



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FOTOSENSIBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA
USANDO O VIOLETA CRISTAL

Raquel do Nascimento Albuquerque

Orientador: Dr. João Sammy Nery de Souza

Co-Orientadora: Dra. Josy Anteveli Osajima

Teresina - Piauí

2016

RAQUEL DO NASCIMENTO ALBUQUERQUE

**FOTOSENSIBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA
USANDO O VIOLETA CRISTAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Sammy Nery de Souza

Co-Orientadora: Dra. Josy Anteveli Osajima

Teresina - Piauí

2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

A345f Albuquerque, Raquel do Nascimento.

Fotossensibilização de polímeros solúveis em água usando o violeta cristal / Raquel do Nascimento Albuquerque. -- 2016.
103 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.
“Orientação: Prof. Dr. João Sammy Nery de Souza.”

1. Polímeros. 2. Fotodegradação. 3. Corante. 4. Violeta cristal. I. Título.

CDD 547.7


RAQUEL DO NASCIMENTO ALBUQUERQUE

**“FOTOSENSIBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA USANDO
VIOLETA CRISTAL”**


Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências dos Materiais.

Aprovada em: 26/02/2016

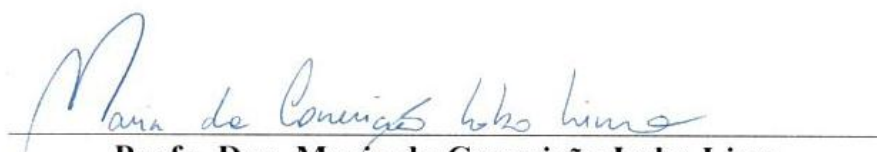
Banca Examinadora:



Prof. Dr. João Sammy Nery de Souza
Universidade Federal do Piauí
Orientador



Prof. Dra. Durcilene Alves da Silva
Universidade Federal do Piauí
Examinadora Interna



Profa. Dra. Maria da Conceição Lobo Lima
Universidade Estadual do Ceará
Examinadora Externa

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, amigos, familiares pela confiança depositada em mim e ao meu esposo e minha filha, a quem sou eternamente grata pelo amor, carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tens me proporcionado, principalmente, a vida e a força para conclusão desse trabalho;

Aos meus pais, José Pinheiro e Maria José, por serem perfeitos. As minhas irmãs, Renata e Maria Júlia, minhas companheiras, e por alegrarem minha vida;

Ao meu esposo Edersson e à minha filha Camila, por serem razão da minha vida, pelo amor e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus familiares pela torcida e incentivo para realização desse trabalho

Ao Prof. Dr. João Sammy Nery de Souza pelos ensinamentos e orientações;

A prof. Dr^a. Josy Anteveli Osajima, por tudo que tens feito por mim, agradeço de coração, sem você, não conseguiria concluir este mestrado;

As minhas amigas Fran e Fabrícia, nem preciso dizer o quanto forma importantes para a conclusão desse trabalho, muito obrigada!

A minha turma 2014.1 Valéria, Dilson, Alexandro, Jefferson, Luiz Brito, Armystron, , pelos momentos de apoio, descontração, amizade;

As minhas amigas, Cláudia, Helena, Adriana, Raquel pelos momentos de descontração;

Aos técnicos de Laboratório do LIMAV: Edgar, Elton, Heldeney e Luciano, pela colaboração e amizade;

Aos membros do Laboratório de Ecomateriais, principalmente: Emerson, Alan Ícaro, Lucas Ítalo, Lucas Carneiro, Thalena, Layane, Marcos Pereira, Janete pelo aprendizado e companheirismo, e a todos que contribuíram de alguma forma para fim dessa etapa;

À família LIMAV: Alan Jones, Kelson, Kilson e Raimundo pela amizade e prontidão e

Aos Doutores por sempre estarem presentes, prontos para ajudar e pela amizade;

As minhas amigas de laboratório dos finais de semana e feriados Maura e

Luizângela;

À todos que sempre me incentivaram de forma direta e indiretamente, muito obrigada!

A Capes, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de figuras	IV
Lista de tabelas	VI
Lista de abreviaturas e símbolos	VII
Resumo	VIII
Abstract	IX
1.0 Introdução	1
2.0 Bibliografia	2
Capítulo 1	3
Resumo	5
Abstract	6
1.0 Introdução	7
1.1 Polímeros	7
1.2 Utilização de corantes	8
1.3 Interação Corante/Polímero	8
1.4 Processos de Degradação de Polímero coloridos	9
1.5 Fotodegradação de Polímeros	11
2.0 Metodologia	13
3.0 Resultado e discussão	14
3.1 Prospecção de Artigos	14
3.2 Prospecção de Patentes	19
4.0 Conclusão	23
5.0 Referências Bibliográficas	24
Anexo 1	31

Capítulo 2	33
Resumo	35
Abstract	36
1.0 Introdução	41
2.0 Parte experimental	41
2.1 Preparo das soluções de corante Violeta Cristal (VC)	41
2.2 Sistema de Radiação	41
2.3 Fotólise	42
2.4 Monitoramento Cinético	42
2.5 Obtenção dos fotoprodutos	43
3.0 Resultado e discussão	44
3.1 Influência da concentração de corante VC no processo de fotólise	44
3.2 Mecanismo de degradação do corante VC	51
4.0 Conclusão	55
5.0 Referências	56
Capítulo 3	60
Resumo	62
Abstract	63
1.0 Introdução	64
2.0 Parte experimental	67
2.1 Materiais e Reagentes	67
2.2 Metodologia	67
2.2.1 Preparo das amostras	67
2.2.2 Ensaio de fotodegradação	67

2.2.3 Técnicas para caracterização	68
2.2.3.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis	68
2.2.3.2 Viscosimetria	68
3.0 Resultado e discussão	70
3.1 Ensaio de degradação de PEO	70
3.1.2 Medidas de viscosidade	72
3.2 Ensaio de degradação do PSS	75
3.2.1 Monitoramentos da fotodegração por UV-Vis	75
4.0 Conclusão	82
5.0 Referências	83
Considerações Finais e Sugestões para trabalhos futuros	87

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 (ARTIGO II)

- FIGURA 1 Estrutura química do corante 4',4'- Bis (Dimetilamina)- Benzofenona. 38
- FIGURA 2 Diagrama de Jablonski representando os estados energéticos excitados e as transições entre estados 39
- FIGURA 3 . (a) lâmpada de mercúrio 125W sem bulbo, (b) reator fotoquímico (c) agitador magnético, (d) banho termostático. 41
- FIGURA 4 Curva padrão do corante VC nas diversas faixas de concentração. 45
- FIGURA 5a Espectros de absorção de VC 5×10^{-6} mol.L⁻¹ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos. 46
- FIGURA 5b Espectros de absorção de VC 7×10^{-6} mol.L⁻¹ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos. 46
- FIGURA 5c Espectros de absorção de VC 8×10^{-6} mol.L⁻¹ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos. 47
- FIGURA 5d Espectros de absorção de VC 1×10^{-5} mol.L⁻¹ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos. 47
- FIGURA 6 Mecanismo de foto-oxidação de uma molécula de corante (a) via transferência de energia e (b) via transferência de elétron 48
- FIGURA 7 Mudança de absorção a 580 nm durante a irradiação de diferentes concentrações VC em solução aquosa 50

FIGURA 8 Cromatograma da fotólise do corante VC antes (0h) e após 51
(51h) irradiação.

FIGURA 9 Fotoprodutos identificados durante a fotólise do corante VC 53

CAPÍTULO 3 (ARTIGO III)

FIGURA 1 Estrutura química do óxido de polietileno (a) e 64
poliestirenosulfano de sódio (b).

FIGURA 2 Espectro de absorção de PEO aquoso na presença do VC 70
nas faixas de concentração estudadas.

FIGURA 3 Quebra de cadeia (S) para PEO aquoso na presença do 73
Violeta Cristal nas concentrações $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e
 $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

FIGURA 4 Monitoramento da massa molar viscosimétrica do PEO na 74
presença do VC.

