



PREPARAÇÃO DA POLIANILINA DOPADA COM ÁCIDO OLÉICO POR REPROTONAÇÃO DA BASE ESMERALDINA E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE

Amanda Raíssa Nunes Pereira (IC)¹, Olacir Alves Araújo (PQ)¹, amandanuneesrp@gmail.com.

¹ Universidade Estadual de Goiás - Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo. BR 153, Nº 3105 Anápolis. Caixa Postal 459, CEP 75132400.

Resumo: Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa desde a sua descoberta. Um dos tipos de polímeros condutores mais estudados é a polianilina (PAni). A dopagem de polímeros condutores compreende a oxidação ou redução das ligações π . O presente trabalho busca redopar a forma básica da PAni com ácido oléico. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria. Conforme aumenta-se a quantidade de ácido e diminui-se o teor de etanol, o tamanho médio dos grânulos também aumentam. Os resultados mostraram que foi possível obter a PAni(AO) pelo método de reprotonação da base esmeraldina, e que o processo de adsorção do azul de metileno é mais eficiente usando a PAni(AO) do que a base esmeraldina.

Palavras-chave: Polianilina. Ácido oleico. Adsorção.

Introdução

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) tem cativado a atenção de vários grupos de pesquisa desde a sua descoberta (LIU et al, 2015). Uma das classes mais estudadas de polímeros condutores é a polianilina (PAni). A polianilina se destaca como sendo o mais promissor por razões de baixo custo do monômero, rota sintética simples, reações com alto rendimento, quando comparado aos outros polímeros condutores e propriedades eletromagnéticas, estruturais, mecânicas e solubilidade dependentes do ácido dopante (LASLAUA et al., 2010; MÜLLER, 2011).

Uma das rotas de obtenção da polianilina é por meio da síntese por oxidação química. O $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PAni, pois apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos e os



produtos da sua redução são de fácil tratamento e baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais e ácidos inorgânicos (STEJSKAL e GILBERT, 2002).

A passagem do material isolante a um bom condutor de corrente elétrica ocorre por meio da dopagem, que consiste na oxidação ou redução das ligações π diminuindo ou aumentando a quantidade de elétrons relacionados ao polímero no decorrer da dopagem (NETO, 2014). A PANi é dopada por protonação e, neste caso, não ocorre à alteração do número de elétrons associados a cadeia polimérica (BAKER, 2016).

O ácido oleico é o principal constituinte de óleos de oliva e canola, sendo que no de oliva está presente com teor na faixa de 70%. É obtido a partir da hidrólise de algumas gorduras animais e de certos óleos vegetais. É considerado não tóxico e biodegradável (NETO, 2014). Características como viscosidade, volatilidade relativamente baixa e capacidade de lubrificação tornam o ácido oleico atrativo (BUNKER, S. P., WOOL, R. P., 2002). O ácido oleico foi usado como dopante da PANi por formar emulsões de gotículas em solvente aquosa, sob agitação, possibilitando a obtenção de grânulos de polianilina.

Material e Métodos

1.1. Síntese da PANi(HCl)

A síntese química da polianilina foi realizada através da polimerização química, em um balão de três bocas de fundo chato com capacidade para 2L. A anilina foi adicionada à solução de 1,8 L de ácido clorídrico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em quantidade suficiente para que sua concentração fosse de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Este sistema permaneceu em banho de gelo até a temperatura atingir o intervalo de 0-5 °C. O persulfato de amônio (PSA) na proporção de 1:1,25 em mol, (anilina:PSA), foi dissolvido em 180 mL da solução de HCl, em um béquer. Em seguida, esta solução foi adicionada ao sistema reacional contendo a solução de anilina, lentamente, para minimizar o efeito de aquecimento. O sistema permaneceu em banho de gelo, sob agitação mecânica por 4 horas. Após a formação da suspensão da PANi(HCl), esta foi filtrada e lavada com água purificada.



