletrodo/solução pela aplicação de um potencial de redução suficiente para gerar íons hidróxis, levando à policondensação dos precursores de sílica e deposição do filme de sílica sobre a superfície do eletrodo, tornando a síntese da sílica mais rápida, além da possibilidade de formar um filme de sílica sobre ou juntamente com outros materiais. O ajuste preciso dos parâmetros experimentais que afetam essas etapas permite o controle sobre a microestrutura dos materiais finais (ULLAH et al., 2022; WALCARIUS, 2021a).

*Salinas-Torres et al. 2011 e Ullah et al. 2022*, descreveram a utilização do método sol-gel com controle eletroquímico na síntese de SiO<sub>2</sub> diretamente sobre outros materiais, como por exemplo em polímeros condutores (SALINAS-TORRES et al., 2011a; ULLAH et al., 2022). Combinar diferentes materiais funcionais para fabricar um compósito é um método importante para realizar sua funcionalização em aplicações práticas, como eletrocatalise (PESQUEIRA et al., 2022), adsorção (SOARES et al., 2019) entre outras aplicações. Assim a associação da sílica a polímeros condutores, possibilita a formação de um novo material com características e propriedades únicas,

com grande potencial na aplicação para adsorção seletiva de micropoluentes em matrizes ambientais com controle eletroquímico.

Diante do exposto, no presente projeto foi proposta a síntese eletroquímica de compósitos, utilizando polímeros condutores e  $\text{SiO}_2$ , empregando-os como adsorventes de micropoluentes como a cafeína (estimulante), e explorar a utilização de uma técnica eletroquímica na adsorção e dessorção.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DO PPy E PPyNTs

O compósito de polipirrol/sílica foi obtido por meio de síntese eletroquímica. Testou-se o PPy com morfologia globular e de nanotubos. As sínteses foram realizadas na temperatura de 25 °C, utilizando uma célula de três eletrodos: eletrodo de malha de aço (eletrodo de trabalho), eletrodo de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup><sub>(sat)</sub> (eletrodo de referência) e eletrodo de platina de elevada área superficial (contra eletrodo).

Para a síntese dos filmes de PPy globular utilizou-se uma solução contendo 50 mmol L<sup>-1</sup> do monômero pirrol e foram testadas duas condições: na primeira foi utilizado KNO<sub>3</sub> e na segunda, o surfactante Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio (SDBS), ambos na concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup>, como agentes dopantes na obtenção do polímero. A síntese foi realizada através do método potenciostático com aplicação de 0,8 V até a carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>.

Os nanotubos de polipirrol foram obtidos a partir de uma solução aquosa contendo 5 mmol L<sup>-1</sup> de alaranjado de metila, 8 mmol L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub> e 100 mmol L<sup>-1</sup> de pirrol. O pH da solução foi ajustado para 2, com ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A síntese foi realizada pelo método potenciostático com aplicação de 0,8 V e controle de carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>.

### 4.2 SÍNTESE DO COMPÓSITO PPy/SiO<sub>2</sub>\_2 E PPyNTs/SiO<sub>2</sub>

A síntese eletroquímica de SiO<sub>2</sub> foi realizada sobre o filme de PPy (globular ou nanotubos). A metodologia de síntese baseou-se no trabalho de *Salinas-Torres et al. (2011)* e *Fang et al. (2019)*. A síntese foi realizada da seguinte maneira: uma solução de 4,5 mol L<sup>-1</sup> Tetraetoxissilano (TEOS), 17 mol L<sup>-1</sup> de etanol 99,98% e 0,04 mol L<sup>-1</sup> de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, foi acidificada até o pH 4 com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Essa mistura foi mantida em banho ultrassônico por 30 minutos, e em seguida submetida a eletrodeposição da SiO<sub>2</sub> no eletrodo de trabalho, pelo método potenciostático com aplicação de -1,1 V, com controle de carga de 150 mC cm<sup>-2</sup>.

### 4.3 SÍNTESE QUÍMICA DA SÍLICA

Nanopartículas de sílica foram obtidas seguindo o método de Stöber com as adaptações propostas por Nozawa (2005). Para todas as sínteses utilizou-se um

banho ultratermostático (CIENTEC - 281-9), na temperatura de 20 °C durante 24 horas sob agitação constante. Inicialmente foram preparadas duas soluções, A e B. A solução A foi preparada pela adição de TEOS em etanol, sendo a concentração de TEOS 0,192 mmol L<sup>-1</sup>. A solução B foi preparada pela mistura de 5 mL de hidróxido de amônio (0,129 mol), 6 mL de água ultrapura (18,2 MΩ cm) e 25 mL de etanol (0,428 mol). Em seguida foram realizadas adições da solução A na solução B, utilizando uma bureta de 25,0 mL. O material obtido foi centrifugado e seco em estufa a 50 °C por 24 horas.

#### 4.4 SÍNTESE DO COMPÓSITO PPy/SiO<sub>2</sub>\_1

O Compósito de PPy/SiO<sub>2</sub>\_1 foi obtido por meio da técnica de eletrodeposição com controle de carga na superfície de um eletrodo de malha de aço 316 (400 mesh).

Para a síntese do PPy/SiO<sub>2</sub>\_1 utilizou-se uma solução contendo 50 mmol L<sup>-1</sup> do monômero pirrol, 10 mmol L<sup>-1</sup> de SDBS como agente dopante na obtenção do polímero e 0,05 g L<sup>-1</sup> da sílica obtida no item 4.3. A síntese foi realizada através do método potenciostático com aplicação de 0,8 V até a carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS MODIFICADOS

A caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados de área de 0,5 cm<sup>2</sup> de Ppy, Ppy/SiO<sub>2</sub>\_1, Ppy/SiO<sub>2</sub>\_2 PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> foi realizada no potenciostato Autolab PGSTAT204 utilizando uma célula convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(sat) foi usado como eletrodo de referência e uma espiral de platina de elevada área superficial como contra eletrodo, e a técnica utilizada foi a voltametria cíclica.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de SiO<sub>2</sub> foram obtidas em equipamento JEOL (modelo JEM1200EX-II) com tensão de aceleração de 80 kV. As amostras de MET foram preparadas sobre grades de cobre revestidas com Formvar, nas quais um volume aproximado de 10 µL foi adicionado por gotejamento.

## 4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS OBTIDOS

### 4.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho (*FTIR-ATR*)

Os eletrodos de PPyNTs, PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, PPy, PPy/SiO<sub>2</sub>\_1 e PPy/SiO<sub>2</sub>\_2 foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio (4000 a 600 cm<sup>-1</sup>) em um espectrofotômetro de Infravermelho BRUKER Vertex 70 equipado com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR) e cristal de germânio. Os espectros de absorbância foram obtidos em temperatura ambiente (~20°C).

### 4.7.2 Espectroscopia Raman

A caracterização espectroscópica foi feita em um microscópico Raman Confocal Witec Alpha 300R usando laser com radiação em 532 nm (CMEUFPR).

### 4.7.3 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas por meio da formação de uma gota de água destilada ou KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com o auxílio de uma seringa, na superfície dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>. A gota possuía volume aproximado de 10 µL. Foram obtidas imagens no momento exato do contato da gota de água com a superfície do material. Em seguida foi realizada a medida dos ângulos das gotas utilizando-se o *software* ImageJ®. As medidas foram realizadas em triplicata.

### 4.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram previamente recobertas com ouro e em seguida analisadas por um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6360LV (JOEL®), operando em 10 kV, e pelo microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEI, modelo Quanta FEG 450, ambos localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR

### 4.7.5 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)

os espectros de EDS foram obtidos utilizando um espectrômetro Oxford Instruments com detector SDD, acoplado ao microscópio JSM-6360LV (JOEL®), localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

#### 4.7.6 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de UV-Vis foram coletados em um equipamento Agilent Cary 60 utilizando uma cubeta de quartzo (GPMIn - UFPR).

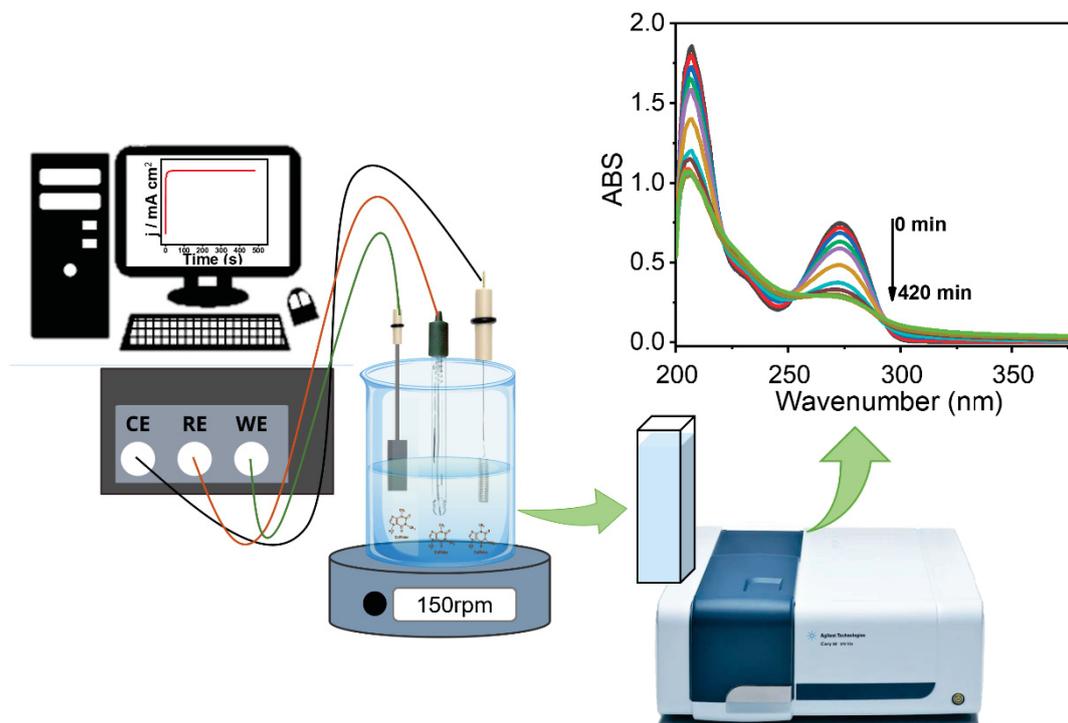
#### 4.7.7 B.E.T

As análises de área superficial e volume de poro por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas em um equipamento NOVA 2000e com uma etapa de secagem da amostra a vácuo a 90 °C durante 5 horas, seguido da obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura de N<sub>2</sub> líquido.

### 4.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O experimento de adsorção foi realizado com a aplicação de potencial nos eletrodos obtidos, para esses testes a cafeína foi utilizada como molécula modelo. As condições ideais de adsorção foram testadas variando os parâmetros de concentração de adsorvente (1, 2, 5 10, 15 e 30 mg L<sup>-1</sup>) e potencial aplicado (-0,8, -0,7, -0,6, ocp e 0,5 V). A adsorção de cafeína (Aldrich) foi realizada em uma cela eletroquímica, contendo três eletrodos, sendo que os eletrodos modificados com o compósito foram utilizados como eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(sat) e o contra eletrodo uma espiral de platina de elevada área superficial, e como eletrólito utilizou-se KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> enriquecido com cafeína. Foi utilizado o sal KCl nos ensaios de adsorção pois a cafeína apresenta uma baixa condutividade elétrica. A cada 30 min uma alíquota da solução foi retirada da cela eletroquímica e foi realizada a leitura no espectrofotômetro de UV-Vis no comprimento de onda de 200 nm a 600 nm, onde verificava a presença da cafeína, no  $\lambda$  max = 273 nm (Figura 5). O sistema permaneceu em agitação constante de 150 rpm durante todo o processo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 5. Representação esquemática do sistema utilizado para os experimentos de eletrossorção



FONTE: O autor (2023).

A capacidade de adsorção ( $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )), dos adsorventes foi calculada por uma relação de balanço de massa, que representa a quantidade de composto adsorvido por quantidade de adsorvente utilizando a equação 1, descrita anteriormente.

#### 4.8.1 Adsorção da cafeína em empregando o eletrodo de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> em amostra de água de torneira

Foi avaliado o desempenho dos eletrodos na adsorção de cafeína, utilizando água de torneira coletada no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, no preparo do eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados utilizando cafeína na concentração de 15 mg L<sup>-1</sup>, e seguiu-se o mesmo procedimento de aplicação de potencial para adsorção, descrito no item 3.8.

#### 4.8.2 Curva analítica

A curva analítica foi elaborada para a realização dos cálculos de concentração de cafeína. As soluções de cafeína foram preparadas nas concentrações 1, 5, 10, 15 e 30 mg L<sup>-1</sup>. Foram realizadas medidas de absorbância em um espectrofotômetro na

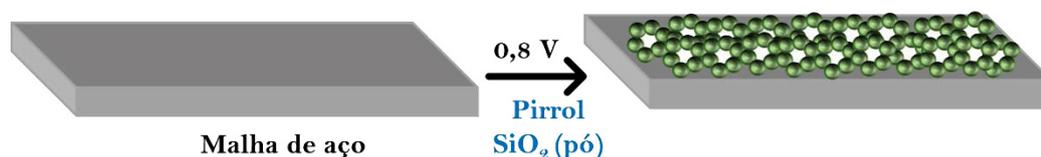
região do UV-vis para a observação da banda de absorção máxima, que se encontra em 273 nm. A curva analítica foi construída em triplicata.

## 5 RESULTADOS

Neste trabalho foram utilizadas diferentes rotas de obtenção do compósito Ppy/SiO<sub>2</sub> com intuito de verificar se a metodologia de síntese influencia na capacidade de adsorção, bem como, qual material apresenta maior potencial para futura utilização em um sistema de separação por fluxo de micropoluentes. Sendo assim, a seção de resultados e discussão foi dividida em duas partes, de acordo com a natureza do compósito sintetizado.

Na parte I são apresentados os resultados da síntese química da sílica e da formação do compósito de polipirrol com sílica (PPy/SiO<sub>2</sub>\_1). A síntese do PPy/SiO<sub>2</sub>\_1 foi realizada na presença de partículas de SiO<sub>2</sub> (Figura 6). Os materiais obtidos foram caracterizados por MEV, MET, Voltametria cíclica (VC), espectroscopias Raman, e no infravermelho e impedância eletroquímica (EIE). A capacidade de adsorção do material foi acompanhada por espectroscopia no UV-Vis e EIE e a atividade eletrocatalítica por VC.

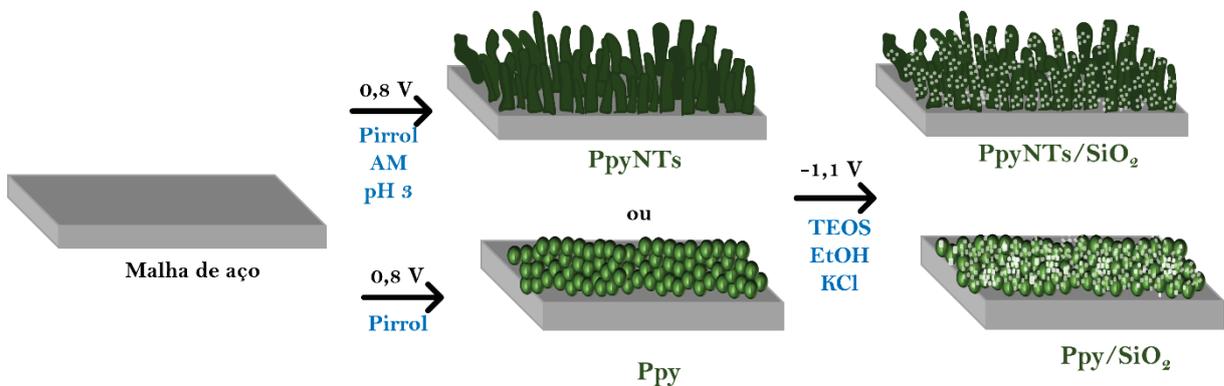
Figura 6. Esquema da síntese eletroquímica do filme globular de PPy com sílica obtida pelo método químico (PPy/SiO<sub>2</sub>\_1)



FONTE: O autor (2023).

Na parte II são apresentados os resultados da síntese eletroquímica dos compósitos (PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e PPy/SiO<sub>2</sub>\_2), onde a sílica foi obtida pelo método sol-gel assistido eletroquimicamente (Figura 7). Os eletrodos modificados foram caracterizados por MEV, espectroscopias Raman e no infravermelho. A investigação das propriedades eletrocatalíticas do material foi realizada por meio de VC, e a capacidade de adsorção acompanhada por espectroscopia no UV-Vis.

Figura 7. Esquema da síntese eletroquímica de nanotubos de PPy com sílica (PPyNTs/SiO<sub>2</sub>) e filme globular de PPy com sílica (PPy/SiO<sub>2</sub>\_2), a sílica obtida pelo método sol-gel assistido eletroquimicamente



FONTE: O autor (2023).

## 5.1 PARTE I – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES DE ADSORÇÃO DOS ELETRODOS DE PPy E DO COMPÓSITO PPy/SiO<sub>2</sub>\_1

A primeira etapa para obtenção do PPy/SiO<sub>2</sub>\_1, foi a síntese da sílica através de rota química. O material obtido em forma de pó foi caracterizado pelas técnicas de MET e espectroscopia no infravermelho, e utilizado no preparo do compósito PPy/SiO<sub>2</sub>\_1. A seguir são apresentadas as caracterizações de cada etapa da obtenção do híbrido, e por fim os eletrodos foram testados como adsorventes de cafeína.

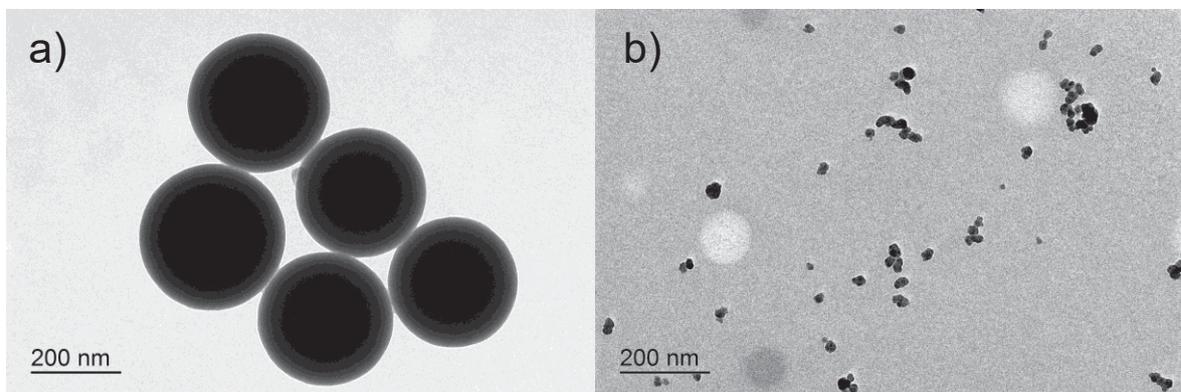
### 5.1.1 Caracterização da sílica obtida por síntese química

A síntese da sílica em pó foi realizada com controle de temperatura a 20 °C durante 24 h, seguindo a metodologia de *Stober 1968* (STOBER; FINK; ERNST BOHN, 1968) com as adaptações propostas por *Nozawa 2005* (NOZAWA et al., 2005). Primeiramente a síntese foi realizada apenas com agitação, mas as partículas obtidas apresentaram um tamanho elevado, na ordem de 200-400 nm (Figura 8 (a)), o que pode dificultar o processo de transporte dessas partículas até a superfície do eletrodo na etapa de deposição.

Segundo *Edrissi; 2011* a utilização de irradiação de ultrassom melhora a transferência de massa sólido-líquido na solução de reação pela formação contínua, crescimento e colapso implosivo de bolhas no líquido, ocasionando a diminuição do tamanho de partícula, além de aumentar a velocidade da reação, ocasionando

também a redução no tempo de síntese (EDRISSI; SOLEYMANI; ADINEHNIA, 2011). Sendo assim, durante a primeira hora de síntese a solução foi sonicada em uma frequência de 20 kHz e o efeito da utilização da irradiação de ultrassom durante a síntese pode ser observado na Figura 8(b). Nota-se uma diminuição significativa no tamanho de partícula, indicando que a utilização da irradiação de ultrassom foi eficaz em diminuir o tamanho de partícula. Além disso, quando utilizada a irradiação de ultrassom as partículas de sílica não apresentaram formato esférico, mas sim um formato irregular e heterogêneo.

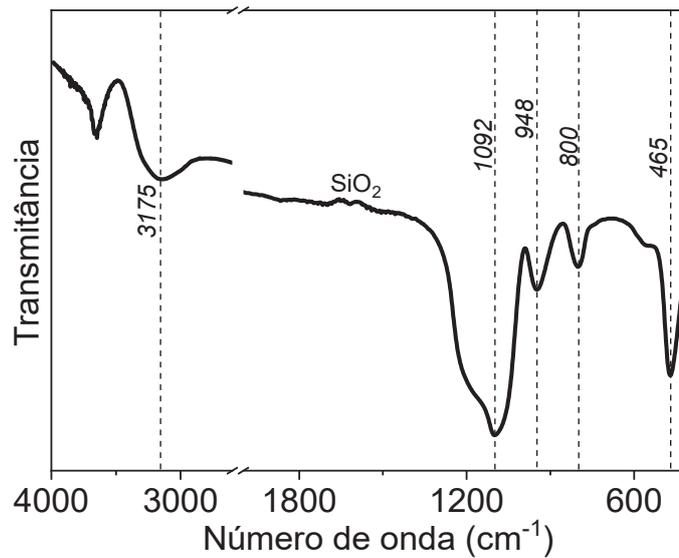
Figura 8. Imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão: (a) SiO<sub>2</sub> e (b) SiO<sub>2</sub>\_Ultrassom



FONTE: O autor (2023).

A formação da sílica foi confirmada por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Na Figura 9, é possível observar as bandas em  $1092\text{ cm}^{-1}$ ,  $465\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas à vibração de estiramento das bandas Si-O-Si típicas da estrutura inorgânica (BETTINI et al., 2022; CHAO et al., 2020; KIM et al., 2016). A banda em  $948\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de flexão de Si-OH e na região de  $3175\text{ cm}^{-1}$  estão localizados os estiramentos simétricos dos grupos hidroxila dos silanóis e também de moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica através de ligações de hidrogênio (BETTINI et al., 2022; LIANG et al., 2012).

Figura 9. Espectro de FTIR da sílica obtida por síntese química



FONTE: O autor (2023).

### 5.1.2 Síntese eletroquímica do Compósito Ppy/SiO<sub>2</sub>\_1

Utilizando a sílica descrita anteriormente foi realizada a síntese do compósito Ppy/SiO<sub>2</sub>\_1. A sílica obtida pelo método Stober misturada com o monômero pirrol foi dispersa em uma solução do surfactante SBDS, com auxílio do banho ultrassônico, tendo como objetivo diminuir os agregados de sílica. Possivelmente durante este processo os monômeros de pirrol adsorvem na superfície da SiO<sub>2</sub>. A adesão do pirrol pode ocorrer tanto por meio de intertravamento mecânico nos mesoporos quanto por meio de interações ácido-base de Lewis entre os grupos amino do silano (base de Lewis) e pirrol (conhecido por seu caráter ácido de Lewis). A aplicação de potencial leva as partículas de sílicas com pirrol até a superfície do eletrodo formando o filme de polipirrol com sílica (LIU et al., 2008; SAAD et al., 2017).