FIGURA 5 Espectro de absorção do PSS aquoso na presença do VC 75
em diferentes concentrações.

FIGURA 6 Quebra de Cadeia do PSS. 78

FIGURA 7 Massa molar viscosimétrica do PSS na presença do VC. 79

FIGURA 8 Mecanismo geral envolvido na fotossensibilização de 80
polímeros.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 (ARTIGO I)

TABELA 1 Busca de artigos publicados nos bancos de dados por 15
palavras-chave.

TABELA 2 Artigos presentes em mais de uma combinação de palavras- 17
chave.

TABELA 3 Busca de patentes publicadas nos bancos de dados por 20
palavras-chave.

CAPÍTULO 2 (ARTIGO II)

TABELA 1 Taxa de degradação da solução de corante VC em 49
diferentes concentrações.

CAPÍTULO 3 (ARTIGO III)

TABELA 1 Valores de viscosidade intrínseca para as soluções de PEO 72
contendo corante Violeta Cristal nas concentrações $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹,
 $8,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

TABELA 2 Valores de viscosidade intrínseca para as soluções de PSS 77
contendo corante Violeta Cristal nas concentrações $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹,
 $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e $8,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

VC - Violeta Cristal

PSS - Poliestireno Sulfonato de Sódio

PEO - Óxido de polietileno

EPO - Banco Europeu de Patente European Patent Office

INPI - Instituto Nacional de Propriedade Industrial

USPTO - Patentes United States Patent and Trademark Office

RESUMO

O conhecimento sobre fotodegradação de polímeros tem sido reportado com frequência na literatura e o uso de aditivos, como por exemplo, os corantes têm sido utilizados para auxiliar o processo de degradação e/ou estabilização dos polímeros. Uma busca nas bases de dados de artigos e patentes, que envolvem o processo de fotodegradação de polímeros na presença de corantes foi realizada. Avaliou-se a fotoquímica do corante, com intuito de estabelecer, qual seria a melhor concentração para trabalhar a interação polímero-corante, onde foi escolhida a concentração de 5×10^{-6} mol L⁻¹. Os polímeros estudados foram o óxido de polietileno (PEO) e Poliestirenosulfonato de sódio (PSS) na presença do corante catiônico violeta cristal, no qual, a rota sugerida a partir dos resultados da quebra de cadeia e massa molar viscosimétrica para o PEO foi à recombinação e para o PSS a foto-oxidação. Sendo que ambos os polímeros sofreram a fotodegradação na presença do corante violeta cristal.

Palavras-Chave: corante, polímeros, fotodegradação.

ABSTRACT

The photodegradation of polymers has been reported often in the literature, the use of additives, such as dyes have been used to aid the process of degradation and / or stabilization of polymers. A search of articles and patent databases was made involving the process of photodegradation of polymers in the presence of dyes. Evaluated the photochemical dye, in order to establish how best to work concentration interaction polymer-dye, where the concentration of $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ was the best. Studied were the PEO polymer and PSS in the presence of cationic dye crystal violet, in which the suggested route from the chain scission results and viscosimetric molecular weight for the PEO was recombination and PSS photo-oxidation. Since both polymers undergo a discrete photodegradation in the presence of the crystal violet dye.

Keywords: Dye, polymers, photodegradation

1.0 INTRODUÇÃO

Com o aumento de consumos de produtos poliméricos, de modo geral, têm-se uma preocupação com o destino final desses produtos, no qual sua degradação no meio ambiente pode levar muitos anos para se degradar de forma natural (Siracusa, *et al.* 2015; Morlat e Gardett, 2003; Spinacé e Paoli, 2009).

A degradação de polímeros pode ocorrer de vários tipos. Ela inclui a degradação térmica, fotodegradação, biodegradação, degradação mecânica, degradação química (Wesolek, *et al.* 2011).

Dentre as degradações citadas a fotodegradação de polímeros pode provocar alterações no comprimento das cadeias do polímero, nas propriedades mecânicas, de barreira, mudança de coloração, surgimento de fissuras e fraturas, perda de brilho entre outras (Lombardo, Poli e Schimitt, 2015; Fachine, Santos e Rabello, 2006; Oliveira, *et al.* 2012).

Quando se trata de fotodegradação de polímeros, normalmente a radiação utilizada é UV (Kruszkowska, *et al.* 2015), no entanto, a utilização de aditivos, tais como, os corantes permite que outra fonte de radiação também possa ser utilizada como é o caso da visível.

Diante deste contexto, o presente trabalho apresenta no primeiro capítulo uma breve revisão sobre a sensibilização de polímeros solúveis em água usando corante catiônico, no segundo capítulo refere-se a degradação foto-oxidativa do corante violeta cristal (VC) e no terceiro capítulo apresenta-se os resultados da fotodegradação do óxido de polietileno (PEO) e poliestirenosulfato de sódio (PSS) usando o corante violeta cristal (VC) sob luz visível.

2.0 BIBLIOGRAFIA

Fechine, G. J. M.; Santos, J. A. B.; Rabello, M. S. (2006). Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. *Química nova*, 29, 674-680.

Kruszkowska, E. O., Koter, I., Wiśniewska, J. S., Richert, J.(2015). Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 311, 144–153.

Lombardo, P. C.; Poli, A. L.; Schmitt, C. C. (2015). Influência de estabilizantes na degradação foto-oxidativa de filmes de compósitos de SWy-1/poli(óxido de etileno). *Polímeros*, 25, 101-1008.

Morlat, S.; Gardette, J. J.(2003). Phototransformation of water-soluble polymers. Part II: photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. *Polymer*, 44, 7891-7897.

Oliveira, C. F. P.; Dermaquette, N. R.; Carastan, D. J.;Fechine, G. J. M. (2012). Fotodegradação de compósito de poliestireno/argila montmorilonita: efeito do tipo de argila e presença de sal. *Química nova*, 22,13-21

Spinacé, M. A. S.; Paoli, M. A.(2009).Poli(Tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processo de síntese, mecanismo de degradação e sua reciclagem. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, 19, 121-132.

Siracusa, V.; Lotti, N.; Munari, A.; Rosa, M.D. (2015). Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: gas barrier properties after stressed treatments. *Polymer Degradation and Stability*, 119, 35-45

Wesolek, A. U.; Trzcinska, R.; Galbas, K.; Trzebicka, B.; Dworak, A.(2011). Photodegradation of polyglycidol in aqueous solutions exposed to UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 907-918.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA (Artigo I):

**SENSIBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA USANDO CORANTE
CATIÔNICO: UMA PROSPECÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA**

**Sensibilização de polímeros solúveis em água usando corante catiônico: uma
prospecção científica e tecnológica.**

Raquel do Nascimento Albuquerque^{1}, João Sammy Nery de Souza¹.*

*¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar
de Materiais Avançados - LIMAV, Centro de Ciências da Natureza-CCN,
Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550.*

*raquelhandia@hotmail.com**

RESUMO

A compreensão de mecanismos de degradação e da interação corante-polímero é de grande valia, visto que usualmente os corantes são adicionados às matrizes poliméricas, com o intuito de torná-lo mais atrativos. Porém, sua presença pode influenciar nos processos de degradação. Este estudo compreende uma revisão bibliográfica (artigos) tecnológica (patentes) acerca de publicações e depósitos, que contenham informações sobre a fotodegradação do poliestireno sulfato de sódio na presença do corante violeta cristal, no período de 2005 a 2015, fazendo-se uso dos sites de pesquisas e empregando combinações de palavras-chave direcionadas, para encontrarmos os artigos e patentes relacionadas com o assunto em análise. Após a busca, os artigos e patentes selecionados foram analisados e constatou-se que neles os estudos abrangiam outras áreas de pesquisa.

Palavras-chave: Prospecção, polímero-corante, fotodegradação

ABSTRACT

Understanding mechanisms of degradation and dye-polymer interaction is of great value, since the dyes are usually added to the polymeric matrices, in order to make it more attractive. However, their presence can influence the degradation processes. This study includes a literature review (articles) technology (patent) about publications and deposits, containing information on the photodegradation of sodium poliestirenosulfano in the presence of crystal violet dye in the period 2005-2015, making use of the research sites and employing keyword combinations directed, to find articles and patents related to the matter in question. After the search, articles and selected patents were analyzed and it was found that in them studies covering other areas of research.