1.2. Preparação da base esmeraldina

Na preparação da base esmeraldina (BE) a PANi(HCl) foi adicionada em solução aquosa de hidróxido de amônio $1,0 \text{ molL}^{-1}$ na proporção de 10 g para 10 mL, permanecendo em agitação mecânica por 24 horas, para a obtenção da base esmeraldina, por desprotonação. Em seguida a suspensão da BE foi filtrada sob pressão reduzida usando bomba de vácuo e funil de Buchner, e lavada com água purificada até completa remoção do íon cloreto, sendo seca em estufa a 80°C , até massa constante.

1.3. Reprotonação da base esmeraldina com ácido oleico

Em um béquer de 2,0 L, ao qual foi conectado um agitador mecânico com haste e hélice de metal, foram adicionados 500 mL de uma solução etanólica aquosa e quantidade pré-determinada de ácido oleico. Este sistema ficou sob agitação vigorosa durante 20 minutos. Em seguida foram adicionados 10,000 g de base esmeraldina. O sistema permaneceu sob agitação durante um período mínimo de 4 horas. Também foi avaliada a proporção de água purificada. Após o período de reação, o material obtido foi filtrado sob vácuo e lavado com 500 mL da solução etanólica. Em seguida secou-se em estufa a vácuo a 70°C , até massa constante. A quantidade de ácido oleico foi calculada para as proporções molares BE:AO 1:0,5, 1:0,75, 1:1, 1:2 e 1:3, tendo como referência os 10,000 g de BE e a massa molar da unidade de repetição igual a $362,436 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.4. Estudo de adsorção/fotodegradação de corantes orgânicos usando a base esmeraldina e PANi(AO).

Foram preparadas soluções aquosas dos corantes orgânicos na concentração de $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$. Em 20 mL desta solução foram adicionados 0,5000 g de cada agentes de adsorção/fotodegradação preparados neste trabalho. Nos estudos de fotodegradação as soluções foram irradiadas com uma lâmpada ultravioleta UVC 15W Philips, em uma câmara fechada, em intervalos de tempo regulares, coletou-se o sobrenadante após o período de irradiação e realizou-se a leitura em espectrofotômetro UV-Vis. Os valores da variação da concentração em função do



tempo foram utilizados para avaliar a capacidade de adsorção das amostras de polianilina.

Resultados e Discussão

1. Síntese da polianilina e reprotonação da base esmeraldina

Foram preparadas cinco amostras de PANi(HCl), com volume inicial da solução de síntese igual a 2 L. À solução foram adicionadas anilina e persulfato de amônio. A reação é exotérmica, sendo de grande importância o controle da temperatura (em todas as cinco amostras a temperatura ficou entre 6-9 °C) e do tempo de adição do agente oxidante, sendo este adicionado lentamente, em um período de 40-60 minutos, evitando assim um rápido aquecimento do sistema reacional. As quantidades dos reagentes, concentrações e massa final da base esmeraldina após desprotonar estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidades de HCl, PSA, Anilina, NH₄OH e massa da base esmeraldina, após desprotonação.

HCl 37,5%	Anilina PA	PSA PA	NH ₄ OH 1 mol.L ⁻¹	Massa da BE
50,78mL	36,46mL	114,0366g	200mL	25,6529 g
50,78mL	36,44mL	114,0255g	323mL	17,2810 g
50,77mL	36,48mL	114,1836 g	300mL	25,3386 g
50,78mL	36,46mL	114,1288 g	300mL	31,6947 g
50, 79mL	36,45mL	114,1642 g	250mL	19,9885 g

Como mostrado na Tabela 1, foram necessários utilizar diferentes quantidades de NH₄OH para desprotonar as amostras de PANi(HCl). Para cada amostra obteve-se quantidade diferentes de base esmeraldina. Uma solução de AgNO₃ foi usada para monitorar a presença do íon cloreto, proveniente da neutralização do HCl pelo NH₄OH, e garantir a remoção dos subprodutos da reação de neutralização.

No processo de reprotonação da base esmeraldina notou-se que ao se adicionar a BE à emulsão de ácido oleico, formaram-se partículas de formato quase esférico. A



Tabela 2 mostra os valores de rendimentos obtidos por meio do cálculo da média e do desvio padrão do rendimento de cada síntese, usando como parâmetro de referência a soma das massas de BE e AO individuais. Observa-se que o rendimento aumenta em função do aumento do teor de ácido oleico. Os valores de rendimento foram considerados satisfatórios e indica a incorporação parcial de ácido oleico na estrutura da base esmeraldina, sugerindo que houve redopagem.