A síntese eletroquímica dos eletrodos modificados de PPy e PPy/SiO<sub>2</sub> foi realizada em condições potencioestáticas com controle de carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>. A Figura 10 apresenta os transientes corrente-tempo para a eletropolimerização do PPy na presença e ausência de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Observa-se que a presença das nanopartículas afetou de alguma forma o mecanismo de crescimento do PPy. Para melhor compreender as diferenças observadas nas curvas obtidas neste trabalho, o perfil cinético da eletropolimerização foi devidamente estudado por meio do

mecanismo de formação. Palomar-Pardavé et al. (PALOMAR-PARDAVÉ et al., 2005) propuseram um modelo físico-químico teórico que descreve os gráficos  $j-t$ . De acordo com este trabalho, as formas de curva obtidas mostradas na Figura 10 envolvem a presença de duas reações de eletrodo simultâneas: uma está relacionada ao 3D nucleação e crescimento do PPy limitado pela reação de transferência de massa, denominada  $J_{3D}$ , e o outro é o processo faradaico de oxidação do pirrol nos núcleos de crescimento da superfície do PPy, denominado  $J_{EO}$ . A corrente total pode ser descrita como a soma de ambas as contribuições, conforme descrito na equação 8:

$$J_{total} = J_{EO} + J_{3D} \quad \text{Equação 8}$$

A contribuição da nucleação e crescimento 3D do PPy ( $J_{3D}$ ) e a oxidação de Pirrol na superfície de Ppy ( $J_{EO}$ ) pode ser descrita da seguinte forma (PALOMAR-PARDAVÉ et al., 2005):

$$J_{OE}(t) = P1 \left( 1 - \exp\left\{-P2\left[t - \frac{1 - \exp(-P3t)}{P3}\right]\right\}\right) \quad \text{Equação 9}$$

e

$$J_{3D}(t) = P4t^{-1/2} \left( 1 - \exp\left\{-P2\left[t - \frac{1 - \exp(-P3t)}{P3}\right]\right\}\right) \quad \text{Equação 10}$$

Com:

$$P1 = \left(\frac{2C_0M}{\pi\rho}\right)^{\frac{1}{2}} zFk_{EO} \quad \text{Equação 11}$$

$$P2 = \left(\frac{8\pi C_0}{\rho}\right)^{1/2} N_0 \pi D \quad \text{Equação 12}$$

$$P3 = A \quad \text{Equação 13}$$

$$P4 = zFD^{1/2}C_0\pi^{-1/2} \quad \text{Equação 14}$$

Onde  $c_0$  é a concentração da solução do pirrol,  $F$  é a constante de Faraday,  $\rho$  é a densidade do depósito,  $M$  é sua massa molar,  $z_{EO}F$  é a carga molar transferida durante o processo de oxidação do pirrol,  $k_{EO}$  é a constante de velocidade para a

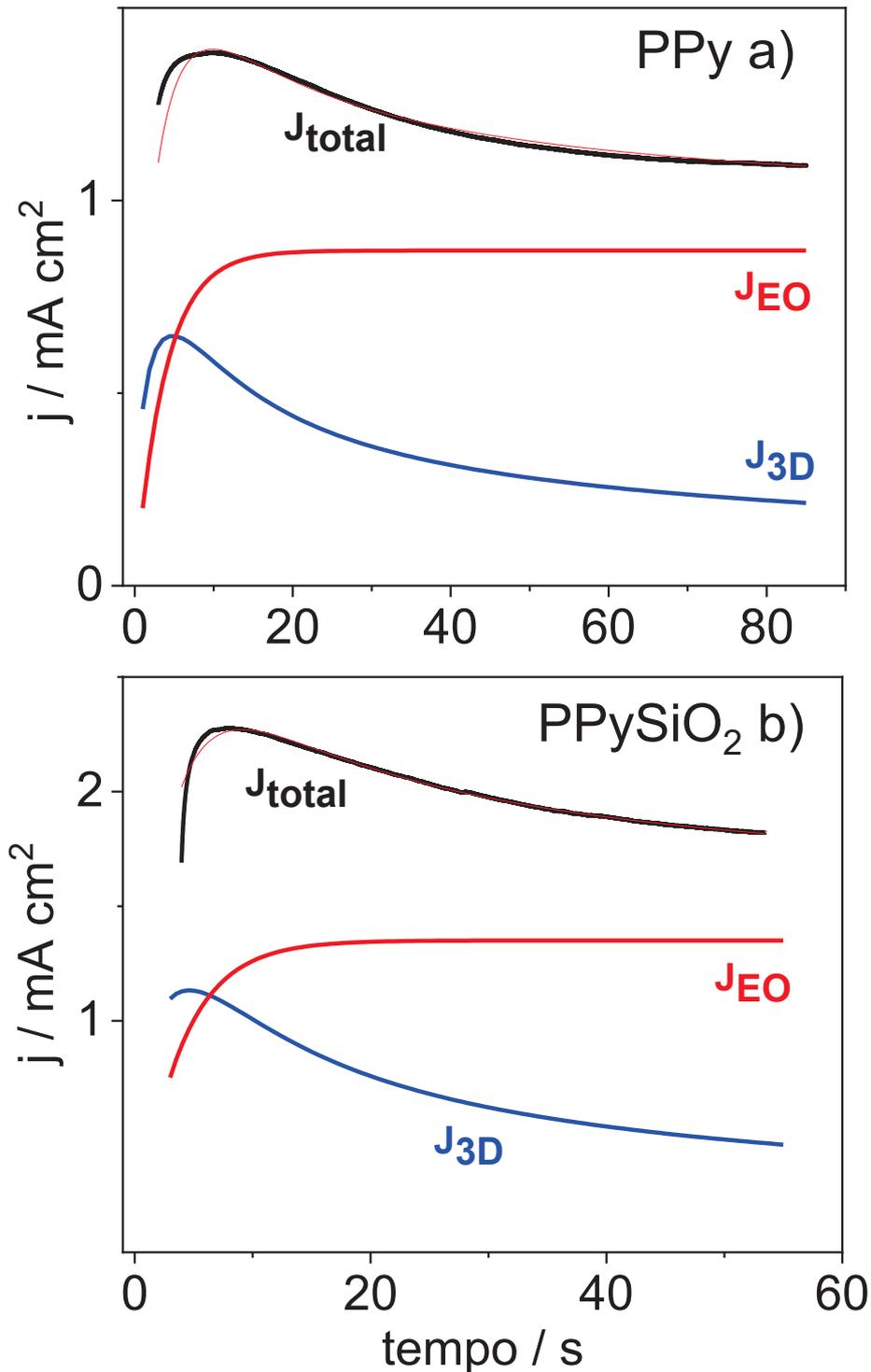
reação de oxidação do pirrol na superfície do polipirrol,  $D$  é o coeficiente de difusão do pirrol,  $A$  é a taxa de nucleação do polipirrol e  $N_0$  é a densidade numérica dos locais ativos para a nucleação do polipirrol na superfície do eletrodo.

Substituindo as Equações 9 e 10 na equação 8,  $J_{total}$  pode ser descrito da seguinte maneira:

$$J_{total} = (P1 + P4t^{-1/2}) \left( 1 - \exp \left\{ -P2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P3t)}{P3} \right] \right\} \right) \quad \text{Equação 15}$$

Os dados experimentais de corrente vs. tempo foram ajustados de acordo com a Equação 15 utilizando um ajuste de curva não-linear. Os valores de  $P1$ ,  $P2$ ,  $P3$  e  $P4$  dos transientes experimentais de corrente-tempo obtidos por meio do ajuste estão mostrados na Tabela 1. Ambos os materiais podem ser representados por este modelo teórico, como visto na Figura 10.

Figura 10. Comparação entre o transiente de densidade de corrente experimental e gerado pelo ajuste não linear e deconvolução de  $J_{total}$  nas contribuições  $J_{EO}$  e  $J_{3D}$  para os filmes de (A) PPy e (B) PPy/SiO<sub>2</sub>.



FONTE: O autor (2023).

Os eletrodos modificados exibiram um  $J_{total}$  dependente tanto de  $J_{EO}$  quanto de  $J_{3D}$  durante todo o tempo de eletropolimerização (Figura 10), indicando que a nucleação não é tão instantânea, e este processo é acompanhado pela oxidação de

alguns monômeros de pirrol, parte da corrente medida esta associada ao crescimento do polímero na superfície do eletrodo, relacionado com  $J_{3D}$ , e o restante,  $J_{PO}$ , é usado para oxidação de Py na superfície, o que ajuda no crescimento subsequente do PPy(LICONA-SÁNCHEZ et al., 2010; PALOMAR-PARDAVÉ et al., 2005).

Tabela 1. Parâmetros P obtidos a partir da extrapolação de ajuste dos resultados experimentais mostrados na Figura 10,  $R^2 > 0,98$ .

<b>Eletrodo</b>	<b>P1/(mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>P2 /(s<sup>-1</sup>)</b>	<b>P3 / (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>P4 /(mA cm<sup>-2</sup> s<sup>1/2</sup>)</b>
<b>PPy</b>	0,87	0,26	$1,2 \times 10^{20}$	1,98
<b>PPy/SiO<sub>2</sub></b>	1,35	0,27	$8,4 \times 10^{14}$	3,41

Analisando os valores de P3 (Tabela 1), que são correspondentes à taxa de nucleação do polipirrol, obtidos pelo ajuste dos transientes corrente-tempo, é possível verificar que o filme de PPy (Figura 10(a)) apresenta uma taxa de nucleação de aproximadamente 143 mil vezes maior quando comparado ao filme de PPy/SiO<sub>2</sub> (Figura 10 (b)), possivelmente pelo fato de a primeira etapa, a da nucleação, é mais rápida sem o uso de sílica. Quando a sílica é adicionada na síntese do filme de PPy (Figura 10(b)), há um aumento significativo na corrente, uma possível explicação é que a sílica pode estar influenciando a deposição tridimensional do polipirrol, expondo mais dos sítios ativos do polímero causando aumento da corrente. Durante o processo de deposição pode ocorrer dos monômeros de pirrol adsorverem na superfície da SiO<sub>2</sub> e a adesão do pirrol pode ocorrer tanto por meio de intertravamento mecânico nos mesoporos quanto por meio de interações ácido-base de Lewis entre os grupos amino do silano (base de Lewis) e pirrol (conhecido por seu caráter ácido de Lewis). A aplicação de potencial leva as partículas de sílicas com pirrol até a superfície do eletrodo formado o filme de polipirrol com sílica (LIU et al., 2008; SAAD et al., 2017). Nota-se que o valor de P4 (Tabela 1) obtido, que está relacionado aos processos difusão durante a deposição, é aproximadamente 1,7 vezes maior para o compósito de PPy/SiO<sub>2</sub>, indicando que o processo difusional quando adicionado a sílica na síntese é aumentando, sendo essa uma possível explicação da síntese ocorrer mais rapidamente quando tem-se a presença de SiO<sub>2</sub>(PALOMAR-PARDAVÉ et al., 2005).

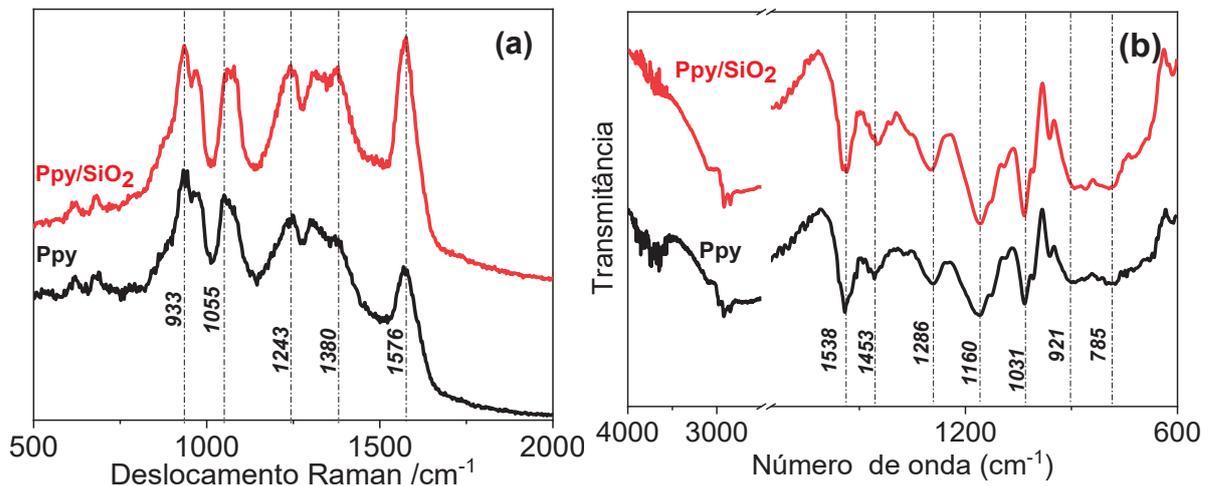
O compósito formado foi caracterizado estruturalmente utilizando-se as técnicas de espectroscopia de Raman e no Infravermelho e sua morfologia foi analisada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

### 5.1.3 Caracterização morfológica e espectroscópica do compósito Ppy/SiO<sub>2</sub>\_1

#### 5.1.3.1 Espectroscopia Raman e no Infravermelho

As técnicas de espectroscopia de Raman e no Infravermelho foram utilizadas na caracterização estrutural dos eletrodos, e os espectros estão apresentados na Figura 11. Os eletrodos modificados apresentaram bandas no Raman características da estrutura do PPy (Figura 11 (a)), como as bandas em 933 cm<sup>-1</sup> (C-H), 1055 cm<sup>-1</sup> (C-H), 1243 cm<sup>-1</sup> (N-H) em 1380 cm<sup>-1</sup> (C-C) e 1576 cm<sup>-1</sup> (C=C) (FENG et al., 2017; HRYNIEWICZ et al., 2019). O filme também tem a presença da banda em 976 cm<sup>-1</sup>, que é referente a vibração da forma benzoide do PPy, quando adicionada a sílica a banda em 1055 cm<sup>-1</sup> referente a deformação fora do plano da ligação C-H é deslocada, isso pode ser devido a uma interação entre a sílica e o PPy (DE LAZZARI et al., 2019b; FENG et al., 2017).

Figura 11 . (a) Espectros de Raman e (b) espectros FTIR em modo ATR dos eletrodos de PPy e PPy/SiO<sub>2</sub>



FONTE: O autor (2023).

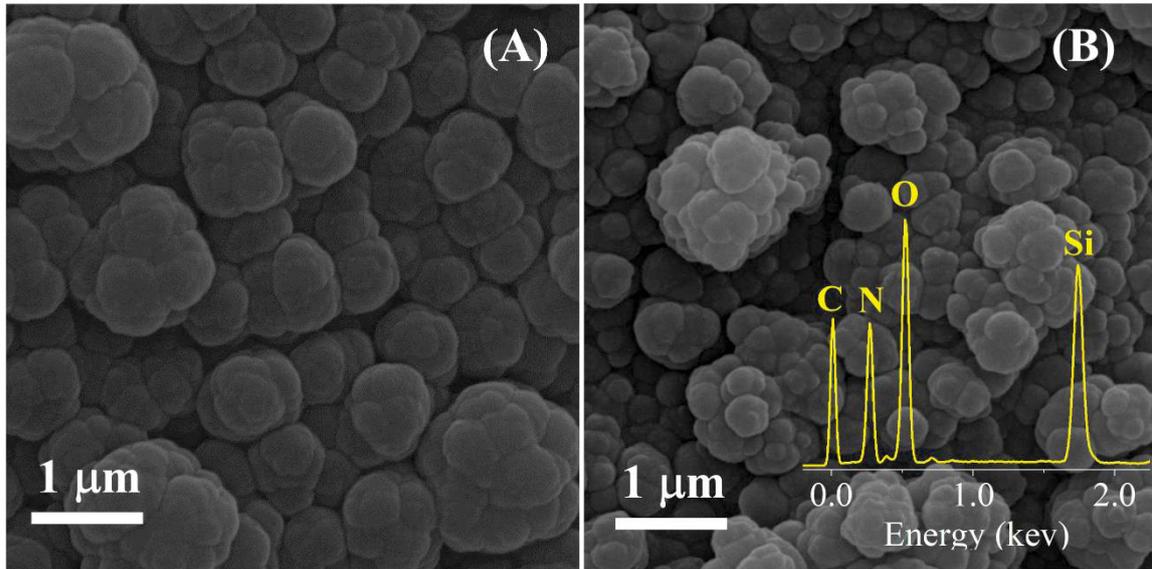
Os espectros no infravermelho dos eletrodos modificados foram feitos diretamente no eletrodo no modo de refletância total atenuada (ATR) com acessório de cristal de germânio. Os espectros para os eletrodos estão apresentados na Figura 11 (b). Ambos os espectros apresentaram as bandas características do PPy, como as

bandas em  $1538\text{ cm}^{-1}$  que é associada ao modo padrão de estiramento do anel pirrol (C=C), a banda em  $1286\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações C-N e N-H, e tem um pequeno deslocamento com adição de sílica, que pode ser relacionada a uma interação do tipo ligação de hidrogênio com o grupo silanol (HRYNIEWICZ et al., 2019; SHE et al., 2021). A banda em  $1160\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações C-H, a banda em  $1031\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a vibração da ligação C-H, a banda em  $921\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração da ligação C-C fora do plano, e apresentaram um pequeno deslocamento com a adição de sílica, que pode estar relacionado com a vibração de flexão de Si-OH, e à vibração de estiramento das bandas Si-O-Si. Já a banda em  $784\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação da ligação C-H dos anéis de PPy fora do plano (HRYNIEWICZ et al., 2019; KIM et al., 2016; SHE et al., 2021).

#### 5.1.3.2 Espectroscopia eletrônica de varredura e de raios X por energia dispersiva

É amplamente discutido que uma maior área de superfície pode influenciar diretamente nos processos de adsorção, sendo assim, a morfologia dos eletrodos foi estudada por MEV. Pode-se observar na Figura 12 (a) que os eletrodos modificados de PPy apresentaram morfologia globular, com formação de agregados e morfologia superficial uniforme, conhecida como “couve-flor”, frequentemente encontrada em filmes de PPy (CASTAGNO; DALMORO; AZAMBUJA, 2011). Quando  $\text{SiO}_2$  foi adicionado à síntese de PPy Figura 12 (b), o compósito manteve a morfologia esférica globular semelhante à observada para PPy (Figura 12 (a)), indicando que o polipirrol pode estar envolvendo as partículas de sílica. A princípio, parece haver maior quantidade de aglomerados de menor tamanho, porém não é possível identificar nenhum padrão de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , o que pode indicar que algumas dessas partículas estão totalmente recobertas pelo PPy, corroborando com o que foi discutido anteriormente no ajuste não linear e deconvolução de  $J_{\text{total}}$ , onde durante o processo de deposição pode ocorrer dos monômeros de pirrol adsorverem na superfície da  $\text{SiO}_2$ , e com a aplicação de potencial as partículas de sílicas envolvidas no monômero pirrol são levadas até a superfície do eletrodo formado o filme de polipirrol com sílica (LIU et al., 2008; SAAD et al., 2017). A presença de  $\text{SiO}_2$  foi confirmada por análise EDS, inserida na Figura 12(b), indicando a presença de silício (Si) e, oxigênio (O) correspondeu à sílica e, carbono (C) e nitrogênio (N) associados ao PPy.

Figura 12. Imagens de MEV dos eletrodos de (A) PPy (B) PPy/SiO<sub>2</sub>



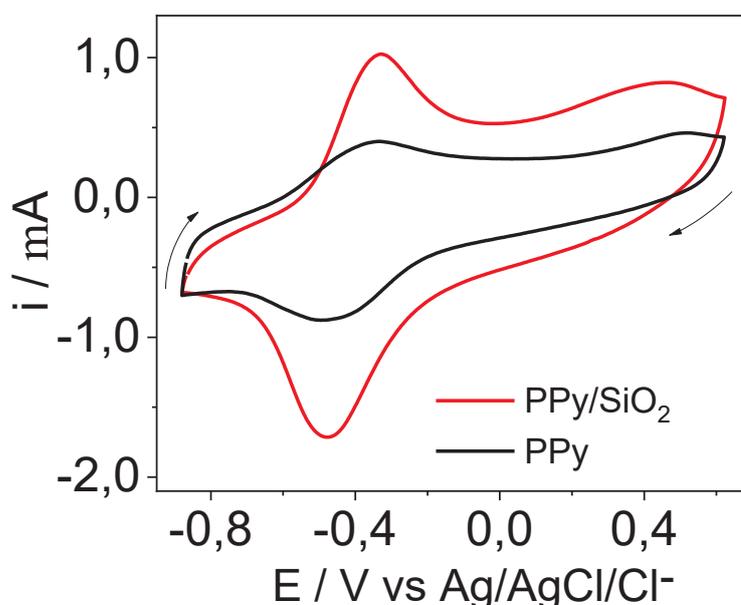
FONTE: O autor (2023).

#### 5.1.4 Caracterização eletroquímica do compósito PPy/SiO<sub>2</sub>\_1

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para compreender o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados. Primeiramente foram realizados 20 ciclos, onde a partir do 8º ciclo o filme já se apresentava estável. O 9º ciclo de cada voltamograma a uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> é mostrado na Figura 13. Ambos os eletrodos apresentaram o par redox em -0,26 / -0,46 V atribuído à primeira oxidação/redução do PPy, características do polímero, o eletrodo apresentou boa reversibilidade sem eletroatividade evidente das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>(HOSTERT et al., 2016). Os filmes foram sintetizados com controle da carga de deposição na eletropolimerização, levando a quantidades semelhantes de PPy eletrodepositado em ambos os eletrodos, embora o eletrodo contendo sílica apresentou uma resposta de corrente mais alta, esse comportamento pode ser explicado pela mudança na morfologia da interface (DE LAZZARI et al., 2019b; FRUTOS; OTERO; ROMERO, 2007). Conforme observado nas imagens de MEV (Figura 12 (B)), a presença de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> durante a etapa de polimerização leva a uma aparente diminuição do tamanho dos aglomerados, de modo que a interface eletroativa fica mais exposta ao eletrólito e mais sítios ativos de PPy estão disponíveis para reações

redox, esse comportamento foi observado anteriormente em outros filmes PPy, como no trabalho de Liu et al (LIU; HSU; WU, 2020), que ao adicionar nanopartículas de sílica no filme de PPy, proporcionou um melhor desempenho eletroquímico, atribuído a maior área superficial induzida pelas nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

Figura 13. Voltamograma ciclicos dos eletrodos de PPy e PPy/SiO<sub>2</sub>\_1 a 20 mV s<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



FONTE: O autor (2023).

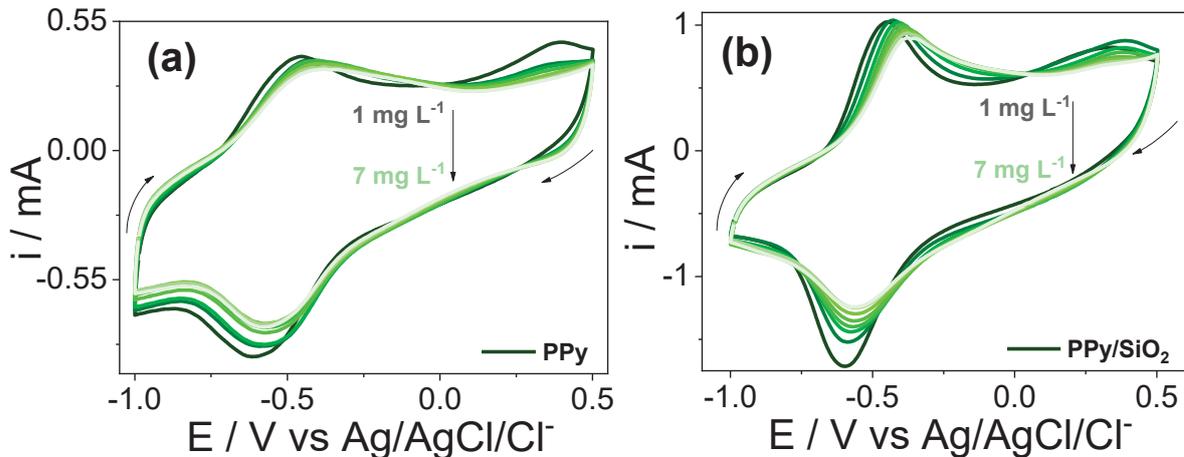
#### 5.1.5 Avaliação da atividade electrocatalítica do compósito PPy/SiO<sub>2</sub>\_1

É conhecido na literatura que os filmes de PPy apresentam propriedades electrocatalíticas nos processos de oxidação e redução de diferentes espécies orgânicas (LI et al., 2020; MAO et al., 2019; MOGHADDAM et al., 2015; WANG et al., 2019), no entanto, esta não é uma característica esperada neste trabalho, uma vez que é de interesse que os micropoluentes estudados aqui adsorvam na estrutura polimérica de forma reversível sem sofrer reações eletroquímicas, uma vez que qualquer alteração em sua estrutura prejudicaria futuramente a adsorção e detecção.

