PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS MOLECULARES

ÉRICA LIMA DE OLIVEIRA

PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DA POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO AZELÁICO E SUA APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO

ANÁPOLIS-GO
2016

ÉRICA LIMA DE OLIVEIRA

PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DA POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO AZELÁICO E SUA APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciencias Moleculares:

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Olacir Alves Araújo

Anápolis – GO

2016

Oliveira, Érica Lima de.

Planejamento e otimização da síntese da polianilina dopada com ácido azeláico e sua aplicação em fotodegradação. – 2016.

95 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo.

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

1. Polianilina. 2.Ácido azeláico. 3.Fotodegradação. I. Título.

PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DA POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO AZELÁICO E SUA APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO

ÉRICA LIMA DE OLIVEIRA

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

Aprovada em 30/06/2016 por:

Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)

Profa. Dra. Luciana Rebelo Guilherme (UEG)

Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)

ANÁPOLIS – GO
JUNHO 2016

Dedico esse trabalho a minha Família, minha mãe Marli, meu pai Alcides, meu irmão Wellington e avós, que sempre estiveram ao meu lado e me deram força para seguir em frente e alcançar meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente pelo dom da vida, da saúde e da paz, por me dar a cada dia mais que mereço e por me sustentar quando minhas forças chegam ao limite.

Àos meus pais, Alcides e Marli que sempre estiveram ao meu lado, me ensinaram o verdadeiro sentido do amor e da união, se alegraram com minhas alegrias, sofreram com os meus sofrimentos, choraram com minhas lágrimas e sorriram com meus sorrisos, sempre vão me faltar palavras para mostrar a vocês meu amor e minha gratidão.

Ao meu irmão e companheiro de sempre , Wellington. Aos meus avós Adão e Luzia, Abelo e Margarida pelo amor que sempre demonstraram. Aos tios e primos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Olacir, pelo privilégio de sua orientação, pelo aprendizado, pela confiança e, principalmente, pela preocupação que demonstrou em vários momentos, que vão além deste trabalho. Serei eternamente grata a tudo.

Aos meus amigos de graduação que tanto me ajudaram nessa etapa e me incentivaram a continuar.

Aos meu parceiros Thiago, Gabriel (Foguinho) e Caio pela paciência e pelo auxílio nos momentos de desespero. Aos amigos e companheiros Júnio, Weslany, Jacob (Jhonata), pela amizade. Um agradecimento especial a uma pessoa que teve os seus sonhos interrompidos, vítima da violência, Ramon Borges, uma pessoa maravilhosa que tive o prazer de conhecer.

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

Aos Técnicos dos Laboratórios de Química da UEG, Cleiber, Adriele e Fernando, sempre disponíveis em ajudar quando foi preciso.

Ao namorado e companheiro Odilon, que tanto ajudou e apoiou a etapa final deste trabalho.

A todos amigos e companheiros que apoiaram e incentivaram meu trabalho.

Á Capes pelo suporte financeiro.

E a todos que contribuíram para o meu crescimento pessoal e intelectual.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2010 – 2014: Graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual de Goiás.

2. ATUAÇÃO PROFICIONAL

Colégio Estadual André Gáudie,
2016 – Atual: Vínculo: Professora, Enquadramento Funcional: Professora de Química, Física, Matemática., Carga horária: 38

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2013: Preparo e Padronização de Soluções. SENAI.
2013 : Fabricação de Produtos de Limpeza. SENAI
2011: Tratamento de Efluentes Industriais. Universidade Estadual de Goiás.
2011: Mídias no ensino de química. Universidade Estadual de Goiás.
2011: Metalofármacos. Universidade Estadual de Goiás.
2010 : Manipulação cosmética. Universidade Federal de Goiás.
2010: Metais em medicina. Universidade Federal de Goiás,
2010: Jogos em ensino de química. Universidade Federal de Goiás.

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

2015: 55° Congresso Brasileiro de Química.

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

2014: 13º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

2014: I Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG.

2013: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

2013: II Encontro de pesquisa e extensão - CCET - UEG.

2013: XI Seminário de Iniciação Científica (UEG).

2012: I Encontro de Pesquisa e Extensão da UnUCET (UEG).

2012: VII Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação (UEG).

2012: X Seminário de Iniciação Científica (UEG).

2011: Semana Integrada de Química. 2011 (UEG).

2010: Semana da Química XVI UFG VI UEG.

5. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

5.1 Artigos completos publicados em periódicos

AMORIM, DAYANE J. ; REZENDE, HÉLEN C. ; OLIVEIRA, ÉRICA L. ; ALMEIDA, IONE L. S. ; COELHO, NÍVIA M. M. ; MATOS, TÚLIO N. ; ARAÚJO, CLEIDE S. T. . Characterization of Pequi (Caryocar brasiliense) Shells and Evaluation of Their Potential for the Adsorption of Pb II Ions in Aqueous Systems. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 27, p. 616-623, 2015.

5.2 Textos em Jornais/revistas

ARAÚJO, C. S. T. ; CUNHA, A. H. N. ; REZENDE ,H. C. ; OLIVEIRA, E. L. ; MATOS, T. N. . USO DE PLANEJAMENTO FATORIAL NA OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÍONS PB(II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO BAGAÇO DE CEVADA (HORDEUM VULGARE). REVISTA MIRANTE, Anápolis - Goiás, p. 110 - 121, 01 jun. 2015.

ARAÚJO, C. S. T. ; MARCIONILIO, S. M. L. O. ; CUNHA, A. H. N. ; SILVA, A. S. F. ; AMORIM, D. J. ; OLIVEIRA, E. F. ; OLIVEIRA, E. L. ; NABOUT, J. C. . LITERATURA CIENTÍFICA DO USO DE ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES. Revista de Biotecnologia & Ciência, UEG, p. 14 - 24, 02 jul. 2014.

5.3 Resumos expandidos em anais de eventos

OLIVEIRA, E. L.; ARAÚJO, C. S. T. ; MATOS, T. N. ; REZENDE ,H. C. . Evaluation of the crushed shells of the Jatoba-do-cerrado as an alternative material for the removal of cadmium ions in water. In: 13º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2014, João Pessoa-PB. XIII SBPMat - João Pessoa 2014, 2014.

5.4 Resumos simples em anais de eventos

OLIVEIRA, E. L.; ARAÚJO, C. S. T. ; MATOS, T. N. ; CUNHA, A. H. N. ; MARCIONILIO, S. M. L. O. ; COSTA, M. B. ; SILVA, A. S. F. ; AMORIM, D. J. ; OLIVEIRA, E. F. . Biossorção de Pb(II) utilizando resíduo de indústria cervejeira como adsorvente. In: 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal-RN. Anais da 37º Reunião Anual da SBQ, 2014.

OLIVEIRA, E. L.; ARAÚJO, C. S. T. ; MATOS, T. N. ; FERREIRA, W. O. ; REZENDE ,H. C. ; COELHO, N. M. M. . Estudo cinético da adsorção de cádmio pelas cascas

trituradas do Jatobá-do-cerrado (Hymenaea stigonocarpa). In: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, N. 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014.

ASSIS, L. S. ; ARAÚJO, C. S. T. ; MATOS, T. N. ; OLIVEIRA, E. L. ; REZENDE ,H. C. ; COELHO, N. M. M. . Adsorção de Pb(II) em cascas de Jatobá-do-cerrado (Hymenaea stigonocarpa). In: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal-RN. 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014.

MATOS, T. N. ; OLIVEIRA, E. L. ; ARAÚJO, C. S. T. ; REZENDE ,H. C. ; COELHO, N. M. M. ; ALCÂNTARA, M. M. ; SILVA, M. R. ; NETA, R. A. M. . Uso de planejamento fatorial na otimização de processo de adsorção de chumbo utilizando cascas de Jatobá-do-cerrado como biosorvente. In: 36a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia/SP. 36a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

OLIVEIRA, E. L.. Desenvolvimento de metodologias analíticas para a descontaminação de águas residuais contaminadas por íons metálicos empregando materiais alternativos. In: XI Seminário de Iniciação Científica e VIII Jornada de Pesquisa de Pós-graduação, 2013, Anápolis-GO. Anais do XI Seminário de Iniciação Científica e VIII Jornada de Pesquisa de Pós-graduação, 2013.

OLIVEIRA, E. L.; MATOS, T. N. ; SOUZA, N. R. ; ARAÚJO, C. S. T. ; REZENDE ,H. C. ; ALCÂNTARA, M. M. ; NETA, R. A. M. . Potencialidades das cascas trituradas de Jatobá-do-cerrado na adsorção de íons metálicos. In: 36º Reunião anual da Sciedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindoia. Anais da 36º Reunião Anual da SBQ, 2013.

NETA, R. A. M. ; MATOS, T. N. ; OLIVEIRA, E. L. ; SOUZA, N. R. ; ALCÂNTARA, M. M. ; ARAÚJO, C. S. T. ; REZENDE ,H. C. ; COELHO, N. M. M. . Remoção de íons Pb2+ e Cd2+ em soluções aquosas utilizando vagens tituradas de Moringa oleifera. In: IV Semana de Química de Catalão, 2012, Catalão/GO. IV Semana de Química de Catalão, 2012.

OLIVEIRA, E. L.; BENITE, C. R. M. ; SILVA, S. C. ; MACHADO, V. S. . Formação Docente em Química na perspectiva inclusiva: Análise de uma atividade estruturada a partir do tema cosméticos. In: X Semínário de Iniciação Científica, 2012, Anápolis-GO. Anais do 10º Seminário de Iniciação Científica e 7ª Jornada de Pesquisa e Pós-graduação, 2012.

5.5 Apresentações de trabalho

OLIVEIRA, E. L.; ARAUJO, O. A. . Planejamento aplicado a síntese da polianilina dopada com ácido nonadióico. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

OLIVEIRA, E. L.; ARAUJO, O. A. . Influência do teor de etanol como co-solvente na síntese oxidativa da polianilina dopada com ácido azeláico PAni(AA). 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso)

OLIVEIRA, E. L.. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS PARA DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS CONTAMINADAS POR ÍONS

METÁLICOS EMPREGANDO MATERIAIS ALTERNATIVOS. 2013. (Apresentação de Trabalho/Comunicação).

OLIVEIRA, E. L.; MATOS, T. N. ; SILVA, N. R. ; ARAÚJO, C. S. T. ; REZENDE ,H. C. ; COELHO, N. M. M. ; ALCÂNTARA, M. M. ; NETA, R. A. M. . Potencialidades das cascas trituradas do Jatobá-do-cerrado na adsorção de íons metálicos. 2013. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

OLIVEIRA, E. L.; SILVA, S. C. ; MACHADO, V. S. ; BENITE, C. R. M. . Formação docente em química na perspectiva inclusiva: Análise de uma atividade estruturada a partir do tema Cosméticos. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

RESUMO

Na classe dos materiais denominados Polímeros Intrinsecamente Condutores está a Polianilina (PAni), que se destaca pela sua estabilidade em condições ambientais, facilidade de síntese, fácil aquisição e baixo custo do monômero. No entanto, a PAni apresenta limitações relacionadas à sua baixa processabilidade, por consequência da insolubilidade na maioria dos solventes, o que pode ser melhorado pela incorporação de ácidos funcionalizados na cadeia polimérica, garantindo melhorias em suas propriedades ópticas e elétricas. As condições de síntese influenciam diretamente nas propriedades eletroquímicas, na morfologia, na solubilidade e no rendimento do polímero sintético. Uma característica muito interessante de materiais semicondutores e condutores é a possibilidade de agirem como agentes fotocatalíticos na degradação de compostos orgânicos. Neste contexto, propõe-se a síntese e caracterização da PAni dopada com o ácido azeláico (AA), utilizando como agente oxidante persulfato de amônio (PSA), bem como a variação de alguns parâmetros de síntese e o potencial de aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos. Com a finalidade de se estudar as melhores condições de síntese foi realizado um planejamento fatorial 2^3, usando como fatores a concentração inicial da anilina nos níveis 0,2 e 0,04 mol L^{-1}, razão molar ácido/anilina em 1 e 1,5 e temperatura do sistema de síntese em 5 e 25 °C. Foram avaliados como resposta o rendimento nominal e a condutividade elétrica. O material foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, termogravimetria, determinação da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. Os resultados mostraram que a PAni(AA) é um material eletricamente condutor, na ordem de 10^{-3} S cm^{-1}. As melhores condições de síntese nos níveis estudados foram: temperatura de 5 °C, concentração inicial de anilina de 0,2 mol L^{-1} e razão molar ácido/anilina igual a 1. A quantidade de etanol como co-solvente apresentou efeito sobre a síntese. As caracterizações realizadas permitem afirmar que o produto desejado foi obtido. Foi avaliado o potencial fotocatalítico das amostras de PAni(AA) e de sua base esmeraldina em soluções de azul de metileno sob radiação ultravioleta, e no escuro, a fim de avaliar a adsorção do azul de metileno nas amostras. As análises foram feitas avaliando a concentração de azul de metileno em função do tempo de contato. A concentração da solução foi monitorada por espectroscopia na região do utravioleta-visível. A base esmeraldina foi o material que apresentou maior porcentagem de remoção, 95,9% após 96 horas de contato. As amostras de PAni(AA) apresentaram menor potencial na remoção do corante, isso sugere que o ácido azeláico ocupa sítios de adsorção na PAni. Os resultados mostram que a radiação ultravioleta teve influência na diminuição da concentração de azul de metileno, no entanto,os testes no escuro apontam que o processo de adsorção predomina em relação à fotodegradação.

Palavras-chave: Polianilina, Ácido Ázelaico, Fotodegradação.

ABSTRACT

In the class of materials known as intrinsically conductive polymers one finds the poly aniline (PAni), which stands out for its stability at ambient conditions, its ease of synthesis, easy acquisition and low cost of the monomer. However, it has limitations related to low processability in consequence of its insolubility in most solvents, which can be improved by incorporation of functionalized acids on the polymer chain, providing improvements in its optical and electrical qualities. The conditions of synthesis directly influence the electrochemical properties, morphology, solubility and yield of synthetic polymer. A very interesting feature of conducting and semiconducting materials is their ability to act as agents in the photo catalytic degradation of organic compounds. In this context it is proposed the synthesis and characterization of the doped PAni with azelaic acid (AA),using it as ammonium persulfate (PSA) oxidizing agent, as well as the variation of some parameters of synthesis and potential applications in the photo degradation of organic compounds. In order to study the best conditions of synthesis was carried out a 23factorial design, such as using factors at the initial concentration of aniline at levels of 0.2 and 0.04 mol L-1, molar ratio acid/aniline in 1 and 1.5, furthermore synthesis system temperature of 5 and 25 degrees Celsius. In response to this was evaluated the nominal yield and the electrical conductivity. The material was examined by vibration spectroscopy in the infrared radiation sphere, termogravimetric examination, determining the electrical conductivity by the four-point method, transmission electron microscopy and X- ray diffraction. The results showed that PAni(AA) is an electrically conductive material, in the order of 10 to 3 S cm-1. The best conditions of synthesis in the studied levels were: Temperature of 5 degrees Celsius, initial Aniline concentration of 0.2 mol L-1 and molar ratio acid / aniline = 1. The amount of ethanol as co solvent showed effect on the synthesis. The made characterizations allow to affirm that the desired product was obtained. It was evaluated the photo catalytic potential of PAni(AA) and its emeraldine base in methylene blue solution under ultraviolet light and in the dark, in order to evaluate the adsorption of methylene blue in the samples. The analyses were performed to evaluate the concentration of methylene blue as a function of contact time. The concentration of the solution was monitored by spectroscopy in the visible ultraviolet spectrum. It turned out that the esmeraldine base was the material presenting a higher percentage of removal, 95.9 % after 96 hours of contact. The PAni(AA) samples showed a lower potential in the removal of dye. This suggests that azelaic acid occupies adsorption sites in PAni. The results also revealed that ultraviolet radiation influences the decrease in concentration of methylene blue, however, the tests in the dark indicate that the adsorption process predominates over photo degradation.

Keywords: Polyaniline, Azelaic acid, Photodegradation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular dos polímeros condutores: poliacetileno, politiofeno e polipirrol. 23

Figura 2 - Representação da estrutura dos estados de oxidação da PAni: (A) base leucoesmeraldina, (B) base esmeraldina, (C) base pernigranilina. 24

Figura 3 - Representação do esquema da polimerização oxidativa da polianilina 25

Figura 4 - Representação da estrutura do ácido azeláico 28

Figura 5 - Representação do mecanismo da fotocatálise usando o ZnO como agente fotocatalítico. 32

Figura 6 – Imagem do sistema de medidas de corrente elétrica pelo método de quatro pontas 43

Figura 7 – Imagem da camara dos ensaios de fotodegradação sob radiação ultravioleta. 45

Figura 8 - Representação da estrutura da unidade de repetição da PAni(AA) 47

Figura 9 - Espectro vibracional na região do infravermelho do AA 57

Figura 10 - Espectro FTIR da Base Esmeraldina do ensaio 4 58

Figura 11 - Espectros FTIR das amostra de PAni(AA) do planejamento. 60

Figura 12: Espectros FTIR das amostras de PAni obtidas por reprotonação. 62

Figura 13 - Curva termogravimétrica do ácido azeláico, 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio 64

Figura 14 - Curva termogravimétrica da base esmeraldina 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio 65

Figura 15 - Curvas termogravimétrica das amostras de PAni(AA) obtidas no planejamento fatorial, 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio 66

Figura 16 – Derivadas das curvas termogravimétricas das amostras obtidas no planejamento fatorial. 67

Figura 17 – Curvas termogravimétricas das amostras de PAni(AA) obtidas por reprotonação da base esmeraldina 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio. 69

Figura 18 – Derivadas das curvas termogravimétricas das amostras obtidas por reprotonação da base esmeraldina: 70

Figura 19 – Curvas termogravimétricas no modo isotérmico 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio: (A) PAni(AA) 2; (B) PAni(AA) 3; (C) PAni(AA) 4; (D) PAni(AA) 6. 71

Figura 20 – Difratograma da base esmeraldina da amostra 4. 73

Figura 21 – Difratograma de raios X das amostras de PAni(AA) obtidas no planejamento fatorial e do sulfato de amônio. 74

Figura 22 – Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de PAni(AA) 2 75

Figura 23 – Micrografias eletrônicas da amostra de PAni(AA) 4 75

Figura 24 – Espectro EDS da superfície da amostra PAni(AA) 2 76

Figura 25 – Espectro EDS da superfície da amostra PAni(AA) 4 76

Figura 26 – Espectro da intensidade de emissão da radiação da lâmpada Philips TUV 15 W 77

Figura 27 – Curva de calibração da solução de azul de metileno. 78

Figura 28 - Espectros de absorção na região do ultravioleta das soluções de azul de metileno em contato com as amostras: (A) PAni(AA) 2 sob irradiação; (B) PAni(AA) 2 no escuro; (C) PAni(AA) 3 sob irradiação; (D) PAni(AA) 3 no escuro; (E) PAni(AA) 4 sob irradiação; (F) PAni(AA) 4 no escuro; (G) PAni(AA) 6 sob irradiação; (H) PAni(AA) 6 no escuro; (I) Base sob irradiação; (J) Base no escuro. 79

Figura 29 – Espectro UV-vis do sobrenadante de PAni(AA) 81

Figura 30 – Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a a amostra de PAni(AA) 2 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B) 82

Figura 31 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de PAni(AA) 3 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B) 83

Figura 32 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de PAni(AA) 4 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B) 84

Figura 33 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de PAni(AA) 6 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B) 85

Figura 34 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de base esmeraldina no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B) 86

Figura 35 – Remoção do azul de metileno no escuro pelas amostras de PAni(AA) e Base esmeraldina, após 96 horas de contato 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fórmulas moleculares e fabricantes dos reagentes utilizados nas sínteses 37

Tabela 2 – Marca e modelo dos equipamentos utilizados.....38

Tabela 3 - Níveis superiores e inferiores dos fatores do planejamento fatorial 2^3.....40

Tabela 4 – Distribuição dos níveis dos fatores analisados no planejamento fatorial nos ensaios 41

Tabela 5 - Rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras de PAni(AA) obtidas variando a quantidade de etanol.....47

Tabela 6 - Valores de rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras obtidas no planejamento fatorial definido 51

Tabela 7 - Valores dos efeitos principais e das interações entre os fatores sobre a o rendimento nominal e a condutividade elétrica 53

Tabela 8 - Valores de rendimento nominal e condutividade elétrica dos produtos obtidos por reprotonação da base esmeraldina. 55

Tabela 9 - Bandas de absorção na região do infravermelho, que podem ser observadas na base esmeraldina e PAni(AA) 61

Tabela 10 - Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura mostradas na Figura 15 e prováveis espécies liberadas e/ou decompostas em cada estágio das amostras dos ensaios 1, 2, 3 ,4 e 6.....67

Tabela 11: Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura mostrados na Figura 15 e prováveis espécies liberadas e/ou decompostas das amostras dos ensaios 5, 7 e 8 68

Tabela 12: Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura mostrada na Figura 17 das amostras obtidas por reprotonação da base esmeraldina, e prováveis espécies liberadas e/ou decompostas em cada estágio 70

Tabela 13: Percentual de perda de massa no intervalo de 60 minutos de isoterma mostrados na Figura 19 72

Tabela 14 – Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 2.....82

Tabela 15 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 3.....83

Tabela 16 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 4.....84

Tabela 17 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 6.....85

Tabela 18 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de Base esmeraldina.....86

LISTA DE ABREVIATURAS

AA: ácido azeláico

AF: agente fotodedegradante.

BC: banda de condução.

BV: banda de valência.

C: fator concentração inicial de anilina.

CCET: Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo.

CR: interação entre os fatores concentração inicial de anilina e razão molar ácido/anilina.

CRT: interação entre os fatores concentração inicial de anilina, razão molar ácido/anilina e temperatura do sistema de síntese.

CT: interação entre os fatores concentração inicial de anilina e temperatura do sistema de síntese.

CTRI: Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.

DRX: difratometria de raios X.

FTIR: *fourier transform infrared spectroscopy*.

HO_2•: radical hidroperóxido.

KBr: brometo de potássio.

MET: microscopia eletrônica de transmissão.

OH•: radical hidroxila.

PAni: polianilina.

PSA: persulfato de amônio.

R: fator razão molar ácido/anilina.

R_{ea}: razão molar etanol/anilina.

rpm: rotações por minuto.

RT: interação dos fatores razão molar ácido/anilina e temperatura do sistema de síntese.

T: fator temperatura do sistema de síntese.

TGA: análise termogravimétrica.

UEG: Universidade Estadual de Goiás.

UV: ultravioleta.

Vis: visível.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES 22

2.2 POLIANILINA 23

2.2.1 Polianilina com ácidos orgânicos 26

2.2.2 Síntese da Polianilina 27

2.3 ÁCIDO AZELÁICO 28

2.4 FOTODEGRADAÇÃO 29

2.4.1 Agentes Fotodegradantes 30

2.4.2 Mecanismos de fotodegradação catalítica 31

2.4.3 Cinética de fotodegradação 33

2.4.4 Regeneração de agentes fotocatalíticos 34

3 OBJETIVOS 36

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 36

4 METODOLOGIA 37

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS 37

4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA 39

4.2 INFLUÊNCIA DO TEOR DE ETANOL COMO CO-SOLVENTE 39

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 APLICADO À SÍNTESE DA PANI(AA) 40

4.4 OBTENÇÃO DA BASE ESMERALDINA 41

4.5 REPROTONAÇÃO DA BASE ESMERALDINA 41

4.6 CARACTERIZAÇÕES DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA OBTIDAS 42

4.6.1. Determinação da condutividade elétrica 42

4.6.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier 43

4.6.3. Análise Termogravimétrica 43

4.6.4. Espectrometria por difração de raios X 44

4.6.5. Microscopia eletrônica de transmissão 44

4.7 ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO 44

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 46

5.1 CÁLCULO DE RENDIMENTO NOMINAL DA POLIANILINA 46

5.2 INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SÍNTESE DA PAni(AA) 47

5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 APLICADO À SÍNTESE DE POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO AZELÁICO 48

5.4 REPROTONAÇÃO DA BASE ESMERALDINA 54

5.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA 56

5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA 63

5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA 72

5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA PANI(AA) 75

5.9 ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO 76

6 CONCLUSÕES 88

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 89

1 INTRODUÇÃO

Vêm se tornando cada vez mais atrativos os estudos relacionados a materiais orgânicos com capacidades condutoras de corrente elétrica, devido às suas vantagens em termos de estabilidade, baixo custo do material e de processamento (BENIGHT et al., 2013). Um polímero pode ser definido como uma macromolécula constituída por uma repetição de moléculas de partida, denominadas monômeros (HOLZE, 2011). Polímeros intrinsecamente condutores formam uma classe de polímeros que combinam propriedades típicas dos polímeros tradicionais com as dos materiais condutores elétricos (HOLZE, 2011). Nesses polímeros, a estrutura eletrônica é responsável pela condutividade elétrica (DENG et al., 2014). A utilização desses materiais é relatada em uma grande variedade de aplicações, como: diodos emissores de luz, circuitos integrados, blindagem eletromagnética, inibidores de corrosão, vários dispositivos e sensores (SVIRSKIS et al., 2010).

Dentre esses polímeros destaca-se a polianilina (PAni) por apresentar vantagens relacionadas à facilidade de síntese, custos de processamento reduzidos, boa estabilidade química e boa condutividade elétrica, chegando à ordem de 10^{-3} S cm^{-1}. Esse polímero pode ser sintetizado quimicamente em meio ácido utilizando um agente oxidante da anilina (GOMES; OLIVEIRA, 2012). Essas propriedades garantem à PAni potencial empregabilidade em baterias de armazenamento (YE et al., 2015), dispositivos microeletrônicos (LEEUW et al., 1997), revestimento anticorrosão (ECCO et al., 2014), fotodegradação de compostos orgânicos (TAO et al., 2015), entre outros. Sendo que as principais propriedades, como a solubilidade e a condutividade elétrica, são diretamente dependentes do meio de preparação, e estudos levam a concluir que as propriedades citadas são melhoradas quando o polímero é preparado através da dopagem com ácidos protônicos orgânicos de alta massa molecular (LIU, 2009). Outros fatores que influenciam nas propriedades da PAni são: natureza e pH do meio, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura do meio reacional (SOUSA et al., 2003).

Uma das aplicações mais interessantes de polímeros condutores é sua utilização como agente fotocatalítico para degradação de compostos orgânicos. Esses materiais ao serem irradiados com luz na região do visível ou ultravioleta (UV)

reagem com água e oxigênio para produzir espécies altamente reativas. Essas espécies têm a capacidade de oxidar compostos orgânicos, originando espécies menores e menos prejudiciais ao meio ambiente. A PAni se destaca nesse campo por ser um material condutor, que absorve radiação na região do visível e ultravioleta, o que a torna um promissor material fotocatalítico (HASPULAT; GÜLCE; GÜLCE, 2013).