Keywords: prospecção, polymer-dye, photodegradation

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia, sendo classificados como termoplásticos (plásticos) e os termofixos, borrachas e fibras (Spinacé e Paoli, 2005; Hourston, 2010).

Os termoplásticos significa que esses materiais podem ser moldados diversas vezes por aquecimento, o que facilita o processo de reciclagem, já os termofixos depois de assumirem sua forma definitiva, não podem ser mais moldados por aquecimento (Spinacé e De Paoli, 2005).

Uma das alternativas para tentar reaproveitar os polímeros termofixos é misturá-los com os termosplásticos, a fim de melhoara suas propriedades, e até mesmo atenuar o efeito nocivo desses materiais sobre o meio ambiente. (Araujo, Carvalho, Fook *et al.* 1997).

No cotidiano, materiais poliméricos são de uso frequentes, pincipalmente os termosplásticos, pois apresentam uma variedade de aplicações, devido a suas propriedades, leveza, praticidade, versatilidade de uso e preço (Franchetti e Marconato, 2006; Cui e Campo, 2014).

1.2 Utilização de Corantes

Um dos grandes problemas enfrentados pela comunidade mundial atualmente, está relacionado com problemas ambientais, pois com o desenvolvimento da humanidade, uma grande quantidade de efluentes vem sendo despejada nos corpos de água, apresentando composição variada, podendo conter metais pesados, corantes e/ou outros compostos químicos indesejáveis (Cardoso, et al. 2011; Gogate, Pandit, 2004; Kunz, Mansilla, Duran, 2002; Ciardelli, Raniere, 2001; Cota, Resende, Piovani. 2006).

Se tornando ainda mais agrave quando se trata de efluentes industriais têxteis, pois estes são coloridos, produzidos em larga escala e nem sempre recebem o devido tratamento antes de serem descartados no meio ambiente, levando consigo diversas impurezas (Kunz, Mansilla, Duran, 2002; Ciardelli, Raniere, 2001; Toledo, 2004; Attia, Rashwan, Khedr, 2006; Faria, Órfão, Perreira, 2004).

Corantes são compostos químicos orgânicos, que possuem a propriedade de absorver luz visível, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila, por este motivo aparecem coloridos (Guaratini e Zanoni, 2000; Kimura, 1999).

1.3 Interação Corante/Polímero

Pela sua própria natureza, os corantes normalmente apresentam estrutura complexa e quando adicionados a composição de polímeros, as interações que surgem desta mistura devem ser completamente entendidas, para assegurar um desempenho satisfatório a longo prazo (Klemchuk, 1983).

A Incorporação de corante à matrizes poliméricas os tornam visualmente mais atrativos, no entanto tornam-se necessários estudos para avaliar qual tipo de interação pode existir entre esta mistura corante-polímero, que em muitos casos ao acrescentar o corante, ele afeta não só a cor e a aparência, mas também as propriedades do polímero. Estes substratos podem ter influências importantes, favoráveis e/ou desfavoráveis, sobre a estabilidade do polímero (Peña, *et al.* 2001; Allen, 1994; Klemchuk, 1983).

Há na literatura alguns trabalhos que se atentaram em esclarecer essas interações, como a pesquisa realizada por Saron e Felisberti (2006) onde relatou-se que os corantes além de não serem abrasivos, possuem alta capacidade de absorção luminosa e permitem que polímeros transparentes não percam propriedade. Todavia, os corantes possuem capacidade de migrar para as superfície do material, fato que causa mudanças na coloração do produto e pode ainda torná-los tóxicos.

1.4 Processos de Degradação de Polímero

Ao se tratar de polímeros, uma questão de grande relevância, é avaliar o tempo de vida útil desse material, para que o mesmo tenha durabilidade e para que seu descarte final ocorra em condições ecologicamente aceitáveis (Zoppas, 2011).

A degradação consiste em qualquer reação química capaz de promover modificações irreversíveis nas propriedades dos materiais poliméricos.

Nestes materiais degradação não traz apenas a perda das propriedades principais (física e mecânica), mas também a perda de alguns aditivos (tais como plastificantes), desbotamento do pigmento, desagregação da matriz de fibra de

polímero em compósitos poliméricos e mudanças na microestrutura (Feldman, 2002).

Quando coloridos, a presença do corante pode influenciar consideravelmente o processo de degradação química e/ou estabilização do mesmo e frequentemente irá dominar a estabilidade do produto final (Ruch, *et al.* 2008).

A fotodescoloração e a fotoestabilidade de polímeros corados e pigmentados é um problema comercial que envolve um conjunto complexo de fenômenos e mecanismos, dos quais muitos permanecem sem solução, Muitos destes fenômenos estão relacionados não apenas ao corante ou ao pigmento isoladamente, mas às interações polímero-colorante (Saron e Felisberti, 2006).

Este tipo de degradação é um problema comercial que envolve um conjunto complexo de fenômenos e mecanismos, dos quais muitos permanecem sem solução. Normalmente estes problemas estão relacionados não apenas ao corante isoladamente, mas às interações existentes entre polímero-colorante (Shang, Chai e Zhu, 2003).

No processo de degradação a primeira etapa é conhecida como iniciação e está relacionada com o rompimento de uma ligação química, gerando espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Esta etapa necessita do fornecimento de energia, que pode ser luz (fotodegradação), bem como oriundo do calor (degradação térmica), radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico, biológico, entre outras (White e Turnbull, 1994).

1.5 Fotodegradação de Polímeros

A fotodegradação de polímeros coloridos é de grande importância, pois o corante incorporado como aditivo no polímero pode agir como um cromóforo e sensibilizar o polímero para a degradação (Saron e Filisbert, 2006).

Este processo é iniciado através da absorção de radiação luminosa quando esta possui energia suficiente para formar espécies químicas altamente reativas no material, conhecidas como radicais livres (Pospíšil e Nešpurek, 2000).

A radiação UV absorvida causa a dissociação de ligações, por um processo homolítico, sendo os radicais livres os primeiros fotoprodutos. Estes radicais, com ou sem a participação de oxigênio, promovem uma série de reações químicas, como quebra de cadeia, ligações intermoleculares, formação de ligações duplas na cadeia principal, despolimerização e fotólise, provocando a degradação do material (Moura, Campos e Griffiths, 1997).

Quando a matriz polimérica possui grupos cromóforos, estes se tornam responsáveis pela absorção de radiação luminosa e pela formação de espécies oxidantes (Allen, 1994).

A presença do corante pode provocar uma intensa aceleração do processo de degradação do polímero, porém pode também melhorar significativamente a estabilidade do polímero, através do bloqueio da radiação luminosa ou desativação de estados excitados (Saron, *et al.* 2008; Egerton, 1947).

Outros mecanismos sugerem a participação da água ou oxigênio, gerando espécies oxidantes ou radicais livres capazes de atacar a cadeia polimérica (Pospíšil e Nešpurek, 2000).

Alguns fatores podem influenciar a fotoestabilidade dos polímeros tingidos, dentre eles podemos citar a química intrínseca e natureza física do polímero, o ambiente em que o sistema é utilizado, a natureza química e física do corante e a presença de antioxidantes e estabilizadores de luz (Allen, 1983).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma prospecção bibliográfica e tecnológica referentes à fotodegradação do polímero poliestirenosulfonato de sódio, na presença do corante violeta cristal, publicados e/ou depositados no intervalo de 2005 a 2015.

2.0 METODOLOGIA

A prospecção realizada neste estudo compreende ampla pesquisa eletrônica nos bancos de patentes e periódicos no intervalo de 2005 a 2015, utilizando as palavras-chave: *Crystal Violet*, *Sodium polystyrene sulfonate*, *Dye*, *Degradation*, *Sensitizer*, *Polyelectrolyte*, *Photolysise*, *Photobleaching* variadas combinações conforme mostra o Anexo 1 (p. 38). O mapeamento foi realizado em janeiro de 2016.