Desta forma, para estudar este efeito, foram realizados voltamogramas cíclicos utilizando os filmes de PPy e PPy/SiO<sub>2</sub>, como eletrodos de trabalho na presença de diferentes quantidades do analito. Para estes testes utilizou-se a cafeína como analito, sendo essa a molécula modelo escolhida neste trabalho. Foram realizadas sete adições de cafeína, após cada adição realizou-se a varredura eletroquímica até a

estabilização da corrente. Na Figura 14 é possível observar que em ambos os eletrodos o comportamento foi semelhante, uma diminuição gradual da corrente, tipicamente encontrada no efeito de envenenamento, que corresponde a uma forte adsorção do analito na superfície eletroativa, bloqueando a difusão iônica (DE LAZZARI et al., 2019a). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 14. Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> dos eletrodos de (a) PPy (b) PPy/SiO<sub>2</sub> na presença de diferentes quantidades de cafeína

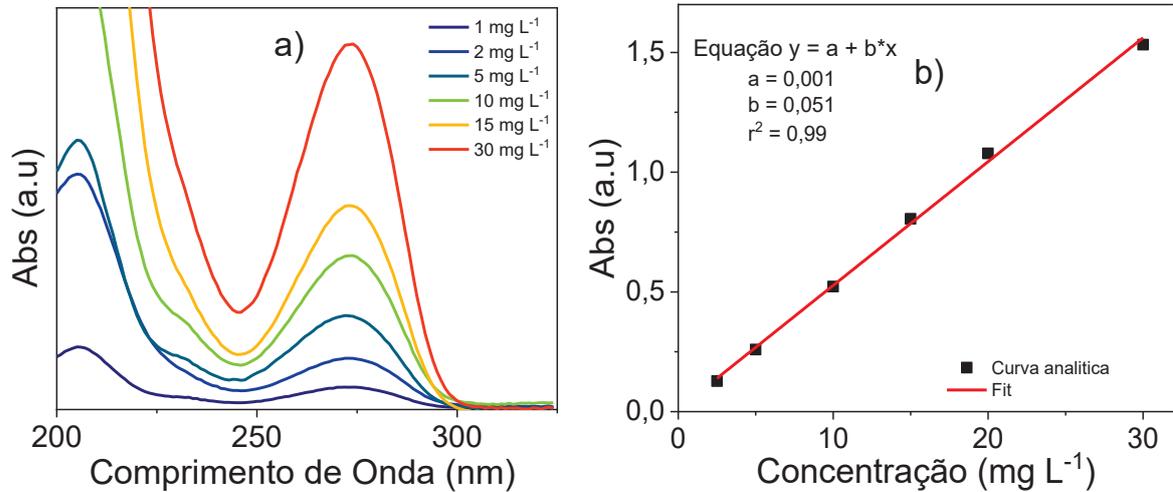


FONTE: O autor (2023).

#### 5.1.6 Estudos de adsorção do compósito PPy/SiO<sub>2</sub>

Os eletrodos modificados de PPy e PPy/SiO<sub>2</sub> foram utilizados para adsorção de cafeína. Primeiramente, foi construída uma curva analítica para a cafeína como mostrado na Figura 15. A curva foi utilizada para os cálculos de concentração e foi elaborada com os dados de absorbância coletados no comprimento de onda de 273 nm. A curva analítica obtida para a cafeína foi  $abs = 0,001 + 0,051 \times conc.$ ,  $R^2 = 0,99$ .

Figura 15. Espectros de absorção no UV-Vis (A) e curva analítica da cafeína (B). As soluções foram preparadas em água ultrapura.



FONTE: O autor (2023).

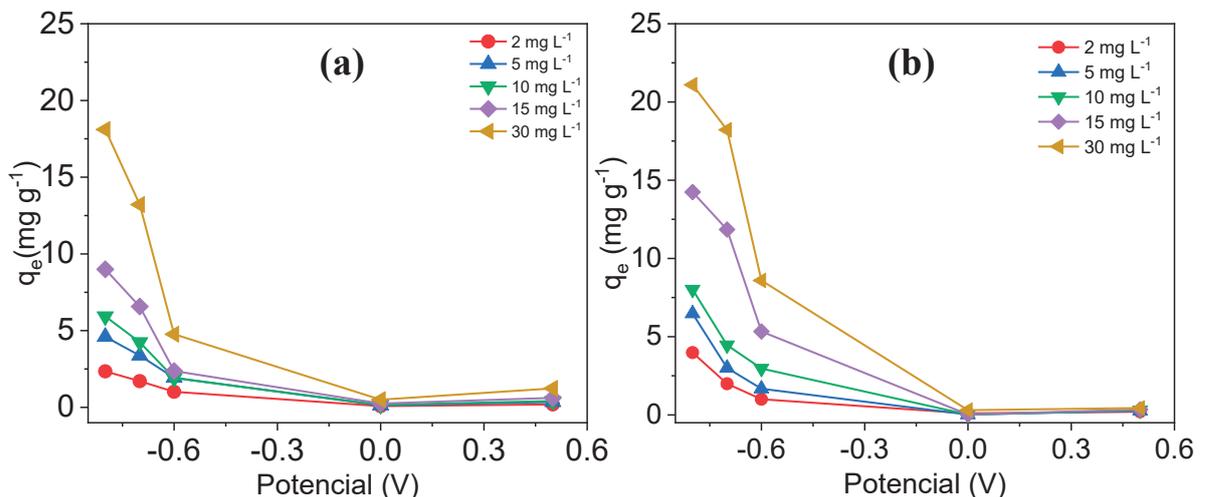
Os experimentos de adsorção seguiram com aplicação de diferentes potenciais no eletrodo de trabalho, com o polímero na forma reduzida, na forma oxidada e sem a aplicação de potencial, em uma solução de cafeína com KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes concentrações. A adsorção foi acompanhada por meio da técnica de espectroscopia de UV-Vis, como descrita no item 3.8, e todos os testes foram realizados em triplicata. Quando o estágio de equilíbrio de adsorção entre a solução e o adsorvente foi atingido, a quantidade de moléculas adsorvidas ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) em equilíbrio foi calculada pela equação 1.

Observa-se na Figura 16 que o compósito apresentou a maior capacidade de adsorção, em todas as concentrações testadas, no potencial de -0,8 V, onde o polímero está menos oxidado, possivelmente devido aos orbitais  $\pi$  do PPy serem encontrados em maior extensão ao longo da estrutura polimérica, corroborando com o trabalho de De Lazzari, et al. (DE LAZZARI et al., 2019b). O PPy quando dopado com surfactantes apresenta a possibilidade de modular sua hidrofobicidade com a aplicação de potencial, favorecendo o contato do analito com a superfície do eletrodo, devido a uma reorientação das moléculas de surfactante, que possibilita uma melhora na afinidade pela cafeína, efeito similar foi observado por Ren et al, na adsorção de

corantes, utilizando PPy dopado com diferentes surfactantes aniônicos (REN et al., 2018).

O eletrodo contendo sílica apresentou um  $q_e$  21,22  $\text{mg g}^{-1}$ , sendo aproximadamente 1,2 vezes maior que o  $q_e$  máximo encontrado para o eletrodo com apenas PPy, isso pode ser devido ao eletrodo com sílica apresentar uma área superficial levemente maior como indicado nas imagens de MEV, nos dados obtidos pelo ajuste dos dados de EIE e observado pelo aumento de corrente na técnica de VC.

Figura 16. Capacidade de adsorção dos eletrodos de (a) PPy e (b) PPy/SiO<sub>2</sub> em diferentes potenciais, em KCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  enriquecido com cafeína



FONTE: O autor (2023).

### 5.1.7 Conclusões parciais

A sílica foi obtida com sucesso, por meio de rota química, a utilização de radiação de ultrassom foi efetiva em diminuir o tamanho de partícula, com formação de partículas uniformes. O composto de PPy e SiO<sub>2</sub> foi obtido e caracterizado pelas técnicas de FTIR, Raman, MEV e EDS. Não foi possível notar mudanças significativas nos espectros de FTIR e Raman com a adição de SiO<sub>2</sub> no filme de PPy, indicando uma interação apenas de superfície, através da técnica de EDS, pode-se confirmar a presença de silício e oxigênio, correspondentes à sílica. Nas imagens de MEV, pode-

se notar que ao adicionar  $\text{SiO}_2$  ocorre uma aparente diminuição do tamanho dos aglomerados, aumentando a área superficial do material, que levou a um aumento de corrente observada na técnica de VC.

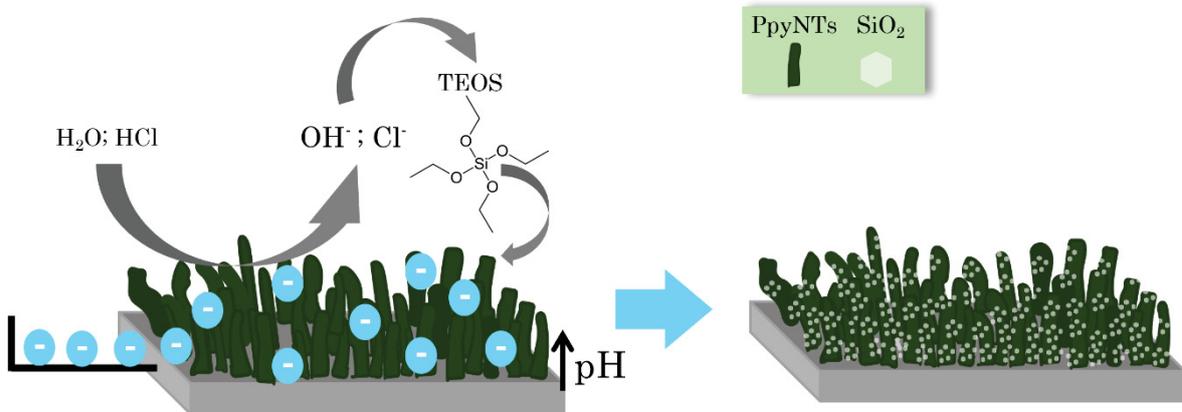
Quando testado diferentes potenciais para adsorção notou-se que a capacidade máxima de adsorção é alcançada com o potencial de  $-0,8 \text{ V}$ , possivelmente devido aos orbitais  $\pi$  do PPy serem encontrados em maior extensão ao longo da estrutura polimérica, e o eletrodo contendo sílica apresenta a maior capacidade de adsorção, que pode estar relacionado ao eletrodo apresentar uma maior área superficial que contribui para aumentar a capacidade de adsorção do eletrodo.

## 5.2 PARTE II – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DOS ELETRODOS DE PPy E PPyNTs E DOS COMPÓSITOS DE AMBOS COM SÍLICA OBTIDA POR ROTA ELETROQUÍMICA

Os eletrodos de PPyNTs descritos nesse tópico foram obtidos utilizando alaranjado de metila (AM) como *hard template* para a polimerização, uma vez que o monômero pirrol polimeriza ao longo dos agregados de AM devido às interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio (JOULAZADEH; NAVARCHIAN, 2015). O eletrodo de PPy foi sintetizado na presença do surfactante SDBS, devido ao fato que a presença de um surfactante aniônico possibilitar a afinidade por moléculas orgânicas ser modulada por estímulos eletroquímicos redox, como descrito anteriormente por *Ren et al* (REN et al., 2018).

A deposição do filme de sílica foi realizada com base na metodologia adaptada de *Salinas-Torres et al. (2011)* e *Walcarius (2021)*. A técnica de sol-gel assistida eletroquimicamente é utilizada para modificar materiais condutores com silano (FANG et al., 2019; WALCARIUS, 2021b, 2021a). Ela é baseada na aplicação de um potencial negativo, baixo o suficiente para gerar a quantidade necessária de íons hidróxido na interface eletrodo-solução. A evolução do hidrogênio após a redução eletroquímica da água ou a redução do oxigênio dissolvido leva a um aumento do pH nos arredores do eletrodo que hidrolisa os precursores, produzindo partículas coloidais que coalescem para formar a sílica na superfície do eletrodo (Figura 17) (SALINAS-TORRES et al., 2011b; WALCARIUS et al., 2007; WU et al., 2013). A formação de SiO<sub>2</sub> na superfície dos eletrodos foi confirmada por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS).

Figura 17. Esquema da eletrodeposição da SiO<sub>2</sub> pelo método sol gel, com aplicação de -1,1V e carga de deposição de 0,125 mC.



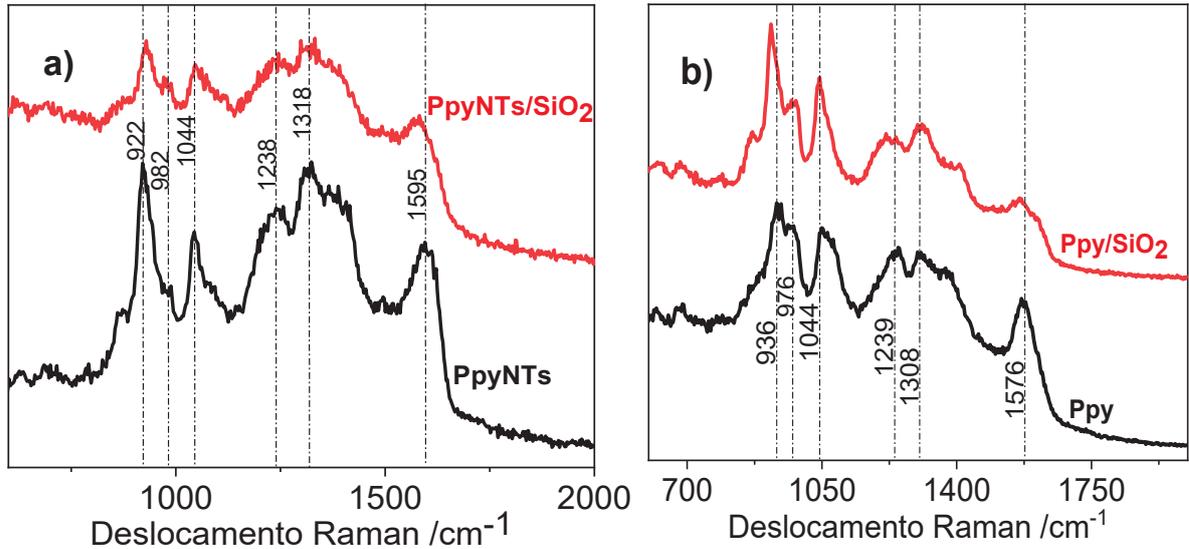
FONTE: O autor (2023).

## 5.2.1 Caracterização espectroscópica e morfológica do compósito PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e PPy/SiO<sub>2</sub>\_2

### 5.2.1.1 Espectroscopia Raman e no Infravermelho

A caracterização estrutural dos eletrodos de PPy e PPyNTs com e sem SiO<sub>2</sub> foram realizadas através da técnica de espectroscopia de Raman e Infravermelho. Na Figura 18 (a) são apresentados os espectros obtidos para os eletrodos de PPyNTs e filme de PPy, ambos apresentaram bandas no Raman características da estrutura do Ppy, como as bandas em 922 - 936 cm<sup>-1</sup> referentes à vibração dos anéis benzênicos, a banda em 1595 - 1576 cm<sup>-1</sup> que está associada à deformação no plano da ligação N-H e as vibrações C=C, a banda em 1044 cm<sup>-1</sup> é referente as deformações dos anéis de Py, a banda em 1238 - 1239 cm<sup>-1</sup> é atribuída a flexão da ligação N-H, a banda em 982 - 976 cm<sup>-1</sup>, é referente à vibração da forma benzoide do PPy, e pôr fim a banda em 1318 - 1308 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-C. (DE LAZZARI et al., 2019b; FENG et al., 2017; HRYNIEWICZ et al., 2019).

Figura 18. Espectros Raman dos eletrodos de (a) PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e (b) PPy e PPy/SiO<sub>2</sub>

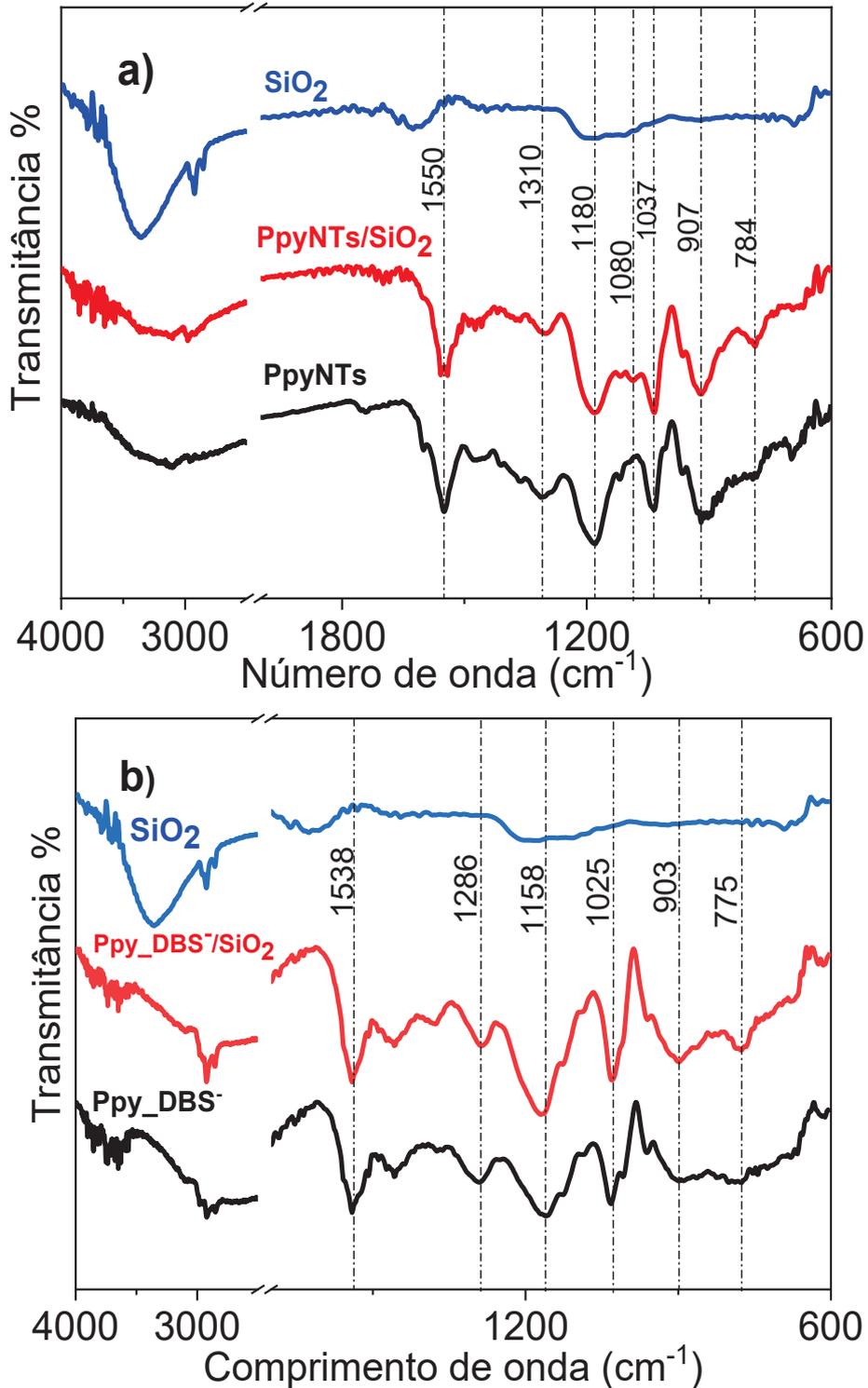


FONTE: O autor (2023).

Os eletrodos com adição da sílica não mostraram mudanças significativas nos espectros. O filme de PPyNTs apresentou um pequeno alargamento de banda na região de 922 cm<sup>-1</sup> e deslocamento da banda 1595 cm<sup>-1</sup>, vibração dos anéis benzênicos e a deformação no plano da ligação N-H respectivamente, podendo ser um indício que a SiO<sub>2</sub> está interagindo com o PPy por meio de ligação de hidrogênio. O filme de PPy apresentou o deslocamento nas mesmas regiões com adição de um pequeno deslocamento na banda de 1239 cm<sup>-1</sup> atribuída a flexão da ligação N-H, sendo mais um indício da interação por ligação de hidrogênio (DE LAZZARI et al., 2019b; FENG et al., 2017; HRYNIEWICZ et al., 2019).

A caracterização espectroscópica dos materiais foi complementada com a espectroscopia na região do infravermelho, sendo que os espectros dos eletrodos modificados foram feitos diretamente no eletrodo no modo de refletância total atenuada (ATR) com acessório de cristal de germânio. A análise foi realizada na amostra sólida sem nenhum preparo adicional. A técnica de infravermelho apresentou as bandas características do polipirrol para ambos os filmes Figura 19.

Figura 19. Espectros FTIR em modo ATR dos eletrodos (a) PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e (b) PPy e PPy/SiO<sub>2</sub>\_2



FONTE: O autor (2023).

