



Estudo teórico do processo de adsorção do azul de metileno em PAni(ADBS).

Eudes R. S. Silva¹(PG)*, José D. Santos¹(PQ), Olacir A. Araújo¹(PQ).

eudes1311@gmail.com

1 - Br 153 nº 3.105 - Fazenda Barreiro do Meio - Caixa Postal: 459. CEP: 75.132-903. Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas – Dr. Henrique Santillo. Anápolis, GO, Brasil.

Neste trabalho foram desenvolvidos modelos teóricos com o intuito de contribuir com a proposição dos mecanismos da adsorção do azul de metileno em PAni(ADBS). Os métodos em mecânica quântica aplicados para a modelagem molecular foram o semi-empírico (PM7) e *ab-initio* (DFT-B3LYP com as funções de base 3-21G, 6-311+G*). A modelagem mostrou que a PAni(ADBS) atua como melhor agente adsorvente para o AM que a BE. Este resultado está de acordo com dados experimentais e mostram que há uma “regra do ânion” nos processos de adsorção com polianilina.

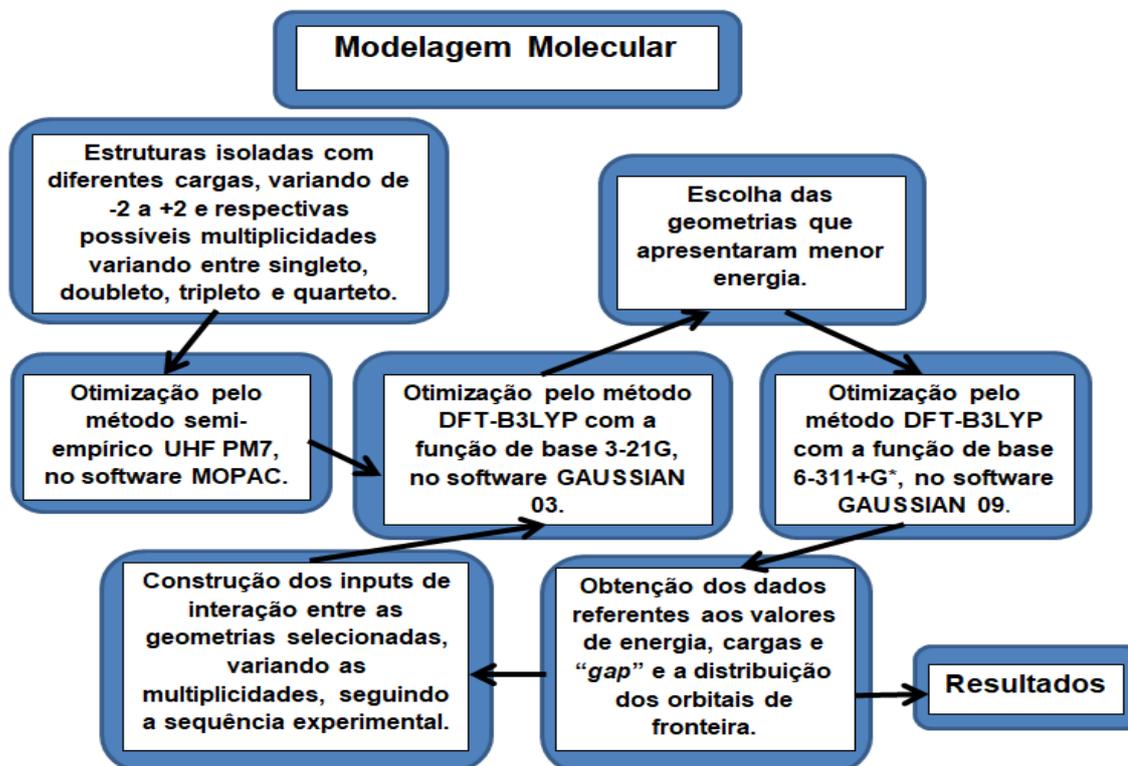
Palavras-chave: Corantes. Métodos em mecânica quântica. Polímeros Condutores.