Tabela 2 – Valores do rendimento médio da PANi(AO) obtida por reprotonação.

PAni(AO)	Rendimento %
1:0,5	73,4 ± 5,8
1:0,75	74,4 ± 4,5
1:1	81,6 ± 2,1
1:2	89,4 ± 1,6
1:3	87,8 ± 0,5

2. Caracterização das amostras

2.1. Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico das amostras de PANi(AO) são mostrados na Tabela 3 e Figuras 1 e 2. As amostras apresentaram três etapas de perda de massa. Observa-se que a primeira etapa de perda de massa ocorre no intervalo de 25-121 °C, sendo atribuída a volatilização de solventes. No intervalo de 153-340 °C ocorre a perda de massa associada a eliminação de ácido oleico na forma livre. No ácido puro a volatilização do AO inicia em 173 °C. A 3ª etapa foi observada no intervalo 281-396 °C, atribuído a eliminação de AO ligado às cadeias de polianilina. A 4ª etapa da PANi(AO) ocorreu a partir de 398 °C, e foi relacionada a decomposição das cadeias da PANi. O objetivo da análise e comparação das curvas termogravimétricas da base esmeraldina e PANi(AO) foi distinguir a faixa de temperatura no qual ocorre a volatilização do dopante ácido oleico.

Tabela 3 – Representação da Análise Termogravimétrica, T= temperatura e PM= perda de massa.

Amostra	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4	
	T/°C	PM / %	T/°C	PM / %	T/°C	PM / %	T/°C	PM / %
Ácido oleico	173	0,7	-	-	-	-	-	-
Base esmeraldina	25-120	6,9	269-651	32,1	688-854	7,9	-	-
PAni(AO) 1:0,5	25-118	2,9	153-277	22,1	281-388	6	413-658	41
PAni(AO) 1:0,75	25-110	2,0	154-292	30,0	297-381	4	398-614	36
PAni(AO) 1:1	25-107	2,6	156-282	29,8	291-378	4,3	398-665	38,9
PAni(AO) 1:2	25-121	1,3	160-323	48,6	334-394	4,8	421-597	20,3
PAni(AO) 1:3	25-119	1,5	168-340	58,8	344-396	3,2	406-619	18

Figura 1- Representação das curvas de Análise termogravimétrica.

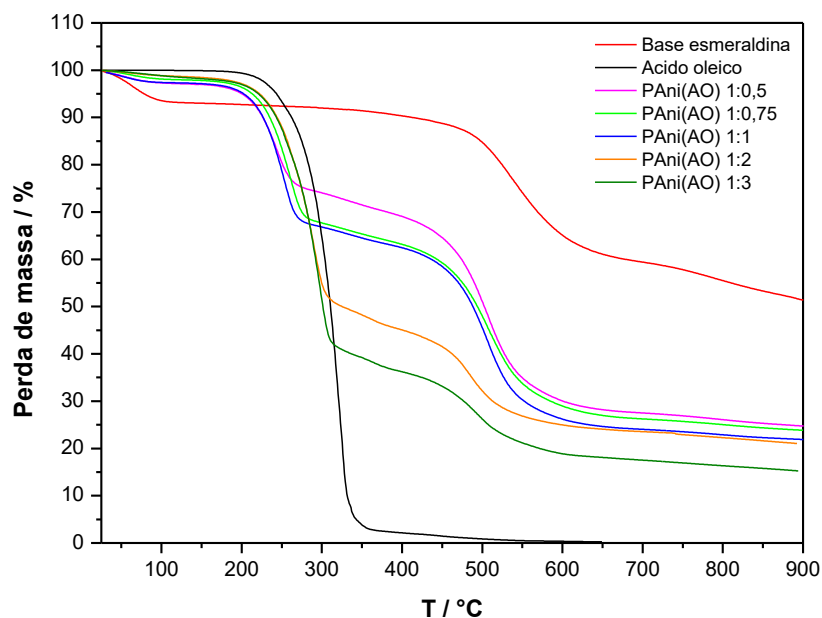
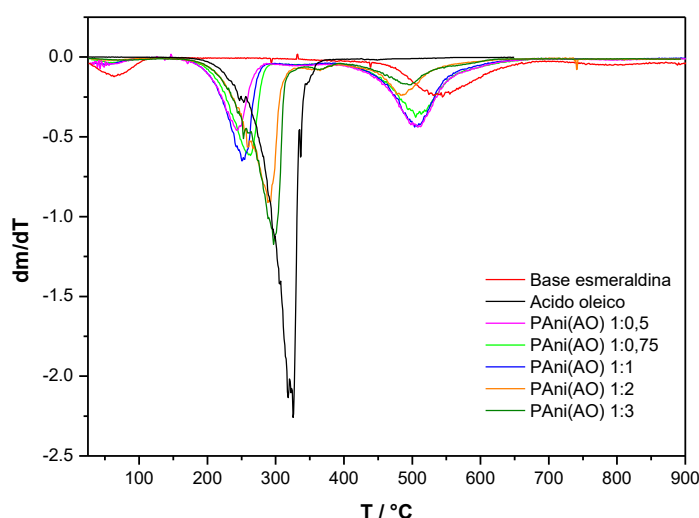