A realização desse trabalho justifica-se em função do interesse em se criar estratégias de adicionar um novo dopante na estrutura da PAni, tendo como consequência, melhorias em suas propriedades físico-químicas, como a condutividade elétrica e a solubilidade. Uma vez que a literatura até a realização deste trabalho não reporta a protonação da PAni com o ácido azeláico, pretendeu-se desenvolver uma rota de síntese aplicando-se um planejamento fatorial 2^3, de tal forma a se determinar os melhores parâmetros desta síntese, tendo como resposta a condutividade elétrica e o rendimento nominal. Pretendeu-se também avaliar a capacidade fotocatalítica do material obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

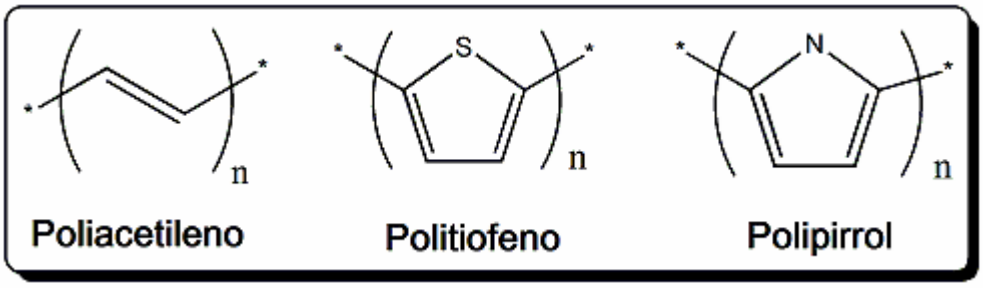
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros são macromoléculas constituídas de várias subunidades denominadas monômeros que se repetem continuamente formando a estrutura do composto (MANO; MENDES, 1999). Alguns polímeros como borracha, plásticos e fibras artificiais são tidos como materiais isolantes da corrente elétrica (CHO et al., 2011). No entanto, a partir de 1970 foi descoberta uma nova classe de polímeros denominados Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs), e desde então foram realizados estudos visando o melhoramento e aplicação dessa nova classe de materiais condutores (BHADRA et al., 2009). É uma classe de materiais cujas propriedades elétricas estão associadas a um sistema de ligações π conjugadas, e a condutividade elétrica depende da densidade e mobilidade dos elétrons, que atuam como portadores de carga (OH; KIM, 2012; SVIRSKIS et al., 2010). Em 1977 Shirakawa e colaboradores, relataram que por dopagem do poliacetileno, este mudava suas propriedades apresentando características eletricamente condutoras semelhantes a dos metais (apud SVIRSKIS et al., 2010).

Epstein (1997) caracteriza como um material isolante da corrente elétrica, aqueles que apresentam valores de condutividade elétrica inferiores a 10^{-10} S cm^{-1}. Aqueles que apresentam valores superiores a 1 S cm^{-1} caracterizam materiais condutores da corrente elétrica, valor esse característico de metais, e por fim materiais que apresentam valores encontrados nesse intervalo são tidos como semicondutores.

Entre os polímeros condutores estudados destacam-se a Polianilina (PAni), politiofeno, polipirrol, entre outros, os quais possuem aplicação em sensores químicos e biológicos e dispositivos eletrônicos (KHUSPE et al, 2014). Na Figura 1 são apresentadas as estruturas moleculares de alguns desses polímeros. Entre as principais vantagens que esses materiais apresentam destaca-se a facilidade de síntese, baixas temperaturas de operação, boas propriedades elétricas, entre outras (KHUSPE et al, 2014). No entanto, um problema frequentemente encontrado é a baixa processabilidade, pelo fato de serem insolúveis na maioria dos solventes orgânicos (HOLZE, 2011).

Figura 1 – Estrutura molecular dos polímeros condutores: poliacetileno, politiofeno e polipirrol.



Fonte: SAXENA; MALHOTRA (2003)

A preparação de um polímero condutor envolve a polimerização oxidativa das unidades do monômero, que pode ser conseguida por meio da oxidação química em solução, utilizando um agente oxidante, ou por oxidação eletroquímica, através da utilização de um eletrodo com potencial de oxidação (SVIRSKIS et al., 2010).

Durante o processo de dopagem, várias espécies aniônicas podem ser incorporadas ao polímero a fim de conferir uma morfologia desejada, sendo que todos os íons presentes em solução devem ser considerados, uma vez que podem ser incorporados no polímero, influenciando o produto final. O pH também influencia diretamente nesse processo, pois em pH ácido a polimerização ocorre mais rapidamente quando comparado com pH neutro, e não ocorre em pH básico, assim como a temperatura também influencia na morfologia do produto formado (SVIRSKIS et al., 2010).

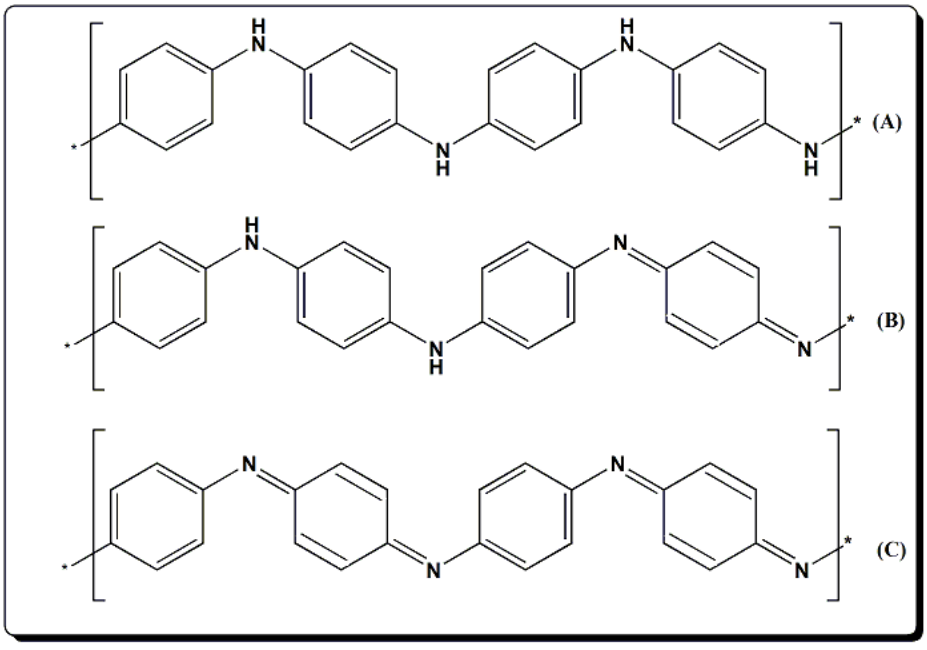
2.2 POLIANILINA

A polianilina é um dos polímeros condutores mais investigados devido a sua facilidade de síntese, estabilidade e baixo custo do monômero, além de boas propriedades químicas, elétricas e ópticas (LUO et al, 2013). Essas propriedades possibilitam sua aplicação em baterias, sensores, blindagem da radiação micro-ondas, proteção contra corrosão, etc (OH e KIM, 2012). É um polímero conjugado, ou seja, na estrutura molecular ocorre uma alternância entre ligações simples e duplas, produzindo um sistema de ligações π conjugadas. Uma das principais características desse polímero é a condutividade elétrica que surge graças à facilidade com a qual os elétrons podem se movimentar dentro e entre as cadeias do polímero. A condutividade surge em função das ligações alternadas, simples e

duplas na estrutura do polímero. Os orbitais p na série de ligações π, se sobrepõem um ao outro, permitindo que os elétrons sejam mais facilmente deslocalizados movendo-se com facilidade entre os átomos. (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014).

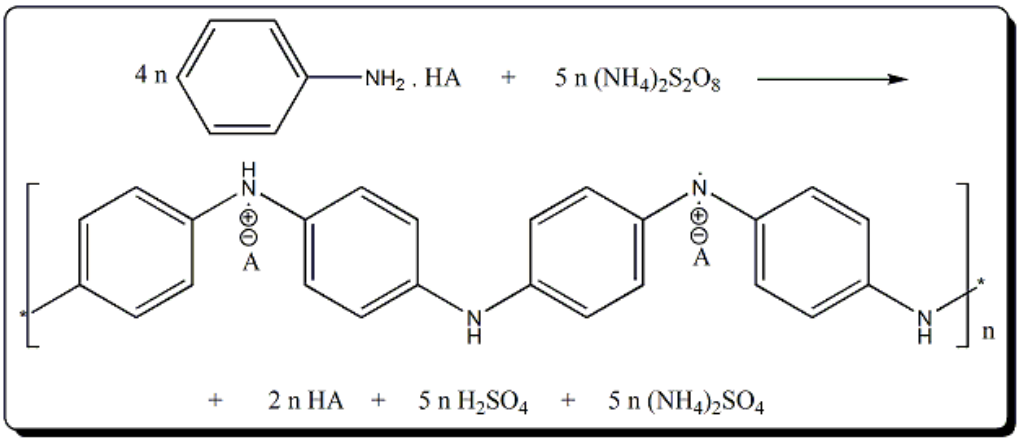
A PAni pode existir em três formas diferentes de oxidação: base leucoesmeraldina (forma totalmente reduzida), base esmeraldina (forma parcialmente oxidada) e base pernigranilina (forma totalmente oxidada). A Figura 2 apresenta as estruturas dos estados de oxidação da PAni. Entre esses diferentes estados de oxidação apenas o sal esmeraldina apresenta propriedades eletricamente condutoras. A base esmeraldina pode ser convertida no sal esmeraldina e vice-versa por meio do processo de protonação e desprotonação com ácido e base (GOMES; OLIVEIRA, 2012).

Figura 2 - Representação da estrutura dos estados de oxidação da PAni: (A) base leucoesmeraldina, (B) base esmeraldina, (C) base pernigranilina.



Normalmente esse polímero é preparado por oxidação da anilina com utilização de um agente oxidante, ou por oxidação eletroquímica, resultando na precipitação na forma de sal esmeraldina que é insolúvel na maioria dos solventes (GRIBKOVA et al., 2013). A Figura 3 esquematiza a polimerização da polianilina, na qual HA representa um ácido genérico e o persufato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) é utilizado como agente oxidante.

Figura 3 - Representação do esquema da polimerização oxidativa da polianilina



Fonte: SOUSA et al., 2003.

A síntese da PAni pelo método eletroquímico é geralmente realizada pela oxidação anódica do monômero em eletrodos inertes, como a platina, o ouro, em diferentes tipos de carbono (vítreo, pirolítico ou grafite), aço inoxidável e vidros cobertos por óxidos metálicos. A preparação pode ser feita por técnicas potenciostáticas ou galvanostáticas (GOMES; OLIVEIRA, 2009).

Durante a polimerização oxidativa da anilina a solução torna-se progressivamente colorida, resultante da formação de um sólido verde escuro, que é dependente do ambiente de síntese (NASCIMENTO, 2010). As propriedades eletroquímicas podem ser modificadas alterando as condições durante a reação de polimerização, tais como: tempo de reação, velocidade de agitação, temperatura da reação, tipo de solvente, ácido dopante e concentração dos reagentes (OH; KIM, 2012; KHUSPE et al., 2014). Portanto procurar diferentes métodos de síntese e escolha do dopante que permitam a maior processabilidade da PAni, é de grande importância (GRIBKOVA et al., 2013). Wang e colaboradores (2010) ao realizarem a polimerização interfacial da PAni com o ácido 5-sulfosalicílico, afirmam que a temperatura do meio reacional teve considerável influência sobre a morfologia, condutividade elétrica e cristalinidade do polímero.

O dopante incorporado em polímeros condutores no momento da síntese provoca um efeito pronunciado sobre as propriedades químicas e físicas do material resultante. Uma gama de ânions podem ser utilizados para produzir o sal esmeraldina, entre eles têm-se polieletrólitos e moléculas funcionais que podem ser

introduzidos como agentes dopantes, como ácidos orgânicos sulfônicos, ânions quirais e ânions de ácidos simples (MASDAROLOMOOR et al., 2008).

2.2.1 Polianilina com ácidos orgânicos

O movimento dos elétrons no sistema π dos polímeros condutores conjugados é a chave da condutividade elétrica dessa classe de polímeros, no entanto, nesse caso é necessária a inserção de um dopante na cadeia polimérica (BHADRA et al., 2009). Essa possibilidade de ajustar as propriedades físicas, químicas e ópticas desses polímeros pela introdução de grupos à cadeia, é a característica que torna esses materiais altamente atrativos (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). A PAni é conhecida por apresentar uma série de vantagens frente a outros polímeros dessa classe, no entanto uma de suas limitações é a baixa solubilidade na maioria dos solventes. Nesse contexto o estudo da dopagem da PAni com ácidos orgânicos torna-se interessante, pois esse processo permite que estes sejam incorporados à cadeia polimérica, proporcionando um aumento na condutividade elétrica, e se o ácido apresentar afinidade com solventes orgânicos, pode oferecer melhor processabilidade à PAni dopada, em função do aumento da solubilidade. Pela capacidade de dissolução nos respectivos solventes, os ácidos mais estudados são os sulfônicos (KONOSHCHUK; KHAZIEIEVA, 2013; GRIBKOVA et al., 2011).

A literatura relata trabalhos que comprovaram que os ânions orgânicos apresentam maior efeito sobre a condutividade elétrica, estabilidade e morfologia, em comparação aos ânions inorgânicos. Esse efeito pode ser atribuído a uma maior superposição de orbitais moleculares do dopante com os orbitais atômicos do carbono da cadeia polimérica. Rajasekharan e colaboradores (2013) avaliaram a capacidade da PAni dopada com ácido tartárico, ácido oxálico e ácido cítrico, usados como aditivos de tintas, para a proteção contra corrosão. Como resultado os produtos apresentaram atividade eletroquímica e melhora do desempenho anticorrosivo.

Wu e colaboradores (2013), realizaram a dopagem da PAni com os ácidos sulfúrico, clorídrico e fosfórico, a fim de melhorar as propriedades dos polímeros. As propriedades estudadas pelos autores foram a condutividade elétrica e o

retardamento de chama de um papel preparado pela deposição do polímero sobre fibra de celulose. No entanto, os autores relataram que esse processo apresentou inconvenientes tais como: baixo nível de dopagem e fácil desdopagem. O mesmo grupo, em outro trabalho, acreditava resolver os inconvenientes, usando ácidos orgânicos. Os ácidos utilizados foram o ácido p-tolueno-sulfônico e o ácido sulfossalicílico. Como resultados observaram que as propriedades analisadas foram melhoradas com a incorporação e aumento da concentração desses ácidos, quando comparado aos ácidos inorgânicos usados anteriormente (MAO et al, 2014).

2.2.2 Síntese da Polianilina

Os métodos de síntese da PAni geralmente mais citados na literatura são polimerização por oxidação química, e polimerização eletroquímica, sendo que a primeira apresenta maior vantagem no que se refere à quantidade de produto formado e à morfologia (OH; KIM, 2012). No entanto, Bhadra e colaboradores (2009) em seu trabalho de revisão sobre síntese e aplicação da PAni, citam outros métodos para produção desse polímero. Um deles é a síntese enzimática, que se baseia na utilização de enzimas oxirredutases, nesse caso a peroxidase, que possui a capacidade e seletividade de oxidar aminas aromáticas (BHADRA et al, 2009).

Bhadra e colaboradores (2009) apresentam também, métodos de controle da forma do polímero. Um desses métodos é a utilização de um material poroso durante a síntese química, no qual esses poros funcionam como um molde onde o polímero é formado. Após a síntese, esse material é dissolvido deixando o produto com a forma desse molde. Esse método é de grande interesse quando se deseja manipular o diâmetro ou o comprimento de nanomateriais.

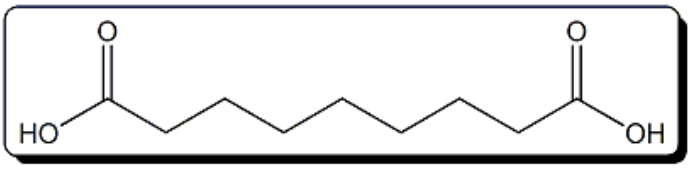
Outro método de controle da forma do material polimérico é a utilização de energia sonoquímica, durante a síntese química da polianilina. Jing e colaboradores (2007), relatam que com o uso da sonicação é possível obter materiais com tamanhos mais regulares que os obtidos com agitação mecânica, que é o utilizado convencionalmente. Segundo os resultados de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura apresentados pelos autores, os materiais obtidos possuíam dimensões regulares de aproximadamente 50 nm de diâmetro e 200 nm de comprimento.

A síntese eletroquímica da polianilina é um método que produz menos resíduo, e o produto obtido encontra-se numa forma relativamente mais pura em relação à polimerização química. Os métodos eletroquímicos baseiam-se na aplicação de uma corrente constante em um conjunto de dois eletrodos mergulhados numa solução de eletrólito que contém o monômero. Em um curto tempo de polimerização o produto formado é obtido em forma de um filme fino, enquanto que à eletrólise prolongada o produto é obtido em forma de pó (BHADRA et al., 2009; ELKAIS et al., 2011).

2.3 ÁCIDO AZELÁICO

O ácido azeláico (AA) é um ácido dicarboxílico, também conhecido como ácido nonadióico, de cadeia linear com nove carbonos, é de ocorrência natural e não apresenta efeitos toxicológicos, clinicamente, em seres humanos. Geralmente é encontrado em grãos integrais como trigo, cevada, aveia e sorgo, e também, em pequenas quantidades na urina de indivíduos normais e em maior quantidade em pacientes com cetose. Pode ser obtido pela oxidação do ácido oleico com ácido nítrico (BREATHNACH, 1999). Estudos relatam que o ácido azeláico apresenta propriedades antiácne, eliminação de radicais livres, antimicrobianas, antitumorais e tem a capacidade de restaurar os níveis de glicose e insulina em diabéticos (MUTHULAKSHMI; SARAVANAN, 2013). A Figura 4 mostra a representação da estrutura química do ácido azeláico.

Figura 4 - Representação da estrutura do ácido azeláico



Diesteres do AA apresentam boas propriedades antibacterianas, dessa forma é amplamente utilizado como agente terapêutico em dermatologia (CHARNOCK, BRUDELI; KLAVENESS, 2004). Os aspectos mais importantes que caracterizam a atividade antitumoral do ácido azeláico é a seletividade de penetrar em células tumorais em comparação com células normais, causando a inibição da síntese de DNA e danos às mitocôndrias dessas células. Esta capacidade é explicada pelo fato do AA ser um competidor inibidor de certo número de enzimas, como a tirosinase,

tiorexina redutase, que são enzimas envolvidas na síntese de DNA e de oxidorredutases mitocondriais da cadeia respiratória, entre outras atividades das quais algumas estão relacionadas às suas propriedades antitumorais. A elevada capacidade antibacteriana, e efeitos antivirais também já foram relatados (BREATHNACH, 1999).

Breathnach (1999) utilizou o ácido azeláico como agente antitumoral para regressão de melanoma. Segundo o autor, o AA apresentou atividade antitumoral tanto em células melanogênicas, que foi o alvo do estudo, quanto em outras espécies de células cancerígenas. O autor ainda relata que o uso deste ácido para esse fim pode ocorrer por via oral, intravenosa e intra-arterial, sendo metabolizado sem produtos secundários nocivos e sem consideráveis efeitos adversos.

2.4 FOTODEGRADAÇÃO

Diversos setores da atividade industrial e agrícola são responsáveis pela geração de grande quantidade de resíduos tóxicos, tais como corantes sintéticos, pesticidas e fertilizantes químicos. Esse processo se torna um grande problema principalmente quando o foco é a saúde pública, exigindo de autoridades governamentais atitudes de minimização de problemas ambientais gerados a partir de tais atividades (MOURÃO et al., 2009). Em geral o tratamento de efluentes é feito por etapas, sendo iniciada por um tratamento preliminar que consiste, geralmente, em técnicas como coagulação, floculação e decantação. Em seguida é feito um tratamento secundário de aplicação de lodos ativados e lagoas aeradas, por exemplo. No entanto essas etapas preliminares chegam a um limite de eficácia exigindo a utilização de recursos eficientes para o tratamento de vestígios dos contaminantes (PASCOAL et al., 2007).

Neste contexto, atualmente o aperfeiçoamento e aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POAs) ganham destaque. A utilização pode ocorrer no tratamento de vestígios de contaminantes resistentes aos tratamentos preliminares, podendo esses serem de origem biodegradável e não biodegradável (PASCOAL et al., 2007).

Entre os mecanismos de fotodegradação tem-se a fotócatálise heterogênea, que é baseada na transferência eletrônica do substrato no estado excitado para uma

molécula receptora formando radical catiônico e/ou aniônico. A utilização de processos oxidativos avançados baseia-se na geração de radicais altamente reativos, como o radical hidroxila (OH•). Para produção desses radicais pode-se utilizar semicondutores fotoativados, pois esses possuem potencial devido á sua estrutura eletrônica, que é caracterizada por uma banda de valência preenchida e por uma banda de condução vazia. Quando um fóton incide sobre a superfície do semicondutor, e essa energia é maior ou igual ao *band gap* ou região proibida (região entre a banda de valência e a banda de condução), o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução gerando um buraco na banda de valência, que podem recombinar-se liberando a energia na forma de calor ou reagir com receptores e doadores de elétrons, respectivamente (MOURÃO et al, 2009). Para um catalisador ser eficaz, ele deve absorver luz de forma eficiente, de preferência na região do visível ou UV-próximo (380 - 200 nm) do espectro eletromagnético (PANTHI et al., 2015).

2.4.1 Agentes Fotodegradantes

Recentemente, vários estudos têm se concentrado na degradação de compostos orgânicos tóxicos presentes nas águas residuais, através da atividade fotocatalítica de vários óxidos de metais semicondutores, como óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2). Entre estes, o ZnO foi reconhecido como excelente material para o processo fotocatalítico, devido à sua alta atividade fotocatalítica, estabilidade química, compatibilidade ambiental e baixo custo (PANTHI et al., 2015).

O TiO_2 é um semicondutor, frequentemente relatado na literatura como agente fotocatalítico em processos de degradação de compostos orgânicos. Quanto o TiO_2 é iluminado, excita um elétron para a banda de condução e, consequentemente, deixa uma vacância na banda de valência, esse processo gera pares elétron-vacância, que são conhecidos como portadores de carga, e reagem com espécies receptoras e doadoras de elétrons (FATHINIA; KHATAEE, 2013). Um dos problemas do TiO_2 está na existência de intermediários parcialmente degradados na solução da reação, que não podem ser removidos por fotocatálise ou por irradiação UV prolongada. Para superar esse inconveniente, estudos apontam para o revestimento desse fotocatalisador com materiais que são capazes de

remover esses intermediários por adsorção, deixando a solução aquosa livre de contaminantes, uma estratégia é o revestimento com PAni (DEBNATH et al, 2015).

A PAni é um condutor com estreito *band gap* e tem apresentado potencial aplicação nesta área, devido seu elevado coeficiente de absorção na região da luz visível, alta mobilidade dos portadores de carga e alta estabilidade. Portanto a PAni é um excelente agente fotocatalítico, principalmente quando associado a outros semicondutores, pois a excitação do elétron na banda de valência da PAni ocorre mais facilmente que em outros condutores (TAO et al., 2015; WANG et al., 2013).

2.4.2 Mecanismos de fotodegradação catalítica

O mecanismo geral da atividade fotocatalítica de agentes fotocatalisadores semicondutores, envolve quatro etapas:

Na primeira etapa a luz irradiada de energia igual ou maior ao *band gap* do agente fotodegradante (AF) excita o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando um par elétron-vacância (e^-h^+), como representado na equação 1.

$$AF + h\nu \rightarrow AF(e^-h^+) \quad (1)$$

Nos quais e^- representa o elétron fotogerado e h^+ a vacância fotogerada.

Na segunda etapa o centro positivo da vacância reage com doadores de elétrons, como H_2O, para formar o radical hidroxila (OH•), que é um agente oxidante forte. Simultaneamente o elétron excitado reage com um aceitador de elétrons, por exemplo, o O_2, para formar um ânion reativo radical superóxido (O_2^-•), juntamente com outras espécies oxidantes tais como os radicais hidroperóxido (HO_2•), e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As reações envolvidas nessa etapa são representadas nas equações de 2 a 7.

$$H_2O \rightarrow OH^- + H^+ \quad (2)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH\bullet \quad (3)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-\bullet \quad (4)$$

$$O_2^-\bullet + H^+ \rightarrow HO_2\bullet \quad (5)$$

$$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

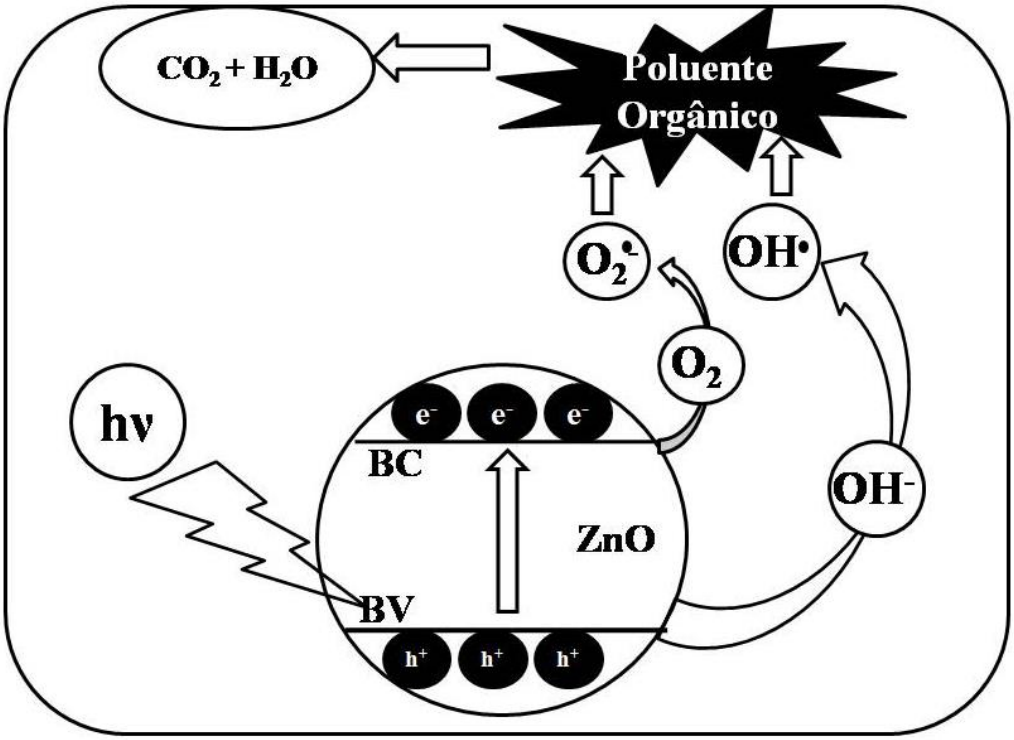
$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH\bullet \quad (7)$$

A terceira etapa envolve a recombinação dos portadores de carga com a liberação de calor, representada na equação 8.

$$e^- + h^+ \rightarrow AF + calor \quad (8)$$

A quarta etapa é a degradação dos poluentes orgânicos, pela reação destes com os produtos e subprodutos altamente reativos das reações anteriores, tais como: OH•, HO_2• e O_2^-•. A Figura 5 apresenta o esquema do mecanismo geral da fotocatálise heterogênea, utilizando o ZnO que é um semicondutor, como o agente fotocatalítico (PANTHI et al., 2015; HERMANN, 2010).