Para a busca de patentes analisou-se o Banco Europeu de Patente European Patent Office (EPO), o Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) no Brasil e o Banco Americano de Marcas e Patentes United States Patent and Trademark Office (USPTO), compreendendo o campo do “Título”.

Para a prospecção dos artigos, analisou-se as base de periódicos entre Web of Science, Scopus e Scielo com as mesmas palavras-chave, compreendendo “Todos os índices”, “ArticleTitle, abstract and keyword” e “Tópico”, respectivamente, e exclusivamente publicações de artigos regulares. Os artigos de revisão e os capítulos de livros foram deixados de fora da pesquisa.

Os documentos encontrados foram computados e analisados individualmente, a fim de identificar a pesquisa realizada nos mesmos.

3.0 RESULTADOS

3.1 Prospecção de Artigos

Na prospecção dos artigos, primeiramente buscou-se identificar qual a base de dados que mais publicava artigos na área em análise e constatou-se após a busca que base de dados Scopus é a que possui maior quantidade de artigos publicados, quando comparado com a Scielo e a Web of Science. A Tabela 1 mostra o resultado para a combinação das palavras-chave utilizadas no intervalo de tempo já mencionado.

Tabela 1- Busca de artigos publicados nos bancos de dados por palavras-chave.

Palavras-chave	Base de dados		
	Scopus	Scielo	Web of Science
Polyelectrolyte and Photobleaching	40	0	46
Polyelectrolyte and photolysis	17	0	9
Polyelectrolyte and “crystal violet”	6	0	13
Polyelectrolyte and degradation and dye	31	0	34
Polyelectrolyte and Photobleaching and dye	6	0	5
“Sodium polystyrene sulfonate” and dye	18	0	2
“Sodium polystyrene sulfonate” and degradation	1	0	2
Polyelectrolyte and degradation and “crystal violet”	0	0	1
“Sodium polystyrene sulfonate”and Photobleaching and dye	1	0	1
“Sodium polystyrene sulfonate” and photobleaching	1	0	0
Total	120	0	113

Fonte: Autoria própria (2016).

A Tabela 1 traz os resultados da busca de artigos, a mesma mostra que para a base de dados Scielo independentemente da combinação de palavras-chave

utilizada, não retornou nenhum artigo para posterior análise, já as outras duas bases estudadas apresentaram quantidade de artigos próximos quando comparadas, sendo que a Scopus se sobressaiu sobre a web of Science, pois retornou uma quantidade de 120 artigos e a Web of Science 113. Desta forma essa plataforma de dados foi utilizada para a prospecção de artigos aqui exposta.

Ao prosseguir com as análises, que se deu mediante leitura dos abstracts dos artigos selecionados, verificou-se que dentre os 120 artigos, alguns apareciam em mais de uma combinação de palavras-chave, alguns eram artigos de revisão e foram encontrados também artigos que continham as palavras-chave, mas não tratavam especificamente do proposto para esta revisão, dessa forma estes artigos foram excluídos de posteriores análise. O resultado de tal apreciação encontra-se na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2- Artigos presentes em mais de uma combinação de palavras-chave.

Artigo	Combinação
<i>The Excimer of Thioflavin T Induced by Polyelectrolyte and Its Fluorescence Ratiometric Sensing for Temperature.</i>	1, 2, 3, 4 e 5
<i>Forming Lipid Bilayer Membrane Arrays on Micropatterned Polyelectrolyte Film Surfaces.</i>	1 e 6
<i>Robust fluorescent response of micropatterned multilayered films.</i>	1 e 2
<i>Mobility of Proteins in Highly Hydrated Polyelectrolyte Multilayer Films.</i>	1 e 2
<i>Target Binding Influences Permeability in Aptamer-Polyelectrolyte Microcapsules.</i>	1 e 2
<i>Effect of a Hydrogen-Bonding Layer on a Hollow Capsule's Permeability.</i>	1 e 2
<i>Ion Pairing and Hydration in Polyelectrolyte Multilayer Films Containing Polysaccharides.</i>	1 e 2

1= Polyelectrolyte and Photobleaching, 2= Polyelectrolyte and Photobleaching and dye, 3= "Sodium polystyrene sulfonate" and dye, 4= "Sodium polystyrene sulfonate" and "Photobleaching" and "dye", 5= "Sodium polystyrene sulfonate" and photobleaching, 6= Polyelectrolyte and photolysis.

Fonte: Autoria própria (2016).

Ao analisar a Tabela 2, podemos verificar que, do total de artigos encontrados 7 encontrava-se repetidos, os quais foram desconsiderados na pesquisa, sendo avaliados apenas 110.

Após avaliação criteriosa dos 110 artigos mostrou-se que em nenhum deles o tema principal desta pesquisa (sensibilização de polímeros solúveis em água usando corante catiônico) foi abordado, no entanto pôde-se verificar vasta diversificação de

pesquisas que envolvem corantes, polieletrólitos e fotodegradação, que serão comentadas logo abaixo.

A utilização de polieletrólitos biocompatíveis, tem recebido muita atenção, principalmente no que diz respeito ao carregamento de proteínas, DNA e drogas (Rosenbauer, Wagner e Musyanovych, 2010; Rivera-Gil, De Koker e De Geest, 2009; Duan, He e Yan, 2007; Taori, Liu e Reineke, 2009; Jewell, *et al.* 2007).

Esta abordagem vem sendo utilizada em aplicações biomédicas e farmacêuticas devido as interações superficiais existentes, sendo relatada como uma nova e poderosa ferramenta experimental (Uhlig, Madaboosi e Schmidt, 2012).

E devido à vasta utilização de polieletrólitos como carregadores, muitos trabalhos apareceram nesta prospecção por fazerem uso da técnica Recuperação de Fluorescência após a Fotodegradação (FRAP) (Sustr, Duschl e Volodkin, 2015; Zhuk, Selin e Zhuk 2015; Mulligan, Jakubek e Johnston, 2011; Sultan e De Rosa, 2011) técnica que torna possível calcular o coeficiente de difusão, bem como a mobilidade através da medição da taxa de recuperação de fluorescência (Zheng, *et al.* 2011).

No campo do tratamento da água, em especial efluentes contaminados com corantes, os polieletrólitos são vastamente utilizados em diferentes técnicas tais como: floculante para a clarificação de água (Fang, Cheng e Xu, 2010; Vilaseca, López-Grimau e Gutiérrez-Bouzán, 2014; Balto e Gregory, 2007; Verna, Bhunia e Dash, 2012), agente de complexação no processo conhecido como Polyelectrolyte Enhanced Ultrafiltration (PEUF) (Tan, *et al.* 2006; Mondal, Ouni e Dhahbi, 2012; Ouni e Dhahbi, 2010; Fradj, Ouni e Hamouda, 2015) e promovendo a degradação do corante (Tao, Su e Chen, 2005 e 2006).

Alguns trabalhos continuam as combinações de palavras-chave, no entanto ao serem analisados notou-se que tratavam de fotocatalise, a qual não é o foco desta pesquisa (Rongé, *et al.* 2015; Bračko, *et al.* 2011; Lu, Lunkenbein e Preussner 2010; Li, *et al.* 2010).

Dentre os polieletrólitos utilizados nos artigos podemos citar: Poly (ammoniumacrylate) e Poly (acrylicacid) (Fradj, Ridha e Hamouda, 2014), Polietilenoimina (PEI) (Ouni e Dhahbi, 2010), Sodium polystyrene sulfonate (Dan, Xiang-ying e Fang, 2011), Sulfate polystyrene (Young-Wook, Seoungyeol e Kyungbae, 2007), methylated Poly(4-vinylpyridine) (PVP) e Poly (dimethyl amino ethyl methacrylate) (PDM) (Zhang, Wang e Kachar, 2009), (Poly (L-lysine)hydrobromide) (Crouzier e Picart, 2009), Poly (allylaminehydrochloride) e Poly (sodium 4-styrene-sulfonate) (Sultan e DeRosa, 2011), Poly(4-cyanobiphenyl-4'-oxyundecylacrylate)-b-poly(sodiumstyrenesulfonate) (Omer, *et al.* 2014).