Figura 2- Representação da derivada das curvas de Análise termogravimétrica.



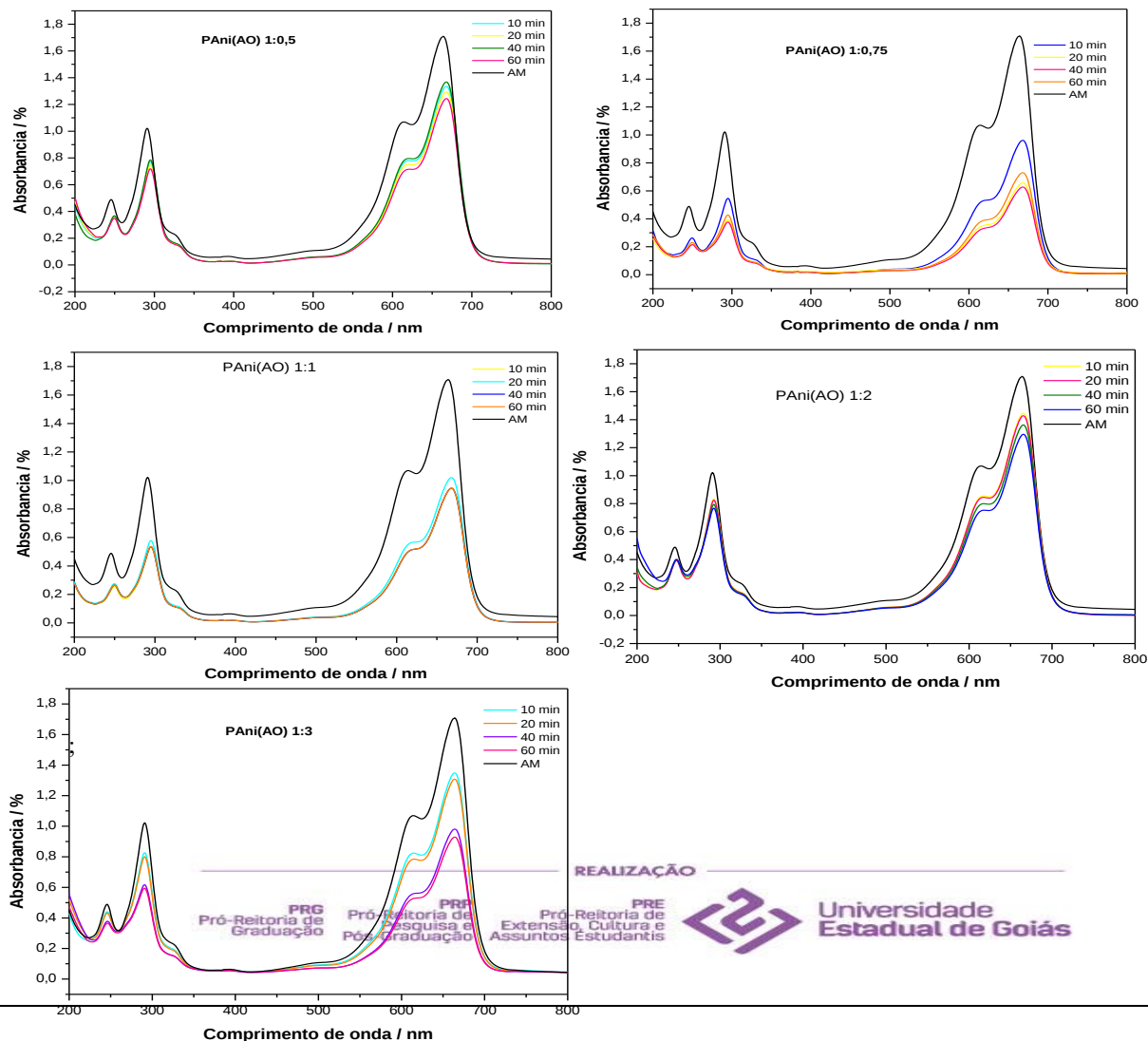
2.2. Teste de Adsorção em Azul de Metileno