Figura 5 - Representação do mecanismo da fotocatálise usando o ZnO como agente fotocatalítico.



Fonte: PANTHI et al., 2015.

Tao e colaboradores (2015) realizaram a síntese e estudaram a atividade fotocatalítica de um compósito laminado de PAni/$Ti_{0,91}O_2$ em poliestireno sulfonado para fotodegradação da Rodamina B, sob irradiação de luz visível. As transições eletrônicas da PAni ocorrem em uma faixa de energia mais estreita (2,5 eV), e produz os portadores de carga. Os elétrons excitados da PAni, podem ser injetados na banda de condução do $Ti_{0,91}O_2$, enquanto que a vacância pode permanecer no orbital π da PAni, através de uma interface de junção dos dois materiais. Assim, a

recombinação entre os portadores de carga pode ser evitada, o elétron excitado no $Ti_{0,91}O_2$ e a vacância na PAni, podem reagir com O_2 e H_2O, para produzir os respectivos radicais reativos responsáveis pela degradação do composto.

Wang e colaboradores (2013) reportam o mecanismo de degradação do alaranjado de metila que possui ligações N=N e o grupo sulfonila ligados ao anel benzênico, utilizando como agente fotocatalítico o compósito PAni/BiOCl (polianilina com oxicloreto de bismuto). Considerando a formação dos intermediários conduzida pelo ataque de espécies oxidantes fortes como o OH•, os autores sugerem que a degradação ocorre através de dois processos primários: desmetilação e hidroxilação. As reações com o N=N central conduzem à formação de N_2 gasoso, o grupo sulfonila convertido em íons SO_4^{2-}, e os anéis aromáticos convertidos em CO_2. Os autores ainda relatam que o BiOCl não poderia ser excitado por irradiação de luz visível, pois só absorve na região do UV, já a PAni possui essa capacidade. Portanto, a fim de obter uma sinergia, realizaram a junção dos dois compostos para a formação do PAni/BiOCl, dessa forma, o comportamento sob irradiação da luz visível segue a mesma tendência apresentada pelo compósito de PAni/$Ti_{0,91}O_2$.

2.4.3 Cinética de fotodegradação

É conhecido que a taxa de reação fotocatalítica é determinada pela concentração de radicais OH•, sendo que o passo determinante para a velocidade da reação é a reação entre esses radicais e as moléculas orgânicas na superfície do catalisador (BHATKHANDE et al, 2004; LIU; ZHANG; WU, 2010).

A cinética fotocatalítica de compostos orgânicos geralmente segue o esquema de Langmuir-Hinshelwood, que é expressa pelas equações de 9 a 12:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \tag{9}$$

No qual:

r: taxa da reação;

C: concentração do reagente;

t: tempo de irradiação;

k: constante de velocidade da reação que leva em consideração vários fatores tais como: massa do catalisador, fluxo de fótons e concentração de O_2;

K: coeficiente de adsorção do reagente.

Para soluções muito diluídas, ou seja, inferiores a 10^{-3} mol L^{-1}, o termo KC é muito menor que 1, permitindo que a equação 9 possa ser simplificada a :

$$-\frac{dC}{dt} = kKC \tag{10}$$

E ainda pode ser rearranjada para:

$$-\frac{dC}{C} = kKdt \tag{11}$$

Integrando ambos os lados tem-se:

$$-\ln\frac{C_0}{C} = kKt = K_{app}t \tag{12}$$

No qual:

K_{app} é a constante de velocidade de primeira ordem e C_0 é a concentração inicial do poluente orgânico (GAYA; ABDULLAH, 2008; SHAVISI et al., 2014; DEBNATH et al., 2015; POURETEDAL; KADKHODAIE, 2010; LIU; ZHANG; WU, 2010).

De forma geral um aumento na concentração do poluente resulta em um decréscimo na velocidade da reação de fotodegradação, isso se deve a basicamente dois fatores: um deles é o aumento do número de moléculas adsorvidos na superfície do fotocatalisador, diminuindo o número de sítios para produzir os radicais OH•; o outro está no fato de que menos fótons podem atingir a superfície do mesmo devido à presença dessas moléculas adsorvidas (POURETEDAL; KADKHODAIE, 2010).

2.4.4 Regeneração de agentes fotocatalíticos

Em grande parte dos estudos, os semicondutores utilizados como agentes fotocatalíticos apresentam boa estabilidade, e podem ser utilizados em mais de um ciclo, permanecendo com boa atividade fotocatalítica sem qualquer tratamento. O compósito de PAni/BiOCl desenvolvido por Wang e colaboradores (2013),

apresentou boa atividade até o terceiro ciclo de reutilização, segundo os autores, sendo recuperado apenas por centrifugação.

No entanto, em alguns casos, o tratamento torna-se necessário, Shavisi e colaboradores (2014), utilizaram como fotocatalisador o compósito de TiO_2/argila para degradação fotocatalítica da amônia. Os autores relatam que, quando o respectivo fotocatalisador permanece um longo tempo em águas residuais, as moléculas do poluente são adsorvidas na superfície, diminuindo a sua atividade. Para remover esses compostos, os autores realizaram um processo em quatro etapas, a primeira baseada na lavagem do fotocatalisador com água. A segunda relacionada ao arejamento, no qual os grânulos foram vertidos para um recipiente e as bolhas de ar separaram as moléculas não retiradas pela lavagem. A terceira etapa baseada no tratamento com cloreto de sódio e como etapa final, o tratamento térmico por aquecimento a 250 °C por 30 min, os autores relatam que o tratamento foi eficaz para regeneração e reutilização do compósito (SHAVISI et al., 2014).

Esses trabalhos apresentam mais uma vantagem desses materiais para o tratamento de vestígios de poluentes orgânicos. Pois podem ser utilizados em mais de um ciclo de tratamento. Alguns materiais necessitam de um tratamento prévio, já outros podem ser utilizados em outro ciclo sem requererem esse tratamento, mantendo sua eficiência.

3 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar a PAni, por polimerização oxidativa da anilina utilizando o ácido azeláico (ácido nonadióico) como dopante, e avaliar sua aplicação em fotodegradação de compostos orgânicos.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

✓ Desenvolver rota de síntese química da polianilina dopada com ácido azeláico (PAni(AA)) em sistema etanol:água, através de um planejamento fatorial 2^3, tendo como fatores a concentração inicial de anilina (C), a razão molar ácido/anilina (R) e a temperatura do sistema reacional (T), e como respostas avaliar o rendimento nominal e a condutividade elétrica.

✓ Caracterizar o produto obtido por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, termogravimetria, medida de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X.

✓ Realizar testes de fotodegradação do azul de metileno, usando PAni(AA) como agente fotocatalítico.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados no desenvolvimento da parte experimental foram de grau analítico (P.A.) sem tratamento prévio. A Tabela 1 relaciona os reagentes utilizados e sua procedência. Os equipamentos utilizados para as sínteses, ensaios e caracterizações estão listados na Tabela 2.

Tabela 1 - Fórmulas moleculares e fabricantes dos reagentes utilizados nas sínteses

Reagente	Fórmula molecular	Marca
Ácido azeláico	$C_9H_{16}O_4$	Aldrich
Álcool etílico	C_2H_5OH	Synth
Anilina	C_6H_7N	Dinâmica
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	Vetec
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec
Persufato de amônio	$(NH_4)_2S_2O_8$	Neon

Tabela 2 – Marca e modelo dos equipamentos utilizados

Equipamento	Marca	Modelo	Instituição
Agitador mecânico	Fisaton	713D	UEG
Aparelho de análise térmica	PerkinElmer	P1TGA	UEG
Centrífuga	Centribio	-	UEG
Difratômetro de Raios-X	Bruker	D8 Discover	CRTI-UFG
Eletrômetro programável e fonte de tensão	Kiethey	6517B	UEG
Espectrofotômetro de Infravermelho	PerkinElmer	Spectrum Frontier	UEG
Espectrofotômetro UV-visível	PerkinElmer	Lambda25	UEG
Espectroradiômetro	Ocean optics	USB2000+ RAD	UEG
Estufa à vácuo	Marconi	MA030	UEG
Lâmpada ultravioleta	Philips	TUV-15 W	UEG
Microscópio eletrônico de transmissão	JEOL	JSM-2100	UFG
Nanovoltímetro	Agilent	34420A	UEG
Placa de aquecimento e agitação	Fisaton	752A	UEG
Sonda de 4 pontas colineares	Cascade Microtech	-	UEG

4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA

Na síntese química direta, a PAni(AA) foi obtida através da polimerização química da anilina usando o persulfato de amônio (PSA) como agente oxidante, em um balão de três bocas, ao qual foi conectado um agitador mecânico com haste de vidro e hélice de teflon.

Inicialmente foi realizada a dissolução do ácido azeláico em etanol, uma vez que este apresenta baixa solubilidade em água pura, logo foi necessária a utilização do etanol como co-solvente. A essa solução foi adicionada a água e a anilina sob agitação a 300 rpm para a formação do respectivo sal. Nos casos em que utilizou-se temperatura baixa realizou-se o resfriamento com banho de gelo. Vagarosamente foi adicionada a solução de PSA no sistema. Em seguida o sistema foi mantido sob agitação por um período de 6 horas. Em seguida o sistema foi deixado em repouso por mais 18 horas. As etapas seguintes foram a filtração, a lavagem e a secagem até massa constante, usando bomba de vácuo, papel de filtro, funil de Büchner, Kitassato e para a lavagem foi utilizado uma solução etanol/água na mesma proporção utilizada como solvente.

A quantidade de PSA foi calculada a partir da equação 13, mantendo constante o fator K igual a 1.

$$K = \frac{2{,}5.n_{\text{an}}}{n_e.n_{\text{ox}}} \qquad (13)$$

No qual

2,5 é o número de elétrons envolvidos na oxidação de uma molécula de anilina;

n_{an} é o número de mols da anilina;

n_e número de elétrons envolvidos na redução de uma fórmula unitária do agente oxidante que para o caso específico é igual a 2;

n_{ox} é o número de mols do agente oxidante (ARAÚJO, 2005).

4.2 INFLUÊNCIA DO TEOR DE ETANOL COMO CO-SOLVENTE

Para avaliar a influência da quantidade de etanol como co-solvente, realizou-

se duas sínteses, mantendo constante a concentração de anilina em 0,04 mol L^{-1}, a temperatura em 5 °C e a razão molar AA/anilina em 1,5. O etanol foi utilizado para auxiliar a solubilização do AA. Variou-se a quantidade de etanol em termos de razão molar etanol/anilina (R_{ea}) em 100,2 e 20,1, avaliando também a condutividade elétrica o rendimento nominal do produto formado. Esses valores foram obtidos a partir de testes preliminares, nas tentativas de solubilização do ácido azeláico,

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 APLICADO À SÍNTESE DA PANI(AA)

Para avaliar a influência de variáveis no processo de síntese da PAni(AA), foram realizados ensaios em triplicata, de acordo com o planejamento fatorial 2^3. Esse planejamento consiste em variar três fatores em dois níveis a fim de verificar a influência que os mesmos exercem sobre determinada resposta esperada. Os fatores avaliados foram: concentração inicial do monômero anilina **(C)**, razão molar AA/Anilina **(R)** e temperatura do sistema reacional **(T)**, tendo como resposta o rendimento nominal e a condutividade elétrica. Variou-se cada fator em dois níveis, superior **(+)** e inferior **(-)**, conforme descrito na Tabela 3 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995). As condições de cada ensaio realizado obtidos pela variação dos fatores conforme o planejamento fatorial é descrito na Tabela 4.

Tabela 3 - Níveis superiores e inferiores dos fatores do planejamento fatorial 2^3

Níveis	**(+)**	**(-)**
Concentração inicial do monômero (C)	0,2 mol L^{-1}	0,04 mol L^{-1}
Razão molar Ácido/Anilina (R)	1,5	1,0
Temperatura (T)	25 °C	5 °C

Fonte: ARAÚJO, 2005.

A temperatura foi controlada utilizando termômetro e banho de gelo. A quantidade de etanol utilizado como co-solvente para auxiliar a dissolução de AA foi calculada em termos de razão molar etanol/anilina (R_{ea}) com valor igual a 20,1.

Tabela 4 – Distribuição dos níveis dos fatores analisados no planejamento fatorial nos ensaios

Ensaios	Concentração inicial do monômero (C)	Razão molar AA/Anilina (R)	Temperatura (T)
1	**+**	**+**	**+**
2	**+**	**+**	**-**
3	**+**	**-**	**+**
4	**+**	**-**	**-**
5	**-**	**+**	**+**
6	**-**	**+**	**-**
7	**-**	**-**	**+**
8	**-**	**-**	**-**

4.4 OBTENÇÃO DA BASE ESMERALDINA

Para obtenção da base esmeraldina realizou-se desprotonação de 40 g de uma amostra de PAni(AA), que foi adicionada a um volume de 1 L de solução 0,25 mol L^{-1} de hidróxido de amônio (NH_4OH) deixando sob agitação mecânica a 300 rpm por 24 horas. Em seguida o disperso da base esmeraldina foi filtrado sob pressão reduzida, lavou-se com 100 mL de uma solução 35% etanol/água e secou-se em estufa a vácuo a 90 ºC até massa constante.

4.5 REPROTONAÇÃO DA BASE ESMERALDINA

A partir da base esmeraldina obteve-se a PAni(AA) por reprotonação. Utilizou-se 4 g de base, e variou-se a quantidade de AA em termos de razão molar AA/base em 0,5; 1,0 e 1,5. O AA foi adicionado em 250 mL de solução 35% (v/v) etanol/água e mantido sob agitação até completa dissolução. Em seguida adicionou-se a base esmeraldina, mantendo-se agitação constante (300 rpm) com auxílio de

agitador mecânico com haste de teflon conectado a um balão de três bocas, por 6 horas. Em seguida a suspensão foi filtrada à vácuo e lavada com 500 mL do mesmo sistema solvente, e seco em estufa a vácuo a 90 ºC até massa constante.

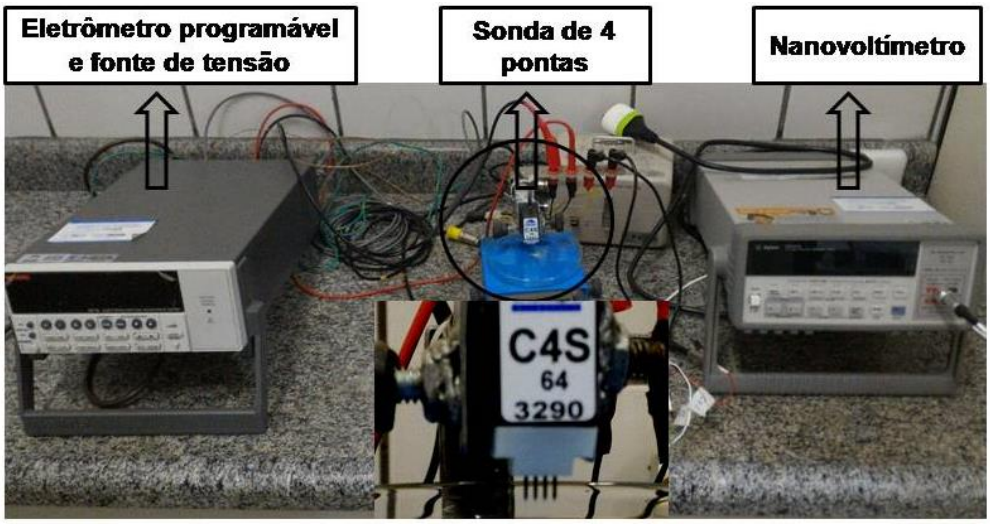
4.6 CARACTERIZAÇÕES DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA OBTIDAS

As medidas de condutividade elétrica, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e a análise termogravimétrica foram realizadas no laboratório de Análise Instrumental do CCET, Universidade Estadual de Goiás, UEG. As difrações de raios X foram feitas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) e as microscopias eletrônicas de transmissão, no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LABMIC), do Instituto de Física ambos sediados na Universidade Federal de Goiás (UFG), Campus Samambaia, Goiânia-Go.

4.6.1. Determinação da condutividade elétrica

Para determinação da condutividade elétrica das amostras foi utilizado o método da sonda de quatro pontas. Utilizou-se uma sonda de 4 pontas colineares Cascade Microtech acoplada a um eletrômetro programável e fonte de tensão Kiethley-6517B e a um nanovoltímetro Agilent-34420A. Foram preparadas três pastilhas, utilizando uma quantidade de aproximadamente 2 g de amostra, e aplicada uma pressão de 49 Mpa. Para efeitos de cálculos mediu-se a espessura das pastilhas. As medidas de corrente elétrica foram realizadas em cada pastilha, aplicando-se potencial elétrico em um intervalo de 0,10 a 0,25 V, variando em 0,05 V, e realizando as leituras de corrente elétrica nas pontas externas e do potencial elétrico gerado nos eletrodos internos (ARAÚJO, et al., 2003). A partir desses valores foram calculados os valores de condutividade elétrica. A Figura 6 apresenta a imagem do sistema de medidas de corrente elétrica pelo método de quatro pontas.

Figura 6 – Imagem do sistema de medidas de corrente elétrica pelo método de quatro pontas



4.6.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

Realizou-se a análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando espectrômetro Frontier FT-IR 1605, Perkin Elmer. As amostras foram dispersas em KBr, na quantidade de 1% em relação à quantidade de KBr, utilizando almofariz de ágata e prensadas na forma de pastilhas. As pastilhas obtidas foram analisadas, em seguida secas em estufa à vácuo por 2 h a 90 °C e analisadas novamente.

4.6.3. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA. Para essa análise, variou a temperatura de 25° C até 800 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de gás nitrogênio a 20 mL min^{-1}.

Foram obtidas também curvas termogravimétricas no modo isotérmico das amostras dos ensaios 2, 3, 4 e 6 nas temperaturas 190, 200, 210, 220 e 230 °C. Para a análise variou-se a temperatura de 25 à temperatura da isoterma por 80 minutos, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, e fluxo de gás nitrogênio a 20 mL min^{-1}.

4.6.4. Espectrometria por difração de raios X

Os difratogramas de raios-x foram obtidos em um equipamento Bruker D8 Discover, utilizando radiação monocromática de um tubo com ânodo de cobre acoplado a um monocromador JOHANSSON para $K\alpha_1$, voltagem de 40kV e corrente de 40mA. A velocidade de varredura foi de 0,02º min^{-1}, no intervalo de 5º a 50º (2θ).

4.6.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias foram obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEOL JSM-2100. As amostras observadas foram previamente dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um banho ultrassônico, com a finalidade de dispersar as partículas no solvente. Uma gota da suspensão foi aplicada sobre uma tela de cobre de 200 mesh e seca à temperatura ambiente.

4.7 ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

Para análise da atividade fotocatalítica das amostras de PAni(AA) foram selecionadas 4 amostras além da base esmeraldina. As amostras selecionadas foram escolhidas utilizando os critérios: as que apresentavam maior e menor quantidade de AA na sua forma livre, com base nas curvas termogravimétricas (amostras 2 e 3) e as que apresentaram maior e menor condutividade elétrica (amostras 4 e 6), dentre as quais se concluiu a formação do produto desejado. Como espécie orgânica a ser degradada utilizou-se o corante azul de metileno, para tais testes preparou-se uma solução aquosa de 10 mg L^{-1} (3,13 x 10^{-5} mol L^{-1}).

Os ensaios foram realizados sob radiação ultravioleta na região de 253 nm, utilizando lâmpada Phillips TUV 15 W, em uma câmara confeccionada em madeira e revestida internamente com papel alumínio e um *cooler* acoplado, com função de gerar ventilação no interior da câmara, conforme é apresentada na Figura 7. Foram colocados dentro desta câmara agitadores magnéticos. Em béqueres de vidro com capacidade para 250 mL, foram pesados 0,2 g dos agentes fotocatalisador em cada béquer devidamente identificados, e adicionados 100 mL da solução de azul de metileno 3,13 x 10^{-5} mol L^{-1}. Como os ensaios foram realizados sob agitação,

utilizou-se uma barra magnética de agitação, em seguida os recipientes foram levados à câmara.

Figura 7 – Imagem da camara dos ensaios de fotodegradação sob radiação ultravioleta.



Em intervalos regulares, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 5 mL, centrifugadas por aproximadamente 1 minuto e analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis, a fim de monitorar a concentração de azul de metileno. Após a análise, toda alíquota foi vertida novamente à solução original, a fim de minimizar erros referentes à concentração do azul de metileno e à perda do agente fotocatalítico. As condições utilizadas foram obtidas a partir de testes preliminares, utilizando como referência inicial WANG et al., (2013).

Foram realizados testes no escuro (sem presença de radiação), em béqueres totalmente revestidos e cobertos com papel alumínio. As condições foram as mesmas utilizadas nos testes de fotodegradação. O objetivo dessa etapa é estabelecer a adsorção do azul de metileno no material fotodegradante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CÁLCULO DE RENDIMENTO NOMINAL DA POLIANILINA

Uma vez que o rendimento real da anilina é difícil de determinar, utilizou-se algumas considerações para se calcular o rendimento nominal:

- ✓ Toda a anilina foi polimerizada;
- ✓ O produto formado é constituído de PAni 50% dopada, ou seja, dopada nos nitrogênios dos sítios iminas das unidades de repetição, conforme apresentado na Figura 8;
- ✓ Rendimento superior a 100% é admitido, sendo interpretado como excesso de AA, presente na forma livre;
- ✓ A presença de impurezas inorgânicas, subprodutos da síntese foi negligenciada.

O rendimento é estimado em relação à unidade de repetição da PAni 50% dopada, cuja representação da estrutura molecular é expressa na Figura 8, e a massa molar calculada foi 740,66 g mol^{-1}. O rendimento nominal da síntese da PAni(AA) pode ser calculada a partir da equação 14.

$$R_n = \frac{4.m_r}{740,66.n_{an}}.100 \qquad (14)$$

No qual:

R_n representa o rendimento nominal;

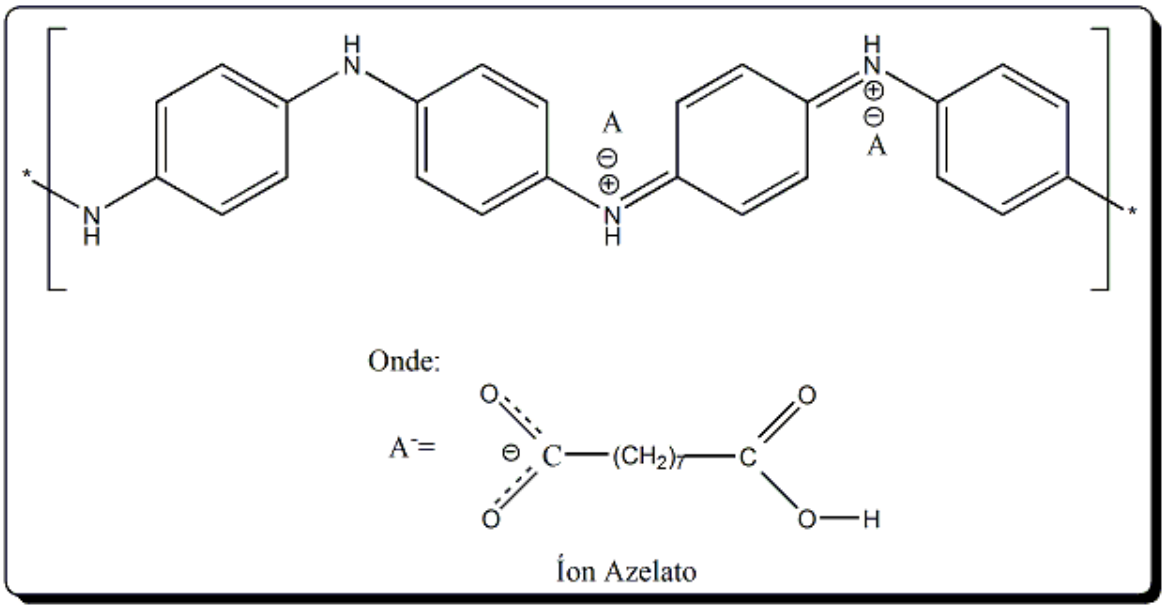
4 é o número de mols de anilina utilizado para se obter 1 mol de unidades de repetição, considerando a polimerização de toda anilina (mol);

m_r é a massa real do produto obtido na síntese;

740,66, massa de 1 mol de unidade de repetição (g);

n_{an} número de mols de anilina utilizada na síntese.

Figura 8 - Representação da estrutura da unidade de repetição da PAni(AA)



5.2 INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SÍNTESE DA PAni(AA)

Nos estudos sobre a PAni, a literatura reporta que dentre os fatores de síntese que podem interferir nas propriedades do polímero está o tipo de solvente utilizado na dissolução da anilina e do ácido dopante. Dependendo do ácido, há a necessidade do uso de co-solventes para auxiliar na solubilização. Na síntese com AA, utilizou-se o etanol como co-solvente (ARAÚJO; DE PAOLI, 2009). Verificou-se influência da quantidade de etanol como co-solvente na síntese da PAni(AA), R_{ea} representa a razão molar entre o etanol e a anilina. Na Tabela 5 são apresentados os valores de rendimento nominal e de condutividade elétrica das amostras nos ensaios realizados.