Introdução

O azul de metileno (AM) vem sendo utilizado em grandes quantidades como corante em atividades industriais (ZHANG et al., 2015). Sua utilização deve-se, principalmente, à sua baixa toxicidade e relativo baixo custo. No entanto, o seu descarte sem o tratamento necessário diretamente nos efluentes, gera graves problemas para a biodiversidade do meio, inclusive ao ser humano. (LEAL et al., 2012). Alguns trabalhos experimentais apresentam resultados positivos na utilização da forma dopada da polianilina (PAni) em adsorção do azul de metileno. Entretanto, os mecanismos de adsorção de corantes na PAni ainda não são muito claros, sendo necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados sobre o tema (WANG; ZHANG; ZHAO, 2014; YAN et al., 2015). Visto os potenciais de utilização da PAni dopada em diversas aplicações, dentre elas a adsorção, neste trabalho se propôs aplicar os métodos em mecânica quântica, semi-empírico (PM7) e *ab-initio* (DFT-B3LYP com as funções de base 3-21G, 6-311G, 6-311+G*), à estrutura dos compostos envolvidos na adsorção do azul de metileno na PAni dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PAni(ADBS)).



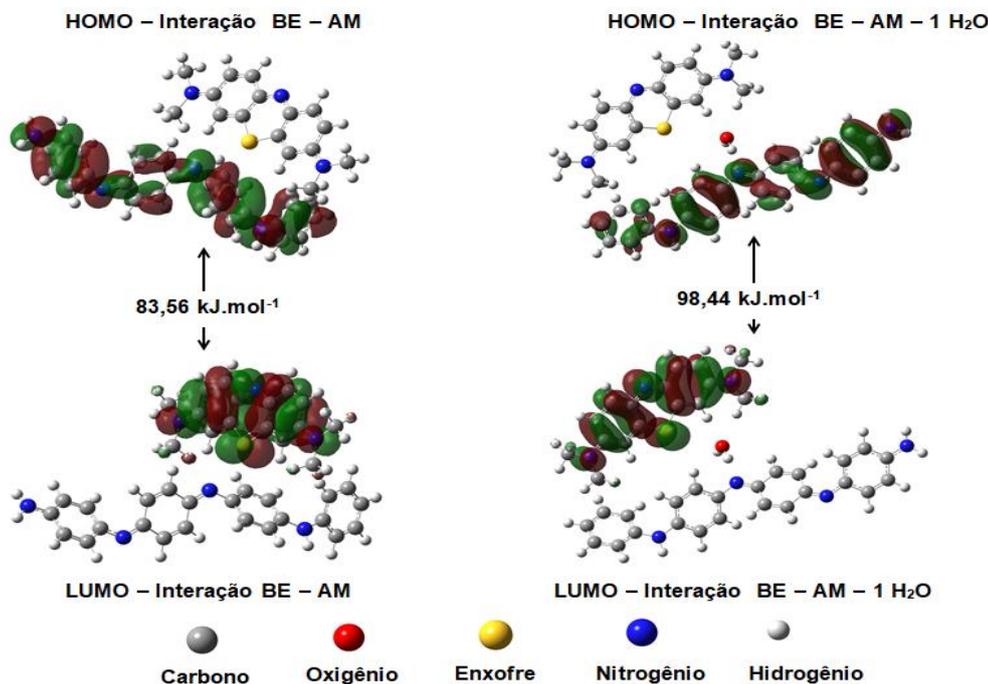
Material e Métodos



Resultados e Discussão

As geometrias das interações entre o azul de metileno e forma não dopada da polianilina, chamada de Base esmeraldina (BE) (AM-BE) e entre AM-BE-ADBS (azul de metileno/base esmeraldina/ácido dodecilbenzeno sulfônico) foram otimizadas e os *clusters* com carga +1 e multiplicidade singleto apresentaram menor energia em relação às demais. A estes *clusters* foram adicionados uma molécula de água próximo à região de interação entre as estruturas e foi feita uma nova otimização. Na Figura 1 estão representados os resultados referentes às geometrias e os orbitais de fronteira das interações BE-AM e BE-AM-água. Observou-se que ocorre um distanciamento entre as estruturas quando se adiciona a molécula de água. Os orbitais HOMO se localizam na estrutura da BE, enquanto os orbitais LUMO se localizam na estrutura do AM. O “*gap*” de energia da interação AM-BE-água apresentou valor maior em relação à interação AM-BE. Estes dados sugerem que as estruturas do AM e da BE interagem melhor com a água do que entre si.