O eletrodo de PPyNTs Figura 19 (a)) possui a banda em 1550 cm<sup>-1</sup>, que está associada ao modo padrão de estiramento do anel pirrol (C=C), a banda em 1310 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento das ligações C-N e N-H. A banda em 1180 cm<sup>-1</sup> é atribuída

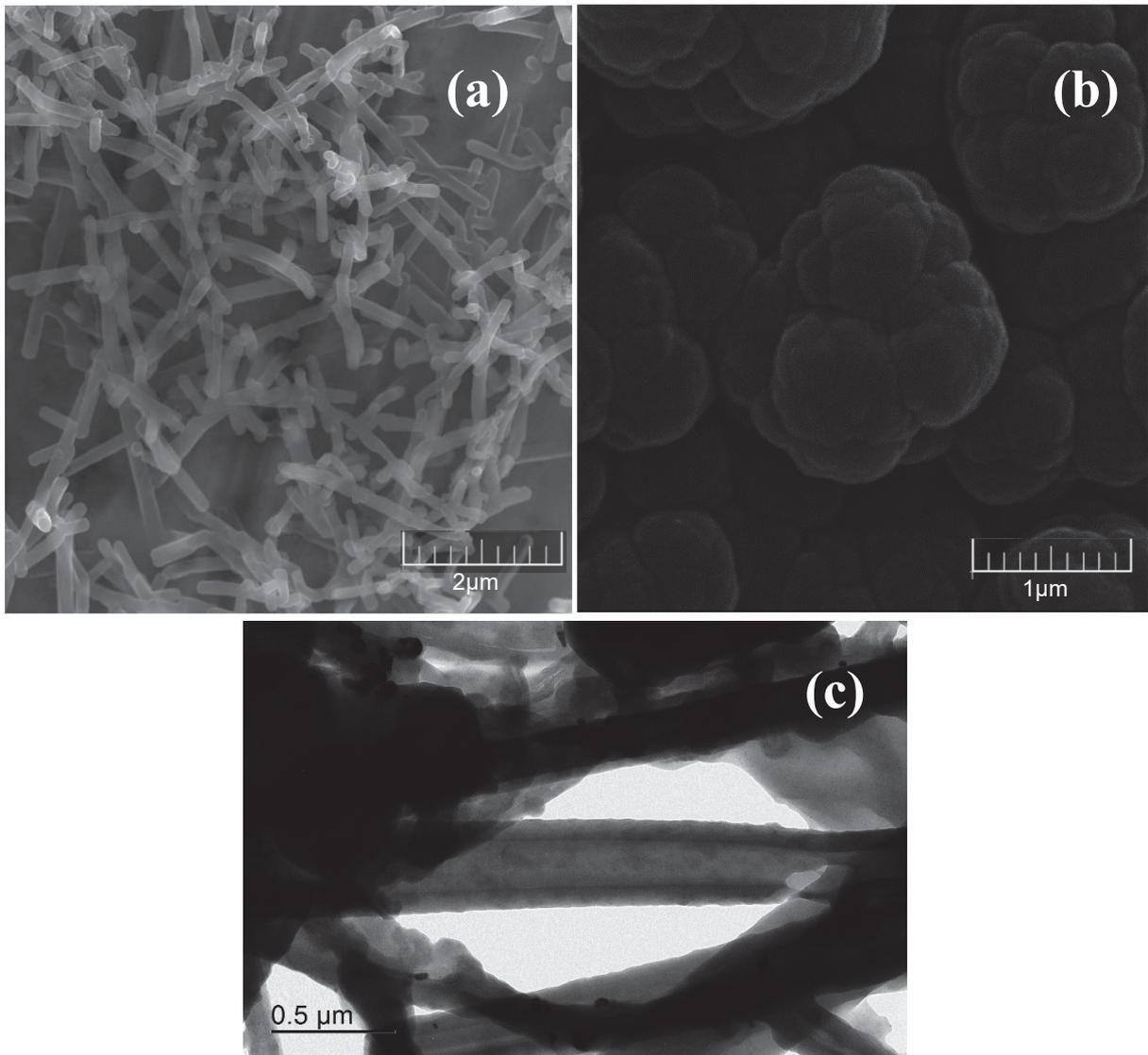
ao estiramento das ligações C-H, a banda em  $1037\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração da ligação C-H, e a banda em  $907\text{ cm}^{-1}$  à vibração da ligação C-C fora do plano. Já a banda em  $784\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação da ligação C-H dos anéis de PPy fora do plano (HRYNIEWICZ et al., 2019; KIM et al., 2016; SHE et al., 2021). No filme de PPy (Figura 19(b)), é possível notar em ambos os espectros a presença das bandas em  $1538\text{ cm}^{-1}$ , que é associada ao modo padrão de estiramento do anel pirrol (C=C) e a banda em  $1286\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento das ligações C-N e N-H. As bandas em  $1158\text{ cm}^{-1}$  e  $1025\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento e vibração das ligações C-H. A banda em  $903\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à vibração da ligação C-C fora do plano e a banda em  $775\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação da ligação C-H dos anéis de Py fora do plano (HRYNIEWICZ et al., 2019; SHE et al., 2021). As bandas relacionadas ao espectro da sílica (linha azul na Figura 19) não foram intensas, possivelmente porque os eletrodos contêm pouca sílica em sua composição, sendo apenas observado uma banda larga na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $1080\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibração assimétrica Si-O-Si, sendo um indício da formação de sílica (BETTINI et al., 2022; FENG et al., 2017; KIM et al., 2016).

Quando adicionado a sílica nos eletrodos a diferença notada foi pequena (linha vermelha), o eletrodo de PPyNTs/SiO<sub>2</sub> apresenta uma banda pequena em  $1080\text{ cm}^{-1}$  que é relacionada a vibração de estiramento Si-O-Si, e a banda em  $784\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à deformação da ligação C-H dos anéis de Py fora do plano é alargada no espectro do PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, que pode ser devido a uma interação do tipo ligação de hidrogênio do PPy com a sílica, como sugerida nos espectros de Raman. Já para o eletrodo de PPy, as bandas em  $1158\text{ cm}^{-1}$  e  $1025\text{ cm}^{-1}$  que estão relacionadas ao estiramento e vibração das ligações C-H e apresentam um pequeno deslocamento nos espectros dos eletrodos contendo sílica, corroborando com o observado nos espectros de Raman (Figura 18 b)), sendo que, a sílica possui uma banda larga de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $1080\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a vibração assimétrica Si-O-Si (KIM et al., 2016), que pode estar relacionada com uma possível ligação de hidrogênio entre o Si-O e C-H.

### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e EDS

As imagens de MEV do PPy sintetizado na presença de AM mostram a morfologia tubular características de nanotubos de polipirrol como observado na Figura 20 (a), a formação dos nanotubos de PPy foi confirmada por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 20 (c)). Já quando o PPy foi obtido na presença do surfactante SDBS, observa-se a formação de um filme na forma globular, com formação de agregados com uma morfologia heterogênea e uniforme conhecida como “couve-flor”, tipicamente encontrada em filmes de polipirrol dopados com DBS<sup>-</sup> como observado na Figura 20 (b), essa morfologia é característica do polipirrol, como relatado em literatura(CASTAGNO; DALMORO; AZAMBUJA, 2011).

Figura 20. Imagens de MEV dos eletrodos de (a) PPyNTs, (b) PPy e (c) imagens de MET do Nanotubo de PPy



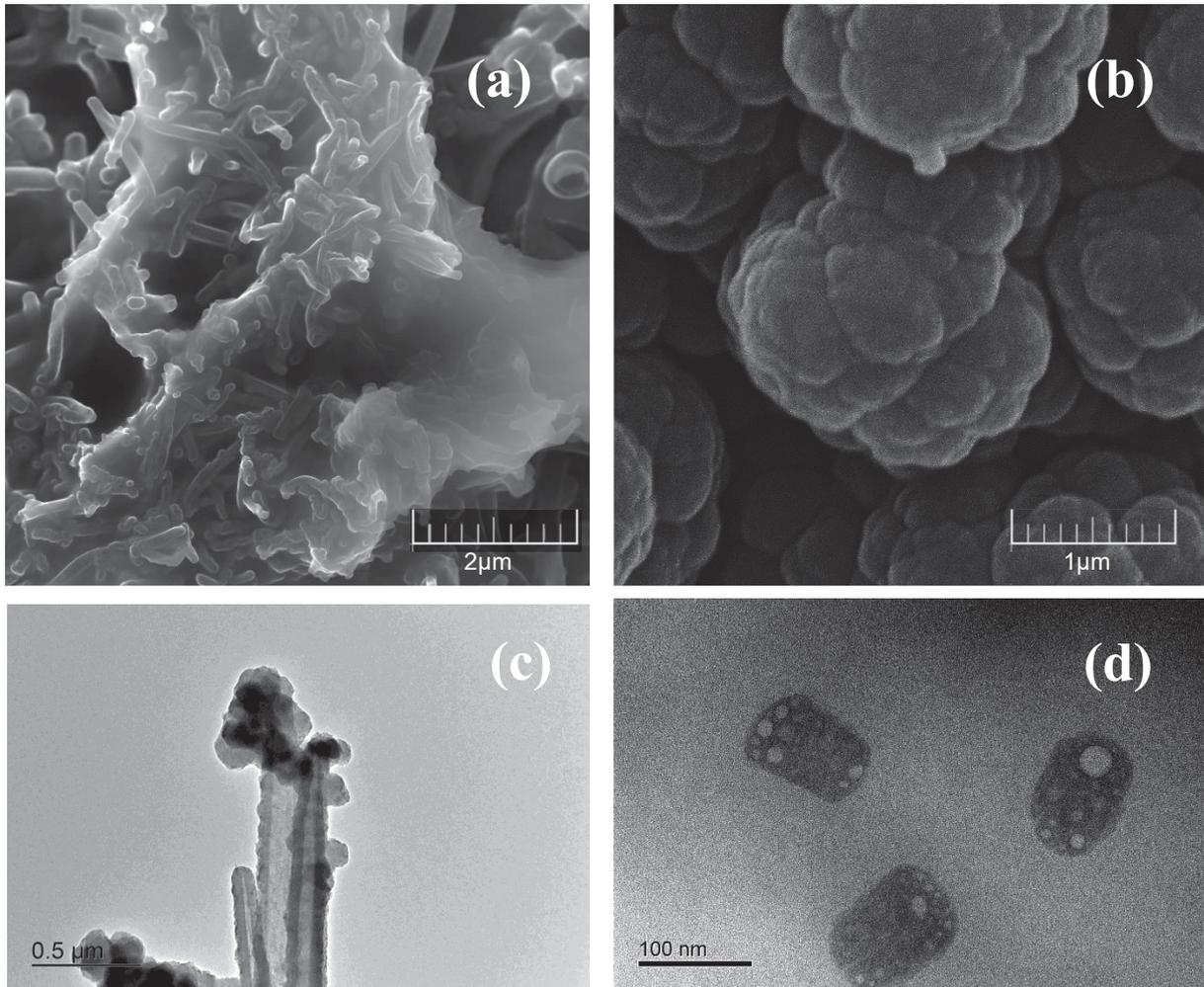
FONTE: O autor (2023).

Quando a síntese da sílica foi realizada sobre os eletrodos de PPyNTs, observou-se a formação de uma película fina de sílica envolvendo os nanotubos (Figura 21 (a)). Na literatura, não foi encontrada nenhuma imagem demonstrando morfologia semelhante. Em contrapartida, nos eletrodos do filme de PPy com o contra-íon DBS<sup>-</sup> não se notou diferença na morfologia na presença de sílica (Figura 21 (b)). A síntese utilizada neste trabalho para a obtenção da sílica é conhecida por obter partículas com tamanho médio de 2 a 50 nm (GOUX et al., 2009; ULLAH et al., 2022; WALCARIUS; MERCIER, 2010), como as imagens mostradas aqui foram obtidas por meio de um microscópio de baixa resolução, e a sílica sintetizada possivelmente apresentar um tamanho de partícula bem pequeno, não foi possível observar a presença da mesma nas amostras analisadas.

Anteriormente foi realizada a síntese da sílica sobre um filme de PPy sem a presença do surfactante SDBS, e foram obtidas imagens de MEV em um microscópio de alta resolução (Figura A 1), que mostrou a formação de pequenos pontos com tamanho de aproximadamente 30 nm sobre o filme de PPy; esse fato corrobora com a hipótese de que a sílica não foi observada nos eletrodos de PPy com o contra-íon DBS<sup>-</sup> devido ao microscópio utilizado na análise não apresentar a resolução necessária para observação das partículas de sílica.

A caracterização foi complementada por MET para ambas os eletrodos (Figura 21 (c) e (d)), onde é possível notar a presença de pequenas partículas de contraste diferente, em ambos os eletrodos. No filme de PPy com o contra-íon DBS<sup>-</sup> (Figura 21 (d)), possivelmente a sílica se apresenta nos pontos de intensidade mais clara sobre o PPy, de intensidade mais forte, enquanto no eletrodo de PPyNTs (Figura 21(c)), os aglomerados encontrados sobre os nanotubos podem ser referentes à sílica depositada.

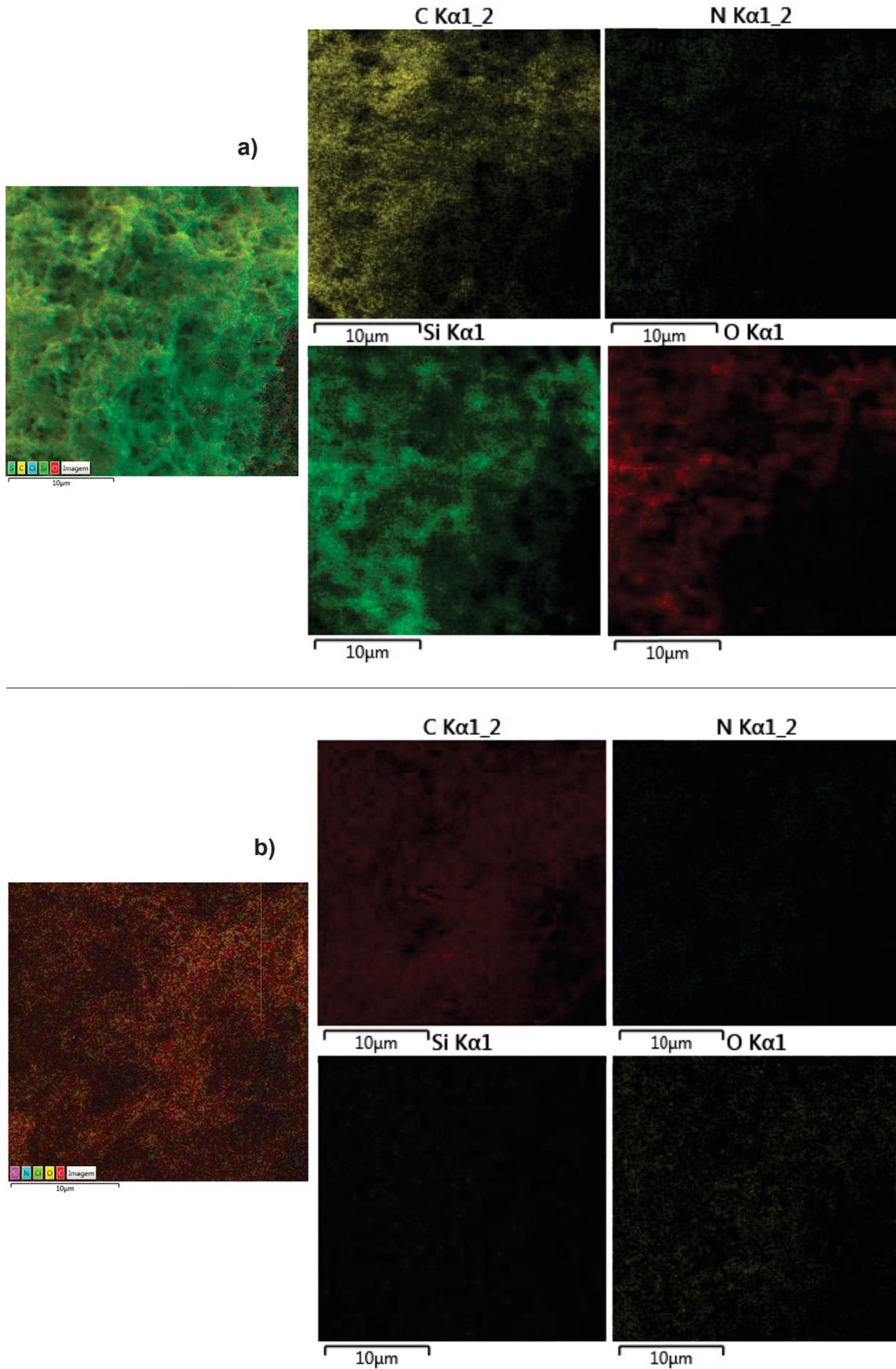
Figura 21. Imagens de MEV dos eletrodos de (a) PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, (b) PPy/SiO<sub>2\_2</sub> e imagens de MET para o eletrodo de (c) PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e (d) PPy/SiO<sub>2\_2</sub>

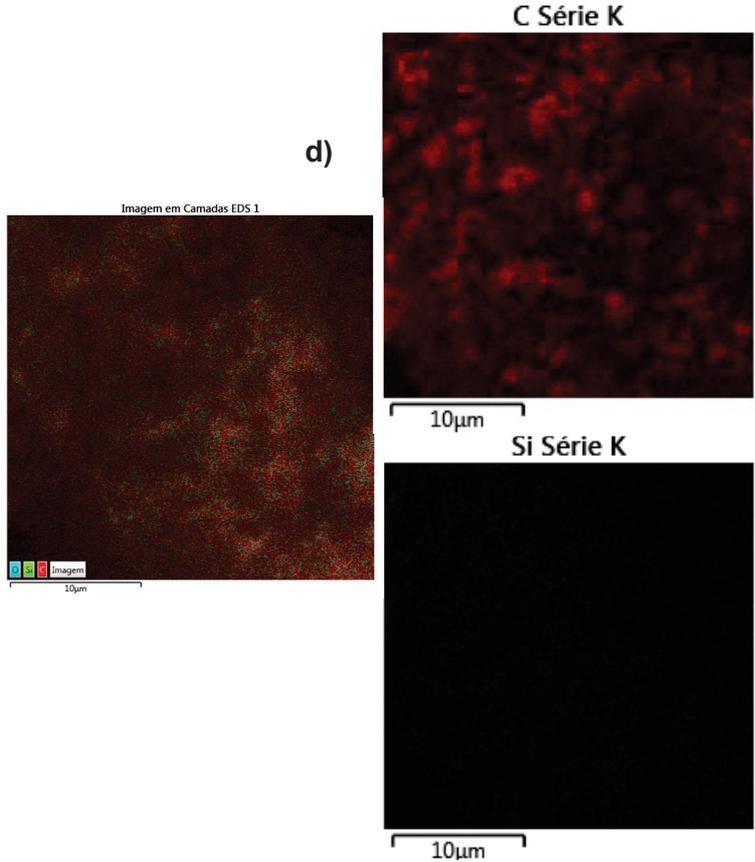
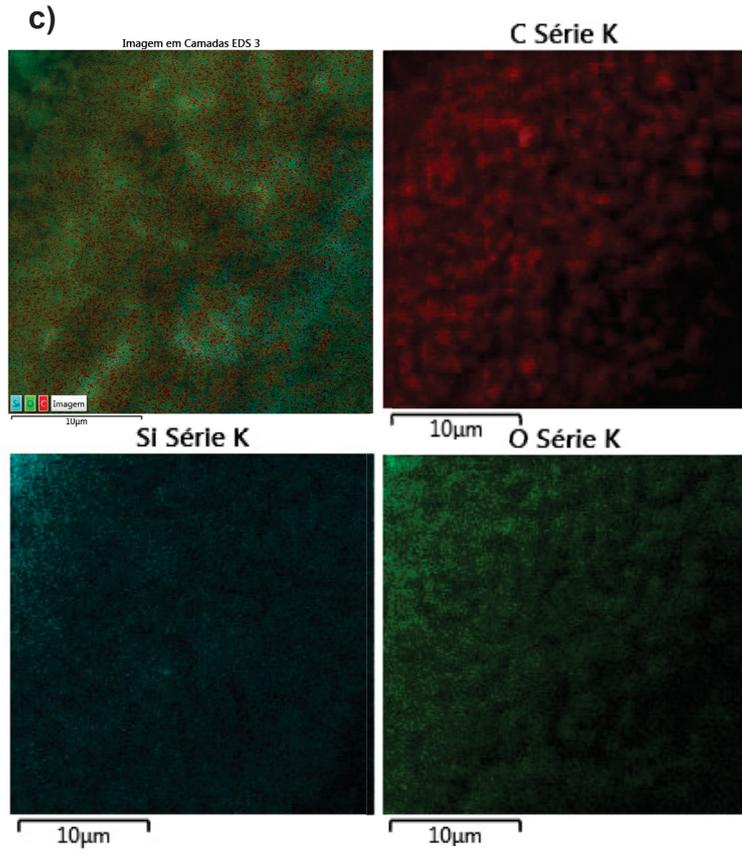


FONTE: O autor (2023).

A presença de sílica nos eletrodos foi confirmada por meio do mapeamento dos elementos químicos silício, oxigênio, carbono e nitrogênio presentes nos eletrodos através da técnica de EDS. Os eletrodos PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e PPy/SiO<sub>2</sub> (Figura 22 (a) e (c)), apresentaram uma grande quantidade de silício na amostra em comparação com o eletrodo com apenas PPyNTs e PPy (Figura 22 (b) e (d)), indicando a formação de SiO<sub>2</sub> no eletrodo PPyNTs/SiO<sub>2</sub>. Nota-se que a sílica está distribuída por toda a amostra.

Figura 22. Mapeamento químico para os elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e silício nos eletrodos de (a) PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e (b) PPyNTs, (c) PPy/SiO<sub>2</sub> e (d) PPy



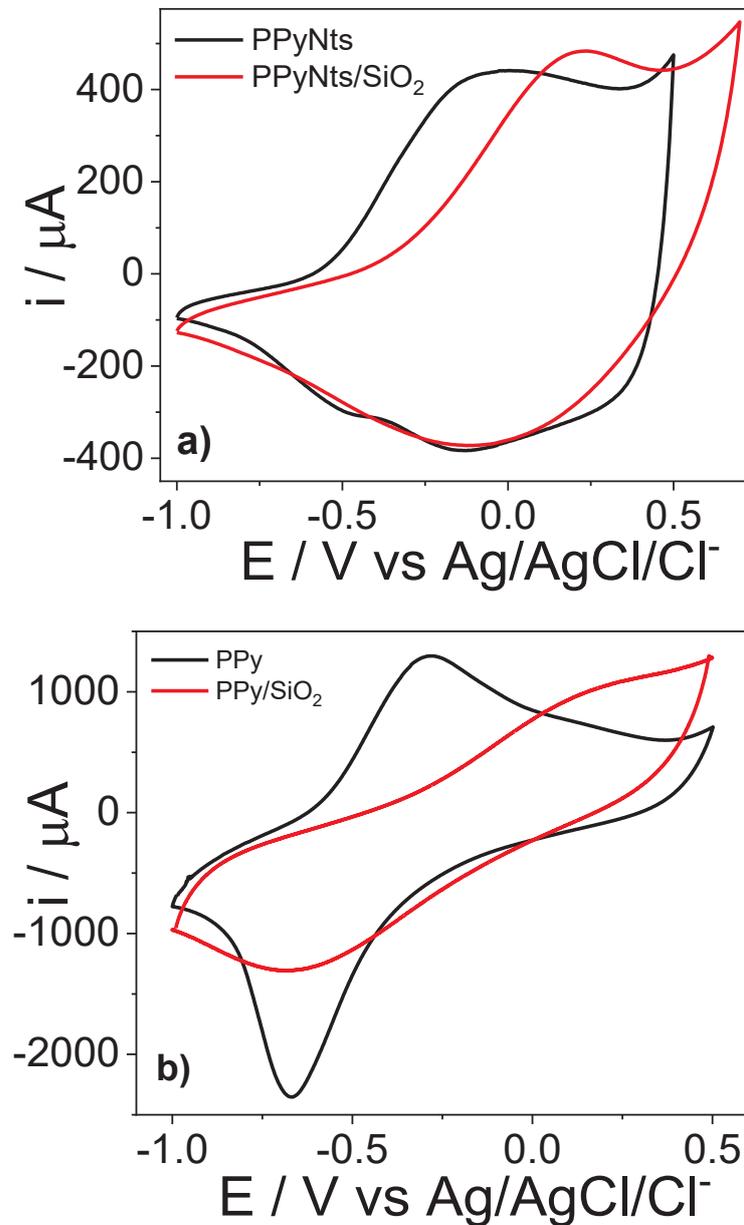


FONTE: O autor (2023).