A Figura 3 mostra os espectros de UV-Vis das soluções de azul de metileno submetidas à adsorção/fotodegradação durante 60 minutos. A Tabela 4 mostra os respectivos valores de absorbância e o percentual de redução na concentração. Os resultados mostram que as amostras de PAni(AO) apresentaram propriedades adsorventes, mas sem correlação com o teor de ácido oleico usado na reprotonação. Considerando que a base esmeraldina não apresentou propriedades adsorventes, este comportamento sugere que o teor de ácido oleico ligado às cadeias de PAni nos grânulos independe da quantidade inicial usada na reprotonação, corroborando os resultados de análise térmica.

Tabela 4 – Representação da variação da concentração em relação a absorbância.

Amostra	Absorbância após 60 min / %	Redução na concentração / %
Solução azul de metileno	1,70	0
PAni 1:0,5	1,23	27,4
PAni 1:0,75	0,72	57,6
PAni 1:1	0,94	44,7
PAni 1:2	1,29	24
PAni 1:3	0,92	45,8

Figura 3 – Espectros UV-Vis das soluções aquosas de azul de metileno submetidas à adsorção/fotodegradação.





Considerações Finais

Os resultados mostraram que foi possível obter a PANi(AO) pelo método de reprotonação da base esmeraldina. As amostras foram obtidas na forma de grânulos esféricos, cujo tamanho médio apresentou dependência em função do teor de ácido oleico e do etanol usando como solvente. Os grânulos de PANi(AO) apresentaram propriedades adsorventes em relação ao azul de metileno em solução aquosa, mas sem correlação com o teor de ácido oleico usado na reprotonação.

Agradecimentos

A Universidade Estadual de Goiás pela concessão da bolsa PIBIC-UEG.

Referências

BAKER, C. O.; HUANG, X.; NELSON, W.; KANER, R. B.; Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers. Royal Society Chemistry, vol. 46, p. 1-2, 2017.

BUNKER, S. P.; WOOL, R. P.; Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 40, p. 451-458, 2002.

LASLAUA, C., ZUJOVICA, Z., TRAVAS-SEJDICA, J.; Theories of polyaniline Nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Mult-Layer Theory (MLT). Progress in polymer Science, vol. 35, p. 1403-1419, 2010.

LIU, P. Syntheses and characterization of organo-soluble conducting polyaniline doped with oleic acid. Synthetic Metals, vol. 159, p. 148-152, 2009.



MÜLLER, F.; FERREIRA, C. A.; AMADO, F. D. R.; RODRIGUES, M. A. S.; Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação. *Polímeros*, vol.21 nº4, 2011.

NETO, Weslany Silvério, Síntese e caracterização da polianilina dopada com ácido oleico e preparação de seus híbridos com ferritas de cobalto para aplicação em fotodegradação, 2014. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Brasil, 2014.

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