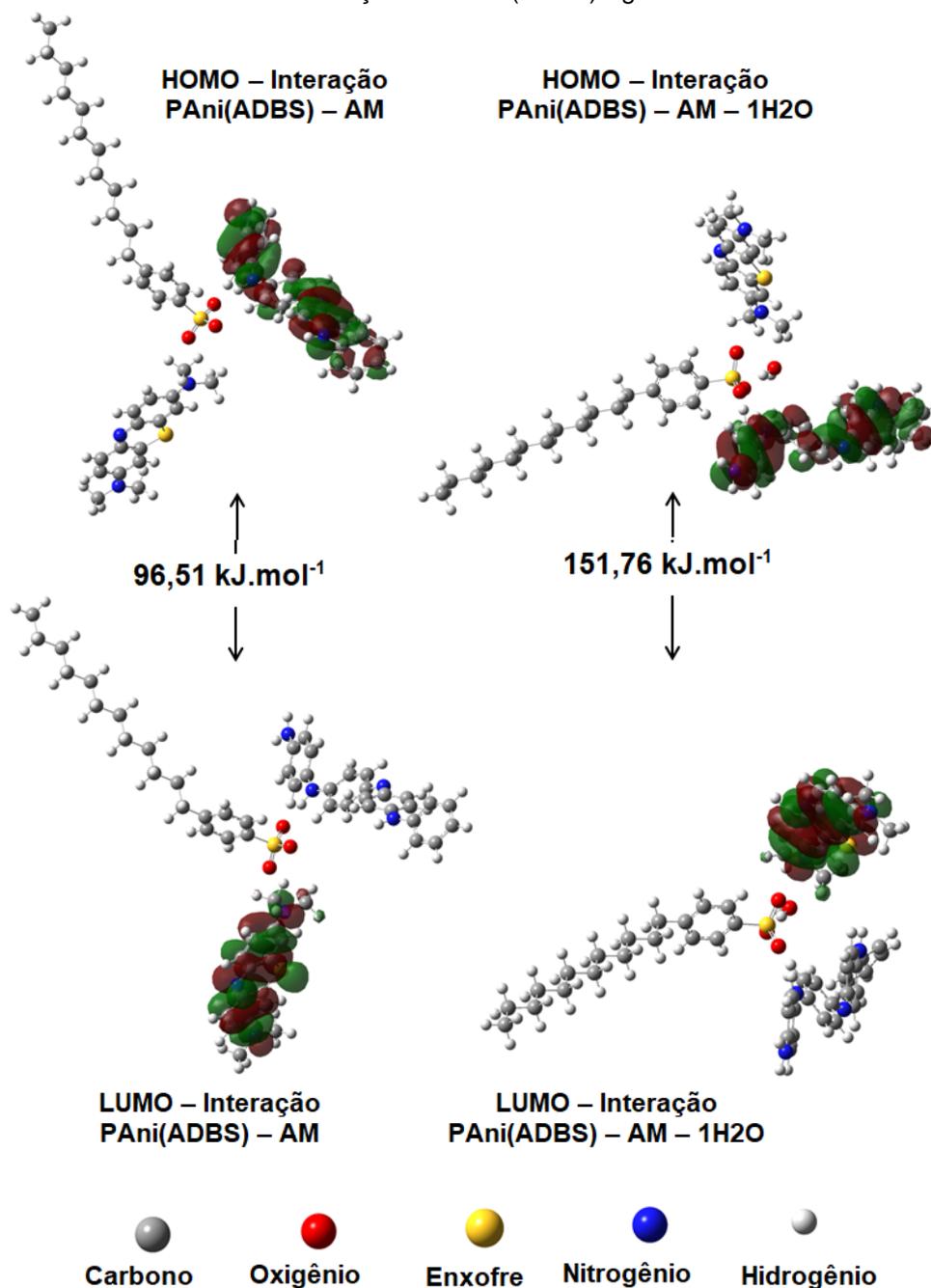
Figura 1 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira da interação AM-BE e AM-BE-água.



A Figura 2 mostra os resultados referentes às geometrias e orbitais de fronteira da interação entre a AM-BE-ADBS e da interação AM-BE-ADBS-água. Observou-se que, após a otimização, ocorreu a transferência de um átomo de hidrogênio do ADBS para a BE, formando as estruturas do sal esmeraldina (SE), a forma dopada da PAni, e do ânion DBS⁻ (dodecilbenzeno sulfonato). O AM passa a interagir com o DBS⁻, entre a região das metilas de uma das extremidades do AM e a região do grupo sulfônico do DBS⁻. A adição da molécula de água não altera a configuração das demais estruturas. Os orbitais HOMO se localizam no SE, enquanto os orbitais LUMO no AM. O “gap” de energia da interação entre as estruturas do AM, do DBS⁻, do SE e da água apresentou valor maior em relação à interação do AM, do DBS⁻ e do SE. Estes dados indicam que ocorre a dopagem da BE pelo ADBS formando a PAni(ADBS) e sugerem que o AM interage com a PAni(ADBS), mesmo na presença de água. Os dados indicam ainda que a interação entre a PAni(ADBS) são mais estáveis em meio aquoso.