### 5.2.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem sílica

Para compreender o comportamento eletroquímico dos eletrodos, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica. Primeiramente foram realizados 20 ciclos e a partir do 5º ciclo o filme se apresentava estável para todos os eletrodos modificados. O 9º ciclo de cada voltamograma a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  está mostrado na Figura 23. Na linha em preto da Figura 23 (a), é observado a formação dos picos característicos do PPyNTs (HRYNIEWICZ et al., 2019). Quando adicionado o filme de sílica sobre o filme de nanotubos de polipirrol, nota-se um deslocamento no pico de oxidação para  $0,2 \text{ V}$ , sugerindo um processo de transferência de carga mais lenta (Figura 23 (a)) possivelmente devido à deposição do filme de sílica sobre os nanotubos, como observado nas imagens de MEV (Figura 21). A corrente do voltamograma é bastante similar na ausência e presença de sílica, indicando que os processos de intercalação de carga na matriz polimérica e acúmulo de carga na interface eletrodo/eletrólito são bastante similares nos dois casos. O voltamograma do filme de PPy com  $\text{DBS}^-$  (Figura 23 (b)), apresentou também o perfil característico, semelhante ao relatado em literatura, com picos de oxidação e redução definidos (REN et al., 2018). Quando adicionado a sílica no filme, nota-se um deslocamento do pico de oxidação do PPy para potenciais mais positivos e, ao contrário do eletrodo de PPyNTs, ocorre uma diminuição de corrente, que pode estar relacionada ao fato de que o filme globular apresenta uma área superficial inferior aos nanotubos e a presença de  $\text{SiO}_2$  no filme pode bloquear proporcionalmente mais sítios eletroativos do polímero, dificultando tanto o processo de transferência de carga quanto de intercalação de carga na matriz polimérica. Além disso, o efeito contrário observado nos dois casos também pode estar ligado a morfologia da sílica formada, sendo que, a morfologia do filme e os tamanhos dos mesoporos formados influenciam na permeabilidade do eletrólito, como relatado por Goux et al. Os filmes de sílica, como observado nos nanotubos de PPy, apresentaram canais de mesoporos alinhados verticalmente altamente permeáveis, proporcionando um transporte de massa rápido através do filme (GOUX et al., 2009).

Figura 23. Voltametria cíclica dos eletrodos de (a) PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>\_2 e (b) PPy e PPy/SiO<sub>2</sub>\_2 em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.



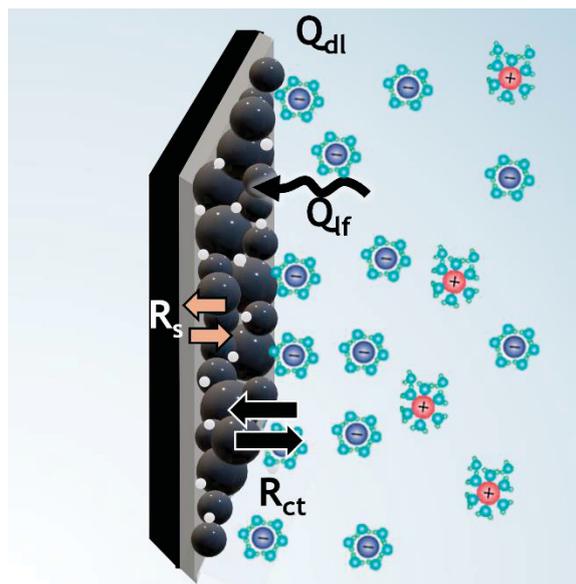
FONTE: O autor (2023).

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para melhor compreender as propriedades interfaciais dos eletrodos modificados, os gráficos de Nyquist obtidos são mostrados na Figura 25. Para ambos os materiais é observado uma resposta característica dos polímeros condutores, composta por um semicírculo nas altas/médias frequências, relacionado com os processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, seguida por uma linha reta em

baixas frequências, associada ao processo de intercalação de cargas no polímero condutor.

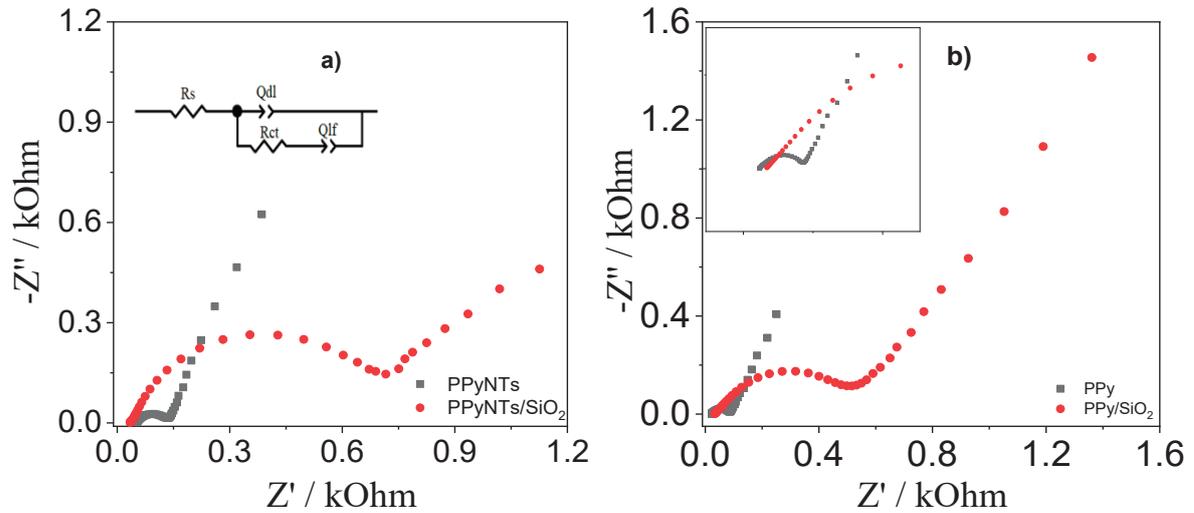
Os dados foram ajustados usando um circuito equivalente de Randles modificado (inserido na Figura 25 (a)), um circuito equivalente muito bem estabelecido para eletrodos modificados de CPs (HRYNIEWICZ et al., 2022; SOARES et al., 2021). Neste circuito equivalente,  $R_s$  é a resistência em série, representando a resistência do eletrólito, conexões e eletrodos,  $R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga, relacionada aos processos de transferência de carga na interface material/eletrólito,  $Q_{dl}$  é um elemento de fase constante (CPE) que descreve a capacitância da dupla camada e  $n_{dl}$  é um parâmetro que está relacionado à homogeneidade da dupla camada, portanto, retratando a morfologia do material, pode variar de 0 a 1, sendo 1 uma representação de um eletrodo perfeitamente plano. Outro CPE está presente,  $Q_{if}$ , que está relacionado ao processo de intercalação de cargas no filme polimérico para manter a eletroneutralidade diante dos processos redox e  $n_{if}$ , que se refere à homogeneidade desse processo de intercalação, uma representação dos processos descritos está mostrado na Figura 24 (HRYNIEWICZ; C. GIL; VIDOTTI, 2022; HRYNIEWICZ; VIDOTTI, 2018; SOARES et al., 2021). Os valores calculados estão presentes na Tabela 2.

Figura 24. Representação esquemática do circuito utilizado para o ajuste dos dados de impedância



Fonte: O autor (2023).

Figura 25. Diagrama de Nyquist do (a) PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e (b) PPy e PPy/SiO<sub>2</sub> em ocp em solução aquosa de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



FONTE: O autor (2023).

As diferenças observadas na Tabela 2 nos valores de  $R_s$  podem estar diretamente relacionadas com as diferenças nas resistências do material depositado, também pode estar relacionado com as conexões elétricas e as distâncias entre os eletrodos. Com a adição da sílica os valores de  $Q_{dl}$  tiveram uma pequena diminuição, mais pronunciada para o eletrodo de PPy/SiO<sub>2</sub>, indicando que houve uma diminuição da área superficial entre eletrodo/solução. Os valores de  $R_{ct}$  tiveram um aumento significativo com a adição de sílica, tanto no eletrodo de PPyNTs quanto para o de PPy, sugerindo que o processo de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito é mais lento na presença de SiO<sub>2</sub>, concordando com o resultado observado na VC (Figura 23). Isto pode ser resultado de um bloqueio parcial dos sítios eletroativos do PPy na presença de sílica, que é um material isolante, dificultando a transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.

O elemento de fase  $Q_{lf}$  indicou uma pequena diminuição no processo intercalação de cargas no eletrodo de PPyNTs na presença de sílica, corroborando com o discutido na VC, enquanto que a diminuição mais pronunciada deste parâmetro para o filme de PPy na presença de sílica pode explicar a grande diminuição da corrente observada no voltamograma neste caso. Assim, a presença de sílica pode estar bloqueando alguns sítios ativos do polímero, prejudicando tanto a transferência de carga no material quanto a intercalação dos íons na matriz polimérica para promover a eletroneutralidade do polímero durante o processo de oxidação.

Tabela 2. Parâmetros obtidos através das medidas de EIE para todos os eletrodos modificados de PPyNTs e PPy com e sem sílica.

<b>Parâmetros</b>	<b>PPyNTs</b>	<b>PPyNTs/SiO<sub>2</sub></b>	<b>PPy</b>	<b>PPy/SiO<sub>2</sub></b>
<b><math>R_s</math> (k<math>\Omega</math>)</b>	50,72	39,97	23,29	34,60
<b><math>Q_{dl}</math> (F s<sup>n-1</sup>)</b>	0,00023	0,00021	0,00024	0,00011
<b><math>n_{dl}</math></b>	0,70	0,82	0,70	0,67
<b><math>R_{ct}</math> (k<math>\Omega</math>)</b>	89	679,6	66,5	550,8
<b><math>Q_{if}</math> (F s<sup>n-1</sup>)</b>	0,016	0,0095	0,019	0,0045
<b><math>n_{if}</math></b>	0,81	0,61	0,77	0,70

FONTE: O autor (2023).

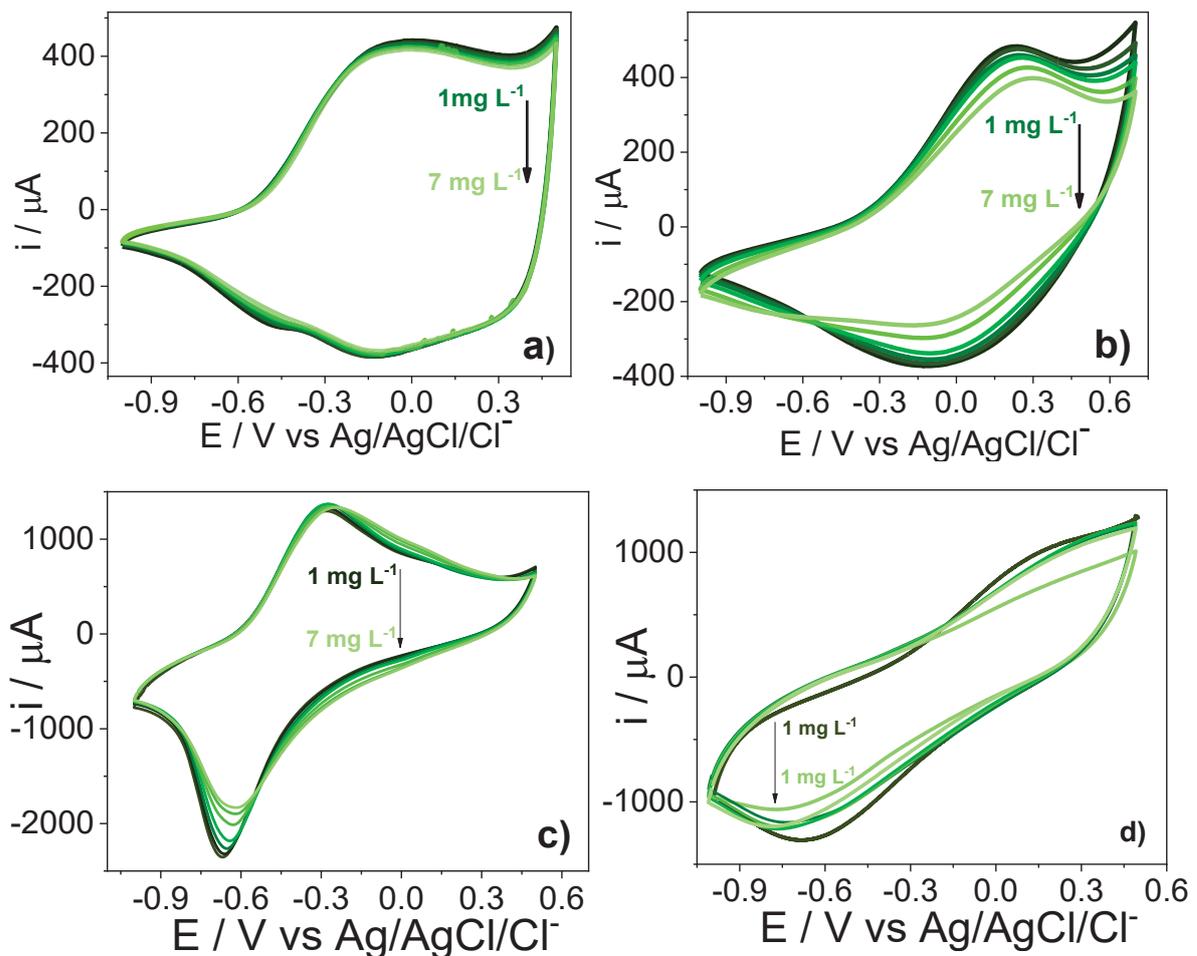
#### 5.2.4 Avaliação da atividade eletrocatalítica dos eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem sílica

Como comentado na parte I desse trabalho os eletrodos contendo PPy podem apresentar propriedades eletrocatalíticas nos processos de oxidação e redução de diferentes espécies orgânicas, aumentando a corrente observada em técnicas eletroquímicas ou deslocando potencial de oxidação e redução (LI et al., 2020; MAO et al., 2019; MOGHADDAM et al., 2015; WANG et al., 2019), no entanto, neste trabalho espera-se que a cafeína adsorva na estrutura polimérica de forma reversível sem sofrer reações eletroquímicas.

Foram realizados voltamogramas cíclicos utilizando os filmes de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> como eletrodos de trabalho na presença de diferentes quantidades de

caféina (Figura 26). Para estudar este efeito, sete adições do analito foram realizadas, nas concentrações de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  até  $7 \text{ mg L}^{-1}$  progressivamente, e após cada adição realizou-se a varredura eletroquímica até a estabilização da corrente. Na Figura 26 o 5º ciclo de cada voltamograma a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  está mostrado, onde observa-se que em todos os eletrodos o comportamento é semelhante, ocorre uma diminuição gradual da corrente, tipicamente encontrada no efeito de envenenamento, que corresponde a uma forte adsorção do analito na superfície eletroativa, bloqueando a difusão iônica (DE LAZZARI et al., 2019a), esse efeito é mais visível para o eletrodo contendo sílica.

Figura 26. Voltamogramas cíclicos em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Filmes de (a) PPyNTs e (b) PPyNTs/SiO<sub>2</sub> (c) PPy e (d) PPy/SiO<sub>2</sub> na presença de diferentes quantidades de CA



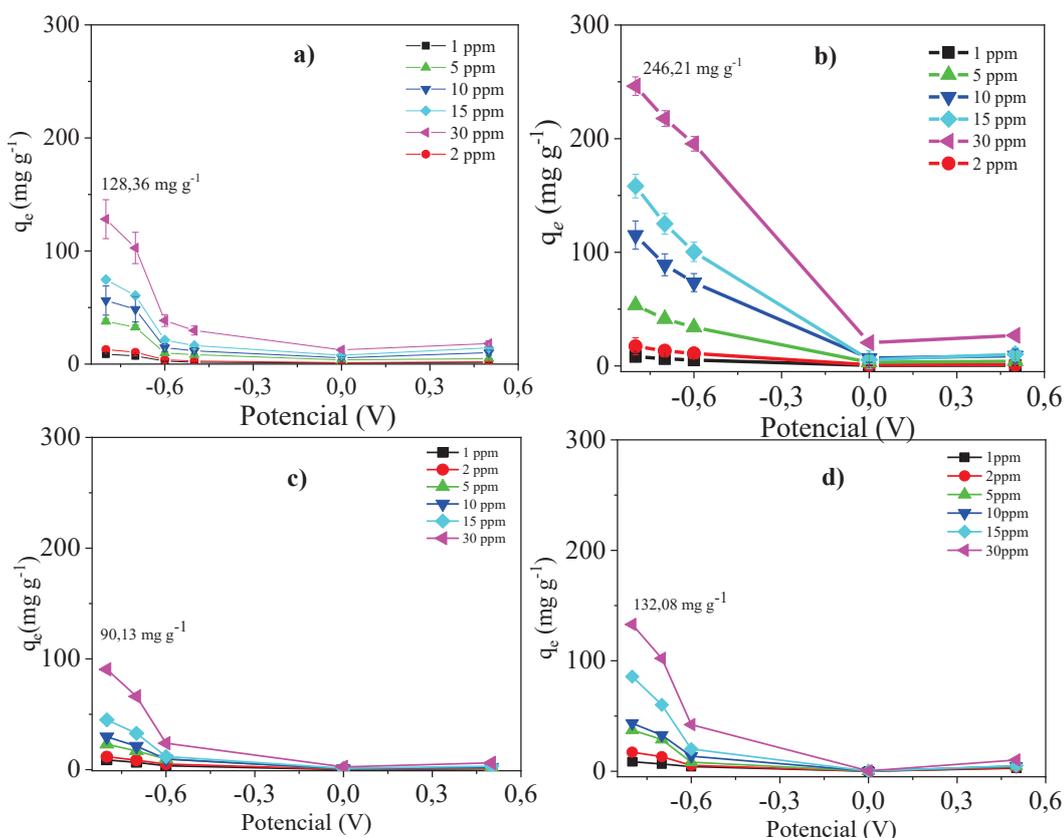
FONTE: O autor (2023).

### 5.2.5 Estudos de adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem SiO<sub>2</sub>

Primeiramente, foi investigada a capacidade do potencial aplicado afetar a afinidade do polímero com moléculas de cafeína. Foi testada a aplicação de potenciais onde o polímero está na forma reduzida, na forma oxidada e sem a aplicação de potencial, em uma solução de cafeína com KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes concentrações, até adsorção alcançar o equilíbrio. A curva analítica mostrada no tópico 4.1.6, Figura 15, foi utilizada para os cálculos de concentração de cafeína adsorvida. Assim como para o material PPy/SiO<sub>2</sub>\_1, a adsorção para os eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem sílica foi acompanhada por meio da técnica de espectroscopia de UV-Vis e todos os testes foram realizados em triplicata. Quando o estágio de equilíbrio de adsorção entre a solução e o adsorvente foi atingido, a quantidade de moléculas adsorvidas ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) em equilíbrio foi calculada pela equação 1.

Na Figura 27 estão mostrados os gráficos da isoterma de adsorção plotada com a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) versus a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ). Na Figura 27 (b) e (d), é possível verificar que o compósito apresenta a maior capacidade de adsorção, em todas as concentrações testadas, no potencial de -0,8 V, onde o polímero está menos oxidado, possivelmente devido aos orbitais  $\pi$  do PPy serem encontrados em maior extensão ao longo da estrutura polimérica, corroborando com o trabalho de *De Lazzari, et al.* (DE LAZZARI et al., 2019b). Todos os eletrodos contendo sílica apresentaram uma maior capacidade de adsorção que pode estar relacionada aos grupos silanol da sílica, que podem formar ligações de hidrogênio com os átomos de nitrogênio e oxigênio na cafeína (RODRÍGUEZ-ESTUPIÑAN et al., 2021). O eletrodo de PPyNTs/SiO<sub>2</sub> apresentou a maior capacidade de adsorção (246,21 mg g<sup>-1</sup>), possivelmente devido à uma combinação da sílica com os nanotubos favorecer a eletroadsorção, também pode se levar em consideração a maior área superficial ocasionada pelos nanotubos, sendo que o eletrodo apenas com nanotubos apresenta uma capacidade de adsorção maior que o eletrodo de PPy/SiO<sub>2</sub>.

Figura 27. Capacidade de adsorção dos eletrodos de (a) PPyNTs, (b) PPyNTs/SiO<sub>2</sub> (c) PPy e (d) PPy/SiO<sub>2</sub> em diferentes potenciais, em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> enriquecido com cafeína



FONTE: O autor (2023).

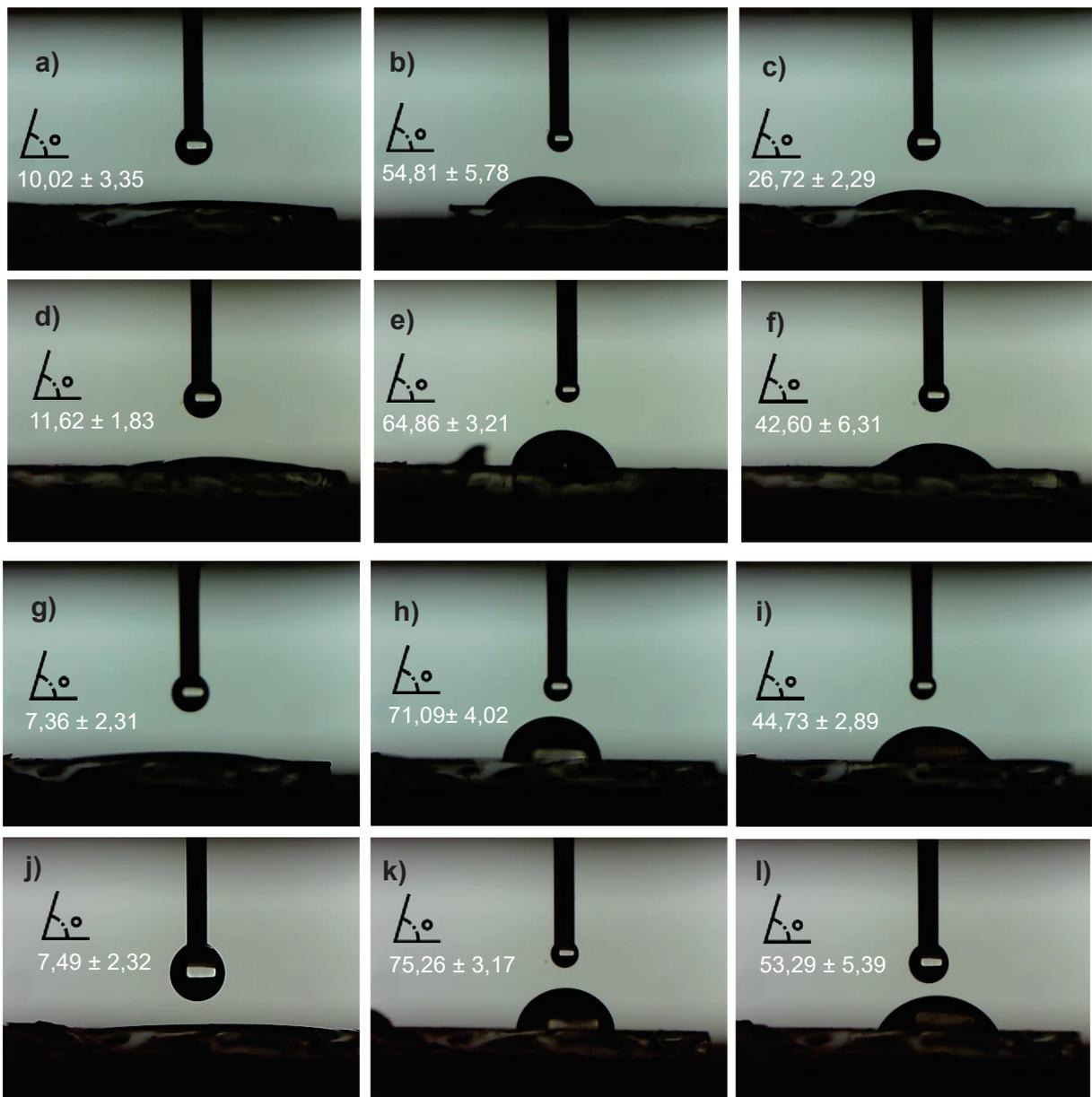
### 5.2.6 Ângulo de contato

Como citado anteriormente, uma das propriedades importantes que o eletrodo deve possuir na eletrossorção é uma boa molhabilidade, que facilita o transporte de íons ou moléculas dentro dos poros do eletrodo. A molhabilidade pode ser avaliada indiretamente através dos valores de ângulo de contato; quanto maior o ângulo de contato, mais hidrofóbico será o material analisado e menor será a sua molhabilidade, quanto menos hidrofóbico for o material, mais fácil dos íons ou moléculas chegarem até a superfície e permearem os poros do eletrodo durante a eletrossorção.