Tabela 5 - Rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras de PAni(AA) obtidas variando a quantidade de etanol

Síntese	**R_{ea}**	**Rendimento nominal / %**	**Condutividade elétrica / (S cm^{-1})**
(PAni(AA) 1	100,2	7,2	(8,16 $\pm$ 1,58) x 10^{-13}
PAni(AA) 2	20,1	132,8	(4,95 $\pm$ 1,49) x 10^{-6}

Na tabela observa-se que com a redução de etanol na síntese ocorreu um aumento no rendimento nominal e na condutividade elétrica. Estes resultados sugerem que o etanol e a anilina são simultaneamente oxidados, e em concentrações elevadas de etanol, a quantidade de agente oxidante não é suficiente para converter anilina em PAni. O etanol, um álcool primário, pode ser oxidado a aldeído ou ácido carboxílico (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). O potencial de ionização da anilina, 8,3 eV, sendo menor que do etanol, 10,5 eV, o que possibilita a oxidação preferencial da anilina, porém, se a quantidade de etanol no sistema é muito elevada, é favorecido o encontro entre as moléculas de etanol em detrimento das moléculas de anilina, o que resulta na oxidação do etanol (ARAÚJO, 2005). Quando R_{ea} foi igual a 100,2, o efeito citado anteriormente ocorreu. O valor de condutividade elétrica nesse caso foi igual a $8{,}16 \times 10^{-13}$ S cm^{-1}, sendo considerado como material isolante, conforme Epstein (1997), e bem próximo da condutividade elétrica da base esmeraldina cujo valor é mostrado na seção 5.4. Esse efeito associado ao rendimento nominal de 7,2% permitem concluir que apenas uma pequena quantidade da anilina foi convertida em derivados de baixa massa molecular da PAni. Dessa maneira o etanol pode ter sido oxidado em aldeído e/ou ácido carboxílico.

Quando R_{ea} foi 20,1, o teor de anilina agora é superior ao ensaio anterior, facilitando o encontro entre moléculas de anilina com as espécies do agente oxidante, favorecendo a polimerização. Esta explicação é corroborada pelo aumento no rendimento e na condutividade elétrica, 132,8% e $4{,}95 \times 10^{-6}$ S cm^{-1}, indicando a formação da PAni.

5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 APLICADO À SÍNTESE DE POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO AZELÁICO

Para avaliar a influência dos fatores concentração do monômero **(C)**, razão molar AA/Anilina **(R)** e temperatura reacional **(T)**, e otimizar as condições de síntese, foi realizado o planejamento fatorial 2^3, tendo como respostas o rendimento nominal da síntese e a condutividade elétrica. Para estudar o efeito de qualquer fator é preciso fazê-lo variar e observar as respostas a estas variações. Para isso é necessário que a realização dos ensaios seja feita em pelo menos dois níveis de

cada fator, portanto foram analisados níveis, superior **(+)** e inferior **(-)** (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995)

Tendo em vista que até a realização dos testes, não se reporta nenhuma metodologia utilizando o respectivo ácido como dopante da PAni, sendo interessante avaliar a repetitibilidade das sínteses, e para os cálculos do desvio padrão, realizou-se ensaios em triplicata, e para todos calculou-se o rendimento nominal e a condutividade elétrica. A Tabela 6 apresenta os valores de rendimento nominal e condutividade elétrica, calculados para cada síntese, bem como a média e desvio padrão para cada ensaio. Os ensaios que apresentaram valores de rendimento nominal discrepantes dos demais, bem como os respectivos valores de condutividade elétrica, foram desconsiderados para efeitos de calculo de média, de desvio padrão e de efeitos dos fatores. Os valores desconsiderados são apresentados em negrito na Tabela 6.

Uma característica da PAni, tanto em solução de síntese, quanto do produto final, que pode ser observada, e que dá indício que a polimerização ocorreu é o surgimento de coloração verde, essa coloração é dependente do meio de síntese (NASCIMENTO, 2010). Como no planejamento fatorial se altera o meio de síntese, os produtos obtidos apresentaram alteração de coloração. Os produtos dos ensaios 1, 3 e 6 apresentaram uma coloração verde-escuro. Outra característica dessas amostras é o aspecto do produto seco, que se apresenta em forma de um pó, de fácil pulverização. Os produtos dos ensaios 2 e 4, apresentaram uma coloração verde mais claro quando comparado aos anteriores, e quando seco apresentou um aspecto rígido de difícil maceração, esses produtos correspondem aos ensaios que se utilizou o fator temperatura em seu nível inferior, 5 ºC, isso sugere que a temperatura influencia nessa propriedade da PAni. Os ensaios 5, 7 e 8 apresentaram uma coloração preta com grânulos de AA misturados.

A partir dos valores de rendimento nominal e de condutividade elétrica, pode-se analisar qual o efeito que cada variável exerce sobre as respostas. Pode ocorrer também um efeito estatisticamente significativo pela interação de mais de um fator (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995). Os valores de rendimento nominal e de condutividade elétrica obtidos nos ensaios estão apresentados na Tabela 6.

Observa-se na Tabela 6 que houve variação quanto ao valor de condutividade elétrica e rendimento nominal quando se alterou os níveis dos fatores, isto sugere

que eles apresentam influência nas respostas, algo já esperado, uma vez que as propriedades de um polímero sintético são conhecidas por ser extremamente sensíveis às condições de síntese, tais como a escolha e pureza do solvente, espécie oxidante, concentração relativa dos reagentes, tempo de reação, temperatura, velocidade de agitação, entre outros (BALINT, CASSIDY e CARTMELL, 2014).

Em termos numéricos, os maiores valores de condutividade elétrica foram observados para os ensaios 2 e 4, aqueles que correspondem ao nível superior da concentração de anilina e nível inferior da temperatura de síntese. Em contrapartida, os menores valores de condutividade elétrica foram observados nas amostras 5 e 7, que corresponde aos níveis inferior para a concentração de anilina e superior para a temperatura. Esses dados permitem verificar que a concentração do monômero e temperatura de síntese exercem importante influencia sobre a condutividade elétrica do produto.

A concentração baixa do monômero pode desfavorecer a interação entre as moléculas deste com as moléculas do agente oxidante, o que pode resultar na formação de moléculas poliméricas menores (MOHAMMADIZADEH et al, 2014). Para a condutividade elétrica, esse efeito resulta em um produto menos condutor elétrico, uma molécula polimérica menor, apresenta menor número de espécies do monômero, consequentemente, apresentam menos orbitais atômicos para se combinarem e a formarem orbitais moleculares. Isso aumenta a energia necessária para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução, característica essa de materiais menos condutores. Em contrapartida, moléculas poliméricas maiores são mais condutoras, pelo inverso ao apresentado anteriormente, isso foi observado nos ensaios 3 e 4.

A temperatura também apresentou efeito sobre a condutividade elétrica, uma vez que os produtos dos ensaios 2 e 4 foram mais condutores que os ensaios 1 e 3, e os 6 e 8 mais condutores que os 5 e 7. Esses que apresentaram maior condutividade elétrica, foram os ensaios relacionados ao nível inferior de temperatura utilizado no planejamento fatorial (5 ºC). Stejskal e colaboradores (1998) associam tal efeito ao fato que uma temperatura menor favorece um produto com maior massa molar e maior cristalinidade da PAni e, consequentemente, maior condutividade elétrica.

Tabela 6 - Valores de rendimento nominal e condutividade elétrica das amostras obtidas no planejamento fatorial definido

Amostra	C	R	T	Rendimento Nominal / %				Condutividade elétrica / (S cm^{-1})			
				1ª	2ª	3ª	Média	1ª	2ª	3ª	Média
PAni(AA) 1	+	+	+	***133,70***	151,78	160,47	(156,12 ± 4,34)	***7,07 10^{-6}***	2,38 10^{-5}	1,09 10^{-5}	(1,74 ± 0,64) 10^{-5}
PAni(AA) 2	+	+	-	***148,41***	172,89	174,63	(173,76 ± 0,87)	***8,23 10^{-4}***	3,14 10^{-4}	2,30 10^{-3}	(1,31 ± 0,99) 10^{-3}
PAni(AA) 3	+	-	+	***95,01***	128,27	129,10	(128,68 ± 0,41)	***8,31 10^{-5}***	1,97 10^{-4}	1,17 10^{-4}	(1,57 ± 0,40) 10^{-4}
PAni(AA) 4	+	-	-	117,63	***103,15***	129,71	(123,67 ± 6,04)	1,88 10^{-3}	***3,33 10^{-3}***	5,95 10^{-3}	(3,92 ± 2,04) 10^{-3}
PAni(AA) 5	-	+	+	***68,23***	106,96	103,12	(105,04 ± 1,91)	***4,38 10^{-8}***	3,88 10^{-8}	4,65 10^{-9}	(2,17 ± 1,71) 10^{-8}
PAni(AA) 6	-	+	-	***81,98***	127,20	132,77	(129,98 ± 2,78)	***1,35 10^{-6}***	3,63 10^{-6}	4,95 10^{-6}	(4,29 ± 0,66) 10^{-6}
PAni(AA) 7	-	-	+	***16,41***	61,89	66,39	(64,14 ± 2,25)	***3,11 10^{-10}***	1,94 10^{-6}	4,17 10^{-8}	(9,91 ± 9,49) 10^{-7}
PAni(AA) 8	-	-	-	85,51	86,64	***90,97***	(86,07 ± 0,56)	5,61 10^{-6}	4,17 10^{-6}	***4,21 10^{-6}***	(4,89 ± 0,72) 10^{-6}

LEGENDA: C: Concentração inicial de anilina;
R: Razão molar AA/Anilina;
T: Temperatura do sistema de síntese.

Os ensaios 1 e 2 foram os que apresentaram os maiores valores de rendimento nominal médio, seguidos dos ensaios 3 e 4. Esses ensaios correspondem ao nível superior de concentração inicial de anilina (0,20 mol L^{-1}). Como discutido anteriormente, uma concentração baixa do monômero pode resultar em moléculas poliméricas menores, quando comparado a um sistema que tenha utilizado uma concentração relativamente maior de monômero. Dessa forma, o nível superior utilizado nos ensaios, resultou em um produto com maior rendimento.

Esses ensaios apresentaram valores superiores a 100% no rendimento nominal. Como discutido anteriormente nas condições que são aceitas para os cálculos de rendimento nominal, esses valores são aceitos e interpretados como excesso de ácido na sua forma livre não ligado à cadeia polimérica. Esse efeito pode ser bem observado na Tabela 6, pois os ensaios que apresentaram maiores valores de rendimento nominal (1 e 3), foram aqueles correspondentes ao nível superior da razão molar AA/Anilina (1,5), indicando que há uma quantidade maior de ácido permeando o espaço intermolecular. Comparando também os ensaios 5, 6, 7 e 8, observa-se que os maiores valores de rendimento nominal estão associados aos ensaios relacionados ao nível superior desse fator.

A fim de verificar estatisticamente, qual a magnitude da influência que os fatores exercem sobre as respostas, calculou-se os valores dos efeitos principais, correspondentes aos fatores analisados, e das interações entre eles, pois uma vez que se está analisando mais de um fator, é necessário verificar a influência associada a dois fatores, bem como entre os três analisados. Utilizou-se como base teórica para realização dos cálculos a referência NETO; SCARMINIO; BRUNS (1995), obtendo os valores apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores dos efeitos principais e das interações entre os fatores sobre a o rendimento nominal e a condutividade elétrica

Efeitos principais	Rendimento nominal / %	Condutividade elétrica / (S cm^{-1})
C	48,75	$1,35x10^{-3}$
R	40,08	$-6,87x10^{-4}$
T	-14,37	$-1,26x10^{-3}$
Interações entre fatores		
CR	-2,32	$-6,87x10^{-4}$
CT	9,06	$-1,26x10^{-3}$
RT	-5,91	$6,17x10^{-4}$
CRT	-4,41	$6,17x10^{-4}$

Fonte: NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1995

Observa-se que os maiores valores das respostas, condutividade elétrica e rendimento nominal, estão associados às amostras dos ensaios correspondentes a maior concentração de anilina **(C)**. O valor de 48,75 significa que em média, o rendimento aumenta 48,75% quando o fator **C** aumenta do nível inferior, 0,04 mol L^{-1}, para o nível superior, 0,20 mol L^{-1}, de anilina. Assim, a condutividade elétrica também aumenta, em média, $1,35x10^{-3}$ S cm^{-1}.

A razão molar AA/Anilina **(R)**, no nível superior, influenciou no aumento do rendimento nominal e um decréscimo na condutividade elétrica. O valor do efeito principal **R** igual a 40,08 para o rendimento significa que, em média, o rendimento aumenta 37,62% quando **R** aumenta de 1,0 (menor teor de AA) para 1,5 (maior teor de AA). Em contrapartida, o valor $-6,87x10^{-4}$ S cm^{-1} significa que, em média, a condutividade elétrica diminui deste valor quando **R** passa do nível inferior (1,0) para o nível superior (1,5). O aumento no rendimento nominal pode ser explicado pelo excesso de AA livre, permeando o espaçamento intermolecular. Isto também explica

a diminuição na condutividade elétrica, pois o excesso de ácido livre aumenta a distância entre as moléculas poliméricas, diminuindo o componente de condutividade elétrica intercadeia. Portanto, dentre os níveis estudados para **R**, o nível inferior é o mais adequando para se obter um polímero com condutividade elétrica maior que os produtos obtidos nas sínteses que se utilizou esse fator em seu nível superior.

Em relação ao fator temperatura, os melhores valores das respostas estão associados ao nível inferior, aumentando tanto o rendimento quanto a condutividade elétrica. O valor do efeito **T** igual a -14,37 para o rendimento significa que, em média, o rendimento aumenta deste valor percentual quando a temperatura passa do nível superior (25 °C) para o nível inferior (5 °C). Da mesma forma, a condutividade elétrica, aumenta, em média, $1{,}26 \times 10^{-3}$ S cm^{-1}.

As interações entre as variáveis também apresentaram efeitos significativos, porém em menor magnitude que os efeitos principais. O maior valor para os efeitos de interações foi obtido para **CT**, de 9,06 para o rendimento nominal. Este valor é atribuído principalmente à contribuição de **C** para o rendimento.

Dentre os parâmetros e níveis estudados, conclui-se que o melhor ensaio deve ser aquele com **C** no nível superior e **T** no nível inferior. Como **R** influenciou no rendimento, mas a ordem de grandeza da condutividade elétrica permaneceu na faixa de 10^{-3} S cm^{-1}, o ensaio 4 foi aquele apontado como sendo o melhor para a repetição da síntese, nos níveis estudados. O valor de condutividade elétrica para esse resultado apresentou valor compatível com os dados encontrados na literatura, na ordem de 10^{-3} S cm^{-1} (GOMES; OLIVEIRA, 2012).

5.4 REPROTONAÇÃO DA BASE ESMERALDINA

A base esmeraldina foi obtida a partir da desprotonação da amostra de PAni(AA) da terceira triplicada do ensaio 4, que foi o produto que apresentou maior valor de condutividade elétrica como pode ser observado na Tabela 6. A desprotonação ocorre pelo tratamento do sal esmeraldina com uma base, nesse caso NH_4OH (hidróxido de amônio). A partir da medida de massa antes e depois da desprotonação percebeu-se um decréscimo de 66% na massa, proveniente da

perda de AA ligado à cadeia polimérica e na forma livre. A condutividade elétrica da base foi de (3,34 ± 2,70) $x10^{-13}$ S cm^{-1}.

A reprotonação da base esmeraldina é o processo em que se busca a reinserção do dopante na cadeia polimérica. É necessário que ocorra a desprotonação de uma amostra de PAni, pois a síntese desse polímero ocorre em meio ácido, logo, o produto obtido é o sal esmeraldina pois os íons hidrogênio do ácido se liga nos nitrogênios imina durante a síntese. Por esse motivo se realiza a desprotonação e depois se testa a inserção do dopante a fim de se verificar a eficiência desse processo e de novos dopantes que não apresentem eficácia de dopagem pelo método convencional (síntese química direta).

Dessa forma, a reprotonação da base esmeraldina, obtida pela desprotonação da PAni(AA), foi realizada. Os produtos apresentaram coloração escura e a massa foi monitorada a fim de se determinar o rendimento nominal. A condutividade elétrica foi medida, e os dados obtidos estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de rendimento nominal e condutividade elétrica dos produtos obtidos por reprotonação da base esmeraldina.

Amostra	**Razão Molar AA/BE**	**Rendimento nominal / %**	**Condutividade elétrica / (S cm^{-1})**
Base esmeraldina	_	_	(3,34 ± 2,70) x 10^{-13}
PAni(AA)-R-1	0,5	51,04	(3,38 ± 1,44) x 10^{-10}
PAni(AA)-R-2	1,0	52,27	(1,67 ± 0,88) x 10^{-8}
PAni(AA)-R-3	1,5	57,43	4,82 ± 1,65) x 10^{-10}

AA: ácido azeláico; BE: base esmeraldina

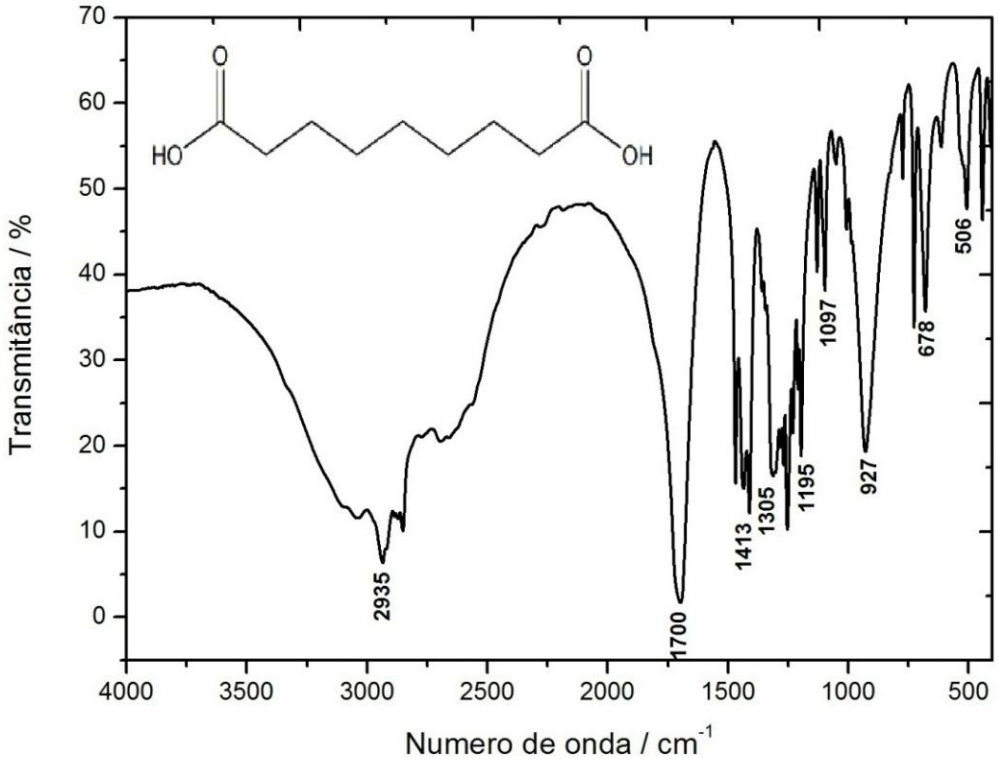
Observa-se que o rendimento nominal aumentou em função do aumento do teor de AA. A condutividade elétrica não apresentou o mesmo comportamento, mas houve aumento quando comparado à condutividade elétrica da base esmeraldina, de três a cinco ordens de grandeza. Os baixos valores de rendimento e condutividade elétrica, quando comparados à PAni(AA) obtida por oxidação química, indicam que a base esmeraldina foi parcialmente protonada.

5.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que pode ser usada para identificar qualitativamente os grupos funcionais da PAni (KANG; NEOH; TAN, 1998). Os espectros da base esmeraldina, do AA e das amostras de PAni(AA) foram obtidos em pastilhas de KBr.

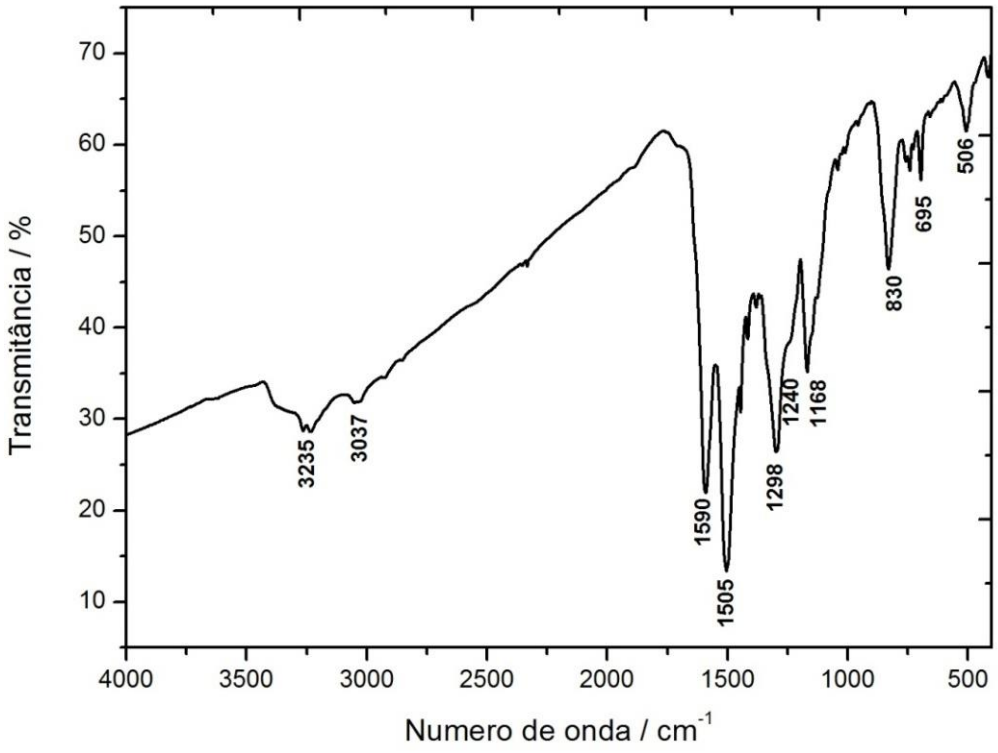
As principais bandas características de ácido carboxílico do ácido azeláico são mostradas no espectro representado na Figura 9. A banda larga localizada na faixa de 3.400 a 2.400 cm^{-1} sobreposta em 2.935 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação O – H. Nessa região, em 2.935 cm^{-1}, encontra-se também as bandas de absorção do estiramento assimétrico da ligação C–H sp^3 de CH_2 da cadeia carbônica. A banda intensa localizada em 1.700 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico. A banda em 1.413 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular da ligação CH_2. As bandas que aparecem em 1.305 cm^{-1} são características do estiramento da ligação C–O. A banda em 1.195 cm^{-1} pode ser atribuída tanto à deformação no plano da ligação H-O-C quanto à torção de CH_2. Em 1.097 cm^{-1} ocorre a absorção de deformação no plano da ligação C-C-C. A banda em 927 cm^{-1} é característico de deformação angular fora do plano de O-H (PAVIA et al., 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010; KUMAR et al, 2012).

Figura 9 - Espectro vibracional na região do infravermelho do AA



O espectro da base esmeraldina é apresentado na Figura 10. A absorção em 3.235 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de estiramento da ligação N-H de aminas. A banda de absorção em 1.590 cm^{-1} é atribuída à absorção de estiramento da ligação C=C da unidade quinóide (Q), enquanto a banda em 1.505 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=C da unidade benzenóide (B) da cadeia polimérica. A banda em 1.298 cm^{-1} é característica de estiramento C-N de amina aromática, bem como a banda localizada por volta de 1.380 cm^{-1} e o ombro em 1.240 cm^{-1} ambos são de fraca intensidade e características dessa absorção. A banda em 1.168 cm^{-1} é característica de deformação C-H no plano (modo N=Q=N). Em 830 cm^{-1} ocorre a absorção de deformação C-H fora do plano do anel benzênico. A banda em 506 cm^{-1} é atribuída à deformação fora do plano do anel aromático. Estas atribuições estão de acordo com as descrições da literatura (KANG; NEOH; TAN, 1998; TANG et al, 1988).

Figura 10 - Espectro FTIR da Base Esmeraldina do ensaio 4.



Realizou-se a análise de FTIR das amostras de PAni(AA) do planejamento fatorial. Selecionou-se uma amostra de cada ensaio correspondente aos maiores valores de condutividade elétrica que estão descritos na Tabela 6. Os espectros são apresentados na Figura 11, na parte superior estão descritos o valor médio de número de onda das principais absorções, esses valores podem sofrer pequenas alterações em cada espectro, no entando o valor descrito na figura são valores bem próximos a todos. Os picos característicos da PAni na sua forma condutora e isolante ocorrem na região de 1.600 a 400 cm^{-1}. As principais atribuições dos espectros aqui apresentados são mostrados na Tabela 9. Observa-se na Figura 11, que os espectros da PAni(AA) 1, 2, 3, 4 e 6 apresentam os espectros semelhantes entre si e com os maiores valores de condutividade elétrica e rendimento nominal, conforme a Tabela 6. Apresentaram também semelhança quanto à coloração e aspecto do produto de síntese. Enquanto, que os espectros das amostras 5, 7 e 8 se diferem das demais e correspondem àquelas cujos valores das respostas são menores e apresentaram as características visuais diferentes das demais.

Uma das diferenças entre eles é a banda larga próxima a 3.228 cm^{-1} que é observada nos espectros das amostras 5, 7 e 8. Esta é característica do estiramento

N-H da anilina. Outra diferença é a inversão de intensidade na região de 1.708 e 1.493 cm^{-1} comparando os dois grupos de espectros. A absorção em 1.708 cm^{-1}, correspondente ao estiramento C=O do AA, e as absorções em 1.586 e 1.493 cm^{-1} característica do estiramento N=Q=N (unidade quinóide) e N=B=N (unidade benzenóide) da cadeia da PAni. Nos espectros das amostras 1, 2, 3, 4 e 6 a intensidade relativa do pico em 1.708 cm^{-1} é maior que a intensidade dos picos em 1.586 e 1493 cm^{-1}, uma vez que a intensidade relativa de um pico é proporcional à quantidade da espécie presente, pode-se afirmar que nessas amostras o ácido azeláico está presente no material polimérico também na sua forma livre , permeando o espaço intermolecular, em quantidade relativamente grande em relação à PAni, o que também é indicado pelo rendimento nominal superior a 100%.

Já nas amostras 5, 7 e 8 a intensidade relativa do pico em 1.708 cm^{-1} é menor quando comparado à intensidade dos picos localizados em 1.586 e 1493 cm^{-1}, indicando que nessas amostras o ácido azeláico na sua forma livre está presente em menor quantidade em relação aos fragmentos derivados de PAni. Associado a isto, as absorções em 3.228 cm^{-1}, nessas amostras estão mais evidentes. Estas características sugerem que essas amostras, correspondem a uma mistura de oligômeros da anilina e ácido azeláico. Os baixos valores de condutividade elétrica e rendimento nominal, e o aspecto do produto corroboram esta hipótese.