3.2 Prospecção de Patentes

A busca dos depósitos de patentes por base revelou que a EPO foi a base que mais recebeu depósito relacionado com o assunto estudado no intervalo de ano em análise, em comparação com USPTO e INPI, bases que também foram investigadas, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 -Busca de patentes publicadas nos bancos de dados por palavras-chave.

Palavras-chave	INPI	EPO	USPTO
“Sodium polystyrene sulfonate”	1	6	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and degradation	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and sensitizer	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and sensitizer and dye	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and photobleaching	0	0	0
Total	1	6	0

Fonte: Autoria própria (2016).

Com base nos dados da Tabela 3, notou-se que a base de dados USPTO não apresentou nenhuma patente diante das especificações requeridas, as seis (6) patentes encontradas nesta pesquisa referente a uma (1) do INPI e cinco (5) da EPO foram analisadas individualmente e a descrição de cada uma encontra-se nos parágrafos subsequentes.

A única patente encontrada no INPI de título (PI 0504109-0 A2) A Produção do poliestireno sulfonato de sódio (PSS) a partir de copos plásticos descartados de poliestireno (PS) para a aplicação como aditivo superplastificante em concretos de cimento: Traz uma invenção que se refere ao preparo de um aditivo superplastificante para argamassas e concretos a partir da sulfonação de copos plásticos descartados pós-consumo de Poliestireno. Nesta patente o poliestireno foi sulfonado com ácido sulfúrico concentrado e sulfato de prata usado como catalisador, para obtenção de um polieletrólito solúvel em água. De acordo com os

resultados obtidos o PSSNa pode ser classificado como um aditivo superplastificante e/ou redutor de água (Assunção, *et al.* 2005).

CN104736516 (A) (High purity sodium p-styrenesulfonate with excellent hue, method for producing same, sodium polystyrene sulfonate with excellent hue using same, and dispersant obtained by using the sodium polystyrene sulfate, and synthetic paste for cloth finishing): trata da produção de uma emulsão de polímero ou uma pasta sintético para passar roupas, a partir de um sal que possui tonalidade, que é útil como agente emulsificante reativo ou dispersante (Shinji, Kenichi e Hideaki, 2012). A patente JP2014080505 (A) High-purity sodium para-styrene sulfonate excellent in hue, sodium polystyrene sulfate being obtained by using the same and being excellent in hue, dispersant obtained by using the sodium polystyrene sulfate, and synthetic paste for cloth finishing, da mesma autoria possui corpo semelhante, trazendo como inovação a utilização do componente Ferro na formulação da pasta (Shinji, Hideaki e Kenichi, 2012).

CN103191650 (A) (Manufacturing method of nanofiltration flat sheet membrane containing sodium polystyrene sulfonate): O invento divulga um método para fabricação de uma membrana de folha plana de nanofiltração contendo poliestireno sulfonato de sódio, que traz como vantagens forte interceptação e propriedade hidrófila, e também de aplicação simples e de baixo custo (Tiefeng e Yongqiang, 2012).

CN101864019 (A) (Preparation method of sodium polystyrene sulfonate ion Exchange resin): A invenção proporciona um método de preparo de uma resina de permuta iônica de poliestireno sulfonato de sódio (Chen, *et al.* 2010).

US2007248564 (A1) (Formulation of sodium polystyrene sulfonate suspension for the treatment of hyperkalemia): Traz a formulação de uma suspensão de poliestirenosulfonato de sódio livre de sorbitol (Randall e McPhillips, 2006).

CN1830567 (A) (Preparation method of light colour high purity sodium polystyrene sulfonate cation Exchange resin): relata um processo de preparação de uma resina de troca catiônica de poliestirenosulfonato de sódio de cor clara e alta pureza, através da remoção de estireno livre, de branqueamento e purificação (Yong, 2006).

Após análise das sete patentes encontradas constatou-se que assim como nos artigos elas não trazem como foco principal da pesquisa o que se esperava para esta prospecção.

Vale ressaltar que o foco desta pesquisa é de suma importância, visto que os polímeros ao se degradarem geram componentes tóxicos, sendo necessários estudos para entender o comportamento destes compostos e seus subprodutos oriundos de degradação, sabendo-se que a presença tanto da luz quanto de corantes interfere na degradação do mesmo.

4.0 CONCLUSÃO

A prospecção tecnológica é um procedimento sistemático, que visa mapear desenvolvimentos científicos e tecnológicos. O exercício de prospecção nos permite conhecer os avanços científicos em determinada área de pesquisa, identificar os grupos de pesquisa, a inovação tecnológica presente, entre outras informações de igual valia.

Ao analisar os artigos encontrados na prospecção aqui realizada, verificou-se uma variedade de pesquisas relacionadas com as palavras-chave combinadas, mas com aplicabilidade diferente do esperado nesta busca, o mesmo foi observado para as patentes.

Após o estudo prospectivo notou-se que o tema em análise ainda é pouco explorado, precisando de um maior número de pesquisa.

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araújo, E. M., Carvalho, L. H., Fook, M. V. L., Almeida, J. R. M. D. (1997). Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 45- 52.

Allen, N. S. (1983). *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*. Elsevier Science Publishers Ltd, London, UK.

Allen, N. S. (1994). Photofading and light stability of dyed and pigmented polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 44, 357-374.

Assunção, R. M. N., Rodrigues Filho, G., Royer, B., Motta, L. A. C., Oliveira, J. S. (2005). Produção do poliestireno sulfonato de sódio (PSSNa) a partir de copos plásticos descartados de poliestireno (ps) para a aplicação como aditivo superplastificante em concretos de cimento. PI 0504109-0 A2.

Attia, A. A., Rashwan, W. E., & Khedr, S. A. (2006). Capacity of activated carbon in the removal acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes Pigmentes*, 69, 128-136.

Balto, B., Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res.*, 41, 2301–2324.

Bračko, I., Jančar, B., Logar, M., Caglič, D., Suvorov, D. (2011). Silver nanoparticles on titanatenanobelts via the self-assembly of weak polyelectrolytes: Synthesis and photocatalytic properties. *Nanotechnology*, 22, 1-10.

Cardoso, N. F., Lima, E. C., Pinto, I. S., Amavisca, C. V., Royer, B., Pinto, R. B., Alencar, S. A., & Pereira, S. F. P. (2011). Application of cupuassu Shell as biosorbente for the removal of textile dyes from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 92, 1237-1247.

Chen, F.; Fu, M.; Hou, H.; Wang, J.; Xia, Y.; Zou, L. (2010). Preparation method of sodium polystyrene sulfonate ion exchange resin. CN101864019 (A).

Ciardelli, G., & Ranieri, N. (2001). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*, 35, 567-572.

Cotta, J. A. O.; Rezende, M. O. O.; Piovane, M. R. (2006) Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. *Química Nova*. São Paulo, 29, p.40-45.

Crouzier, T., Picart, C. (2009). Ion pairing and hydration in polyelectrolyte multilayer films containing polysaccharides. *Biomacromolecules*, 10, 433-442.

Cui, J.; Campo, D. (2014). Photo-responsive polymers: properties, synthesis and applications. *Smart Polymers and their Applications*, p. 93-133.

Dan, Li., Xiang-ying, S., Fang, L. (2011). The Excimer of Thioflavin T Induced by Polyelectrolyte and Its Fluorescence Ratiometric Sensing for Temperature. *Spectroscopy And Spectral Analysis*, 31, 431-435.

Duan, L.; He, Q.; Yan, X. (2007). Hemoglobin protein hollow shells fabricated through covalent layer-by-layer technique. *Biochemical and biophysical research communications*, 354, 357-362.

Egerton, G. S. (1947). Photosensitizing Properties of Dyes and White Pigments. *Journal of the Society of Dyers and Colourists.*, 63, 161.

Fang, R., Cheng, X., Xu, Xi. (2010). Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. *Bioresource Technology*, 101, 7323-7329.