Foi testada a aplicação de diferentes potenciais por 5 minutos e, em seguida, foi medido o ângulo de contato dos eletrodos por meio da formação de uma gota de água destilada ou KCl. Foram testados os potenciais onde o polímero está na forma reduzida, na forma oxidada e sem a aplicação de potencial. Na Figura 28 está representada as imagens de ângulo de contato dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, nota-se que no potencial de  $-0,8 \text{ V}$  todos os eletrodos possuem o menor

valor de ângulo de contato, que corrobora com o resultado apresentado no item 4.2.5, onde a maior capacidade de adsorção foi nesse potencial, indicando um maior contato da amostra a ser adsorvida com a superfície do eletrodo, facilitando o transporte de íons ou moléculas nos poros dos eletrodos, proporcionando uma melhora no processo de eletroadsorção. Essa mudança do ângulo de contato pode estar associada a mudanças químicas induzidas na superfície após a comutação eletroquímica.

Figura 28. Ângulo de contato dos eletrodos de PPyNTs com aplicação de potencial (a) -0,8; (b) ocp (c) 0,5 V e do eletrodo de PPyNTs/SiO<sub>2</sub> com aplicação de potencial (d) -0,8; (e) ocp (f) 0,5 V



FONTE: O autor (2023).

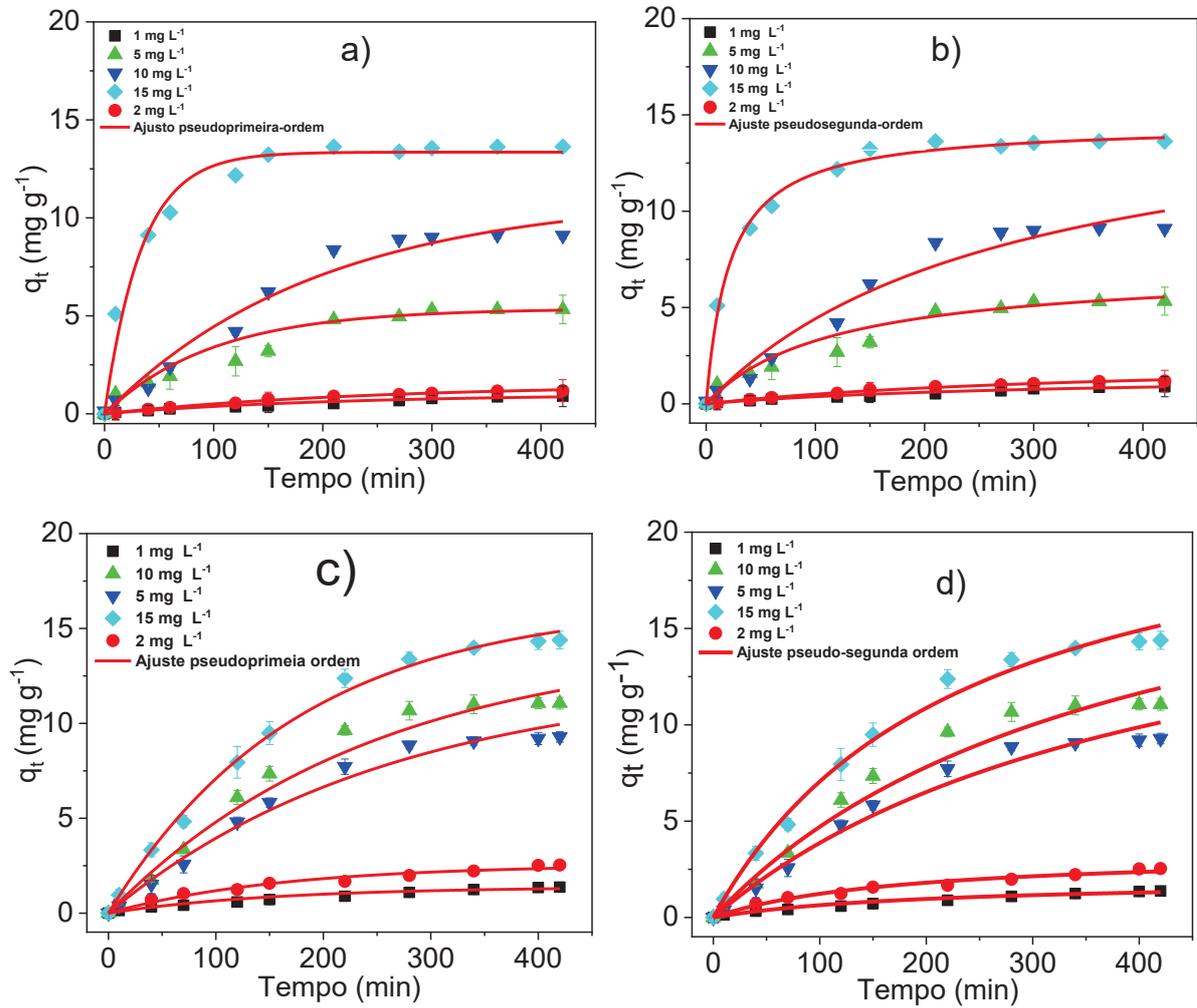
### 5.2.7 Método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)

Para os eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, que apresentaram maior capacidade de adsorção em diferentes potenciais, foi verificada a área de superfície específica por meio da técnica de BET. A área superficial dos PPyNTs calculada pelo método de BET é de 19,42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, com um diâmetro médio de poro de 3,2 nm e um volume de 0,014 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Na presença de SiO<sub>2</sub>, o eletrodo apresentou uma área superficial de 10,189 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, um diâmetro médio de poro de 3,2 nm e um volume de poro de 0,008 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. A pequena redução da superfície específica BET do eletrodo contendo sílica pode ser atribuída a sobreposição da sílica nos nanotubos como observado nas imagens de MEV (Figura 21(a)). Os resultados de BET corroboram com o observado na técnica de EIE, com a adição da sílica os valores de  $Q_{dl}$  indicaram uma leve diminuição da área superficial entre eletrodo/solução. Entretanto, esta diminuição na área superficial não prejudicou a adsorção do analito no material.

### 5.2.8 Cinética de Adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>

Os eletrodos de PPyNTs com e sem sílica por apresentarem as maiores capacidade de adsorção com a aplicação do potencial de -0,8 V, como observadas no item 4.2.5, foram utilizados para estudar a cinética de adsorção por meio dos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, com intuito de tentar descrever o comportamento do adsorvente e o mecanismo que controla o processo de adsorção. Os modelos cinéticos usados descrevem as interações entre as moléculas de cafeína e sítios ativos na superfície adsorvente, uma vez que a adsorção pode ocorrer por meio de uma interação de superfície, ou ocorrer por meio de reações químicas entre a cafeína e os sítios ativos (ALMEIDA-NARANJO et al., 2021; SAHOO; PRELOT, 2020). Os ajustes para os eletrodos de PPyNTs com e sem sílica estão mostrados na Figura 29.

Figura 29. Ajuste cinético para os eletrodos de (a) PPyNTs utilizando o modelo pseudo-primeira ordem, (b) PPyNTs utilizando pseudo-segunda ordem e (c) PPyNTs/SiO<sub>2</sub> utilizando o modelo pseudo-primeira ordem e (d) PPyNTs/SiO<sub>2</sub> utilizando pseudo-segunda ordem



FONTE: O autor (2023).

Os valores dos parâmetros cinéticos para cada um dos modelos cinéticos utilizados, juntamente com os coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 3. Os resultados da modelagem pseudo-primeira ordem dos dados da cinética de adsorção de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> mostram que o eletrodo com sílica apresentou maior capacidade de adsorção de cafeína do que PPyNTs, além de ser observado que a constante de velocidade,  $k_1$ , é maior para PPyNTs/SiO<sub>2</sub> do que para PPyNTs, sugerindo uma adsorção mais rápida para o eletrodo com sílica. Comparando os resultados para a modelagem de pseudo-segunda ordem de adsorção de cafeína, similarmente foi observado que os valores de capacidade de adsorção e as constantes de velocidade,  $k_2$ , aumentam com adição sílica. Esses resultados sugerem que o processo de adsorção também é ativado quimicamente, efeito normalmente

encontrado para materiais que contêm sílica, como relatado no trabalho de Chin et al (CHIN; CHANG, 2019) e Rubad et al. (RUBAB et al., 2021), onde é comum a sílica interagir por ligação de hidrogênio com compostos que apresentem grupos com a extremidade O de CO, O de N<sub>2</sub>O, com o átomo de O de H<sub>2</sub>O, e ao átomo de N de NH<sub>3</sub> (PARIDA et al., 2006). Nesse trabalho possivelmente a interação ocorre por meio do grupo CO da cafeína como representado na Figura 30, indicando que a superfície contendo sílica exibe maior afinidade para adsorção, considerando a sua maior capacidade de adsorção do eletrodo PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, sendo assim, os dados obtidos por meio dos ajustes indicam que a adsorção é melhor explicada pelo modelo de segunda ordem.

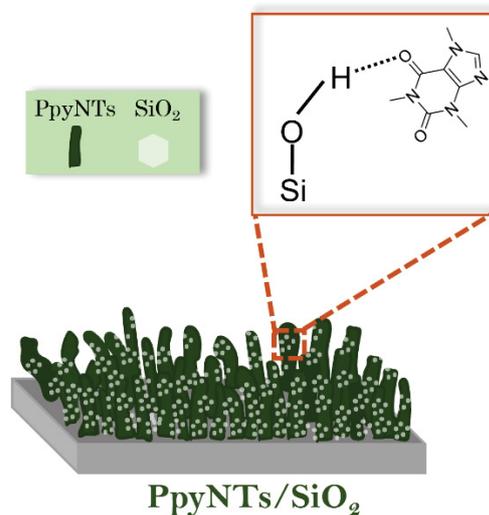
Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção para a cafeína utilizando com adsorvente PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>

	MODELO	1	2	5	10	15
		mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mgL <sup>-1</sup>	mgL <sup>-1</sup>	mgL <sup>-1</sup>
	Experimental					
	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )					
	pseudo-primeira ordem					
PPyNTs	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	1,01 ± 0,19	1,47 ± 0,16	5,05 ± 0,49	10,84 ± 0,79	13,35 ± 0,28
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0046 ± 0,0012	0,0042 ± 6,19e <sup>-4</sup>	0,010 ± 0,0022	0,004 ± 7,89e <sup>-4</sup>	0,029 ± 0,0033
	R <sup>2</sup>	0,970	0,991	0,963	0,977	0,978
	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	1,38 ± 0,17	2,56 ± 0,22	12,47 ± 1,25	14,32 ± 1,37	16,36 ± 4,81
PPyNTs/SiO <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0064 ± 0,0013	0,0062 ± 0,0015	0,003 ± 6,75e <sup>-4</sup>	0,004 ± 6,82e <sup>-4</sup>	0,0057 ± 0,0051
	R <sup>2</sup>	0,966	0,989	0,993	0,991	0,992
	pseudo-segunda ordem					

<b>PPyNTs</b>	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,53 ± 0,36	2,31 ± 0,32	6,54 ± 0,79	15,78 ± 2,04	14,53 ± 0,20
	$K_2$ (g.mg.mi n <sup>-1</sup> )	0,0021 ± 0,0012	0,0012 ± 3,87e <sup>-4</sup>	0,001 ± 5,27e <sup>-4</sup>	2,29e <sup>-4</sup> ± 9,07e <sup>-5</sup>	0,0032 ± 3,05e <sup>-4</sup>
	$R^2$	0,971	0,991	0,970	0,971	0,994
	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,96 ± 0,31	3,40 ± 0,41	20,48 ± 3,22	22,87 ± 3,41	23,67 ± 12,11
	$K_2$ (g.mg.mi n <sup>-1</sup> )	0,025 ± 0,0014	0,0016 ± 7,18e <sup>-4</sup>	1,14e <sup>-4</sup> ± 4,69e <sup>-5</sup>	1,13e <sup>-4</sup> ± 4,44e <sup>-5</sup>	1,79e <sup>-4</sup> ± 3,16e <sup>-4</sup>
$R^2$	0,968	0,991	0,992	0,987	0,991	

FONTE: O autor (2023).

Figura 30. Representação da interação da sílica com a cafeína



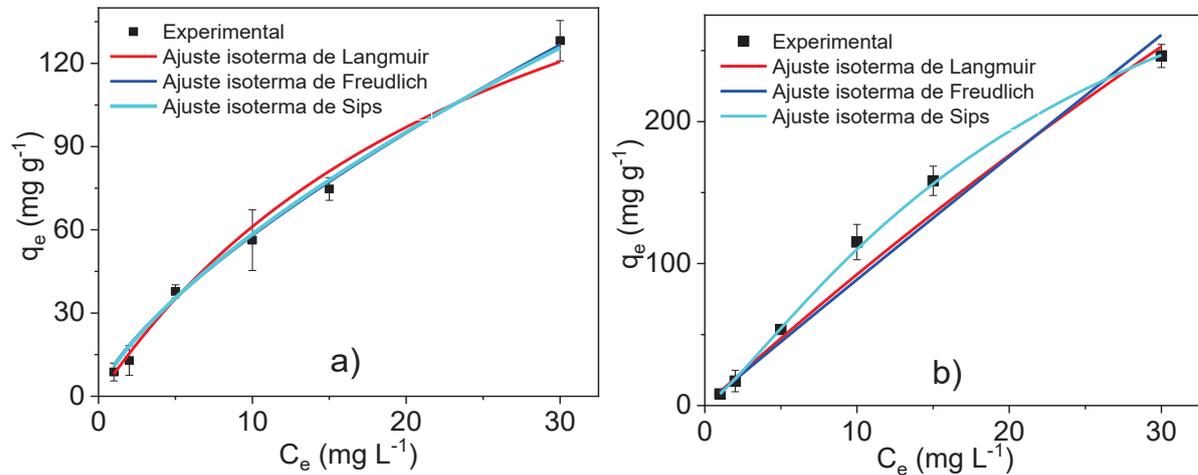
FONTE: O autor (2023).

### 5.2.9 Isotermas de adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>

Para obtenção de informações acerca do mecanismo do processo de adsorção, interação dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> com a cafeína, as isotermas de

adsorção (Figura 31) foram analisadas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Figura 31. Isotermas ajustadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips da adsorção da cafeína para os eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>



FONTE: O autor (2023).

A Tabela 4 resume os parâmetros calculados aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção obtidos. Ambos os coeficientes de calibração ( $R^2$ ) dos modelos de Langmuir e Freundlich são  $> 0,9$ , sugerindo que a adsorção obedece bem aos dois modelos. A isoterma de Langmuir indicou uma maior capacidade de adsorção para o eletrodo de PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, que aumenta devido à ocupação gradual dos sítios de adsorção ativos até que a saturação do adsorvente esteja completa. Os modelos de equilíbrio de adsorção possuem parâmetros que indicam a espontaneidade do processo de adsorção, o quais são obtidos pelos ajustes aos dados experimentais. O fator de separação de Langmuir,  $R_L$ , que é um fator essencial característico desta isoterma, é calculado pela equação 16:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad \text{Equação 16}$$

O  $R_L$ , corresponde a energia de ligação, e permite prever se um sistema de adsorção é favorecido ou desfavorecido, a adsorção pode ser interpretada como desfavorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), ou irreversível ( $R_L = 0$ ) (N'DIAYE; KANKOU, 2020). Todos os valores de  $R_L$  encontrados na Tabela 4 estão

próximos de 1, o que mostra que o adsorvato tende a ir da fase líquida à sólida, correspondendo a uma adsorção favorável.

O modelo de isoterma de Freundlich indica um processo físico favorável quando  $(1/n)$  é próximo de zero, bem como se  $n$  for maior que a unidade. Além disso, valores de  $2 \leq n \leq 10$ ,  $1 \leq n < 2$  e  $n < 1$  representam uma adsorção fácil, uma adsorção moderada e uma adsorção difícil, respectivamente (HUANG et al., 2018). Os valores obtidos de 0,71 (PPyNTs) – 0,98 (PPyNTs/SiO<sub>2</sub>) para  $1/N$  e 1,40 (PPyNTs) – 1,02 (PPyNTs/SiO<sub>2</sub>) para  $N$ , mostrados na Tabela 4, indicam que o processo de adsorção não é favorável e para o eletrodo com sílica o processo de adsorção não ocorre facilmente. Os dados obtidos pelo ajuste usando o modelo de Freundlich são contrários do observado experimentalmente, onde o eletrodo com sílica apresenta uma alta capacidade de adsorção, principalmente quando comparado com outros materiais na literatura.

Com base nos resultados obtidos em ambos os modelos, pode-se dizer que os dados de eletroadsorção não se ajustam bem para ambos os modelos, visto que, no modelo de Langmuir o erro encontrado nos dados de  $q_{max}$ , são elevados, e os dados obtidos no modelo de Freundlich não concordam com o que foi observado experimentalmente. Um dos motivos pode ser devido a esses modelos não considerarem que o processo de adsorção é forçado pela aplicação de potencial para ocorrer.

Um terceiro modelo foi testado, o modelo de isoterma de Sips, que é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich deduzidas para prever os sistemas de adsorção heterogêneos e contornar a limitação da concentração crescente de adsorvato associada ao modelo de isoterma de Freundlich. O modelo de Sips se ajustou muito bem aos dados, com um valor  $R^2 > 0,99$  e baixos erros nos parâmetros calculados. O modelo de Sips indica que o eletrodo de PPyNTs/SiO<sub>2</sub> apresenta uma maior afinidade pela cafeína, além de ser um material mais heterogêneo do que o eletrodo com apenas PPyNTs, corroborando com o observado nas imagens de MEV e com os testes experimentais de adsorção realizados, descritos no item 4.2.5. Na literatura materiais adsorventes baseados em polipirrol quando ajustados pelo modelo de isoterma de Sips apresentam valores de heterogeneidade de superfície (1,18 – 0,74) similar ao encontrado nesse trabalho (MTHOMBENI et al., 2016).

Tabela 4. Dados obtidos a partir do ajuste matemático para isotermas de Langmuir e Freudlich para os eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub>

	PPyNTs	PPyNTs/SiO <sub>2</sub>
<i>Modelo de Langmuir</i>		
R <sup>2</sup>	0,984	0,984
R <sub>L</sub>	0,49 – 0,97	0,87 – 0,99
K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0,035 ± 0,0096	0,0050 ± 0,0049
q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	234,73 ± 43,04	1929,6 ± 1761
<i>Modelo de Freudlich</i>		
R <sup>2</sup>	0,990	0,978
K <sub>F</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	11,24 ± 1,16	9,23 ± 1,21
N	1,40 ± 0,076	1,02 ± 0,049
1/N	0,71	0,98
<i>Modelo de Sips</i>		
a <sub>s</sub>	0,0092 ± 0,032	0,019 ± 8,64e <sup>-4</sup>
K <sub>s</sub>	10,88 ± 2,01	8,30 ± 0,17
B <sub>s</sub>	0,75 ± 0,032	1,25 ± 0,019
R <sup>2</sup>	0,990	0,999

FONTE: O autor (2023).

O q<sub>max</sub> é um dos parâmetros mais importante para aplicação de um determinado material no tratamento de águas residuais, e indica a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente é capaz de adsorver. Para o eletrodo de PPyNTs/SiO<sub>2</sub> por meio da isoterma de Langmuir foi encontrado o valor de 1929,6 mg g<sup>-1</sup> de q<sub>max</sub> e experimentalmente de 246,21 mg g<sup>-1</sup>, devido a variabilidade dos dados ajustados pelo modelo de Langmuir ser grande, para comparação com outros trabalhos foi utilizado o valor obtido experimentalmente. Quando o valor foi comparado com outros estudos publicados utilizando diferentes materiais para adsorção da cafeína (Tabela 5) observou-se que o compósito PpyNTs/SiO<sub>2</sub> possui capacidade adsortiva significativamente maior que outros materiais. Não foram encontrados trabalhos na literatura que utilizem PPyNTs, SiO<sub>2</sub> ou aplicação de potencial na adsorção da cafeína, utilizando a mesma metodologia.

Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção da cafeína utilizando diferentes adsorventes

<i>Adsorvente</i>	<i>q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Referência</i>
PAC comercial	12,63	(ACERO et al., 2012)
Nanotubos de carbono multi-parede	35,61	(BAHRAMI; AMIRI; KOOCHAKI, 2017)
WP900(Biochar derivado de casca de pinheiro branco)	11,85	(OGINNI; SINGH, 2021)
Casca de amendoim	4,21	(N'DIAYE; KANKOU, 2020)
Composto de casca de laranja	25,60	(ALMEIDA-NARANJO et al., 2021)
Argila Bentonita	41,66	(LENZI et al., 2020)
MgAl-LDH/biochar	26,21	(DOS SANTOS LINS et al., 2019)
<b>PPyNTs/SiO<sub>2</sub></b>	<b>246,21</b>	<b>Este trabalho</b>

FONTE: O autor (2023).