Figura 11 - Espectros FTIR das amostra de PAni(AA) do planejamento.

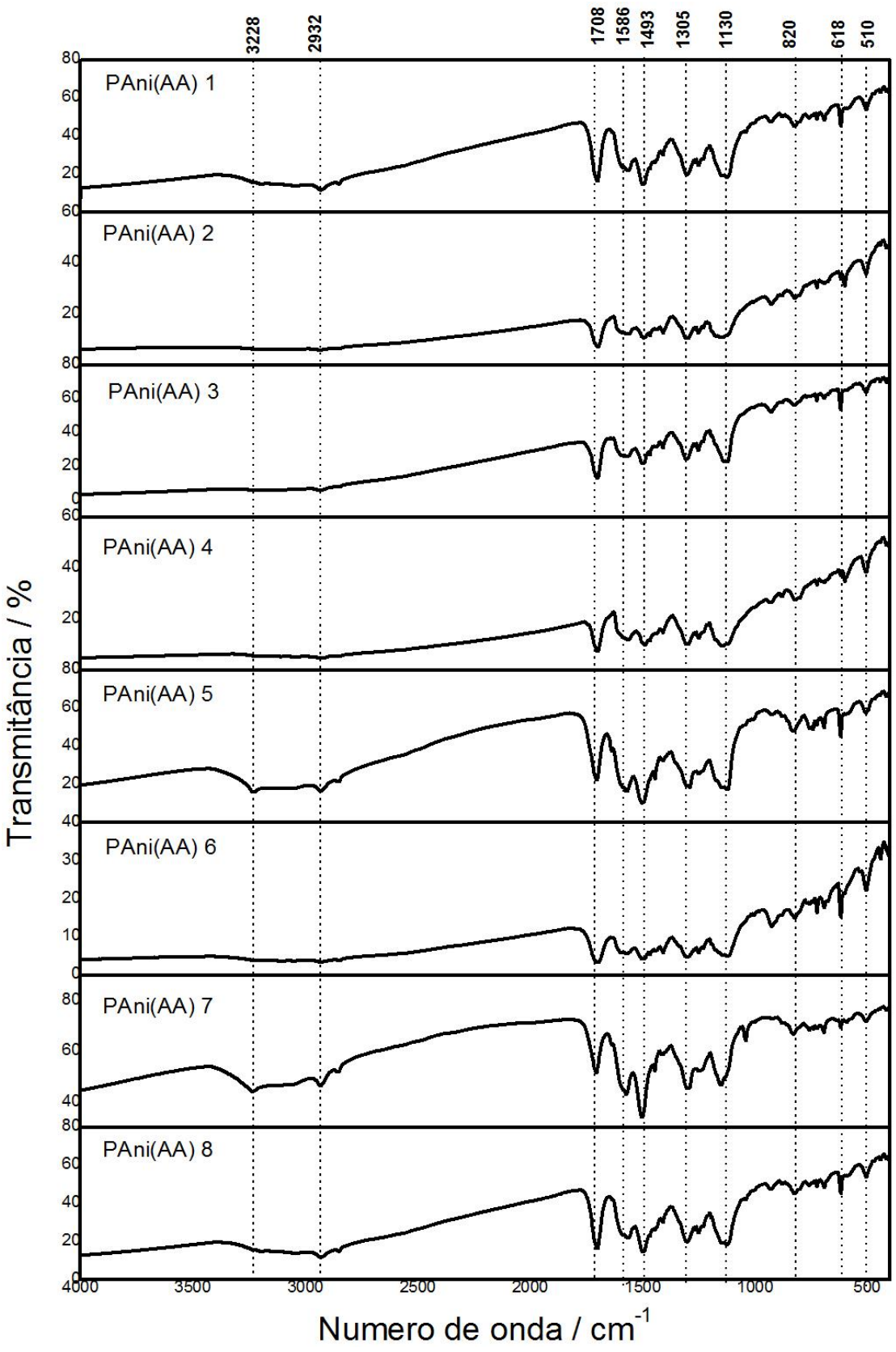


Tabela 9 - Bandas de absorção na região do infravermelho, que podem ser observadas na base esmeraldina e PAni(AA)

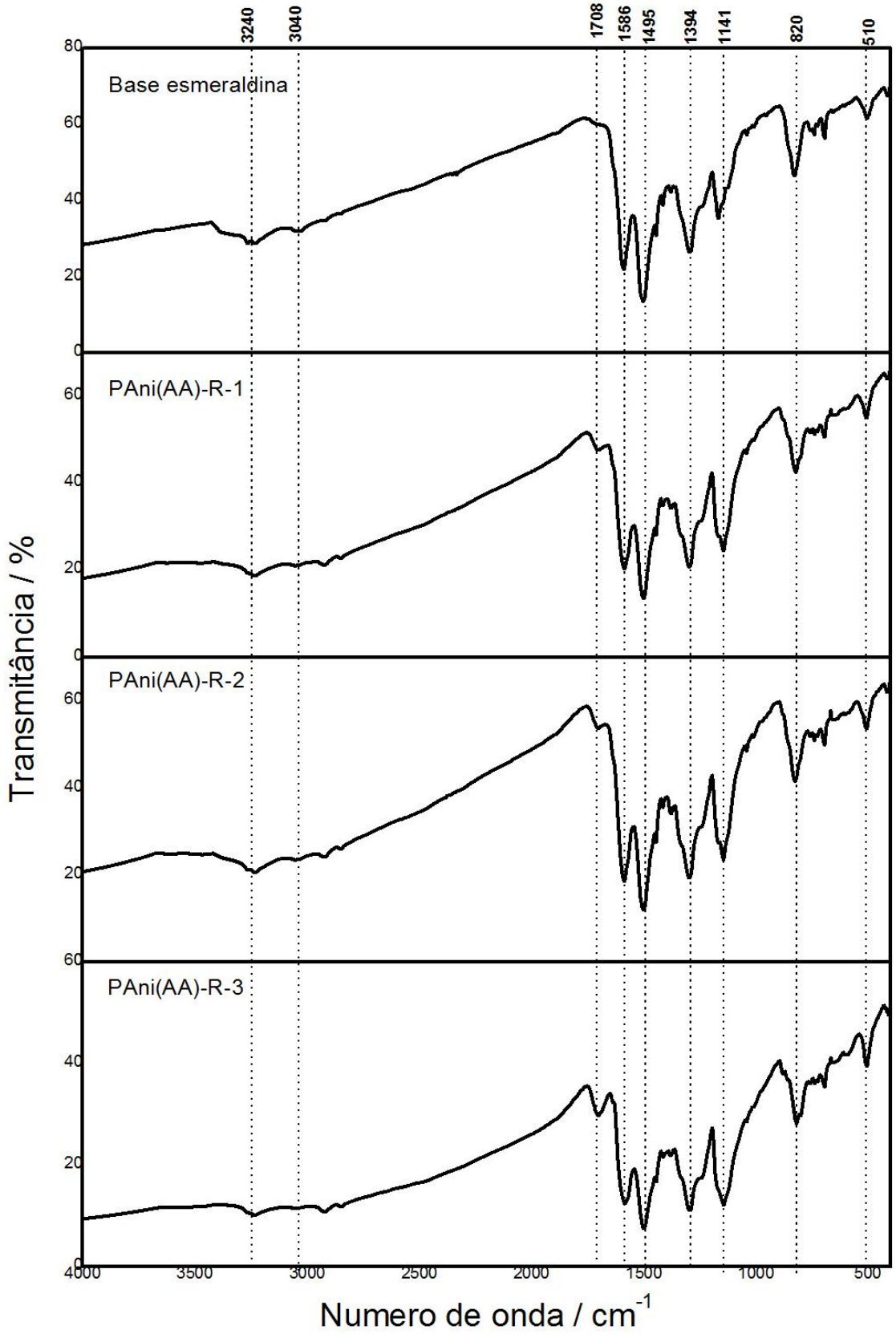
Número de onda / cm^{-1}	**Atribuições**
3.228	Estiramento simétrico e assimétrico de N-H de aminas associadas a NH_2.
2.932	Estiramento assimétrico C-H do AA.
1.708	Estiramento C=O do AA.
1.586	Estiramento N=Q=N e C=C do anel
1.493	Estiramento N=B=N e C=C do anel
1.305	Estiramento C-N de amina aromática, deformação C-C, podendo ocorrer também estiramento C-O do AA
1.130	Deformação C-H de anel aromático no plano
820	Deformação C-H fora do plano de anel benzênico
510	Deformação fora do plano de anel aromático

Q = quinoide; B = benzenóide

Fonte: KANG; NEOH; TAN, 1998; TANG et al., 1988; PERRIN; ANH; NGUYEN, 2015; ARAÚJO; DE PAOLI, 2009; SINGLA et al., 2007.

A Figura 12 apresenta os espectros dos produtos obtidos por reprotonação, as atribuições são as mesmas demonstradas na Tabela 9, podendo haver pequenos deslocamentos. Observa-se que o pico em 1.702 cm^{-1} é de baixa intensidade, quando comparado aos picos observados nos produtos via polimerização oxidativa, indicando que o AA na sua forma livre está presente em pequena quantidade. Associando esses efeitos aos valores de rendimento nominal e de condutividade elétrica observados na Tabela 8, pode-se sugerir que a base foi parcialmente protonada pelo ácido. Observa-se também que a intensidade desse pico é proporcional ao aumento do teor de ácido adicionado à reação, no entanto, a adição de uma quantidade maior de AA não foi o suficiente para protonar a base, em níveis que aumentasse a condutividade elétrica em valores típicos daquele observado nas amostras obtidas por síntese direta, e que estão mostrados na Tabela 6.

Figura 12: Espectros FTIR das amostras de PAni obtidas por reprotonação.

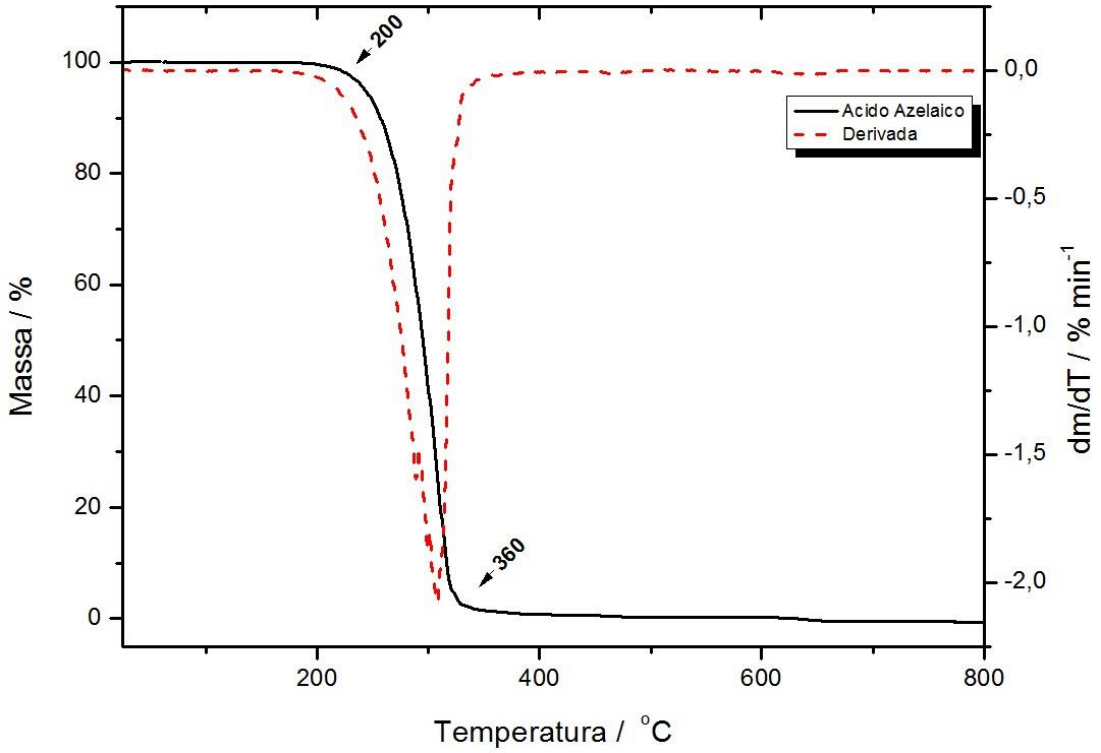


5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância é estudada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica. A Análise Termogravimétrica (TGA) fornece informações a partir da variação de massa em função do tempo e/ou temperatura, sob determinadas condições atmosféricas. A análise é realizada por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida a variação de massa. As curvas obtidas fornecem informações referentes à composição e estabilidade térmica da amostra (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007). A análise térmica de materiais poliméricos constitui um dos fatores principais para sua aplicação, podendo determinar o limite máximo de processamento, a análise pode ser utilizada para se acompanhar a cinética de degradação, etc (BELABED et al, 2013).

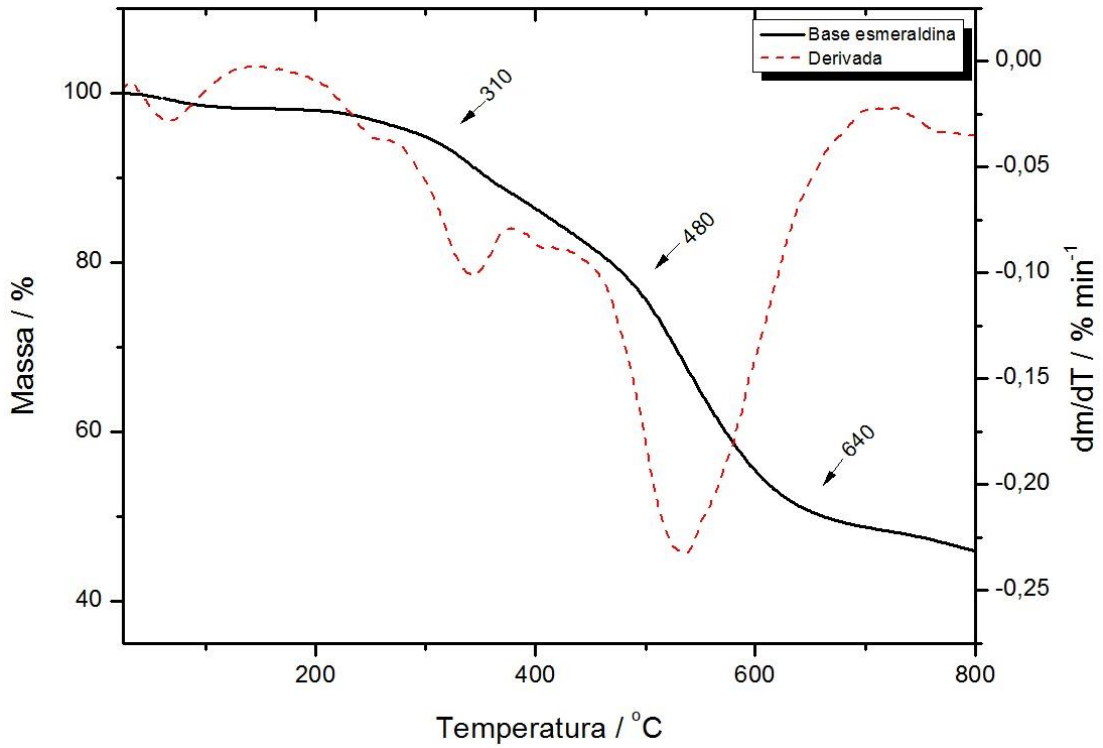
A Figura 13 apresenta a curva termogravimétrica do AA, na qual se pode observar que a temperatura de degradação térmica do ácido começa em 200 °C, sendo completa em 360 °C. A inclinação da curva mostra uma taxa rápida de perda de massa, sugerindo que a transição está relacionada com a evaporação/ebulição do ácido, tendo em vista que houve perda de 100% da massa, não havendo resíduo de decomposição térmica, e que o ponto de ebulição deste é próximo de 286 °C.

Figura 13 - Curva termogravimétrica do ácido azeláico, 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio.



Realizou-se também a análise térmica da base esmeraldina, cuja curva é apresentada na Figura 14. A amostra apresenta três estágios de perda de massa. Uma perda de massa de aproximadamente 2% é observada em temperatura inferior a 125 °C, a qual pode ser atribuída à principalmente à perda de umidade. A segunda etapa observada no intervalo de 205 a 380 ºC com perda de 9,85% corresponde a degradação de moléculas e oligômeros de baixa massa molecular. A terceira etapa de perda é observada entre 380 e 715 º atribuída à degradação da cadeia polimérica, o percentual de perda de massa nessa etapa é de aproximadamente 40% (ALVES et al, 2010).

Figura 14 - Curva termogravimétrica da base esmeraldina 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio



A análise termogravimétrica da PAni(AA) foi realizada em uma das triplicatas de cada ensaio do planejamento fatorial, considerando a amostra mais condutora, as mesmas utilizadas para a análise de infravermelho. As curvas são apresentadas na Figura 15, e na Figura 16 são apresentadas as respectivas derivadas. A Tabela 10 apresenta o percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura e as possíveis espécies liberadas e/ou decompostas das amostras 1, 2, 3, 4 e 6. Observando as curvas, percebe-se que com exceção das amostras 5, 7 e 8, as demais apresentaram a mesma tendência de comportamento térmico, com três estágios de perda de massa. A perda de massa observada em temperatura até 104 °C é característica de volatilização de pequenas moléculas, como água absorvida (BELABED et al, 2013). Uma perda maior é observada entre 170 a 340 °C e comparando com a curva do AA, pode-se associá-la à volatilização do ácido, principalmente em sua forma livre. Observa-se também que a perda é proporcional ao teor de ácido utilizado na síntese. As amostras em que se utilizou maior teor de AA na síntese apresentaram maior perda nesse intervalo. As amostras 1, 2 e 6, correspondente ao nível superior do fator R apresentaram maior perda, seguidos das amostras 3 e 4 que estão associadas ao nível inferior do fator R, mas associadas ao nível superior do fator C. O intervalo de temperatura de 400-620 °C

corresponde a decomposição de AA ligado à cadeia polimérica. Nesse intervalo pode ocorrer também degradação da cadeia polimérica de espécies com menor massa molar, como pode ser observado na curva da base esmeraldina (Figura 14). A temperatura superior a 620 °C corresponde à degradação da cadeia polimérica o que também pode ser observado na curva da base esmeraldina.

Figura 15 - Curvas termogravimétrica das amostras de PAni(AA) obtidas no planejamento fatorial, 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio

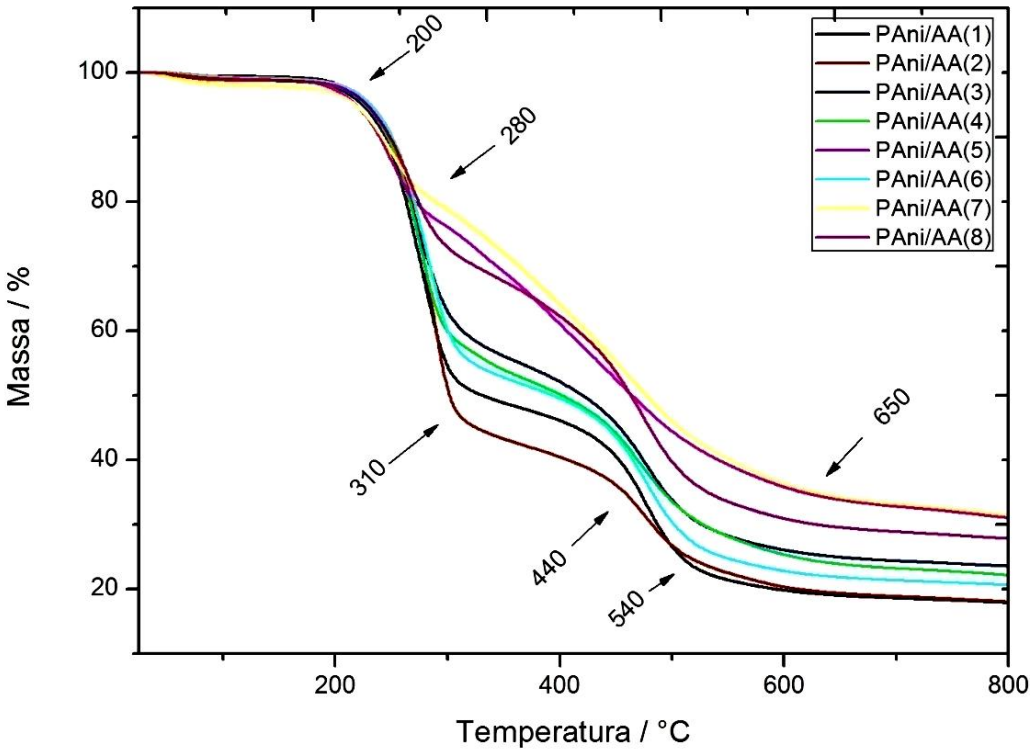


Figura 16 – Derivadas das curvas termogravimétricas das amostras obtidas no planejamento fatorial.

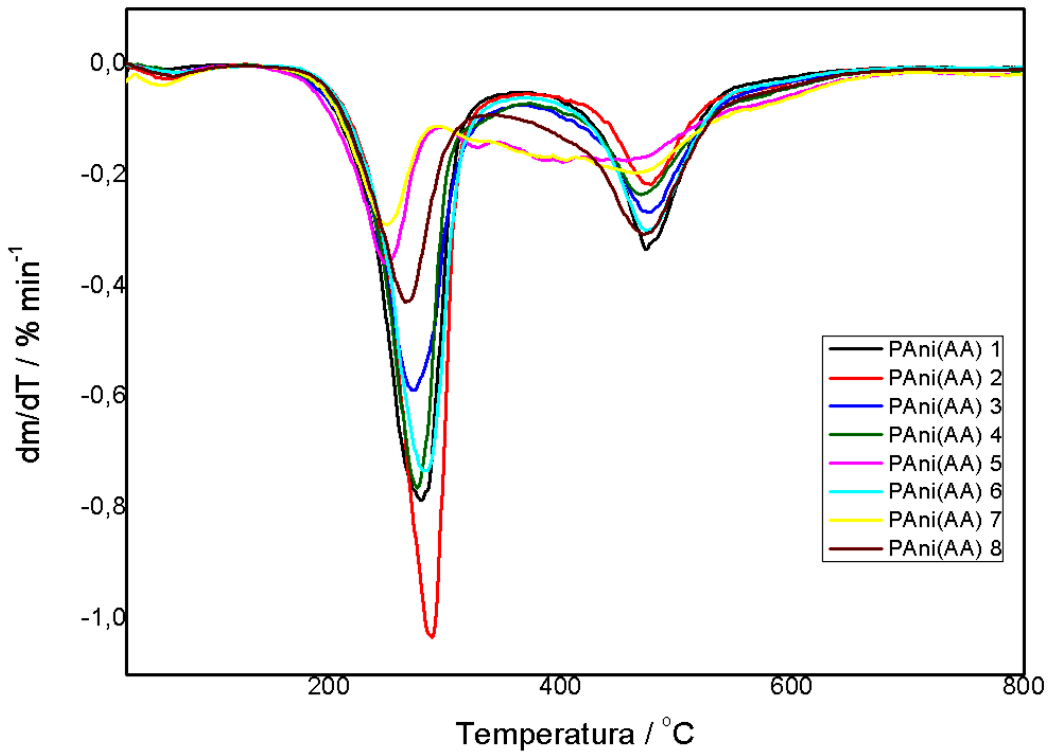


Tabela 10 - Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura mostradas na Figura 15 e prováveis espécies liberadas e/ou decompostas em cada estágio das amostras dos ensaios 1, 2, 3 ,4 e 6

Amostra	Umidade 25-104 °C	AA e derivados livres 170-340 °C	AA ligado e cadeia da PAni(AA) 400-620 °C
PAni(AA) 1	0,54%	49,75%	26,71%
PAni(AA) 2	1,21%	54,63%	20,67%
PAni(AA) 3	0,72%	41,85%	26,69%
PAni(AA) 4	0,72%	44,03%	27,27%
PAni(AA) 6	0,83%	45,36%	11,61%

As amostras 5, 7 e 8 apresentaram comportamento diferente das demais. Portanto os valores de temperatura e de perda de massa em cada estágio estão descritos na Tabela 11. A perda de massa em temperatura até 104 °C, comum a

todas as amostras, corresponde à perda de umidade. Outra perda, que ocorre no intervalo de 170 a 295 e 340 °C correspondendo à volatilização do ácido. A terceira perda de massa ocorreu no intervalo de 295 e 340 a 700 °C. Essas perdas podem estar associadas a degradação da cadeia polimérica de pequena massa molar e de oligômeros, uma vez que essas amostras apresentaram os menores valores de condutividade elétrica como pode ser observado na Tabela 6. Os espectros de infravermelho desses três ensaios também apresentaram diferença dos demais, principalmente na inversão de intensidade na região próxima a 1.708 cm^{-1} e na região 1.586-1493 cm^{-1}, considerando que a intensidade é proporcional à presença da espécie, esses efeitos associados sugerem que PAni(AA) não foi formada nas condições dos ensaios 5, 7 e 8.

Tabela 11: Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura mostrados na Figura 15 e prováveis espécies liberadas e/ou decompostas das amostras dos ensaios 5, 7 e 8

	Umidade		**AA e derivados livres**		**Cadeia polimérica e oligômeros**	
Amostra	Temperatura / ºC	Perda / %	Temperatura / ºC	Perda / %	Temperatura / ºC	Perda / %
PAni(AA) 5	25 – 104	0,77	170 - 295	22,01	295 – 700	43,78
PAni(AA) 7	25 – 104	1,89	170 - 295	18,17	295 – 700	46,17
PAni(AA) 8	25 – 104	1,03	170 - 340	29,92	340 – 700	39,84

As curvas termogravimétricas da amostras de PAni(AA) obtidas por reprotonação estão exposta na Figura 17 e as derivadas na Figura 18. Na Figura 17 também encontra-se exposta a curva da base esmeraldina para fins de comparação. Pode-se observar que quanto menor o teor de ácido utilizado, mais o comportamento térmico ficam próximo da base esmeraldina. Na PAni(AA)-R1 utilizou-se uma razão de AA/Base igual a 0,5, seguida do ensaio 2 cuja razão foi 1 e por fim a do ensaio 3 que utilizou razão igual a 1,5.