Faria, P. C. C, Órfão, J. J. M, & Pereira, M. F. R. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surfaces chemistries. *Water Research*, 38, 2043-2052.

Feldman, D. (2002). Polymer weathering: photo-oxidation. *J. Polym. Environ.*, 10, 163–171.

- Fradj, A. B., Ouni, H., B. Hamouda, S. B. (2015). The effect of operating conditions on the retention of Toluidine blue by polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration. *Desalination and Water Treatment*. 56, 2766-2772.
- Fradj, A. B., Ridha, L., Hamouda, S. B. (2014). Investigation on the interaction of Safranin T with anionic polyelectrolytes by spectrophotometric method. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 169-176.
- Franchetti, S. M. M., Marconato, J. C. (2006). Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Quimic Nova*, 29, 811-816.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H., & Sun, Y. (2005). Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes Pigments*. 64, 187-192.
- Guaratini, C. C. L., Zanoni, M. V. B. (2000). Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23, 71-78.
- Hourston, D. J. (2010). Degradation of Plastics and Polymers. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 3, p. 2369-2386.
- Jewell, C. M., Fuchs, Stephen M., Flessner, R. M. (2007). Multilayered films fabricated from an oligoarginine-conjugated protein promote efficient surface-mediated protein transduction. *Biomacromolecules*, 8, 857-863, 2007.
- Klemchuk, P. P., (1983). Influence of Pigments on the Light Stability of Polymers: A Critical Review. *Polymer Photochemistry*, 3, 1-27.
- Kimura, Y. I., Gonçalves Jr., A. C., Stolberg, J., Laranjeira, M.C. M., Fávere, V. T. (1999). Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 51-57.
- Kunz, A., Mansilla, H., & Duran, N. (2002). A degradation and toxicity study three textile reactive dyes by ozone. *Environmental Technology*, 23, 911-918.

- Li, G., Fan, H., Ma, J., Li, Y., Wan, Y., Zhao, X.S. (2010). Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 342-347.
- Lu, Y., Lunkenbein, T., Preussner, J. (2010). Composites of Metal Nanoparticles and TiO₂ Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *Langmuir*, 26, 4176-4183.
- Mondal, S., Ouni, H., Dhahbi, M. (2012). Kinetic modeling for dye removal using polyelectrolyte enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 229, 381-389.
- Moura, J. C. V. P., Oliveira-Campos, A. M. F., Griffiths, J. (1997). The effect of additives on the photostability of dyed polymers. *Dyes Pigments*, 33, 173-196.
- Mulligan, K., Jakubek, Z. J., Johnston, L. J. (2011). Supported Lipid Bilayers on Biocompatible Polysaccharide Multilayers. *Langmuir*, 27, 14352-14359.
- Omer, M., Islam, M.T., Khan, M., Kang, I.-K., Park, S.Y. (2014). Liquid crystal-based biosensors using a strong polyelectrolyte-containing block copolymer, poly (4-cyanobiphenyl-4'-oxyundecylacrylate)-b-poly (sodium styrene sulfonate). *Macromolecular Research*, 22, 888-894.
- Ouni, H., Dhahbi, M. (2010). Spectrometric study of crystal violet in presence of polyacrylic acid and polyethylenimine and its removal by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 72, 340-346.
- Peña, J. M., Allen, N. S., Edge, M., Liauw, C. M., Valange, B. (2001). Studies of synergism between carbon black and stabilisers in LDPE photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 72, 259-270.
- Pospíšil, J., Nešpurek, S. (2000). Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Progress in Polymer Science*, 25, 1261-1335.
- Randall S. W., McPhillips, A. M. (2006). Formulation of sodium polystyrene sulfonate suspension for the treatment of hyperkalemia. US2007248564 (A1).

Rivera-Gil, P.; De Koker, S.; De Geest, B. G. (2009). Intracellular Processing of Proteins Mediated by Biodegradable Polyelectrolyte Capsules. *Nano Letters*, 9, 4398-4402.

Rongé, J., Bets, J., Pattanaik, S., Bosserez, T., Borellini, S., Sree, S. P., Decheb, G., Martens, J. A. (2015). Tailoring preparation, structure and photocatalytic activity of layer-by-layer films for degradation of different target molecules. *Catalysis Today*, 246, 28–34.

Rosenbauer, E. M.; Wagner, M.; Musyanovych, A. (2010). Controlled Release from Polyurethane Nanocapsules via pH-, UV-Light- or Temperature-Induced Stimuli. *Macromolecules*, 43, 5083-5093.

Ruch, D., Exposito, J., Becker, C., Aubriet, F. (2008). Surface characterization of photodegraded dyed styrene butadiene and natural rubbers, *Surf. Interface Anal.*, 40, 668–672.

Saron, C., Zulli, F., Giodano, M., Felisberti, M. (2006). Influence of copper-phthalocyanine on the photodegradation of polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 3301-3311.

Saron, C, Felisberti, M. I., Zulli, F., Giordano, M. (2008). Influence of Diazo Pigment on Polycarbonate Photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1071–1079.

Shang, J., Chai, M., Zhu, Y.F. (2003). Photocatalytic Degradation of Polystyrene Plastic under Fluorescent Light. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4494-4499

Shinji, O.; Kenichi, Y.; Hideaki, M. (2012). High purity sodium p-styrene sulfonate with excellent hue, method for producing same, sodium polystyrenesulfonate with excellent hue using same, and dispersant obtained by using the sodium polystyrene sulfate, and synthetic paste for cloth finishing. CN104736516 (A).

Shinji, O.; Hideaki, M.; Kenichi, Y. (2012). High-purity sodium para-styrene sulfonate excellent in hue, sodium polystyrene sulfate being obtained by using the same and being excellent in hue, dispersant obtained by using the sodium polystyrene sulfate, and synthetic paste for cloth finishing. JP2014080505 (A).

- Spinacé, M. A. S., De Paoli, M. A. (2005). A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim. Nova*, 28, 65-72.
- Sultan, Y., De Rosa, M. C. (2011). Target Binding Influences Permeability in Aptamer-Polyelectrolyte Microcapsules. *Small*, 7, 1219-1226.
- Sustr, D., Duschl, C; Volodkin, D. (2015). A FRAP-based evaluation of protein diffusion in polyelectrolyte multilayers. *European Polymer Journal*, 68, 665-670.
- Taori, V.P., Liu, Y; Reineke, T.M. (2009). DNA delivery in vitro via surface release from multilayer assemblies with poly(glycoamidoamine)s. *Acta Biomaterialia*, 5, 925-933.
- Tan, X., Kyaw, N. N., Teo, W. K., Li, K., (2006). Decolorization of dye-containing aqueous solutions by the polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) process using a hollow fiber membrane module. *Sep. Purif. Technol.*, 52, 110–116.
- Tao, X., Su, J. M., Chen, J. F., *et al.* (2005). A novel route for waste water treatment: photo-assisted Fenton degradation of dye pollutants accumulated in natural polyelectrolyte microshells. *Chemical Communications*, 36, 4607-4609.
- Tao, X., Su, J. M., Chen, J. F. (2006). Photooxidative degradation of dye pollutants accumulated in self-assembled natural polyelectrolyte microshells under visible radiation. *Chemistry-A European Journal*, 12, 4164-4169.
- Tiefeng, H.; Yongqiang, W. (2012). Manufacturing method of nanofiltration flat sheet membrane containing sodium polystyrene sulfonate. CN103191650 (A).
- Toledo, R. A. S. (2004). 3R- Reduzir, reciclar, reaproveitar. *Química Têxtil*, 74, 08-14.
- Uhlig, K., Madaboosi, N., Schmidt, S. (2012). 3d localization and diffusion of proteins in polyelectrolyte multilayers. *Soft Matter*, 8, 1786-11789.
- Verna, A. K., Bhunia, P., Dash, R. R. (2012). Supremacy of Magnesium Chloride for Decolourisation of Textile Wastewater: A Comparative Study on the Use of Different Coagulants. *J. Environ. Manage.*, 93, 154–168.