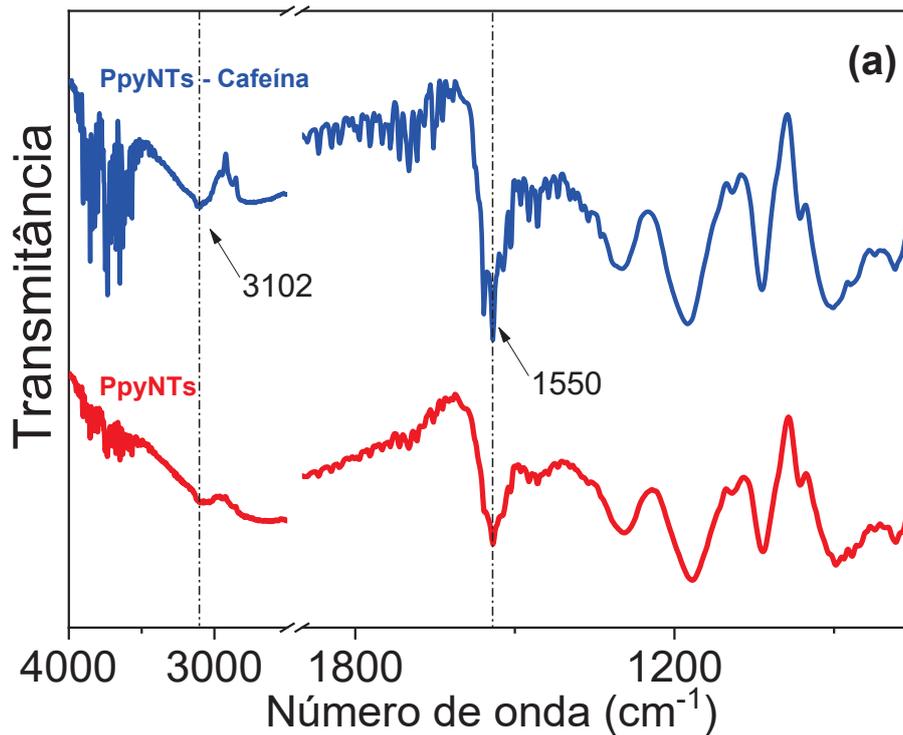
### 5.2.10 Caracterização estrutural dos adsorventes após a adsorção

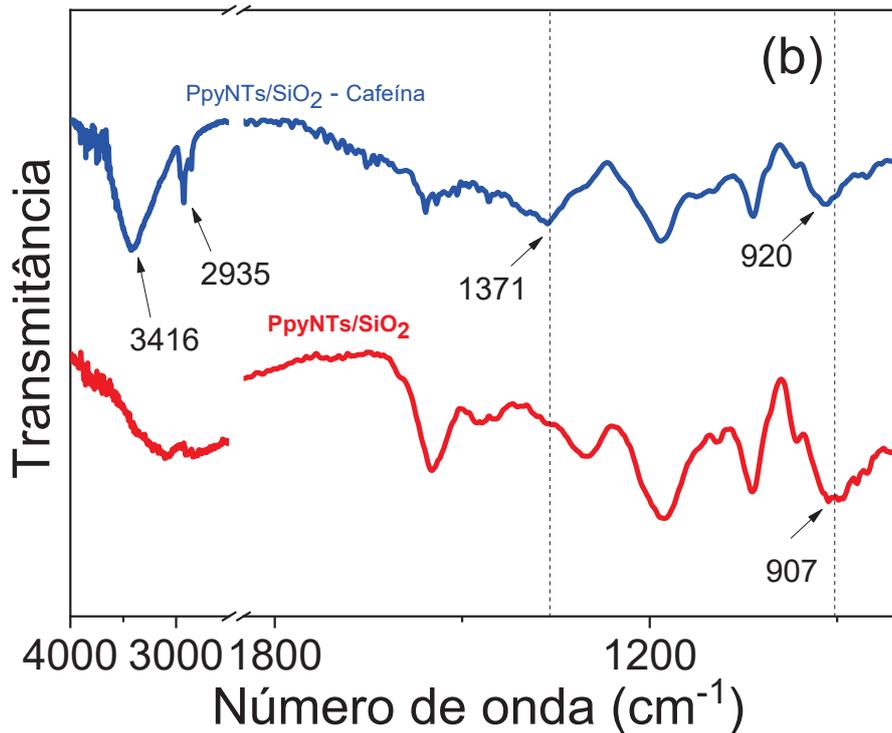
Após a adsorção, os eletrodos foram caracterizados através da técnica de FTIR. O espectro dos eletrodos após adsorção mostram bandas mais intensas provenientes dos PPyNTs (Figura 32 (a)), e alguns indícios da presença da cafeína nos eletrodos. A cafeína apresenta a banda de ligação em 1546 cm<sup>-1</sup> correspondente ao alongamento de ligação C=N (Figura A 2) (PARADKAR; IRUDAYARAJ, 2002; RAJAM; RAJENDRAN; BANU, 2013), na Figura 32 (a) nota-se que após a adsorção da cafeína o surgimento de um pequena banda em 1555 cm<sup>-1</sup> ao lado da banda na região de 1550 cm<sup>-1</sup>, associada ao modo padrão de estiramento do anel pirrol (C=C), que pode ser um indício da presença de cafeína no eletrodo<sup>1</sup>, além, da banda em 3102 cm<sup>-1</sup> que está associada a vibração assimétrica da ligação de alongamento C-H do grupo -CH<sub>3</sub> aparecer mais definida, que pode ser devido a presença da cafeína (PARADKAR; IRUDAYARAJ, 2002).

A interação da cafeína com o compósito PPyNTs/SiO<sub>2</sub> (Figura 32 (b)) é notada de forma distinta, com o surgimento das bandas em 1371 cm<sup>-1</sup> (vibração C-N), em

$2935\text{ cm}^{-1}$  (vibração assimétrica da ligação de alongamento C-H) e  $3416\text{ cm}^{-1}$  (vibração N-H) relacionadas a cafeína (PARADKAR; IRUDAYARAJ, 2002), sendo um indício da adsorção da mesma nos eletrodos de PpyNTs/SiO<sub>2</sub>.

Figura 32. Espectros do infravermelho dos eletrodos de (a) PPyNTs e (b) PPyNTs/SiO<sub>2</sub> antes e após adsorção





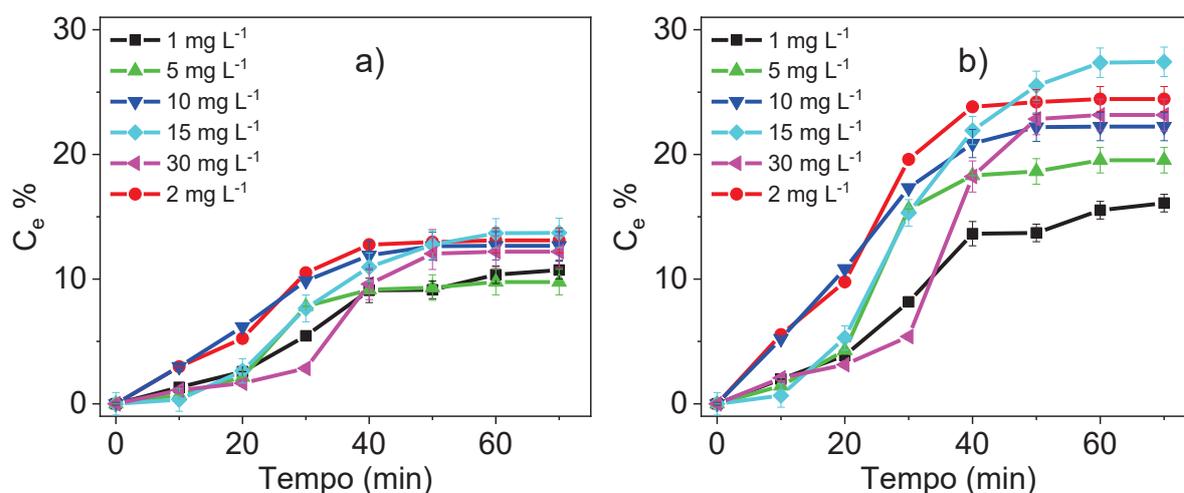
FONTE: O autor (2023).

### 5.2.11 Dessorção

Após o processo de adsorção para concentração do analito na superfície do eletrodo, ou em qualquer outro material sortivo, a etapa de dessorção é necessária para retirar o analito do eletrodo para sua posterior determinação ou para regeneração deste material. Na eletrossorção a regeneração do eletrodo é normalmente realizada pelo curto-circuito ou aplicando uma tensão reversa para a dessorção de íons eletroadsorvidos do eletrodo (YU et al., 2022). Nesse trabalho o processo de dessorção foi testado com a aplicação de potencial reverso e acompanhado pela técnica de UV-Vis, seguindo-se o mesmo procedimento de adsorção descrito no item 3.8. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 33 e pode-se notar que todos os eletrodos testados e em todas as concentrações testadas entraram em equilíbrio de dessorção com aproximadamente 40 min. Os eletrodos de PPyNTs/SiO<sub>2</sub> apresentaram uma capacidade de dessorção menor que os eletrodos com PPyNTs, possivelmente por apresentar dois materiais sortivos, indicando que a sílica interage fortemente com a cafeína dificultando o processo de regeneração. A dessorção máxima alcançada foi de aproximadamente 27% para o eletrodo de PPyNTs na

concentração de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses resultados mostram que o material desenvolvido pode estar interagindo fortemente com a cafeína, dificultando o processo de dessorção. Não foram realizados estudos com utilização de solventes que normalmente são utilizados na regeneração de materiais adsortivos, pois este não era o foco do trabalho.

Figura 33. Capacidade de dessorção dos eletrodos de (a) PPyNTs/SiO<sub>2</sub>, (b) PPyNTs com aplicação de potencial 0,8V, em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>



FONTE: O autor (2023).

### 5.2.12 Avaliação da adsorção de cafeína empregando o eletrodo de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> em amostra de água de torneira

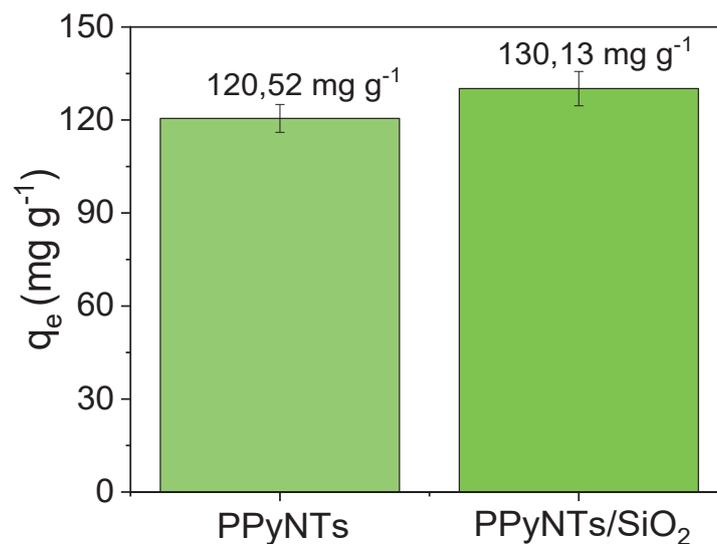
O desempenho dos eletrodos na adsorção de cafeína em contato com amostras complexas foi avaliado utilizando água de torneira, sendo que esta é considerada uma amostra complexa, contendo um grande número de compostos orgânicos, inorgânicos e metais, em diferentes níveis de concentrações, que podem interferir no processo sortivo em um ambiente aquoso real. Como exemplos destes compostos, pode-se citar o Bisfenol A (plastificante), como relatado por Machado et al. (MACHADO et al., 2016), Triclosan e Atrazina (bactericida e herbicida, respectivamente) como verificado por Montagner et al. (MONTAGNER et al., 2019), também pesticidas como terbufós, diuron e Dicloro-Difenil-Tricloroetano e metais como níquel, selênio, chumbo, entre outros descritos no Relatório SISÁGUA de qualidade da água potável no Paraná de 2014 a 2020 (SISÁGUA, 2022)

A Figura 34 mostra as capacidades de adsorção no equilíbrio para a cafeína utilizando água de torneira como matriz complexa. Observa-se que o eletrodo de

PPyNTs adsorveu aproximadamente 1,5 vezes mais cafeína do que quando testado em amostras de cafeína preparadas com água ultrapura. Essa maior capacidade de adsorção pode estar relacionada com a possibilidade de a água potável apresentar uma quantidade de cafeína (considerada um marcador antropogênico para a contaminação de águas de abastecimento público(KURISSERY et al., 2012)), e o aumento da concentração levar a um maior contato entre a molécula de cafeína com o eletrodo, o que acelera o processo de adsorção aumentando a quantidade de moléculas adsorvidas (HASANI et al., 2022; MOHEBALI; BASTANI; SHAYESTEH, 2019). Outro fator que pode estar influenciando é que devido a água de torneira apresentar diferentes sais, e os íons presentes podem facilitar o transporte de massa por difusão e aumentar a quantidade de moléculas que chegam à superfície do eletrodo. Efeito similar da capacidade de adsorção aumentar com a força iônica foi observado por German-Heins et al. (GERMAN-HEINS; FLURY, 2000) e Al-Degs et al.(AL-DEGS et al., 2008).

O eletrodo de PPyNTs/SiO<sub>2</sub> não apresentou um aumento da capacidade de adsorção como o observado para o eletrodo de PPyNTs, o que pode estar relacionado ao fato de os sítios ativos disponíveis para adsorção estarem majoritariamente saturados, não sendo notada diferença significativas na adsorção em matrizes complexas.

Figura 34. Capacidade de adsorção dos eletrodos de PPyNTs e PPyNTs/SiO<sub>2</sub> em matrizes complexas



FONTE: O autor (2023).

### 5.2.13 Conclusões parciais

Os eletrodos de PPyNTs e PPy com e sem sílica foram obtidos com sucesso, como mostrado por meio das técnicas de FTIR, Raman, MEV e EDS. A adição de sílica nos eletrodos foi notada por pequenos deslocamentos de banda de Raman e FTIR, para ambos os materiais, sugerindo que a sílica interage a estrutura tanto do PPy como do PPyNTs por meio de ligação de hidrogênio. A formação de sílica na superfície do PPyNTs foi notada nas imagens de MEV, por meio de uma sobreposição dos nanotubos com um filme de sílica, imagens de MET mostraram a presença de pequenas partículas de intensidade diferentes, em ambos os eletrodos, indicando a presença de sílica depositada. A presença de sílica foi confirmada através da técnica de EDS, onde foi notada a presença de silício e oxigênio na superfície do PPy e PPyNTs.

A técnica de voltametria cíclica utilizada para a caracterização eletroquímica dos eletrodos, mostrou efeitos diferentes para o eletrodo de PPyNTs e para PPy. Nos nanotubos de polipirrol a adição de sílica ocasionou um deslocamento no pico de oxidação, sugerindo um processo de transferência de massa mais lenta, mas as correntes de pico permanecem praticamente com a mesma intensidade, mostrando processos de intercalação de carga similares na ausência e presença de sílico, enquanto que para o eletrodo de filme de PPy quando adicionado a sílica no filme, verificou-se um deslocamento do pico de oxidação do PPy para potenciais mais positivos e uma diminuição de corrente, que pode estar relacionada ao fato da adição de sílica no filme de PPy diminuir a área superficial e bloquear alguns sítios eletroativos do filme, como observado pelo aumento do  $R_{ct}$  e diminuição do valor de  $Q_{dl}$  e  $Q_{lf}$  obtido pelo ajuste da EIE. Os eletrodos não apresentam atividade eletrocatalítica, mostrando ser favorável a utilização dos mesmo em eletroadsorção.

A adsorção de cafeína é favorecida em todos os eletrodos testados no potencial de -0,8 V, possivelmente devido aos orbitais  $\pi$  do PPy serem encontrados em maior extensão ao longo da estrutura polimérica, e nesse potencial o eletrodo ser mais hidrofílico, ocasionando um maior contato entre as moléculas de cafeína e a superfície do eletrodo.

Por meio do modelo cinético de pseudo-primeira ordem pode-se dizer que a adição da sílica ocasionou uma adsorção cinética mais rápida. Já o modelo de pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção também é ativado

quimicamente, possivelmente devido a interação do grupo CO da cafeína com o grupo Si-OH da cafeína.

Os dados experimentais ajustaram satisfatoriamente para ambos os modelos de isoterma estudados nesse trabalho (Langmuir e Freundlich). Mas devido a variabilidade dos valores ser elevada no modelo de Langmuir e os resultados pelo modelo de Freundlich não condizerem com os resultados experimentais, foi testado um terceiro modelo de isoterma, o modelo de Sips, o qual indicou que adição de sílica proporcionou uma maior afinidade pela cafeína, tornar o eletrodo mais heterogêneo do que o eletrodo com apenas PPyNTs, corroborando com o observado nas imagens de MEV.

A técnica de FTIR realizada nos eletrodos após a adsorção, concordaram com os resultados de que a cafeína está ficando adsorvida na superfície do eletrodo. A etapa de dessorção apresentou uma porcentagem baixa de material dessorvido, indicando que apenas a aplicação de potencial inverso não é capaz de dessorver toda a cafeína adsorvida, sendo necessário possivelmente o uso de solventes para regeneração total do eletrodo.

Quanto testado o processo de eletroadsorção em utilizando matrizes complexas, notou-se que o eletrodo com sílica manteve a capacidade de adsorção obtida anteriormente, possivelmente por todos os sítios eletroativos já estarem ocupados, não aumentando a capacidade de adsorção como observado para o eletrodo apenas com PPyNTs que dobrou sua capacidade de adsorção, possivelmente devido a fatores como força iônica e a existência prévia de cafeína na amostra de água usada.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho teve como intuito obter diferentes materiais baseados em polipirrol e sílica, para utilização como eletrodo de trabalho em sistemas de adsorção com controle eletroquímico. Foram obtidos cinco diferentes eletrodos, variando a morfologia do polipirrol e o método de obtenção da sílica. A morfologia do polipirrol foi variada com intuito de verificar a influência da mesma no processo de adsorção e a síntese da sílica com objetivo de facilitar o processo de deposição da mesma na superfície do eletrodo, com a possibilidade de obter partículas de menor tamanho e aumentar os sítios ativos para a adsorção da cafeína.

A rota química utilizada na síntese da sílica, indicou a necessidade de utilizar radiação de ultrassom quando o intuito de diminuir o tamanho de partícula. Nesse trabalho essa etapa foi fundamental, pois facilitou assim o transporte da sílica pelo monômero pirrol até a superfície do eletrodo, com isso aumentando o processo difusional, tornando a eletrossíntese do eletrodo um processo mais rápido, como observado no ajuste não linear e deconvolução de  $J_{total}$  nas contribuições  $J_{EO}$  e  $J_{3D}$ .

A formação do compósito de PPy e sílica na superfície de todos os eletrodos só foi observada com clareza pela técnica de EDS, onde verificou-se a presença de silício e oxigênio correspondente à sílica, sendo que as técnicas de infravermelho e Raman não mostraram mudanças significativas quando analisado os eletrodos com e sem sílica obtidos por diferentes rotas.

As imagens de MEV mostraram a formação do PPy em forma globular e de nanotubos. No eletrodos de PPy com sílica obtida por rota química ao adicionar  $SiO_2$  ocorreu uma aparente diminuição do tamanho dos aglomerados, aumentando a área superficial do material, que levou a um aumento de corrente observada na técnica de VC e a mudança nos valores de  $Q_{dl}$  obtidos no ajuste dos dados de impedância. A sílica obtida pelo método eletroquímico normalmente apresenta tamanho de partícula pequeno, não sendo notada a presença da mesma nos eletrodos de PPy, apenas nos eletrodos de PPyNTs, na forma de uma película fina. A morfologia da sílica nos eletrodos possivelmente influenciou no transporte de massa e elétrons nos filmes de polipirrol ou de nanotubos de polipirrol, essa influencia foi notada nas técnicas de VC e EIE, onde nos nanotubos de polipirrol a presença da sílica ocasionou um deslocamento no pico de oxidação, sugerindo um processo de transferência de carga mais lento, mas as correntes de pico permanecem praticamente com a mesma

intensidade, enquanto que para o eletrodo de filme de PPy quando adicionado a sílica no filme, também verificou-se um deslocamento do pico de oxidação do PPy para potenciais mais positivos e uma diminuição de corrente, que pode estar relacionada ao fato da adição de sílica no filme de PPy diminuir a área superficial e bloquear alguns sítios eletroativos do filme. O ajuste dos dados de EIE corroborou estas evidências. Nenhum dos eletrodos aqui estudados apresentam atividade eletrocatalítica, mostrando ser favorável a utilização dos mesmo em eletroadsorção.

A adsorção de cafeína é favorecida em todos os eletrodos testados no potencial de  $-0,8$  V, possivelmente devido aos orbitais  $\pi$  do PPy serem encontrados em maior extensão ao longo da estrutura polimérica, e nesse potencial o eletrodo ser mais hidrofílico como observado nas medidas de ângulo de contato dos eletrodos de PPyNTs, PPyNTs/SiO<sub>2</sub> e PPy, ocasionando um maior contato entre as moléculas de cafeína e a superfície do eletrodo. Os eletrodos de nanotubos de polipirrol com e sem sílica foram os que apresentaram a maior capacidade de adsorção entre os eletrodos desenvolvidos, sendo assim, o comportamento deles foi estudado por meio da cinética de adsorção e pelos modelos de isotermas de adsorção. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem indicou que a adição da sílica ocasionou uma adsorção cinética mais rápida, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem sugere que o processo de adsorção também é ativado quimicamente, possivelmente devido a interação do grupo CO da cafeína com o grupo Si-OH da sílica. O modelo de isoterma de Sips, indicou que adição de sílica proporcionou uma maior afinidade pela cafeína, tornando o eletrodo mais heterogêneo do que o eletrodo com apenas PPyNTs, corroborando com o observado nas imagens de MEV.

A técnica de FTIR realizada nos eletrodos após a adsorção, concordaram com os resultados de que a cafeína está ficando adsorvida na superfície do eletrodo. A etapa de dessorção apresentou uma porcentagem baixa de material dessorvido, indicando que apenas a aplicação de potencial inverso não é capaz de dessorver toda a cafeína adsorvida, sendo necessário possivelmente o uso de solventes para regeneração total do eletrodo para posterior reutilização. Os eletrodos desenvolvidos indicam apresentar potencial para utilização em sistemas de detecção de contaminantes, sendo que para esse tipo de análise a quantidade dessorvida pode ser mínima sem o uso de algum facilitador, como solventes orgânicos (metanol, por exemplo).

Quanto testado o processo de eletroadsorção em utilizando água de torneira notou-se que o eletrodo com sílica manteve a capacidade de adsorção obtida anteriormente, possivelmente por todos os sítios eletroativos já estarem ocupados, não aumentando a capacidade de adsorção como observado para o eletrodo apenas com PPyNTs que dobrou sua capacidade de adsorção, possivelmente devido a fatores como força iônica e a já existência de cafeína na amostra de água usada.

As estratégias utilizadas no trabalho geraram compósitos de polipirrol e sílica promissores, mostrando sucesso das sínteses utilizadas. Além do sucesso da aplicação desses materiais na adsorção de cafeína. O trabalho mostra-se promissor também para explorar outros analitos, e possibilidades na área de materiais adsorventes.

## 6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como perspectiva futura, visando entender melhor a influência da sílica na adsorção, pode-se desenvolver materiais com diferentes quantidades de sílica na superfície de polipirrol, além do seu comportamento em diferentes ambientes, avaliando-se assim o efeito matriz. Outra vertente seria investigar a seletividade do eletrodo frente a amostras com diferentes analitos. Além da possibilidade de explorar a utilização dos eletrodos desenvolvidos em sistemas de detecção por sistema de fluxo acoplados a técnicas eletrocatalíticas.

## REFERÊNCIAS

ACERO, J. L. et al. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent.

**Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 1–8, 1 nov. 2012.

AHMADI, S. H.; MANBOHI, A.; HEYDAR, K. T. Electrochemically controlled in-tube solid phase microextraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 335–341, 2015.

AI, Y.; ZHAO, F.; ZENG, B. Novel proton-type ionic liquid doped polyaniline for the headspace solid-phase microextraction of amines. **Analytica Chimica Acta**, v. 880, p. 60–66, 2015.

AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.

ALMEIDA-NARANJO, C. E. et al. Caffeine removal from synthetic wastewater using magnetic fruit peel composites: Material characterization, isotherm and kinetic studies. **Environmental Challenges**, v. 5, 1 dez. 2021.

ASIABI, H. et al. Electroplating of nanostructured polyaniline–polypyrrole composite coating in a stainless-steel tube for on-line in-tube solid phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1397, p. 19–26, 2015.

BACHMANN, S. A. L.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. **Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Science of the Total Environment** Elsevier B.V., , 1 maio 2021a.

BACHMANN, S. A. L.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. **Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Science of the Total Environment** Elsevier B.V., , 1 maio 2021b.

BAHRAMI, M.; AMIRI, M. J.; KOOCHAKI, S. Removal of caffeine from aqueous solution using multi-wall carbon nanotubes: kinetic, isotherm, and thermodynamics studies. **Pollution**, v. 3, n. 4, p. 539–552, 2017.

BANERJEE, P. et al. Fatal caffeine intoxication: A series of eight cases from 1999 to 2009. **Journal of Forensic Sciences**, v. 59, n. 3, p. 865–868, 2014.

BETTINI, S. et al. SiO<sub>2</sub> based nanocomposite for simultaneous magnetic removal and discrimination of small pollutants in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 633, 20 jan. 2022.

BU, Q. et al. Screening for over 1000 organic micropollutants in surface water and sediments in the Liaohe River watershed. **Chemosphere**, v. 138, p. 519–525, 2015.