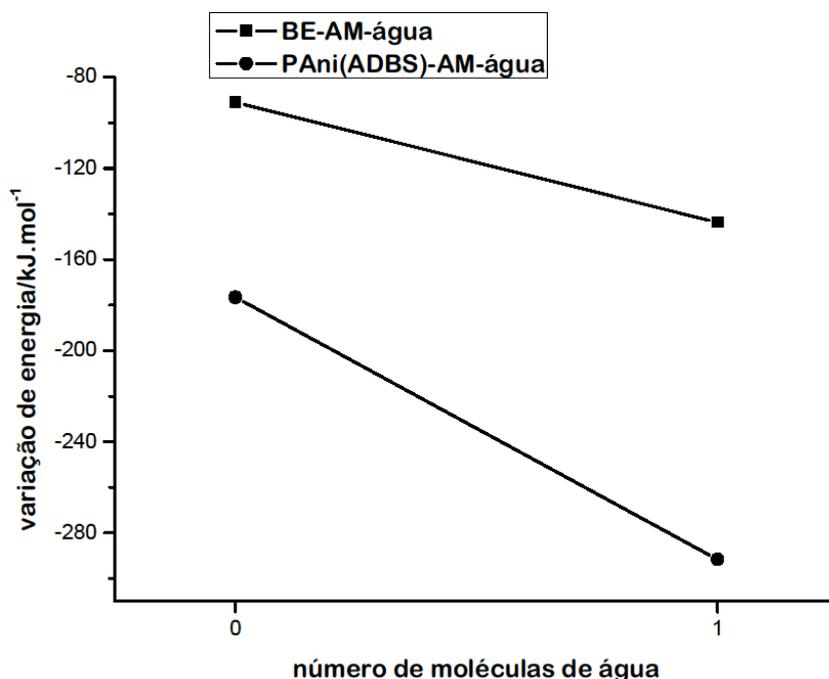
Figura 2 – Representação das geometrias e orbitais de fronteira da interação AM-PAni(ADBS) e da interação AM-PAni(ADBS)-água.



Na Figura 3, estão apresentados os resultados das variações de energia das interações AM-BE, AM-BE-água, AM-PAni(ADBS) e AM-PAni(ADBS)-água, os quais referem-se as geometrias apresentadas nas Figuras 1 e 2 e foram calculadas segundo as equações 1 e 2.



Figura 3 – Gráfico da relação entre ΔE das interações AM-BE, AM-BE-água, AM-PAni(ADBS) e AM-PAni(ADBS)-água.



$$\Delta E(\text{BE}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{BE}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{BE}) + E(\text{AM})) \quad (1)$$

$$\Delta E(\text{PAni(ADBS)}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) = E(\text{PAni(ADBS)}/\text{AM}/n\text{H}_2\text{O}) - (n \times E(\text{H}_2\text{O}) + E(\text{ADBS}) + E(\text{BE}) + E(\text{AM})) \quad (2)$$

As variações de energia nas interações AM-BE e AM-PAni(ADBS) são negativas e intensificam-se com a adição de água. As variações de energia das interações com a PAni(ADBS) são maiores que com a BE. Uma vez que ao se adicionar uma molécula de água ao *cluster* da interação AM-BE, esta se interpõe entre estas estruturas, indicando que estes compostos interagem mais fortemente com a água do que entre si. Os resultados sugerem que, em meio aquoso, a PAni(ADBS) atua como adsorvente do AM enquanto a BE diminui a sua interação com o AM, não atuando como um bom adsorvente para este corante. Este resultado é confirmado por resultados experimentais obtidos pelo grupo de pesquisa.



Considerações Finais

A adsorção do azul de metileno foi modelada e os resultados indicaram que a PAni(ADBS) adsorve melhor este corante em comparação com a base esmeraldina. Este está em acordo com os resultados experimentais obtidos no grupo de pesquisa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Goiás e à FAPEG pelo apoio.

Referências

LEAL, P. V. B. GREGÓRIO, A. M. OTONI, E. SILVA, P. R. KRAUSER, M. O. HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. V. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.

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

YAN, B. CHEN, Z. CAI, L. CHEN, Z. FU, J. XU, Q. Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue. **Applied Surface Science**. V. 356, p. 39–47, 2015.

ZHANG, J. ZHOU, Y. JIANG, M. LI, J. SHENG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite. **Journal of Molecular Liquids**. V. 209, p. 267–271, 2015.