Os percentuais de perda de massa estão dispostos na Tabela 12. O primeiro estágio de perda de massa, comum à liberação de pequenas moléculas, principalmente umidade, aqui também são observadas, mas nesse intervalo a

temperatura estende até 115 ºC. No intervalo de temperatura 170-370 ºC, há dois estágios de perda de massa. No intervalo de temperatura de 170-300 ºC, foi atribuída à liberação do AA na forma livre. Observa-se que a perda de massa é maior à medida que a razão AA/Base aumenta. No intervalo de 300-370 ºC, a perda de massa foi atribuída ao AA, ligado à cadeia polimérica através da reprotonação. O baixo teor de reprotonação é coerente com os resultados de condutividade elétrica mostrados na Tabela 8. Acima de 370 ºC ocorre a perda de massa associada à decomposição da cadeia polimérica. Esses resultados corroboram com a discussão feita sobre os espectros vibracionais de infravermelho, indicando que o ácido azeláico está presente nessas amostras, em maior parte, na sua forma livre.

Figura 17 – Curvas termogravimétricas das amostras de PAni(AA) obtidas por reprotonação da base esmeraldina 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio.

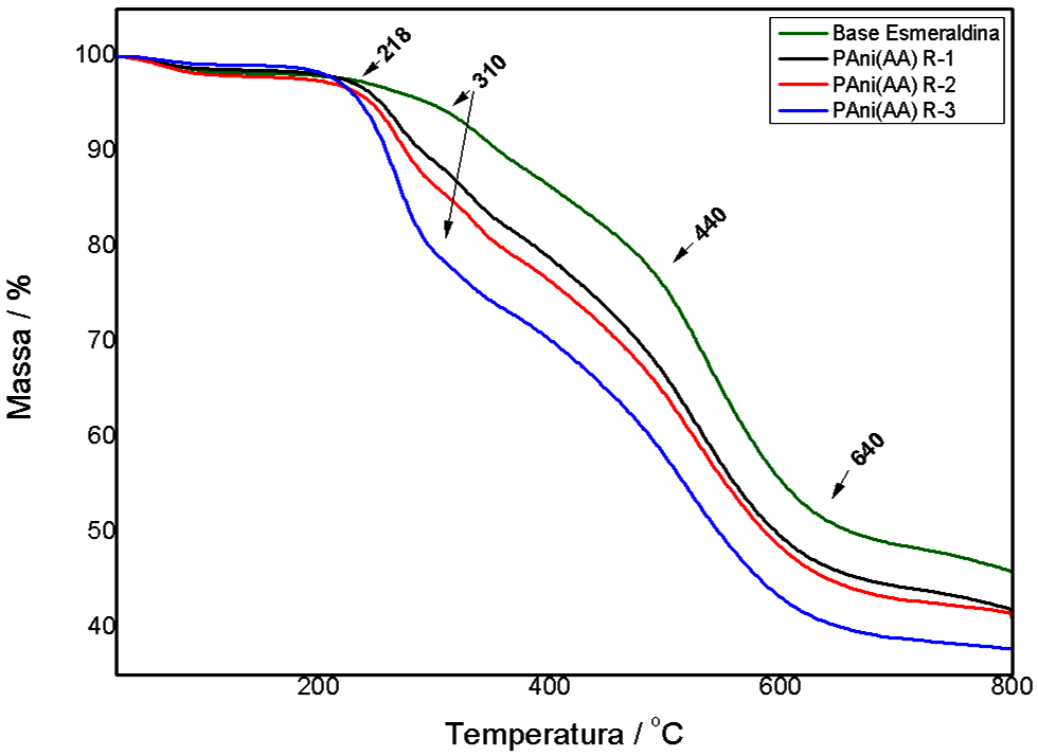


Figura 18 – Derivadas das curvas termogravimétricas das amostras obtidas por reprotonação da base esmeraldina:

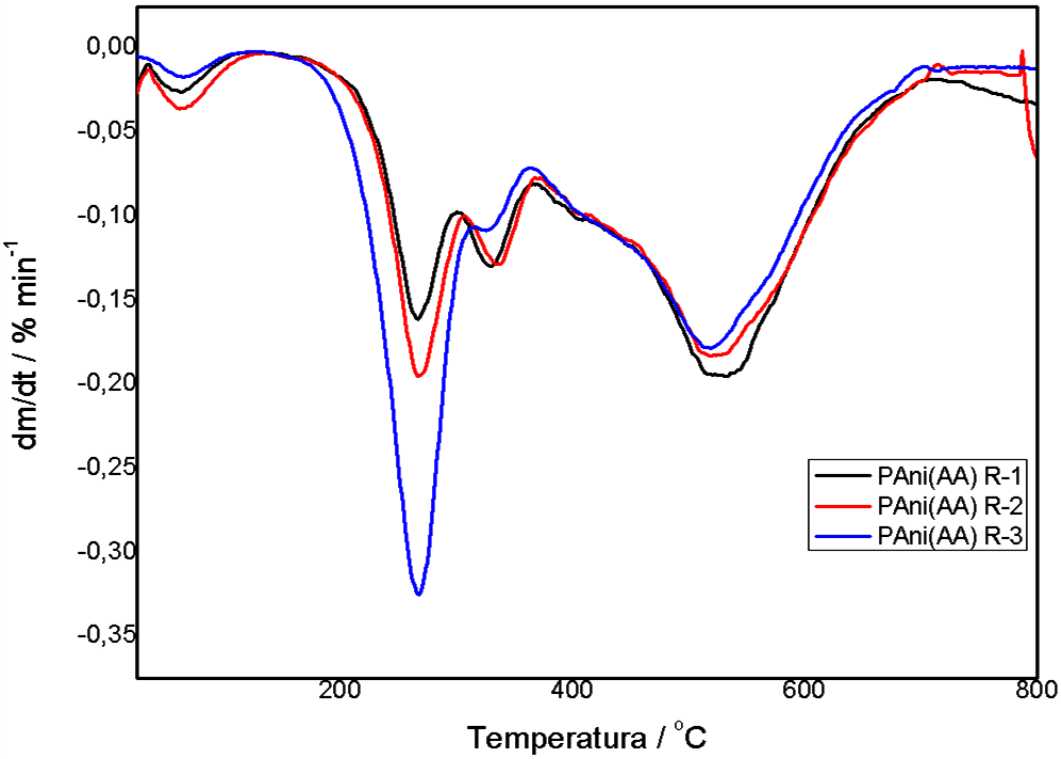


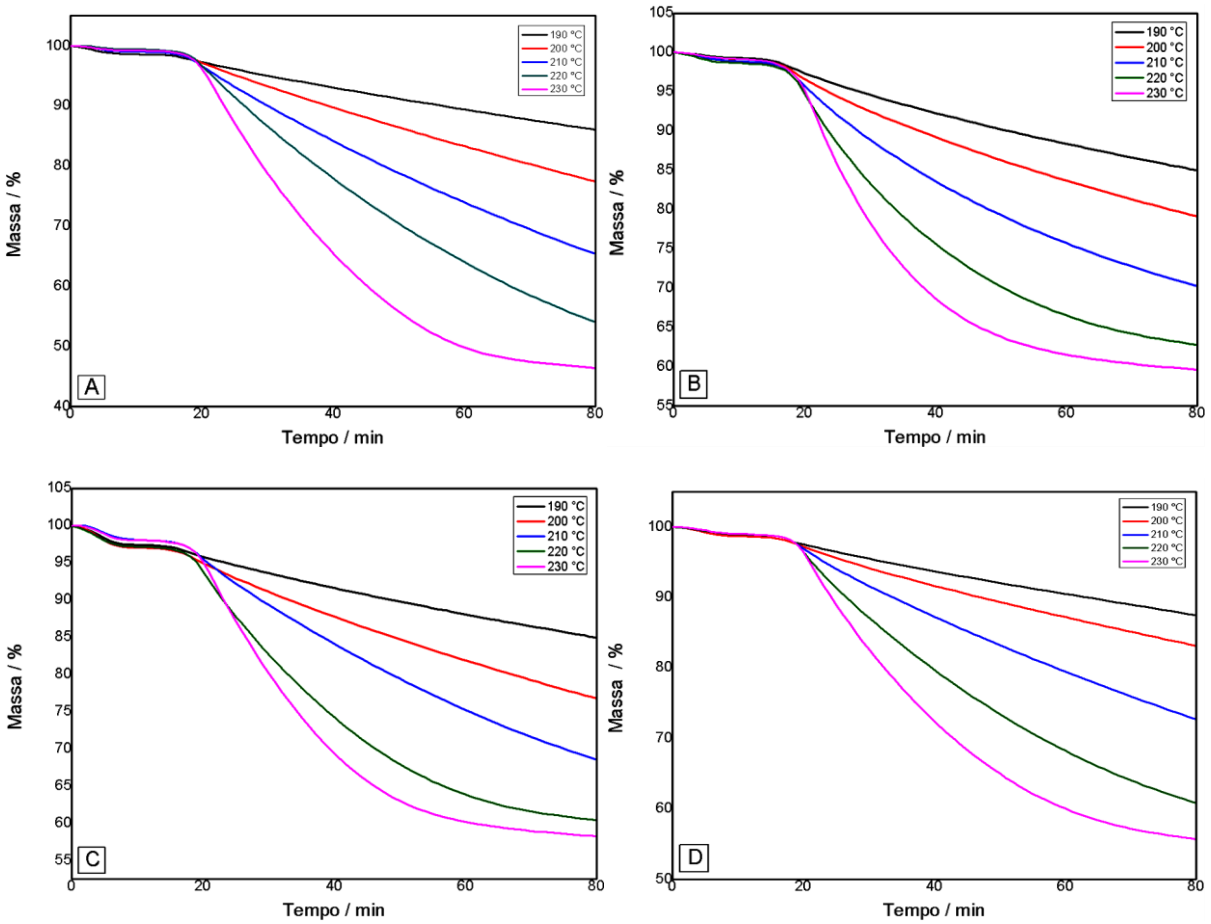
Tabela 12: Percentual de perda de massa nos intervalos de temperatura mostrada na Figura 17 das amostras obtidas por reprotonação da base esmeraldina, e prováveis espécies liberadas e/ou decompostas em cada estágio

Amostra	Umidade 25-115 ºC	AA e derivados livre 170-300 ºC	AA ligado 300-370 ºC	Cadeia polimérica 370-700 ºC
PAni(AA)-R1	1,38%	9,52%	7,43%	37,14%
PAni(AA)-R2	2,02%	12,02%	6,77%	36,20%
PAni(AA)-R3	0,86%	20,35%	5,87%	33,78%

As curvas termogravimétricas no modo isotérmico foram obtidas a fim de se determinar a estabilidade térmica das amostras em diferentes temperaturas. Foram escolhidas as amostras de PAni(AA) dos ensaios 2, 3, 4 e 6. A escolha das amostras foi baseada nos extremos da quantidade de AA presente em sua forma livre e dos valores de condutividade elétrica das amostras em que se constatou a

formação de PAni. As amostras 2 e 3 foram escolhidas por apresentar maior e menor quantidade de AA presente na forma livre, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 10. As amostras 4 e 6 foram escolhidas baseadas nos valores de condutividade elétrica sendo aquelas que apresentaram maior e menor valores, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 6. As curvas são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – Curvas termogravimétricas no modo isotérmico 10,00°C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio: (A) PAni(AA) 2; (B) PAni(AA) 3; (C) PAni(AA) 4; (D) PAni(AA) 6.



Observa-se que as curvas são coincidentes em cada gráfico na rampa de aquecimento de 0 a 18 minutos, com perda média de massa igual a 1,89% para a amostra 2 (Figura 19-A), 2,35% para a amostra 3 (Figura 19-B), 3,60% para a amostra 4 (Figura 19-C) e 2,55% para a amostra 6 (Figura 19-D). Ao atingir a temperatura da isoterma, a velocidade de perda de massa aumentou com o aumento da temperatura. Este comportamento sugere que a estabilidade térmica da PAni(AA) é obtida até um curto intervalo de tempo e à temperaturas menores, em temperaturas maiores ocorre uma considerável perda de massa. A Tabela 13

apresenta os valores de perda de massa de cada isoterma. Os valores foram calculados de 20 a 80 minutos, pois as amostras alcançaram a temperatura da isoterma após 20 minutos de aquecimento. Observa-se na Tabela 13 que os maiores percentuais de perda de massa estão associados aos ensaios que apresentaram maior quantidade de ácido na sua forma livre. Dessa forma, as amostras dos ensaios 2 e 6, correspondentes aos ensaios com R no nível superior, apresentaram maiores valores de perda de massa quando se utiliza as temperaturas de 220 e 230 ºC. Estes resultados mostram que a perda de massa nas condições utilizadas nas análises é decorrente da volatilização do ácido na sua forma livre.

Tabela 13: Percentual de perda de massa no intervalo de 60 minutos de isoterma mostrados na Figura 19

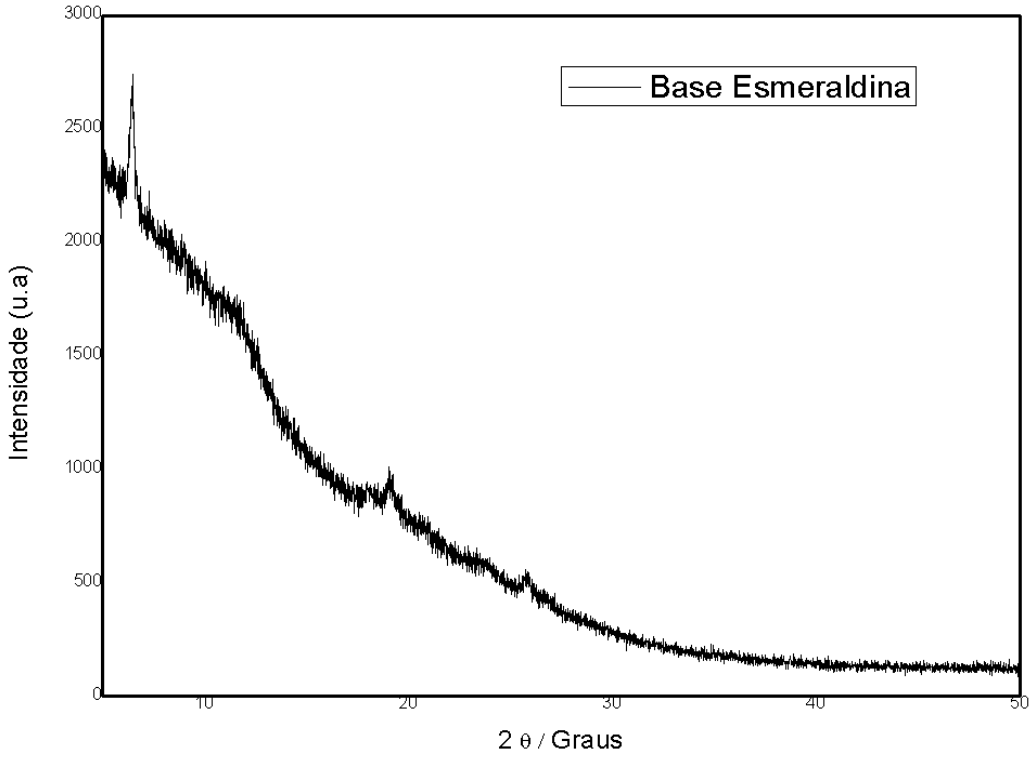
Amostra /Temperatura	190 ºC	200 ºC	210 ºC	220 ºC	230 ºC
PAni(AA) 2	11,28%	19,74%	31,29%	42,72%	49,90%
PAni(AA) 3	12,37%	17,50%	25,48%	32,05%	35,66%
PAni(AA) 4	10,88%	18,19%	26,97%	33,45%	39,97%
PAni(AA) 6	10,02%	14,04%	24,19%	35,60%	40,74%

5.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA PANI(AA) E BASE ESMERALDINA

A técnica de difração de raios X torna-se importante quando se deseja determinar as fases cristalinas de determinado material, isso é possível porque na maioria dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por uma distancia da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir o feixe de luz sobre o cristal, o mesmo interage com os átomos do material, originando o fenômeno de difração. A difração estabelece uma relação entre o ângulo de difração e os planos que a originaram (ALBERS et al., 2002).

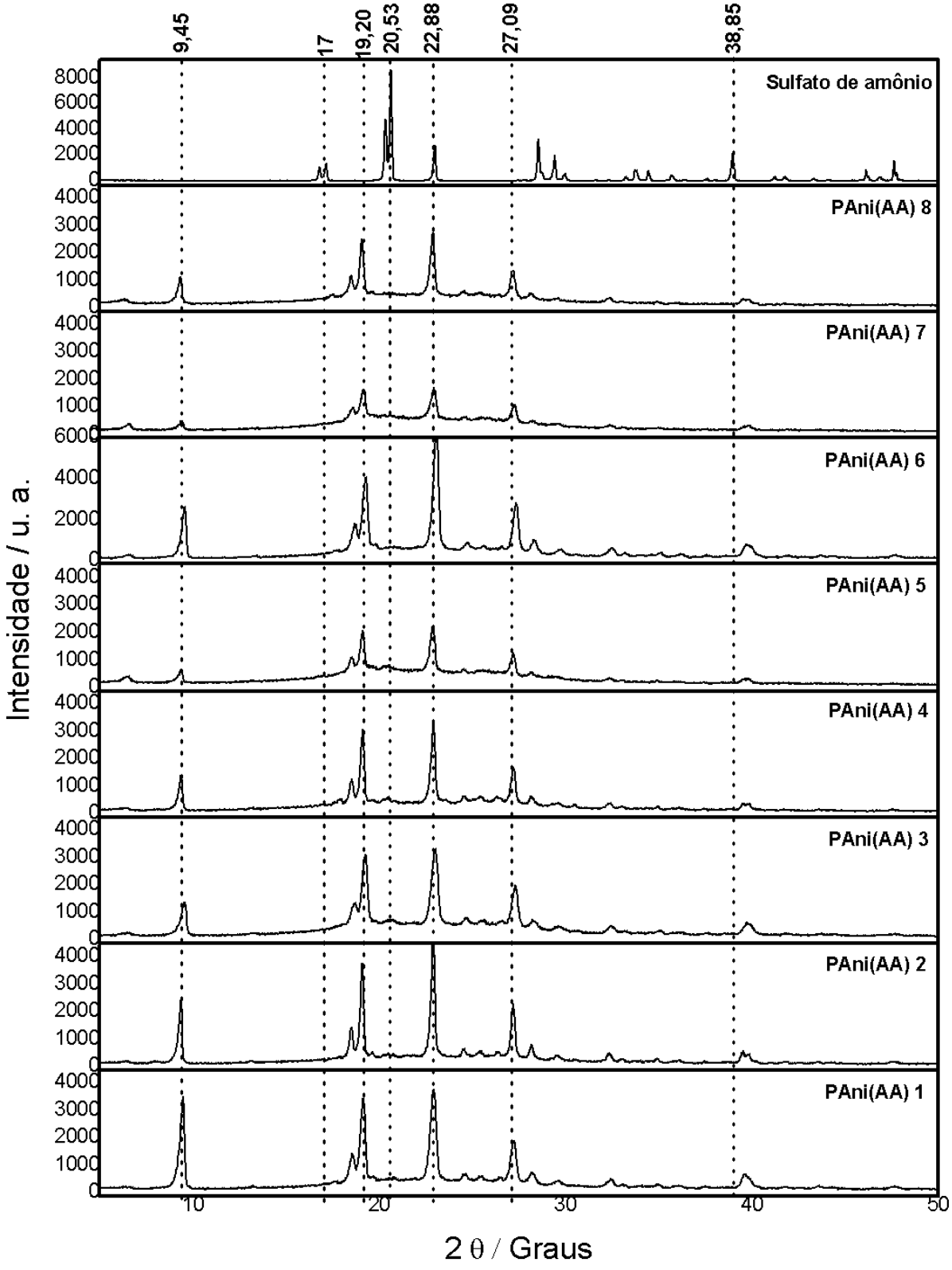
Dessa forma os difratogramas de raios X foram obtidos para a análise qualitativa das fases (amorfas e cristalinas) presentes nas amostras. A PAni é conhecida por sua baixa cristalinidade, como pode ser observado no difratograma da base esmeraldina apresentado na Figura 20. Nesse, pode-se observar uma banda centrada em 2θ= 19º, característica de difração de regiões amorfas.

Figura 20 – Difratograma da base esmeraldina da amostra 4.



A Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras obtidas a partir do planejamento fatorial 2^3, nestes pode-se observar picos de cristalinidade nas regiões em destaque, sendo característico de estruturas com alto grau de cristalinidade. Segundo Araújo (2007) estes picos podem ser atribuídos à presença de impurezas inorgânicas que não foram removidas durante o processo de lavagem. Diante disso, o difratograma de raios X do sulfato de amônio foi utilizado na comparação das semelhanças entre os picos. As análises de EDS, realizados juntamente com as micrografias eletrônicas de transmissão, que são apresentados nas Figuras 24 e 25, evidenciam a presença de enxofre, corroborando com essas considerações.

Figura 21 – Difratograma de raios X das amostras de PAni(AA) obtidas no planejamento fatorial e do sulfato de amônio.



5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DA PANI(AA)

As micrografias eletrônicas de transmissão das amostras de PAni(AA) 2 e 4 estão apresentadas nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Observa-se nas amostras a formação de aglomerados de formato indefinido, provenientes da fase polimérica. A análise por EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia por energia dispersiva de raios X) da superfície das amostras evidenciou a presença de enxofre, que pode ser atribuído à impurezas inorgânicas provenientes de sais como o persulfato de amônio e sulfato de amônio. Detectou-se também a presença de silício e sódio na amostra 2. Essas impurezas podem ser provenientes dos reagentes ou resquícios dos recipientes de síntese.

Figura 22 – Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra de PAni(AA) 2

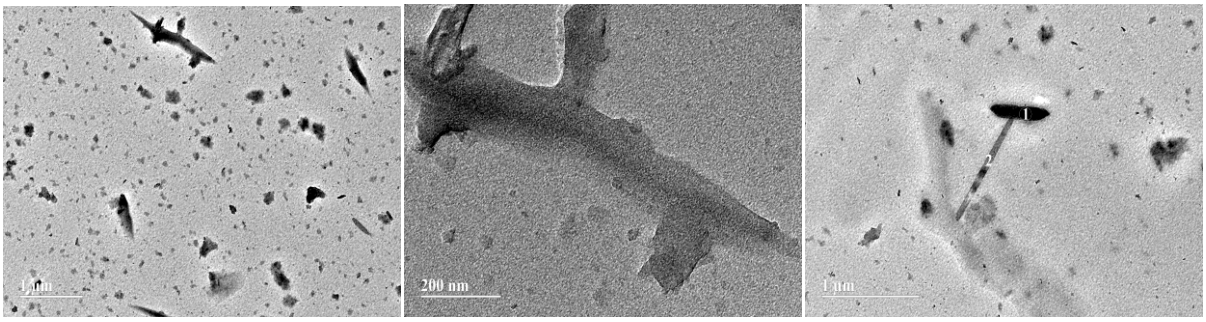


Figura 23 – Micrografias eletrônicas da amostra de PAni(AA) 4

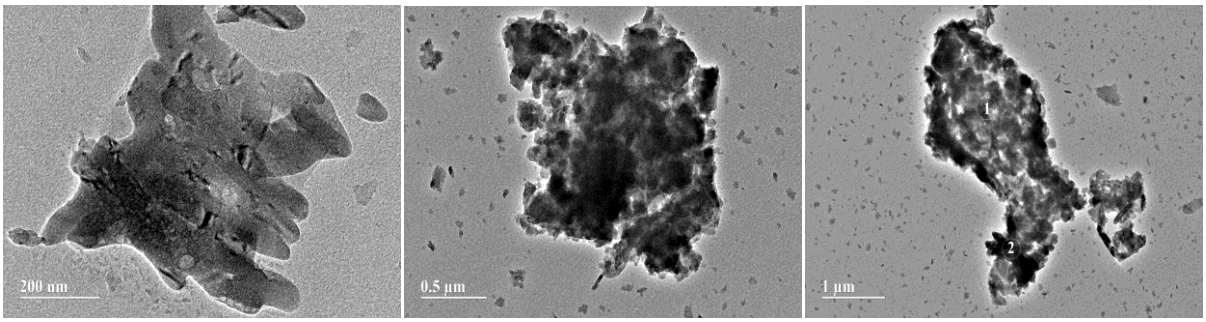


Figura 24 – Espectro EDS da superfície da amostra PAni(AA) 2

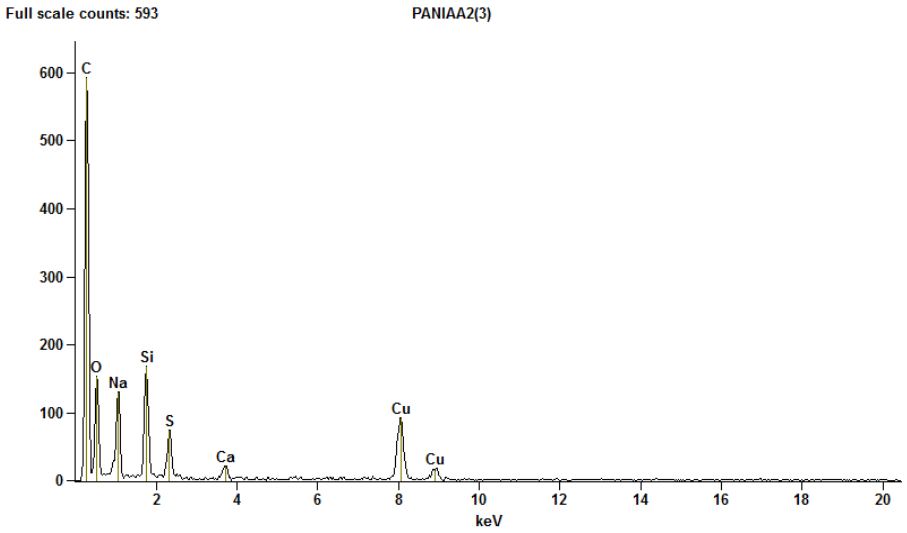
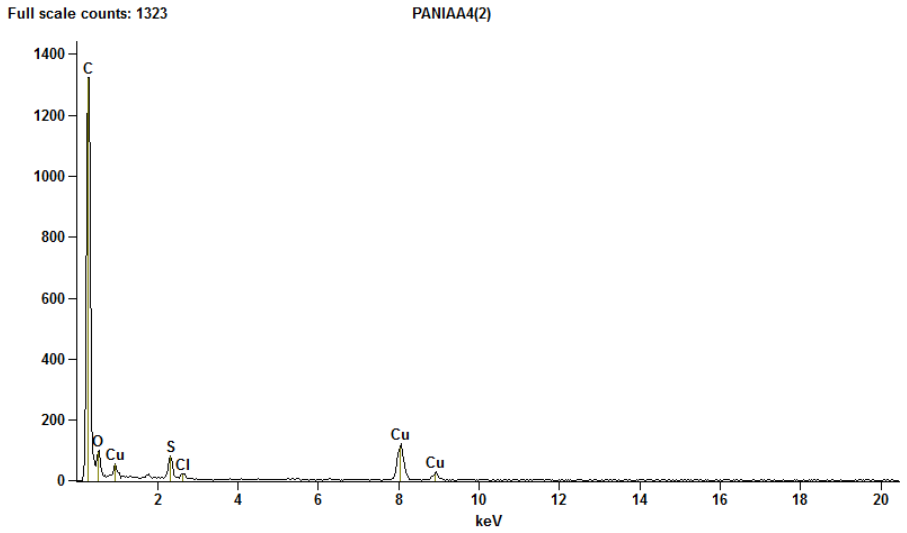