BULLEN, J. C. et al. A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations. **Langmuir**, v. 37, n. 10, p. 3189–3201, 16 mar. 2021.

CAROLYNE, M.; RICARDO, C.; TARLEY, T. Bisphenol A adsorption in aqueous medium by investigating organic and inorganic components of hybrid polymer ( polyvinylpyridine / SiO<sub>2</sub> / APTMS ). **Chemical Engineering Journal**, v. 367, n. December 2018, p. 102–114, 2019.

CASTAGNO, K. R. L.; DALMORO, V.; AZAMBUJA, D. S. Characterization and corrosion of polypyrrole/sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1–2, p. 721–726, 17 out. 2011.

CHAO, Y. et al. Graphene-like BN@SiO<sub>2</sub> nanocomposites as efficient sorbents for solid-phase extraction of Rhodamine B and Rhodamine 6G from food samples. **Food Chemistry**, v. 320, 1 ago. 2020.

CHEN, J. et al. A nanocomposite consisting of etched multiwalled carbon nanotubes, amino-modified metal-organic framework UiO-66 and polyaniline for preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons prior to their determination by HPLC. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 1, p. 1–9, 2020.

CHEN, J.; FENG, J.; YAN, W. Influence of metal oxides on the adsorption characteristics of PPy/metal oxides for Methylene Blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 475, p. 26–35, 1 ago. 2016.

CHIN, K. Z.; CHANG, S. M. SiO<sub>2</sub>-Coated Molecularly Imprinted Copolymer Nanostructures for the Adsorption of Bisphenol A. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 1, p. 89–99, 25 jan. 2019.

DE LAZZARI, A. C. et al. Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 7, 2019a.

DE LAZZARI, A. C. et al. Polypyrrole nanotubes for electrochemically controlled extraction of atrazine, caffeine and progesterone. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 7, 1 jul. 2019b.

DE NORONHA, B. V. et al. Cellulose membrane modified with polypyrrole as an extraction device for the determination of emerging contaminants in river water with gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 13, p. 2790–2798, 2018.

DOS SANTOS LINS, P. V. et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 31, p. 31804–31811, 1 nov. 2019.

DU, X. et al. **Nanostructured electrodes for electrocatalytic advanced oxidation processes: From materials preparation to mechanisms understanding and wastewater treatment applications. Applied Catalysis B: Environmental** Elsevier B.V., , 5 nov. 2021.

EDRISSI, M.; SOLEYMANI, M.; ADINEHNIA, M. Synthesis of silica nanoparticles by ultrasound-assisted sol-gel method: Optimized by Taguchi robust design. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 11, p. 1813–1819, nov. 2011.

EL BARDIJI, N. et al. Fractal-Like Kinetics of Adsorption Applied to the Solid/Solution Interface. **ACS Omega**, v. 5, n. 10, p. 5105–5115, 17 mar. 2020.

FAKIOĞLU, M.; KALPAKLI, Y. **Mechanism and behavior of caffeine sorption: affecting factors. RSC Advances** Royal Society of Chemistry, , 16 set. 2022.

FANG, L. et al. Electrochemically assisted deposition of sol–gel films on graphene nanosheets. **Electrochemistry Communications**, v. 109, 1 dez. 2019.

FENG, J.-X. et al. Silica-Polypyrrole Hybrids as High-Performance Metal-Free Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Neutral Media. **Angewandte Chemie**, v. 129, n. 28, p. 8232–8236, 3 jul. 2017.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal**, 1 jan. 2010.

FRUTOS, F. J. G.; OTERO, T. F.; ROMERO, A. J. F. Structural reorganization of the PPy/DBS films caused by the reduction branch of potentiodynamic polymerization. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 3621–3629, 1 mar. 2007.

GERMAN-HEINS, J.; FLURY, M. **Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength** *Geoderma*. [s.l.: s.n.].

GONÇALVES, E. S.; RODRIGUES, S. V.; SILVA-FILHO, E. V. The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in Teresópolis, Brazil. **Rev. Ambient. Água**, v. 12, n. 2, p. 192–202, 2017.

GONZÁLEZ-ALONSO, S. et al. Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 241–254, 2017.

GOUX, A. et al. Oriented mesoporous silica films obtained by electro-assisted self-assembly (EASA). **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 4, p. 731–741, 14 fev. 2009.

GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 362–371, 19 jul. 2007.

HASANI, N. et al. Theoretical, Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Investigations of Methylene Blue Adsorption onto Lignite Coal. **Molecules**, v. 27, n. 6, p. 1856, 12 mar. 2022.

HE, F. et al. Selective adsorption of organic anions in a flow cell with asymmetric redox active electrodes. **Water Research**, v. 182, 1 set. 2020.

HEYDARI, M.; SARAJI, M.; JAFARI, M. T. **Electrochemically prepared three-dimensional reduced graphene oxide-polyaniline nanocomposite as a solid-phase microextraction coating for ethion determination**. **Talanta**, 2020.

HOSTERT, L. et al. Sono-electrodeposition of poly(pyrrole) films: Electrochemical and morphological effects caused by the ultrasonic amplitude. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 774, p. 31–35, 1 ago. 2016.

HRYNIEWICZ, B. M. et al. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 447–457, 10 jan. 2019.

HRYNIEWICZ, B. M. et al. Development of polypyrrole (nano)structures decorated with gold nanoparticles toward immunosensing for COVID-19 serological diagnosis. **Materials Today Chemistry**, v. 24, p. 100817, jun. 2022.

HRYNIEWICZ, B. M.; GIL, I.; VIDOTTI, M. Enhancement of polypyrrole nanotubes stability by gold nanoparticles for the construction of flexible solid-state supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 911, 15 abr. 2022.

HRYNIEWICZ, B. M.; VIDOTTI, M. PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 8, p. 3913–3924, 24 ago. 2018.

HUANG, Y. et al. A sustainable adsorbent for phosphate removal: modifying multi-walled carbon nanotubes with chitosan. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 17, p. 12641–12649, 1 set. 2018.

JIAN, N. et al. Novel nanofibers mat as an efficient, fast and reusable adsorbent for solid phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs in environmental water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 81–89, 2019.

JIANG, N. et al. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. **Water Research**, v. 144, p. 145–161, 2018.

JOULAZADEH, M.; NAVARCHIAN, A. H. Polypyrrole nanotubes versus nanofibers: A proposed mechanism for predicting the final morphology. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 37–44, 2015.

KECILI, R.; HUSSAIN, C. M. Mechanism of adsorption on nanomaterials. Em: **Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 89–115.

KHAN, M. I. et al. **Conductive polymers and their nanocomposites as adsorbents in environmental applications**. **PolymersMDPI**, , 1 nov. 2021.

KIM, M. W. et al. Facile fabrication of core/shell structured SiO<sub>2</sub>/polypyrrole nanoparticles with surface modification and their electrorheology. **RSC Advances**, v. 6, n. 61, p. 56495–56502, 2016.

KOREKAR, G.; KUMAR, A.; UGALE, C. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 28, p. 34715–34733, 1 out. 2020.

KURISSERY, S. et al. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. **Ecological Indicators**, v. 23, p. 501–508, dez. 2012.

- LEE, D. W.; YOO, B. R. **Advanced silica/polymer composites: Materials and applications**. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, , 25 jun. 2016.
- LEE, J. H. et al. Electrodeposition of biodegradable sol-gel derived silica onto nanoporous TiO<sub>2</sub> surface formed on Ti substrate. **Materials Letters**, v. 65, n. 11, p. 1519–1521, 2011.
- LENZI, G. G. et al. Caffeine adsorption onto Bentonite clay in suspension and immobilized. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 63, 2020.
- LI, J. et al. Kinetics and mechanisms of electrocatalytic hydrodechlorination of diclofenac on Pd-Ni/PPy-rGO/Ni electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, n. January, p. 118696, 2020.
- LIANG, Y. et al. Synthesis and characterization of core-shell structured SiO<sub>2</sub>@YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> microspheres. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3689–3694, 1 fev. 2012.
- LICONA-SÁNCHEZ, T. D. J. et al. Nucleation and growth kinetics of electrodeposited sulfate-doped polypyrrole: Determination of the diffusion coefficient of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the polymeric membrane. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 30, p. 9737–9743, 5 ago. 2010.
- LISSANEDDINE, A. et al. A critical review on the electrosorption of organic compounds in aqueous effluent-Influencing factors and engineering considerations. **Environmental Research**, v. 204, 2021.
- LIU, X. et al. Controllable fabrication of SiO<sub>2</sub>/polypyrrole core-shell particles and polypyrrole hollow spheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 1, p. 5–9, 15 maio 2008.
- LIU, Y. C.; HSU, W. F.; WU, T. M. Electrochemical determination of dopamine using a conductive polypyrrole/carbon-coated mesoporous silica composite electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 50, n. 3, p. 311–319, 1 mar. 2020.
- LUO, M. et al. In-situ polymerization of PPy/cellulose composite sponge with high elasticity and conductivity for the application of pressure sensor. **Composites Communications**, v. 6, p. 68–72, 2017.
- MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 1 dez. 2016.

MAGNACCA, G.; MORTERRA, C. The adsorption of C4 unsaturated hydrocarbons on highly dehydrated silica. An IR-spectroscopic and thermodynamic study. **Langmuir**, v. 21, n. 9, p. 3933–3939, 26 abr. 2005.

MAGRO, C. et al. **Emerging organic contaminants in wastewater: Understanding electrochemical reactors for triclosan and its by-products degradation. Chemosphere**, 2020.

MALLAKPOUR, S.; NAGHDI, M. Polymer / SiO<sub>2</sub> nanocomposites : Production and applications. **Progress in Materials Science**, v. 97, n. December 2017, p. 409–447, 2018.

MAO, H. et al. Enhanced electrocatalytic performance for the oxidation of methanol by hierarchical NiS/Ni(OH)<sub>2</sub> @polypyrrole/graphene oxide nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 471, n. August 2018, p. 355–367, 2019.

MOGHADDAM, R. B. et al. The Effects of Conducting Polymers on Formic Acid Oxidation at Pt Nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 230–236, 2015.

MOHEBALI, S.; BASTANI, D.; SHAYESTEHE, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: Acid and CTAB-acid modified celery (*Apium graveolens*). **Journal of Molecular Structure**, v. 1176, p. 181–193, 15 jan. 2019.

MOMINA; AHMAD, K. **Study of different polymer nanocomposites and their pollutant removal efficiency: Review. Polymer** Elsevier Ltd, , 5 mar. 2021.

MONTAGNER, C. C. et al. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

MTHOMBENI, N. H. et al. Vanadium (V) adsorption isotherms and kinetics using polypyrrole coated magnetized natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 172–180, 1 set. 2016.

N'DIAYE, A. D.; KANKOU, M. S. Modeling of adsorption isotherms of caffeine onto groundnut shell as a low cost adsorbent. **Journal of Environmental Treatment Techniques**, v. 8, n. 3, p. 1191–1195, 2020.

NOZAWA, K. et al. Smart control of monodisperse stöber silica particles: Effect of reactant addition rate on growth process. **Langmuir**, v. 21, n. 4, p. 1516–1523, 15 fev. 2005.

OGINNI, O.; SINGH, K. Effect of carbonization temperature on fuel and caffeine adsorption characteristics of white pine and Norway spruce needle derived biochars. **Industrial Crops and Products**, v. 162, 1 abr. 2021.

PALOMAR-PARDAVÉ, M. et al. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition.

**Electrochimica Acta**, v. 50, n. 24, p. 4736–4745, 30 ago. 2005.

PARADKAR, M. M.; IRUDAYARAJ, J. **A Rapid FTIR Spectroscopic Method for Estimation of Caffeine in Soft Drinks and Total Methylxanthines in Tea and Coffee**. [s.l.: s.n.].

PARIDA, S. K. et al. **Adsorption of organic molecules on silica surface**.

**Advances in Colloid and Interface Science**, 13 set. 2006.

PESQUEIRA, C. et al. Interfacial Characterization of Polypyrrole/AuNP Composites towards Electrocatalysis of Ascorbic Acid Oxidation. **Molecules**, v. 27, n. 18, 1 set. 2022.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 1 nov. 2017.

RAJAM, K.; RAJENDRAN, S.; BANU, N. N. Effect of caffeine-Zn<sup>2+</sup> system in preventing corrosion of carbon steel in well water. **Journal of Chemistry**, 2013.

REN, Y. et al. Superhydrophobic, Surfactant-doped, Conducting Polymers for Electrochemically Reversible Adsorption of Organic Contaminants. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 32, 8 ago. 2018.

REN, Y.; MAO, X.; HATTON, T. A. An Asymmetric Electrochemical System with Complementary Tunability in Hydrophobicity for Selective Separations of Organics. **ACS Central Science**, v. 5, n. 8, p. 1396–1406, 28 ago. 2019.

REVELLAME, E. D. et al. **Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review**. **Cleaner Engineering and Technology** Elsevier Ltd, , 1 dez. 2020.

RODRÍGUEZ-ESTUPIÑAN, P. et al. Enthalpies of Immersion in Caffeine and Glyphosate Aqueous Solutions of SBA-15 and Amino-Functionalized SBA-15. **ACS Omega**, v. 6, n. 33, p. 21339–21349, 24 ago. 2021.

RUBAB, R. et al. Templated synthesis of NiO/SiO<sub>2</sub> nanocomposite for dye removal applications: Adsorption kinetics and thermodynamic properties. **Colloids**

**and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 615, 20 abr. 2021.

SAAD, A. et al. Polypyrrole/Ag/mesoporous silica nanocomposite particles: Design by photopolymerization in aqueous medium and antibacterial activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 1022–1030, 1 nov. 2017.

SAHIN, E. M.; TONGUR, T.; AYRANCI, E. Removal of azo dyes from aqueous solutions by adsorption and electrosorption as monitored with in-situ UV-visible spectroscopy. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 55, n. 18, p. 3287–3298, 11 dez. 2020.

SAHOO, T. R.; PRELOT, B. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. Em: **Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 161–222.

SALINAS-TORRES, D. et al. All electrochemical synthesis of polyaniline/silica sol-gel materials. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 10, p. 3620–3625, 2011a.

SALINAS-TORRES, D. et al. **All electrochemical synthesis of polyaniline/silica sol-gel materials**. *Electrochimica Acta*. **Anais...** 1 abr. 2011b.

SEMENOV, S. N.; KOZIEL, J. A.; PAWLISZYN, J. **Kinetics of solid-phase extraction and solid-phase microextraction in thin adsorbent layer with saturation sorption isotherm** *Journal of Chromatography A*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/chroma](http://www.elsevier.com/locate/chroma)>.

SHARMA, R. K. et al. Silica-nanosphere-based organic-inorganic hybrid nanomaterials: Synthesis, functionalization and applications in catalysis. **Green Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 3207–3230, 2015.

SHE, C. et al. A flexible polypyrrole/silk-fiber ammonia sensor assisted by silica nanosphere template. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 317, 1 jan. 2021.

SHIN, J. et al. Single and competitive adsorptions of micropollutants using pristine and alkali-modified biochars from spent coffee grounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, n. June, p. 123102, 2020.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

- SISÁGUA. **Relatório SISÁGUA** . Disponível em: <<https://dados.gov.br/dados/conjuntos-dados/sisagua-amstras-de-vigilancia-demais-parametros>>. Acesso em: 11 mar. 2023.
- SOARES, A. L. et al. Adsorption of catechol onto PEDOT films doped with gold nanoparticles: Electrochemical and spectroscopic studies. **Electrochimica Acta**, v. 322, 1 nov. 2019.
- SOARES, A. L. et al. Electrodes Based on PEDOT Nanotubes Decorated with Gold Nanoparticles for Biosensing and Energy Storage. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 9, p. 9945–9956, 24 set. 2021.
- STOBER, W.; FINK, A.; ERNST BOHN, D. **Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range** **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**. [s.l: s.n.].
- SU, X. et al. Anion-Selective Redox Electrodes: Electrochemically Mediated Separation with Heterogeneous Organometallic Interfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 20, p. 3394–3404, 24 maio 2016.
- SU, X.; HATTON, T. A. Electrosorption at functional interfaces: From molecular-level interactions to electrochemical cell design. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 35, p. 23570–23584, 2017.
- SUKCHUAY, T. et al. Polypyrrole/silica/magnetite nanoparticles as a sorbent for the extraction of sulfonamides from water samples. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 22, p. 3921–3927, 2015.
- TAGHIZADEH, A. et al. Conductive polymers in water treatment: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, p. 113447, 2020.
- TAHERI, N.; ALIZADEH, N. Vertically grown nanosheets conductive polypyrrole as a sorbent for nanomolar detection of salicylic acid. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 188, 5 set. 2020.
- TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 1 maio 2017.
- TONG, Y.; MAYER, B. K.; MCNAMARA, P. J. Adsorption of organic micropollutants to biosolids-derived biochar: Estimation of thermodynamic parameters. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 5, n. 6, p. 1132–1144, 1 jun. 2019.

ULLAH, W. et al. Polyaniline nanowire arrays generated through oriented mesoporous silica films: effect of pore size and spectroelectrochemical response.

**Faraday Discussions**, v. 233, p. 77–99, 2022.

WALCARIUS, A. et al. Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. **Nature Materials**, v. 6, n. 8, p. 602–608, 2007.

WALCARIUS, A. Electroinduced Surfactant Self-Assembly Driven to Vertical Growth of Oriented Mesoporous Films. **Acc. Chem. Res**, v. 54, n. 4, p. 3563–3575, 14 fev. 2021a.

WALCARIUS, A. Electroinduced Surfactant Self-Assembly Driven to Vertical Growth of Oriented Mesoporous Films. **Acc. Chem. Res**, v. 54, n. 18, p. 3563–3575, 14 fev. 2021b.

WALCARIUS, A.; MERCIER, L. Mesoporous organosilica adsorbents: Nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 22, p. 4478–4511, 14 jun. 2010.

WANG, J. et al. Monitoring of 943 organic micropollutants in wastewater from municipal wastewater treatment plants with secondary and advanced treatment processes. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 67, p. 309–317, 2018.

WANG, J. et al. High-performance electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol by amorphous Ru-loaded polypyrrole/foam nickel electrode. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 874–881, 2019.

WU, L. K. et al. Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited sol-gel silica film. **Electrochemistry Communications**, v. 26, n. 1, p. 85–88, jan. 2013.

XUE, J. et al. An injectable conductive Gelatin-PANI hydrogel system serves as a promising carrier to deliver BMSCs for Parkinson's disease treatment. **Materials Science and Engineering: C**, v. 100, p. 584–597, 2019.

XUE, J. et al. Preparation of a Polypyrrole/Graphene Oxide Composite Electrode by Electrochemical Codeposition for Capacitor Deionization. **ACS Omega**, v. 5, n. 19, p. 10995–11004, 19 maio 2020.

YI, T.-F. et al. Porous spherical NiO@NiMoO<sub>4</sub>@PPy nanoarchitectures as advanced electrochemical pseudocapacitor materials. **Science Bulletin**, v. 65, n. 7, p. 546–556, 2020.

YU, H. et al. Electrodeposited polypyrrole/biomass-derived carbon composite electrodes with high hybrid capacitance and hierarchical porous structure for

enhancing U(VI) electrosorption from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 302, 1 dez. 2022.

YUE, F. et al. Porous Reduced Graphene Oxide/Single-Walled Carbon Nanotube Film as Freestanding and Flexible Electrode Materials for Electrosorption of Organic Dye. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 10, p. 6258–6267, 25 out. 2019.

ZAKERIAN, R.; BAHAR, S. Electrochemical preparation of zinc oxide/polypyrrole nanocomposite coating for the highly effective solid-phase microextraction of phthalate esters. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 22, p. 4439–4445, 2017.

ZHANG, X. et al. Efficient Removal of Chromium(VI) Using a Novel Waste Biomass Chestnut Shell-Based Carbon Electrode by Electrosorption. **ACS Omega**, v. 6, n. 39, p. 25389–25396, 5 out. 2021.

ZHAO, Y. et al. A win-win strategy of  $\beta$ -cyclodextrin and ion-doped polypyrrole composite nanomaterials for asymmetric capacitive deionization. **Separation and Purification Technology**, v. 259, 15 mar. 2021.

## APÊNDICE 1 – TÍTULO DO APÊNDICE

### Informações acadêmicas

Disciplina	Créditos	Conceito	Ano
Colóides e química de superfícies - a	4	B	2019
Métodos eletroquímicos de análise - a	4	A	2019
Seminários d1 - a	1	A	2019
Tópicos especiais em química iv - electrochemistry: fundamental and applications	1	A	2019
Eletroquímica e interfaces - a	4	A	2020
Métodos analíticos de separação - a	4	A	2020
Seminários D2 - a	1	A	2020
Prática de docência em química - a	1	A	2020
Prática de docência em química - a	1	A	2021

### PRÊMIO

I Concurso Inovação e Sustentabilidade da Câmara dos Deputados, Comissão de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável da Câmara dos Deputados.

### ARTIGOS E CAPÍTULOS DE LIVROS

DE ALVARENGA, GABRIELA; HRYNIEWICZ, BRUNA M. ; JASPER, ISABELA ; SILVA, RAFAEL J. ; KLOBUKOSKI, VANESSA ; COSTA, FLORIATAN S. ; CERVANTES, THIAGO N.M. ; AMARAL, CLARICE D.B. ; SCHNEIDER, JÉSSICA TAMARA ; BACH-TOLEDO, LARISSA ; PERALTA-ZAMORA, PATRICIO ; VALERIO, TATIANA L. ; SOARES, FREDERICO ; SILVA, BRUNO J.G. ; VIDOTTI, MARCIO . Recent trends of micro and nanostructured conducting polymers in health and environmental applications. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, v. 879, p. 114754, 2020.

Bach-Toledo, L. ; HRYNIEWICZ, B. M. ; DE ALVARENGA, GABRIELA ; VALERIO, TATIANA L. ; SILVA, RAFAEL J. ; RUTHES, J. G. A. ; Deller, Andrei ; KLOBUKOSKI, VANESSA ; WOLFART, F. ; VIDOTTI, M. . Emerging Applications of Polymers for Supercapacitors. In: Ram K. Gupta. (Org.). Specialty Polymers: Fundamentals, Properties, Applications and Advances. 1ed. Boca Raton: CRC Press, 2022, v. , p. 1-15.

#### PATENTE DEPOSITADA

Fornari, M. R. ; HRYNIEWICZ, B. M. ; VALERIO, TATIANA L. ; Mangrich, A. S. ; VIDOTTI, M. . Processo de produção de biocarvão condutor a partir da pirólise derivada de biomassas, resíduos têxteis, sólidos urbanos e da saúde. 2021, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR102021021483, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 26/11/2021

## ANEXO 1 – TÍTULO DO ANEXO

Figura A 1. Imagens de MEV do eletrodo contendo de PPy/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /SiO<sub>2</sub>

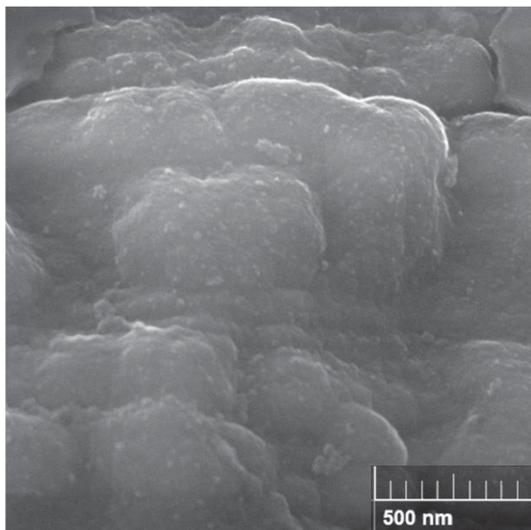


Figura A 2. Espectros FTIR da cafeína