- Vilaseca, M., López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, C. (2014). Valorization of Waste Obtained from Oil Extraction in MoringaOleifera Seeds: Coagulation of Reactive Dyes in Textile Effluents. *Materials*, 7, 6569-6584.
- White, J. R.,Turnbull, A. (1994). Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modeling. *Journal of Materials Science*, 29, 584-613.
- Yong, G. H. (2006). Preparation method of light colour high purity sodium polystyrene sulfonatecation exchange resin. CN1830567 (A).
- Young-Wook, C., Seungyeol, L., Kyungbae. (2007). Probe diffusion from dilute to concentrated in polyelectrolyte solution: Salt effect. *Journal of Colloid And Interface Science*, 313, 469-475.
- Zhang, Q., Wang, X., Barrett, C. J. (2009). Spacer-Free Ionic Dye-Polyelectrolyte Complexes: Influence of Molecular Structure on Liquid Crystal Order and Photoinduced Motion. *Chemistry of Materials*, 21, 3216-3227.
- Zheng, C., Petralia, R. S., Wang, Y; Kachar, B. (2011). Fluorescence Recovery After Photobleaching (FRAP) of Fluorescence Tagged Proteins in Dendritic Spines of Cultured Hippocampal Neurons. *J. Vis. Exp.*, 50, 2568 -2574.
- Zoppas, B C. D. A. (2011). Degradação Biológica do PVC em Aterro Sanitário e Avaliação Microbiológica. *Polímeros*, 21, 210-216.
- Zhuk, A., Selin, V., Zhuk, I. (2015). Chain Conformation and Dynamics in Spin-Assisted Weak Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir*, 31, 3889-3896.

Anexo 1

Palavrase combinações utilizadas	Scopus	SciELO	Web of Science
“Sodium polystyrene sulfonate”	149	3	137
Dye	138,138	661	75,248
“Crystal violet”	3,215	49	2,541
Degradation	275,431	2.947	266,687
Sensitizer	8,150	13	5,205
Polyelectrolyte	10,763	32	15,083
Photolysis	13,938	51	13,072
Photobleaching	5,911	2	4,156
Polyelectrolyte and dye	843	1	503
Polyelectrolyte and degradation	305	1	485
Polyelectrolyte and photobleaching	40	0	46
Polyelectrolyte and degradation and dye	31	0	34
Polyelectrolyte and photolysis	17	0	9
“Sodium polystyrene sulfonate” and dye	18	0	2
Polyelectrolyte and “crystal violet”	6	0	13
Polyelectrolyte and photobleaching and dye	6	0	5
Polyelectrolyte and degradation and “crystal violet”	0	0	1
“Sodium polystyrene sulfonate” and degradation	1	0	2
“Sodium polystyrene sulfonate “and photobleaching and dye	1	0	1
“Sodium polystyrene sulfonate” and photobleaching	1	0	0

Polyelectrolyte and sensitizer and dye	0	0	0
Polyelectrolyte and sensitizer and “crystal violet”	0	0	0
Polyelectrolyte and photobleaching and “crystal violet”	0	0	0
Polyelectrolyte and photolysis and “crystal violet”	0	0	0
Polyelectrolyte and photobleaching and sensitizer and “crystal violet”	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate”and sensitizer	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and “crystal violet”	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and photolysis	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and degradation and dye	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and sensitizer and dye	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and sensitizer and crystal violet”	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and photobleaching and “crystal violet”	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and photolysis and “crystal violet”	0	0	0
“Sodium polystyrene sulfonate” and photobleaching and sensitizer and “crystal violet”	0	0	0

CAPÍTULO 2 (Artigo II):
DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA DO CORANTE VIOLETA CRISTAL

Degradação foto-oxidativa do corante violeta cristal

Raquel do Nascimento Albuquerque, João Sammy Nery de Sousa¹*

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados - LIMAV, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, CEP 64049-550.

*raquelhandia@hotmail.com **

RESUMO

Alguns corantes da classe triarilmetano, como é o caso do violeta cristal, tem sido usado como sensibilizador na degradação foto-oxidativa, degradação fotocatalítica e na terapia fotodinâmica. O presente trabalho teve como objetivo investigar a degradação foto-oxidativa do corante violeta cristal, através da fotólise nas concentrações $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, $7,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, $8,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. As amostras foram irradiadas por 240 minutos sob luz UV em câmara de radiação, a 25°C a 700 rpm. O processo de degradação foi monitorado através de análise Espectrofotômetro UV-Vis. O mecanismo de degradação do VC foi proposto através dos fotoprodutos identificados por cromatografia. Foram observados um decréscimo nas bandas de absorção do corante violeta cristal, sendo que na concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, houve uma maior taxa de degradação. Observou-se também um aumento de absorção atribuído aos fotoprodutos da fotodegradação do VC, no qual via utilizada para obtenção desses produtos é N-desmetilação.

Palavra-chaves: Fotólise, triarilmetano, mecanismo.

ABSTRACT

Some triarilimino class of dyes, such as crystal violet, have been used as sensitizer in photo-oxidative degradation, photocatalytic degradation and photodegradation of polymers. This study aimed to investigate the photo-oxidative degradation of crystal violet dye through photolysis with concentrations $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, $7,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, $8,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ and $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, and these were irradiated for 240 minutes using a radiation chamber, wherein the upper housing has a Hg vapor lamp. The degradation process was monitored by Molecular Absorption Spectrophotometer analysis in the UV-vis region. The VC degradation mechanism was proposed by the photoproducts identified by HPLC-MS.

Keyword: degradation photooxidative, crystal violet, mechanism

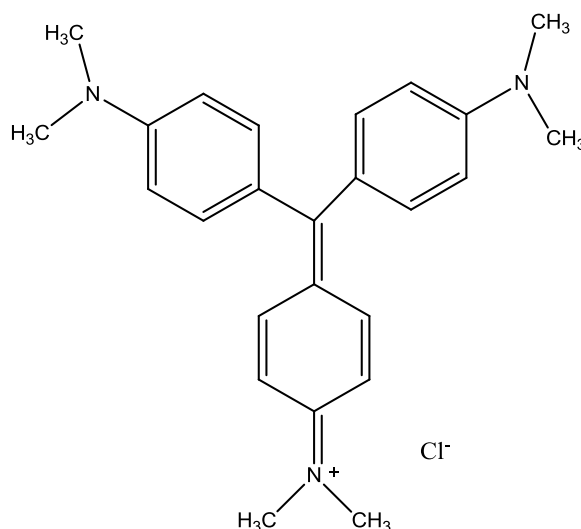
1.0 INTRODUÇÃO

Corantes são moléculas orgânicas que apresentam em sua estrutura grupos cromóforos responsáveis pela absorção de luz na região visível do espectro eletromagnético (Machado, 1999). Os corantes podem ser classificados de acordo com sua fixação na fibra têxtil ou de acordo com a sua estrutura química. Quanto à fixação os mais conhecidos, incluem Básicos ou catiônicos, Ácidos ou aniônicos, Azóicos, Dispersivos ou não-iônicos, Reativos e Metalizados (Calvete, 2011; Ajmal, *et al.* 2014).

O corante violeta cristal, apresentado na Figura 1, é um corante catiônico pertencente à classe dos Triarilmetano, que corresponde aos corantes que possuem em sua estrutura o grupo arilmetano constituído por um carbono central ligado a três anéis aromáticos, sendo uma classe importante de corante comercial (Duxbury, 1993; Liu, *et al.* 2015).

A utilização do corante VC pode ser variada e tem sido associado à atividade antimicrobiana, mais precisamente sobre fungos, além de atuar como um excelente agente identificador de bactérias gram-positivas e gram-negativas. (Mori, Cassela, 2009; Sahoo, Gupta, Pal, 2004; Santos, 2005; Chen, 2007; García-Río, *et al.* 2007; Pandey, Pandey e Upadhyay, 2011). Este também é considerado como fotossensibilizador na terapia fotodinâmica, que propõe a destruição localizada do tecido defeituoso, tal como a desativação de vírus, destruição de bactérias e fungos (Biel, Heights, Minn, 2000; Machado, 1999; Baptista e Indig, 1998).