Figura 25 – Espectro EDS da superfície da amostra PAni(AA) 4

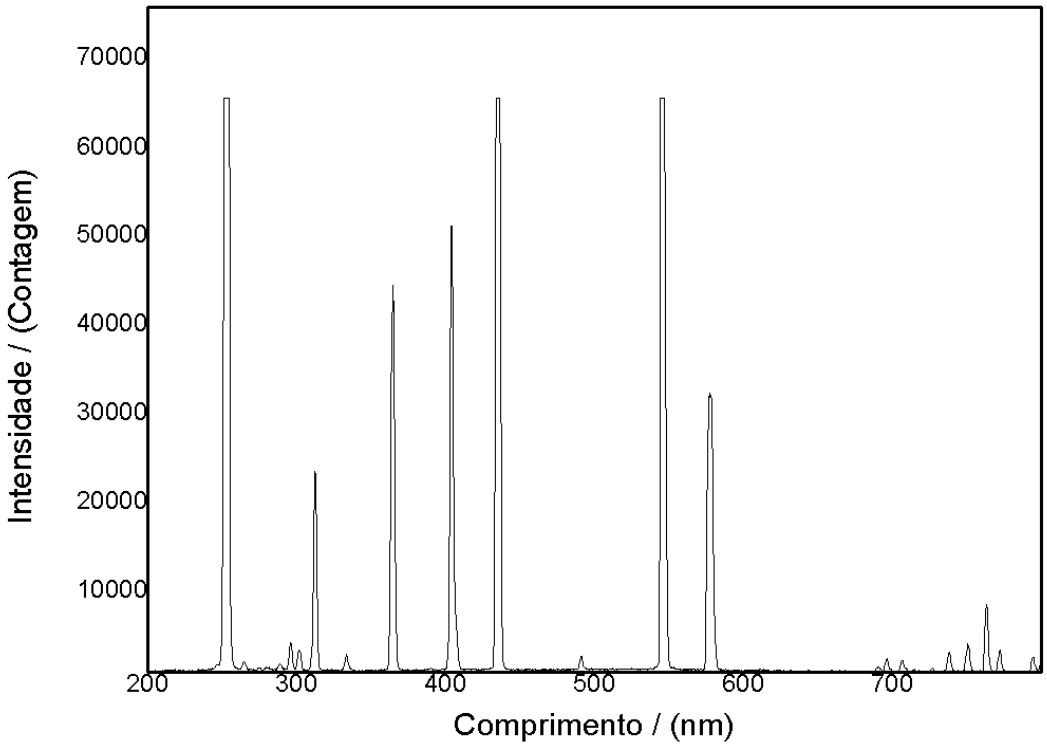


5.9 ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

Para verificar o potencial de remoção do azul de metileno em solução aquosa pela polianilina dopada com ácido azeláico, realizou-se testes de fotodegradação utilizando como fonte de energia a radiação ultravioleta, e para se estabelecer o potencial de adsorção realizou-se os testes no escuro, com ausência de radiação. A radiação utilizada no processo de fotodegradação foi proveniente de uma lâmpada 15 W Philips TUV, cujo espectro de emissão obtido por espectrorradiômetro Ocean Optics USB2000+RAD, é apresentado na Figura 26, na qual se pode observar que o

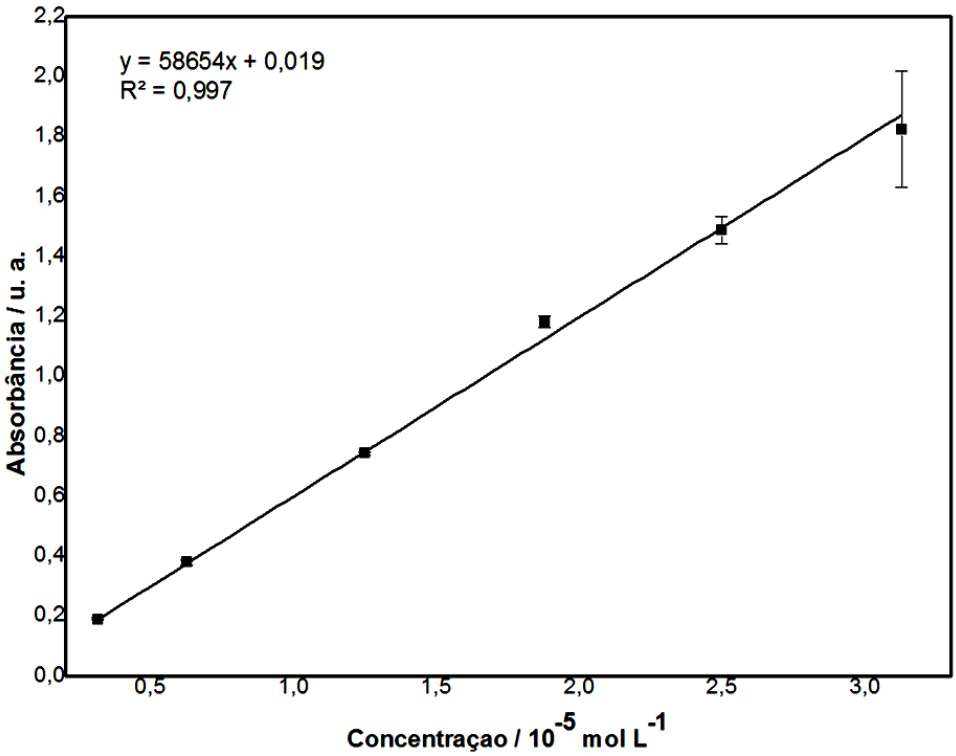
pico de maior intensidade encontra-se em 253 nm, indicando que a lâmpada emite radiação na região do ultravioleta.

Figura 26 – Espectro da intensidade de emissão da radiação da lâmpada Philips TUV 15 W.



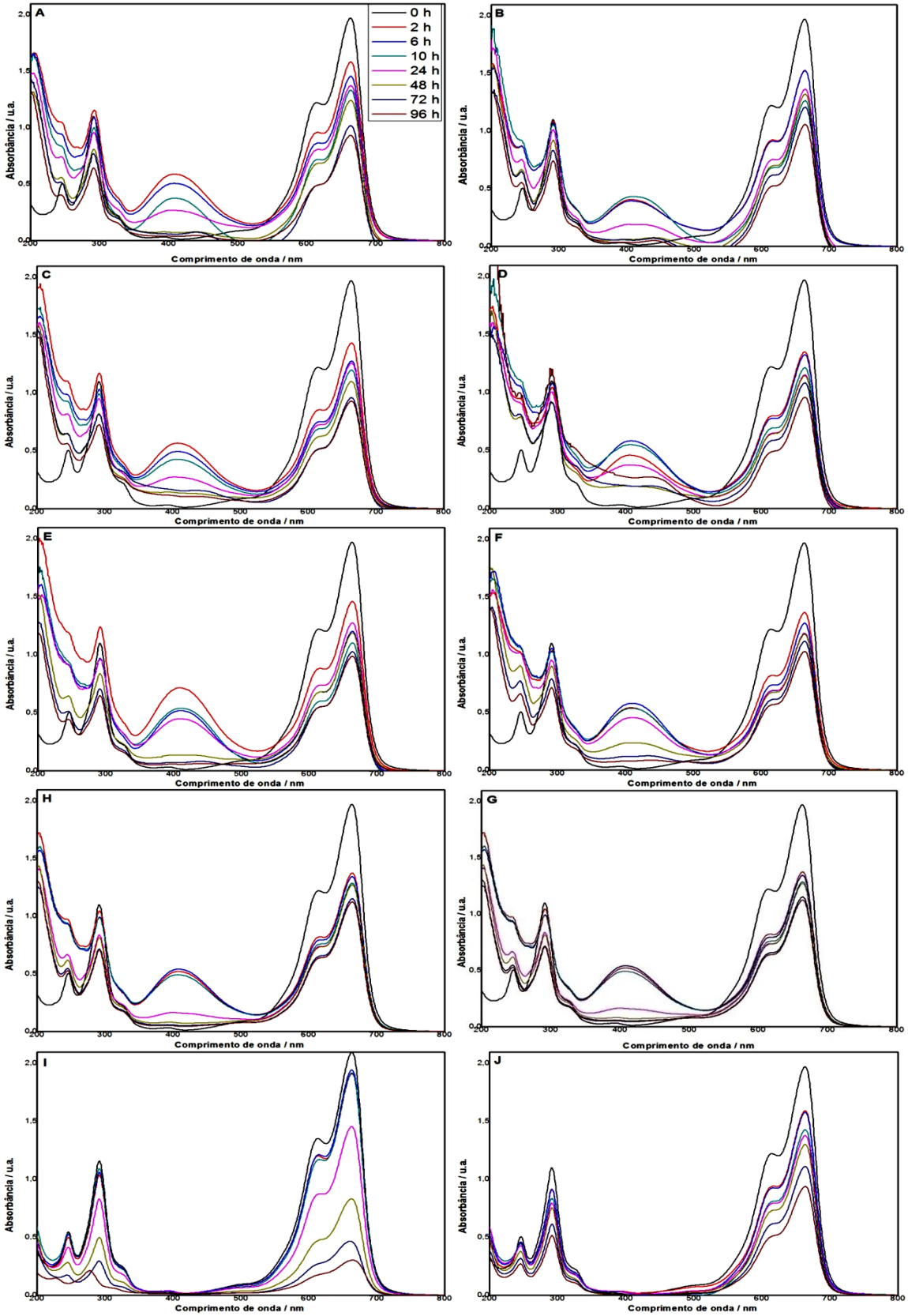
Para os cálculos de concentração do azul de metileno, foi construída a curva de calibração da solução utilizada nos testes, no intervalo de concentração de 3,13 x 10^{-5} a 3,13 x 10^{-6} mol L^{-1}. Utilizou-se como referência para os cálculos de concentração o valor da absorção do pico centrado em 664 nm, característico do azul de metileno. A curva de calibração, e a equação da reta, são apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Curva de calibração da solução de azul de metileno.



Na Figura 28 são apresentados os espectros UV, das soluções de azul de metileno submetidas à irradiação e no escuro em contato com os materiais obtidos neste trabalho. São apresentados os espectros do azul de metileno puro (0 h), e nos intervalos de 2, 6, 10, 24, 48, 72 e 96 horas de contato. Os dados apresentados correspondem à primeira replicata de cada amostra.

Figura 28 - Espectros de absorção na região do ultravioleta das soluções de azul de metileno em contato com as amostras: (A) PAni(AA) 2 sob irradiação; (B) PAni(AA) 2 no escuro; (C) PAni(AA) 3 sob irradiação; (D) PAni(AA) 3 no escuro; (E) PAni(AA) 4 sob irradiação; (F) PAni(AA) 4 no escuro; (G) PAni(AA) 6 sob irradiação; (H) PAni(AA) 6 no escuro; (I) Base sob irradiação; (J) Base no escuro.



Observando os espectros apresentados na Figura 28, observa-se que após 2 horas de contato da solução de azul de metileno com as amostras de PAni(AA), surgiu um pico na região de 410 nm. No processo de fotodegradação espera-se a redução da absorção dos picos característicos das amostras a serem degradadas, e conseqüentemente o surgimento de novos picos, confirmando a degradação do composto.

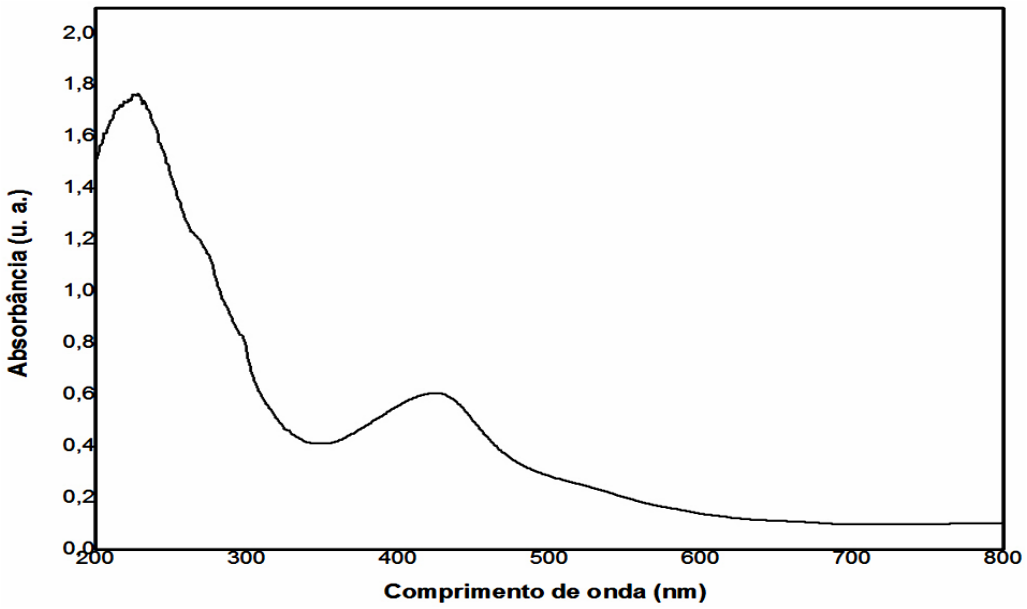
No entanto, o aparecimento desse pico não representa o surgimento de outra espécie química proveniente da degradação do azul de metileno, pois esse pico também surgiu nos espectros dos testes no escuro. Em ambos os testes, a solução de azul de metileno, após duas horas de contato com as amostras de PAni(AA), adquiriram uma coloração verde, que ia diminuindo sua intensidade com o tempo de contato, dessa forma a solução adquiria novamente coloração azul. O tempo necessário para isso acontecer corresponde ao tempo que o pico na região de 410 nm reduziu. Já nas amostras que se utilizou a base esmeraldina esse efeito não foi observado. Essas observações permitem supor que a mudança de coloração e o surgimento do pico na região de 410 nm, corresponde à liberação de alguma presente nas amostras de PAni(AA).

Foi monitorado o pH da solução de azul de metileno antes e após o contato com as amostras de PAni(AA) e base esmeraldina. O pH da solução de azul de metileno antes do contato com as amostra era igual a 6,82, após uma hora de contato com a amostra de PAni(AA) o pH foi reduzido para 2,79. Esse dado sugere que o ácido azeláico, principalmente em sua forma livre, é disperso na solução. Nos testes realizados com a base esmeraldina observou-se que o pH manteve-se constante durante o tempo de monitoramento de pH. Esses resultados poderiam sugerir que a coloração verde da solução de azul de metileno com PAni(AA), poderia ser decorrente da interação das moléculas de azul de metileno com as moléculas do ácido azeláico. A fim de verificar essa hipótese realizou-se um teste, adicionando à solução do corante uma amostra de ácido azeláico, no qual não se observou os efeitos observados nas solução em contato com a PAni(AA), verificando que a coloração verde da solução não se deve à presença de ácido azeláico.

Outro fator que pode ser observado nos espectros é a competição na adsorção dessa espécie frente ao azul de metileno. Observa-se que a intensidade de absorção de azul de metileno tem um ligeiro aumento de 10 para 24 horas, ao

mesmo tempo em que ocorre uma redução na absorção do pico em 410 nm. Após essa etapa a absorção em 664 nm, do azul de metileno volta a diminuir. As considerações que foram feitas são corroboradas pela comparação com o espectro do sobrenadante de uma das amostras de PAni(AA). Esse sobrenadante foi obtido colocando a amostra de PAni(AA) sob agitação com água e depois retirada uma alíquota, centrifugada e analisada no espectrofotômetro UV-vis. Nesse espectro pode-se observar a semelhança no pico da região de 410 nm, e próximo a 200 nm, como mostrado na Figura 29. Estes resultados sugerem que as espécies liberadas podem ser oligômeros da anilina incorporados à massa polimérica, solúveis, que posteriormente são re-adsorvidos. Estes oligômeros não estão presentes na base esmeraldina, tendo em vista que esta passou pois dois processos de lavagem e purificação adicionais, nos quais os oligômeros solúveis foram extraídos.

Figura 29 – Espectro UV-vis do sobrenadante de PAni(AA)



As considerações feitas anteriormente se tornam mais evidente analisando os valores de concentração e porcentagem de remoção dos ensaios. Esses valores são mostrados nas Tabelas 14, 15, 16, 17 e 18. Como os ensaios foram realizados em triplicata, nas tabelas os valores de concentração e de porcentagem de remoção são uma média dos valores de cada ensaio sob irradiação e dos ensaios no escuro. A tendência da redução da concentração de azul de metileno em função do tempo de contato dos ensaios são apresentadas graficamente nas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34.

Figura 30 – Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a a amostra de PAni(AA) 2 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B)

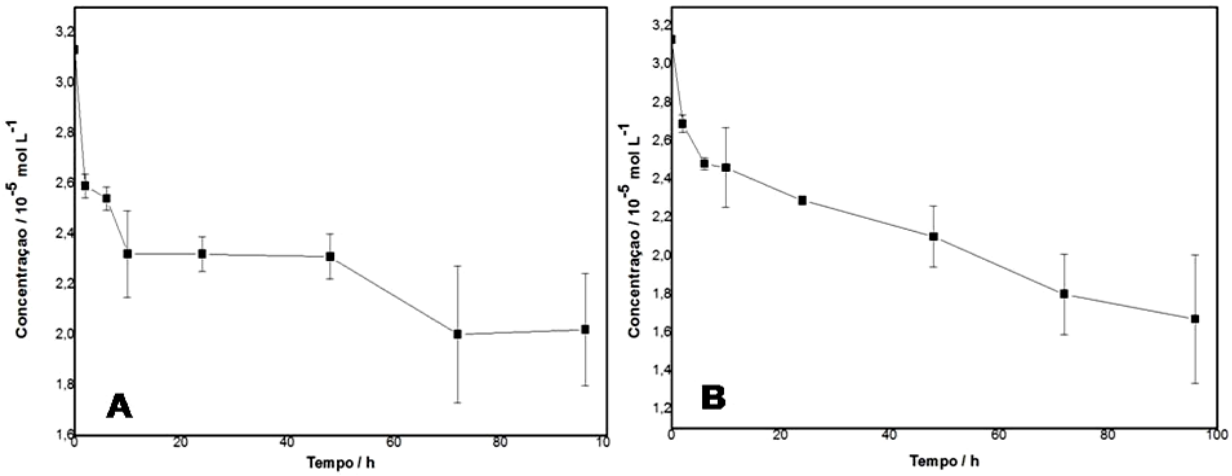


Tabela 14 – Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 2

	Escuro		**Radiação**	
Tempo de contato (h)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)
0	$3{,}13 \times 10^{-5}$	_	$3{,}13 \times 10^{-5}$	_
2	$(2{,}59 \pm 0{,}05) \times 10^{-5}$	$17{,}1 \pm 1{,}5$	$(2{,}69 \pm 0{,}05) \times 10^{-5}$	$14{,}0 \pm 1{,}5$
6	$(2{,}54 \pm 0{,}04) \times 10^{-5}$	$18{,}6 \pm 1{,}4$	$(2{,}48 \pm 0{,}03) \times 10^{-5}$	$20{,}7 \pm 1{,}0$
10	$(2{,}32 \pm 0{,}17) \times 10^{-5}$	$25{,}7 \pm 5{,}5$	$(2{,}46 \pm 0{,}21) \times 10^{-5}$	$21{,}2 \pm 6{,}6$
24	$(2{,}32 \pm 0{,}07) \times 10^{-5}$	$25{,}8 \pm 2{,}2$	$(2{,}29 \pm 0{,}02) \times 10^{-5}$	$26{,}8 \pm 0{,}7$
48	$(2{,}31 \pm 0{,}09) \times 10^{-5}$	$26{,}1 \pm 2{,}9$	$(2{,}10 \pm 0{,}16) \times 10^{-5}$	$32{,}7 \pm 5{,}1$
72	$(2{,}00 \pm 0{,}27) \times 10^{-5}$	$36{,}1 \pm 8{,}7$	$(1{,}80 \pm 0{,}21) \times 10^{-5}$	$42{,}5 \pm 6{,}7$
96	$(2{,}02 \pm 0{,}22) \times 10^{-5}$	$35{,}3 \pm 7{,}1$	$(1{,}67 \pm 0{,}98) \times 10^{-5}$	$46{,}7 \pm 11{,}0$

Figura 31 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de PAni(AA) 3 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B)

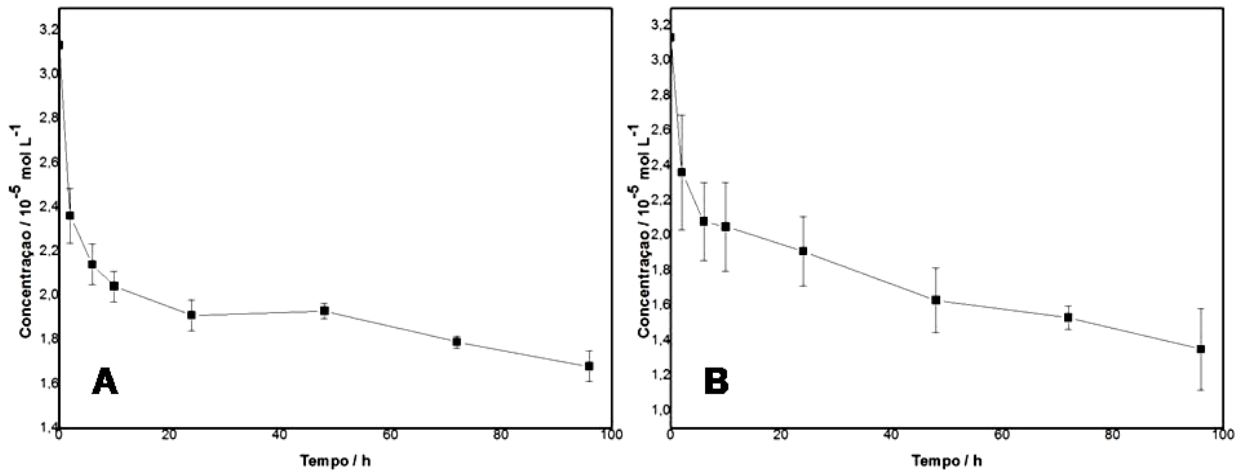


Tabela 15 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 3

	Escuro		**Radiação**	
Tempo de contato (h)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)
0	$3{,}13 \times 10^{-5}$	_	$3{,}13 \times 10^{-5}$	_
2	$(2{,}36 \pm 0{,}12) \times 10^{-5}$	$24{,}6 \pm 3{,}9$	$(2{,}36 \pm 0{,}33) \times 10^{-5}$	$24{,}5 \pm 10{,}4$
6	$(2{,}14 \pm 0{,}09) \times 10^{-5}$	$31{,}4 \pm 2{,}9$	$(2{,}08 \pm 0{,}22) \times 10^{-5}$	$33{,}6 \pm 7{,}1$
10	$(2{,}04 \pm 0{,}07) \times 10^{-5}$	$34{,}7 \pm 2{,}1$	$(2{,}07 \pm 0{,}25) \times 10^{-5}$	$34{,}3 \pm 8{,}1$
24	$(1{,}91 \pm 0{,}07) \times 10^{-5}$	$39{,}0 \pm 2{,}3$	$(1{,}91 \pm 0{,}20) \times 10^{-5}$	$39{,}0 \pm 6{,}3$
48	$(1{,}93 \pm 0{,}03) \times 10^{-5}$	$38{,}3 \pm 1{,}1$	$(1{,}63 \pm 0{,}19) \times 10^{-5}$	$47{,}7 \pm 5{,}9$
72	$(1{,}79 \pm 0{,}03) \times 10^{-5}$	$42{,}9 \pm 0{,}9$	$(1{,}53 \pm 0{,}06) \times 10^{-5}$	$51{,}1 \pm 2{,}1$
96	$(1{,}68 \pm 0{,}07) \times 10^{-5}$	$46{,}3 \pm 2{,}2$	$(1{,}67 \pm 0{,}98) \times 10^{-5}$	$57{,}0 \pm 7{,}5$

Figura 32 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de PAni(AA) 4 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B)

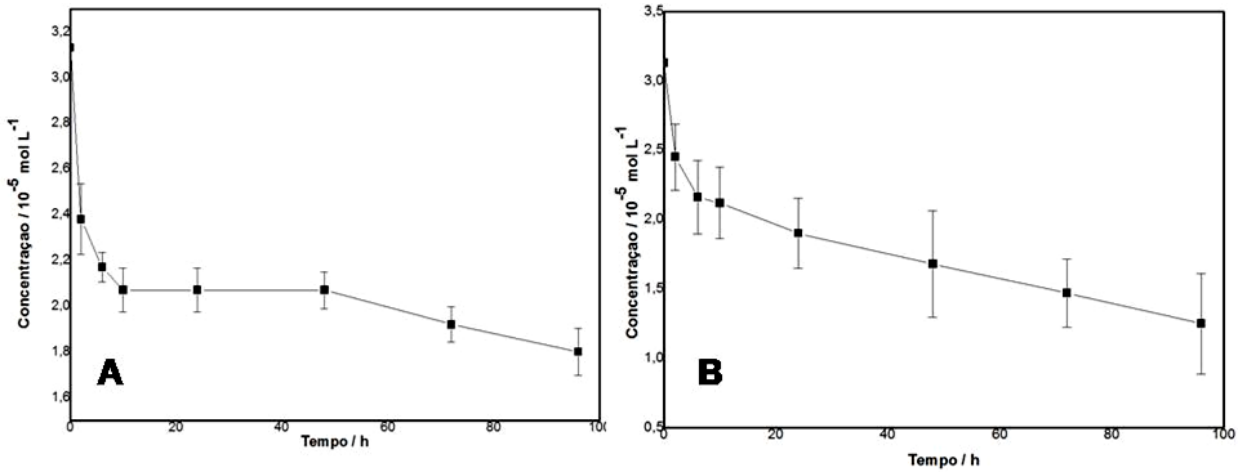


Tabela 16 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 4

	Escuro		**Radiação**	
Tempo de contato (h)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)
0	$3{,}13 \times 10^{-5}$	_	$3{,}13 \times 10^{-5}$	_
2	$(2{,}38 \pm 0{,}15) \times 10^{-5}$	$23{,}8 \pm 4{,}9$	$(2{,}45 \pm 0{,}24) \times 10^{-5}$	$21{,}8 \pm 7{,}7$
6	$(2{,}17 \pm 0{,}06) \times 10^{-5}$	$30{,}7 \pm 2{,}0$	$(2{,}16 \pm 0{,}26) \times 10^{-5}$	$31{,}1 \pm 8{,}4$
10	$(2{,}07 \pm 0{,}10) \times 10^{-5}$	$33{,}7 \pm 3{,}1$	$(2{,}12 \pm 0{,}26) \times 10^{-5}$	$32{,}0 \pm 8{,}3$
24	$(2{,}07 \pm 0{,}09) \times 10^{-5}$	$33{,}7 \pm 3{,}1$	$(1{,}90 \pm 0{,}25) \times 10^{-5}$	$39{,}2 \pm 8{,}0$
48	$(2{,}07 \pm 0{,}08) \times 10^{-5}$	$33{,}9 \pm 2{,}6$	$(1{,}68 \pm 0{,}38) \times 10^{-5}$	$46{,}4 \pm 12{,}2$
72	$(1{,}92 \pm 0{,}08) \times 10^{-5}$	$38{,}4 \pm 2{,}5$	$(1{,}47 \pm 0{,}24) \times 10^{-5}$	$53{,}1 \pm 7{,}8$
96	$(1{,}80 \pm 0{,}10) \times 10^{-5}$	$42{,}5 \pm 3{,}2$	$(1{,}25 \pm 0{,}36) \times 10^{-5}$	$60{,}1 \pm 11{,}6$

Figura 33 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de PAni(AA) 6 no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B)

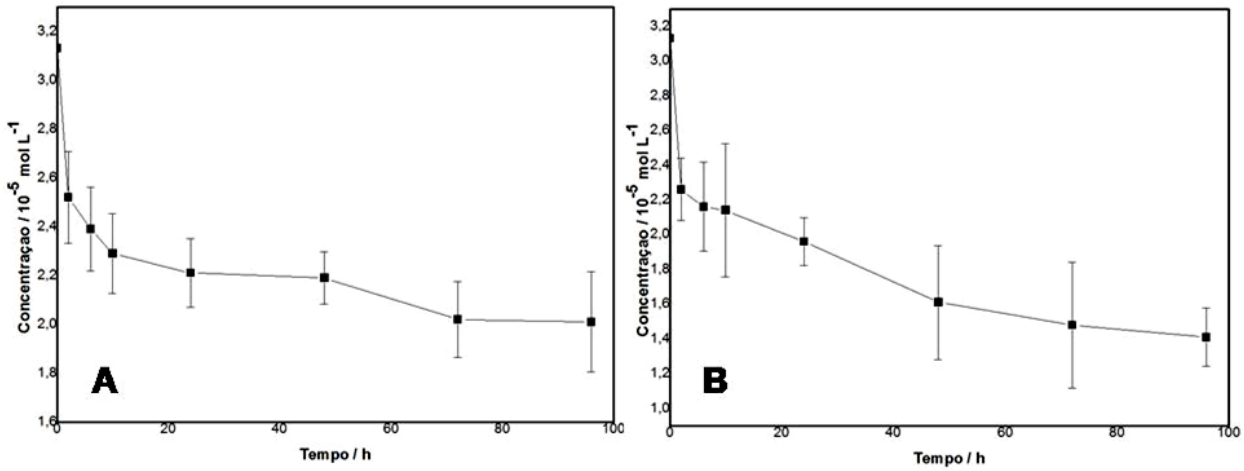


Tabela 17 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de PAni(AA) 6

	Escuro		**Radiação**	
Tempo de contato (h)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)
0	$3{,}13\times10^{-5}$	_	$3{,}13\times10^{-5}$	_
2	$(2{,}52 \pm 0{,}19)\times10^{-5}$	$19{,}4 \pm 6{,}0$	$(2{,}26 \pm 0{,}18)\times10^{-5}$	$27{,}7 \pm 5{,}7$
6	$(2{,}39 \pm 0{,}17)\times10^{-5}$	$23{,}6 \pm 3{,}4$	$(2{,}16 \pm 0{,}25)\times10^{-5}$	$30{,}9 \pm 8{,}2$
10	$(2{,}29 \pm 0{,}16)\times10^{-5}$	$26{,}7 \pm 5{,}2$	$(2{,}14 \pm 0{,}38)\times10^{-5}$	$31{,}5 \pm 12{,}3$
24	$(2{,}21 \pm 0{,}14)\times10^{-5}$	$29{,}4 \pm 4{,}5$	$(1{,}96 \pm 0{,}14)\times10^{-5}$	$37{,}3 \pm 4{,}4$
48	$(2{,}19 \pm 0{,}11)\times10^{-5}$	$39{,}9 \pm 3{,}4$	$(1{,}61 \pm 0{,}33)\times10^{-5}$	$48{,}6 \pm 10{,}5$
72	$(2{,}02 \pm 0{,}16)\times10^{-5}$	$35{,}2 \pm 5{,}0$	$(1{,}48 \pm 0{,}36)\times10^{-5}$	$52{,}5 \pm 11{,}5$
96	$(2{,}01 \pm 0{,}21)\times10^{-5}$	$35{,}8 \pm 6{,}6$	$(1{,}41 \pm 0{,}83)\times10^{-5}$	$54{,}8 \pm 5{,}3$

Figura 34 - Curva da concentração de azul de metileno em solução em função do tempo utilizando a amostra de base esmeraldina no escuro (A) e sob radiação ultravioleta (B)

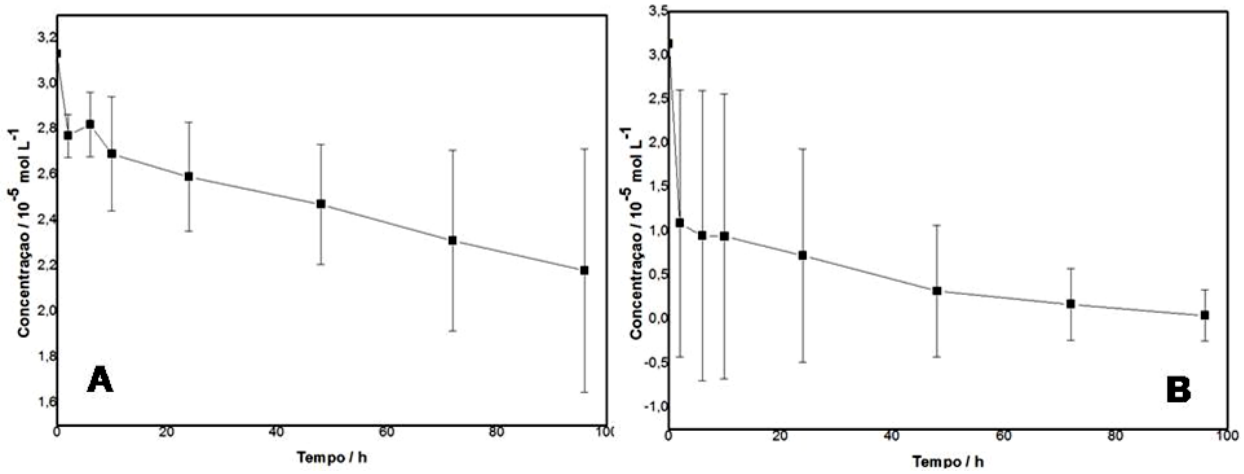
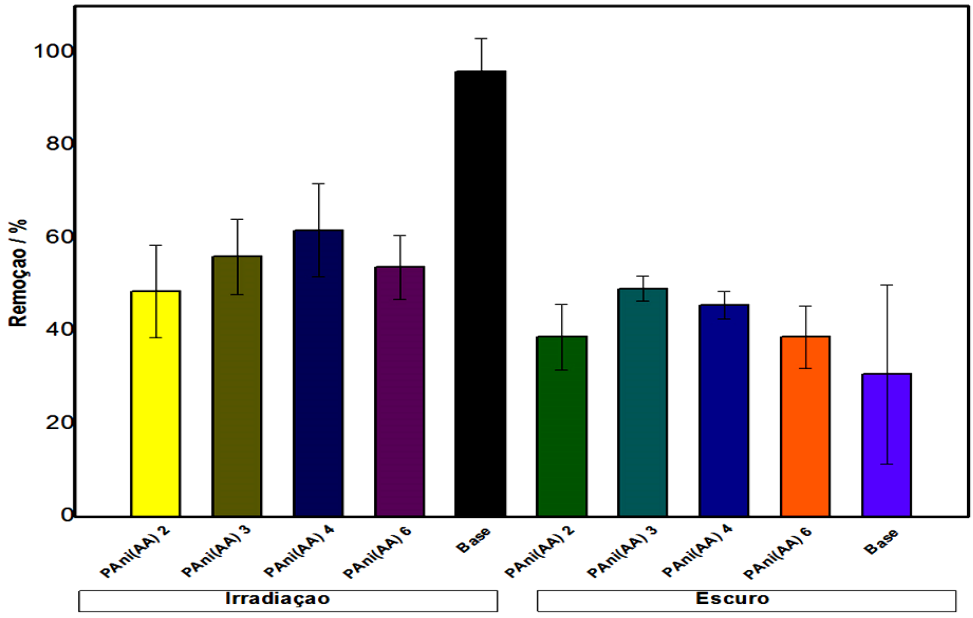


Tabela 18 - Concentração e remoção de azul de metileno em relação ao tempo de exposição à radiação ultravioleta utilizando amostra de Base esmeraldina

	Escuro		**Radiação**	
Tempo de contato (h)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)	Concentração (mol L^{-1})	Remoção (%)
0	$3,13x10^{-5}$	_	$3,13x10^{-5}$	_
2	$(2,77 \pm 0,09)x10^{-5}$	$11,6 \pm 3,0$	$(1,09 \pm 1,52)x10^{-5}$	$64,5 \pm 47,8$
6	$(2,82 \pm 0,14)x10^{-5}$	$9,7 \pm 4,5$	$(0,95 \pm 1,65)x10^{-5}$	$69,7 \pm 52,8$
10	$(2,69 \pm 0,25)x10^{-5}$	$13,9 \pm 8,0$	$(0,94 \pm 1,62)x10^{-5}$	$69,8 \pm 51,9$
24	$(2,59 \pm 0,24)x10^{-5}$	$17,1 \pm 7,6$	$(0,72 \pm 1,21)x10^{-5}$	$77,3 \pm 39,1$
48	$(2,47 \pm 0,26)x10^{-5}$	$20,9 \pm 8,4$	$(3,18 \pm 7,46)x10^{-6}$	$87,4 \pm 21,7$
72	$(2,31 \pm 0,40)x10^{-5}$	$26,1 \pm 12,6$	$(1,69 \pm 4,09)x10^{-6}$	$93,4 \pm 11,4$
96	$(2,18 \pm 0,53)x10^{-5}$	$30,2 \pm 17,1$	$(0,45 \pm 1,51)x10^{-6}$	$95,9 \pm 7,0$

Para se obter uma visão geral dos ensaios, foi construído um gráfico mostrado na Figura 35 apresentando os valores médios de remoção após 96 hora de contato, no escuro e sob irradiação.

Figura 35 – Remoção do azul de metileno no escuro pelas amostras de PAni(AA) e Base esmeraldina, após 96 horas de contato



A partir da Figura 35 pode-se observar que a remoção média de azul de metileno foi maior nos testes com radiação ultravioleta que nos testes realizados no escuro. Isso permite concluir que, nos testes realizados, a radiação ultravioleta tem influência na remoção de azul de metileno. As soluções que se utilizou amostras de base esmeraldina como material fotocatalítico, foram as amostras que apresentaram maior porcentagem de remoção sob irradiação e menor percentual de remoção no escuro. Dentre as amostras de PAni dopada, a que apresentou menor eficiência de remoção sob irradiação e também no escuro foi a PAni(AA) 2.

Estes resultados mostram que a polianilina dopada com ácido azeláico, possui menor eficiência na remoção do azul de metileno de soluções aquosas, do que sua respectiva base esmeraldina. Isto sugere que o ácido azeláico está ocupando os principais sítios de adsorção da cadeia polimérica, dificultando a adsorção do azul de metileno. A base esmeraldina, por outro lado, apresenta estes sítios livres, favorecendo a incorporação do corante. Os resultados mostram que a radiação ultravioleta exerce influência no processo de remoção, mas os testes no escuro sugerem que o processo de adsorção predomina em relação à fotodegradação.

6 CONCLUSÕES

Na análise dos resultados pode-se concluir que dentre os níveis estudados para os fatores, a maior concentração inicial de anilina está associada a um produto de polimerização com maior rendimento nominal e condutividade elétrica. O efeito da temperatura de síntese está condizente com a literatura, que relata que maiores valores de condutividade elétrica estão associados a baixas temperaturas de síntese. A razão molar ácido/anilina influenciou no rendimento nominal em função da presença de excesso de ácido na forma livre, o que pode provocar também diminuição da condutividade elétrica. Assim, dentre os fatores e níveis estudados, foi possível determinar a combinação que resulta em melhor rendimento e maior condutividade elétrica para a PAni(AA), correspondente ao ensaio 4. O solvente exerce influência significativa sobre as propriedades da PAni. Neste caso específico o solvente etanol concorre com a anilina no processo de oxidação, dando indícios de que em altas concentrações de etanol, a polimerização da anilina não ocorre, ou ocorre em pequena escala. A análise por FTIR, TGA e condutividade elétrica confirmam que nos ensaios 1, 2, 3, 4 e 6,os produtos obtidos são PAni(AA). Já nos ensaios 5, 7 e 8, que correspondem aos baixos valores de condutividade elétrica foram formados derivados de baixa massa molar. Os dados de difração de raios X demonstram que o material possui picos de cristalinidade, alguns característicos de sulfato de amônio, evidenciando a presença dessa impureza inorgânica, o que é corroborado pelos espectros de EDS, e as imagens de microscopia evidenciam uma fase polimérica sem forma fixa.

Os testes da atividade fotocatalítica mostram que a radiação ultravioleta apresentou influência na remoção de azul de metileno. No entanto, os testes de adsorção apontam que esse processo prevalece em comparação á fotodegradação, das amostras utilizadas.

Os resultados mostram que a remoção de azul de metileno é maior nas amostras de base esmeraldina que nas amostras de PAni(AA). Isto sugere que o ácido azeláico está ocupando os principais sítios de adsorção da cadeia polimérica, dificultando a adsorção do azul de metileno. A base esmeraldina, por outro lado, apresenta estes sítios livres, favorecendo a incorporação do corante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B. BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.

ALVES, W. F.; VENANCIOC, E. C.; LEITE, F. L.; KANDA, D. H. F.; MALMONGEE, L. F.;. MALMONGEE, J. A.; MATTOSOA, L. H. C. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. **Thermochimica Acta**, v. 502, p. 43–46, 2010.

ARAÚJO, O. A. **Síntese da PAni(ADBS) em escala pré-piloto e processamento de suas blendas com Noryl® e HIPS**. 2005. 182 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas –SP. 2005.

ARAÚJO, O. A., POLI, M. A. DE. Pilot plant scale preparation of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline in ethanol/water solution: Control of doping, reduction of purification time and of residues. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1968–1974, 2009.

ARAÚJO, O. A.; BOTTER, Jr.; W.; CARVALHO, J. F.; VERDE, E. L. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. **Química Nova**, v. 26, p. 754-756, 2003.

BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia,** v. 10, p. 2341–2353, 2014.

BELABED, C.; ABDI, A.; BENABDELGHANI, Z.; REKHILA, G.; ETXEBERRIA, A.; TRARI, M. Photoelectrochemical properties of doped polyaniline: Application to hydrogen photoproduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p 6593-6599, 2013.

BENIGHT, S. J., WANG, C., TOK, J. B. H., BAO, Z. Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1961– 1977, 2013.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 783–810, 2009.

BHATKHANDE, D. S.; KAMBLE, S. P.; SAWANT, S. B.; PANGARKAR, V. G. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. **Chemical Engineering Journal**, v. 102, p. 283–290, 2004.

BREATHNACH, A. S. Azelaic acid: potential as a general antitumoural agente. **Medical Hypotheses**, v. 52(3), p. 221–226, 1999.

CHARNOCK, C.; BRUDELI, B.; KLAVENESS J. Evaluation of the antibacterial efficacy of diesters of azelaic acid. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 21, p. 589–596, 2004.

W., PARK, S. J., KIM, S. Effect of monomer concentration on interfacial synthesis of platinum loaded polyaniline nanocomplex using poly(styrene sulfonic acid). **Synthetic Metals**, v. 161, p. 2446– 2450, 2011.

DEBNATH, S.; BALLAV, N.; NYONI, H.; MAITY, A.; PILLAY, K. Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 330–342, 2015.

DENG, H., LIN, L., JI, M., ZHANG, S., YANG, M., FU, Q., Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 627–655, 2014.

ECCO, L. G.; FEDEL, M.; AHNIYAZ, A.; DEFLORIAN F. Influence of polyaniline and cerium oxide nanoparticles on the corrosion protection properties of alkyd coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 2031–2038, 2014.

ELKAIS, A. R.; GVOZDENOVIĆ, M. M.; JUGOVIĆ, B. Z.; STEVANOVIĆ, J. S.; NIKOLIĆ, N. D.; GRGUR, B. N. Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline thin film and polyaniline powder. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 32–35, 2011.

EPSTEIN, A. J. Electrically conducting polymers: Science and techonology. **MRS Bulletin**, v. 22, p. 16-23, 1997.

FATHINIA, M.; KHATAEE, A.R. Residence time distribution analysis and optimization of photocatalysis of phenazopyridine using immobilized TiO2 nanoparticles in a

rectangular photoreactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1525–1534, 2013.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1–12, 2008.

GOMES, E. C., OLIVEIRA, M. A. S. Alterações na Estrutura da Polianilina Dopada com (PANI-HCl) Devido ao Processo de Desdopagem. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, PR, **Anais**, 2009.

GOMES, E. C., OLIVEIRA, M. A. S. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. **American Journal of Polymer Science**. v. 2, p. 5-13, 2012.

GRIBKOVA, O. L., NEKRASOV, A. A, .TRCHOVA, M., IVANOV, V. F., SAZIKOV, V. I., RAZOVA , A. B., TVERSKOY, V. A., VANNIKOV, A. V. Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain. **Polymer**, v. 52, p. 2474-2484, 2011.

GRIBKOVA, O. L., NEKRASOV, A. A., IVANOV, V. F., KOZARENKO, O. A., POSUDIEVSKY, O. YU., VANNIKOV, A. V., KOSHECHKO, V. G., POKHODENKO, V. D. Mechanochemical synthesis of polyaniline in the presence of polymeric sulfonic acids of different structure. **Synthetic Metals**, v. 180, p. 64– 72, 2013.

HASPULAT, B.; GÜLCE, A.; GÜLCE, H. Efficient photocatalytic decolorization of some textile dyes using Fe ions doped polyaniline film on ITO coated glass substrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 518–526, 2013.

HERMANN, J-M. Fundamentals and misconception in photocatalysis. Journal of **Photochemistry A: Chemistry**, v. 216, p. 85-93, 2010.

HOLZE, R. Copolymers-A refined way to tailor intrinsically conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10479– 10492, 2011.

JING, X.; WANG, Y.; WU, D.; QIANG, J. Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, p. 75–80, 2007.

KANG, E. T.,NEOH, K. G., TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states**. Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p. 277-324, 1998.

KHUSPE, G. D., CHOUGULE, M. A., NAVALE, S. T., PAWAR, S. A., PATIL, V. B. Camphor sulfonic acid doped polyaniline-tin oxide hybrid nanocomposites: Synthesis, structural, morphological, optical and electrical transport properties. **Ceramics International**. v. 40, p. 4267–4276, 2014.

KONOSHCHUK, N. V.; KHAZIEIEVA, A. A. Effect of sonication on the structure and properties of polyaniline doped with organic sulfonic acids. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 49, p. 241-247, 2013.

KUMAR, A., NARAYAN, V., PRASAD, O., SINHA, L. Monomeric and dimeric structures, electronic properties and vibrational spectra of azelaic acid by HF and B3LYP methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 1022, p. 81–88, 2012.

LEEUW, D. M.; SIMENON, M. M. J.; BROWN, A. R.; EINERHAND, R.E.F. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. **Synthetic Metals**, v. 87, p. 53-59, 1997.

LIU, P. Synthesis and characterization of organo-soluble conducting polyaniline doped with oleic acid. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 148–152, 2009.

LIU, Y.; ZHANG, X.; WU, F. Photodegradation of bisphenol AF in montmorillonite dispersions: Kinetics and mechanism study. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 182–186, 2010.

LUO, J., JIANG, S., LIU, R., ZHANG, Y., LIU, X. Synthesis of water dispersible polyaniline/poly(styrenesulfonic acid) modified graphene composite and its electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 96, p. 103– 109, 2013.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. 2 ed. São Paulo: **Edgard Blücher,** 1999. 208 p.

MAO, H.; WU, X.; QIAN, X.; AN, X. Conductivity and flame retardancy of polyaniline-deposited functional cellulosic paper doped with organic sulfonic acids. **Cellulose**, v. 21, p. 697–704, 2014.

MASDAROLOMOOR, F., INNIS, P. C., WALLACE, G. G. Electrochemical synthesis and characterisation of polyaniline/ poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) composites. **Electrochimica Acta** , v. 53, p. 4146–4155, 2008.

MOHAMMADIZADEH, M., POURABBAS, B., MAHMOODIAN, M., FOROUTANI, K., FALLAHIAN, M. Facile and rapid production of conductive flexible films by deposition of polythiophene nanoparticles on transparente poly(ethyleneterephthalate): Electrical and morphological properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 20, p. 74-83, 2014.

MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R., MALAGUTTI, A,. R., RIBEIRO, C. Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão Sobre Estratégias De Síntese De Fotocatalisadores Em Escala Nanométrica. **Química Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

MUTHULAKSHMI, S.; SARAVANAN, R. Efficacy of azelaic acid on hepatic key enzymes of carbohydrate metabolism in high fat diet induced type 2 diabetic mice. **Biochimie**, v. 95, p. 1239-1244, 2013.

NASCIMENTO, G. M. **Spectroscopy of Polyaniline Nanofibers**. Nanofibers. 438 p., 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos.** Campinas-SP, Editora da UNICAMP, 1995, 278 p.

OH, M., KIM, S. Synthesis and electrochemical analysis of polyaniline/TiO2 composites prepared with various molar ratios between aniline monomer and para-toluenesulfonic acid. **Electrochimica Acta**. V. 78, p. 279– 285, 2012.

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

PASCOAL, S. A., LIMA, C. A. P., SOUSA, J. T., LIMA, G. G. C., VIEIRA, F. F. Aplicação De Radiação Uv Artificial E Solar No Tratamento Fotocatalítico De Efluentes De Curtume. **Química Nova**, v. 30, p. 1082-1087, 2007.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia tradução da 4ª edição norte-americana**. Ed. Cengage Learning, p. 61, 62, 2010.

PERRIN, F. X., PHAN, T. A., NGUGEN, D. L. Preparation and characterization of polyaniline in reversed micelles of decylphosphonic acid for active corrosion protection coatings. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 253–265, 2015.

POURETEDAL, H. R.; KADKHODAIE, A. Synthetic CeO_2 Nanoparticle Catalysis of Methylene Blue Photodegradation: Kinetics and Mechanism. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 31, p. 1328–1334, 2010.

RAJASEKHARAN, V.; STALIN, T.; VISWANATHAN, S.; MANISANKAR, P. Electrochemical Evaluation of Anticorrosive Performance of Organic Acid Doped Polyaniline Based Coatings. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 11327 – 11336, 2013.

SAXENA, V.; MALHOTRA, B. D. Prospects of conducting polymers in molecular electronics. **Current Applied Physics**, v. 3, p. 293–305, 2003.

SHAVISI, Y.; SHARIFNIA, S.; ZENDEHZABAN, M.; MIRGHAVAMI, M. L.; KAKEHAZAR, S. Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO2/LECA photocatalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2806–2813, 2014.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetolo. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, p. 347-356, 2007.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos sétima edição, **Ed. Gen**, 2010.

SINGLA, M. L., AWASTHI, S., SRIVASTAVA, A., JAIN, D. V. S. Effect of doping of organic and inorganic acids on polyaniline/Mn_3O_4 composite for NTC and conductivity behaviour. **Sensors and Actuators A**, v. 136, p. 604–612, 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, vol. 1, 9ª ed. LTC, 2009.

SOUSA, R. A., ARAÚJO, O. A., FREITAS, P. S., PAOLI, M. A. Tratamento Dos Resíduos Gerados Na Síntese De Polianilina Em Escala Pré-Piloto. **Química Nova**, v. 26, p. 938-942, 2003.

SOUSA, R. A.; ARAÚJO, O. A.; FREITAS, P. S.; DE PAOLI, M. A. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto. **Quimica Nova**, v. 26, p. 938-942, 2003.

STEJSKAL, J., RIEDE, A., HLAVATÁ, D., PROKEŠ, J., HELMSTEDT, M., HOLLER, P. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 96, p. 55-61, 1998.

SVIRSKIS, D. TRAVAS-SEJDIC, J., RODGERS, A., GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v. 146, p. 6–15, 2010.

TANG, J., JIMG, X., WANG, B., WANG, F. Infrared spectra of soluble polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 24, p. 231-238, 1988.

TAO, Z.; TAN, S.; GUO, Y.; MA, L.; GAN, M.; WANG, H.; SUN, X.; WANG, H. A laminated spherical composite assembled by alternating polyaniline and titania nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 358-363, 2015.

WANG , X., WANG , X., WU, Y., BAO, L., WANG, H. Interfacial synthesis of polyaniline nanostructures induced by 5-Sulfosalicylic acid. **Materials Letters,** v. 64, p. 1865–1867, 2010.

WANG, Q.; HUI, J.; LI, J.; CAI, Y.; YIN, S.; WANG, F.; SU, B. Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 577–583, 2013.

WU, X.; QIAN, X.; AN X. Flame retardancy of polyaniline-deposited paper composites prepared via in situ polymerization. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 435–440, 2013.

YE, F.; ZHAO, B.; RAN, R.; ZONGPING, S. A polyaniline-coated mechanochemically synthesized tin oxide/graphene nanocomposite for high-power and high-energy lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 290, p. 61-70, 2015.