Figura 1- Estrutura química do corante 4',4'- Bis (Dimetilamina)-Benzofenona



Fonte: Adaptado de Santos et al. 2005

Como visto, o corante violeta cristal possui variadas aplicações, porém a sua estabilidade frente à luz é um problema para a degradação desses compostos (Liu, *et al.* 2014; Yassumoto, Monezi e Takashima, 2009).

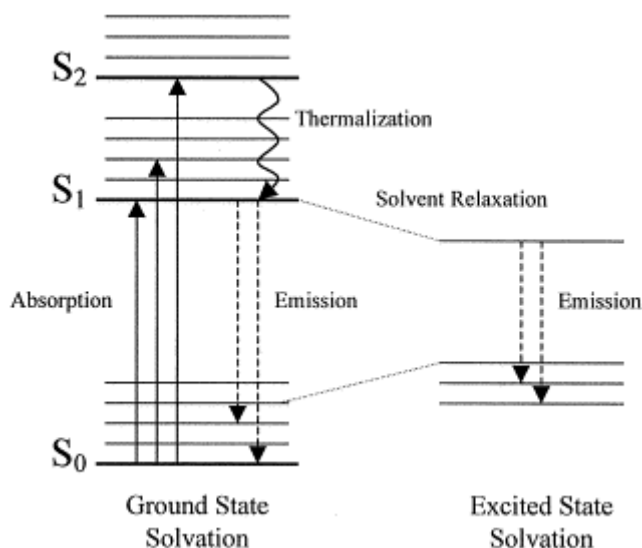
A degradação fotoquímica de corantes pode provocar mudanças na estrutura, formando novos produtos, devido os processos de interação da molécula do corante na presença da luz (Onu, *et al.*1998). Alguns fatores devem ser considerados na degradação de corantes como: a concentração do corante, umidade, temperatura, luz, dentre outros (Weyermann, *et al.* 2009).

Dentre os fatores citados que influenciam na degradação, a luz é bastante importante quando se trata de degradação foto-oxidativa, visto que, dependendo do tipo de radiação poderá acelerar o processo de degradação (Gouvêa, *et al.* 2014).

Os processos decorrentes da absorção de luz em uma molécula, como é o caso dos corantes, são apresentados no diagrama de Jablonski da Figura 2. A formação de uma espécie excitada é decorrente da absorção de um fóton de energia

e a molécula pode perder a energia absorvida por diversas formas, dentre elas a emissão de luz. As transições radiativas envolve a fluorescência que se baseia numa espécie no estado excitado singlete, em que a espécie excitada não muda a orientação do spin, ou seja, os elétrons continuam desemparelhados. Portanto, o retorno ao estado fundamental é permitido ocorrendo com rapidez e emissão de um fóton, já a fosforescência consiste numa espécie no estado excitado tripleto, no qual a espécie excitada muda à orientação do spin ficando emparelhado com elétron que permaneceu no orbital fundamental. As transições não radiativas inclui a conversão interna (IC) que ocorre entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, ao contrário do IC a conversão intersistema ocorre entre dois estados eletrônicos de multiplicidade diferentes (Croney, Jameason e Learmonth, 2001).

Figura 2. Diagrama de Jablonski representando os estados energéticos excitados e as transições entre estados.



Fonte: Croney, Jameason e Learmonth, 2001

Em se tratando da degradação foto-oxidativa dos corantes triarilmetano, dependendo do solvente escolhido é possível observar as diferenças, devido as propriedades que cada solvente possui (Lewis, Magel e Lipkin, 1942). De acordo com Weyermann e colaboradores (2009) o comportamento do violeta cristal na presença de água possui uma diminuição e um deslocamento no máximo de absorção, já em etanol não foi observado nem um desvio no máximo de absorção, isso se deve da interação da substância com o solvente, que possivelmente resulta em configuração eletrônica ligeiramente diferente refletindo no perfil de absorção dos solventes envolvidos. Ainda é possível observar que os produtos formados da degradação do VC em água se dar via N-desmetilação, enquanto que com etanol não segue esta via.

A N-desmetilação consiste na substituição de grupos metila do corante por átomos de hidrogênio, havendo uma diferença de massa de 14 u, após exposição à luz (Weyermann, *et al.* 2009)

Nessa perspectiva o presente trabalho tem como objetivo investigar a degradação foto-oxidativa do corante Violeta Cristal, identificando os produtos oriundos da fotodegradação pela técnica de cromatografia.

2.0 PARTE EXPERIMENTAL

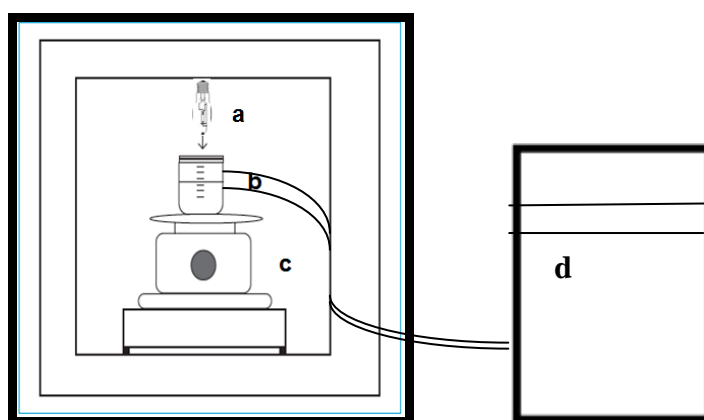
2.1 Preparo das soluções de corante Violeta Cristal (VC)

As soluções do corante violeta cristal foram preparadas nas concentrações $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a partir de solução estoque de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas usando água destilada e foram estocadas na ausência de luz por um tempo máximo de 15 dias a fim de evitar a degradação dos mesmos.

2.2 Sistema de Radiação

As fotólise foram realizadas em uma câmara de radiação conforme é ilustrado na Figura 3

Figura 3. (a) lâmpada de mercúrio 125W sem bulbo, (b) reator fotoquímico (c) agitador magnético, (d) banho termostático.



Fonte: Adaptado de Schneider, *et al.* 2014

2.3 Fotólise

As soluções de corante, foram irradiadas por no máximo 240 minutos utilizando como fonte de radiação UV uma lâmpada de Hg de 125W sem bulbo sob agitação magnética de 700 rpm. A solução foi irradiada em reator de vidro borossilicato com controle temperatura ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Alíquotas de 3,0 mL foram retiradas com auxílio de uma seringa graduada interligado a uma cânula de silicone em intervalo de tempo pré-estabelecidos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min). As amostras foram armazenadas em recipientes envoltos em papel alumínio.

2.4 Monitoramento Cinético

Para monitorar a diminuição da banda de absorção em 580 nm, equivalente ao máximo de absorção, foi utilizado espectrofotômetro UV-Vis (CARY 300) na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. A taxa de degradação foi calculada através da Equação 1 (Liu, *et al.* 2014).

$$\% \text{ de degradação} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

A_0 é absorbância no tempo inicial;

A_t é Absorbância no tempo final.

2.5 Obtenção dos fotoprodutos

A técnica de cromatografia foi utilizada para identificar os fotoprodutos a partir da fotólise do corante VC, no qual, o corante ficou sob radiação UV por intervalo de tempo de 0 a 51 h, sendo que, alíquotas de 3,0 mL foram coletadas para serem analisadas.

3.0 RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Influência da concentração de corante VC no processo de fotólise.

A concentração de corante é um parâmetro importante no processo de fotodegradação, assim as concentrações utilizadas no trabalho foram escolhidas levando em consideração a ausência do efeito de agregação nos espectros de absorção na região de 580 nm, sendo assim possível aplicar a Lei de Lambert-Beer apresentada pela relação matemática na Equação 2 (Skoog, *et al.* 2006).

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

A = Absorbância;

T = Transmitância;

P_0 = Potência radiante incidente;

P = Potência radiante transmitida

ϵ = Absortividade molar;

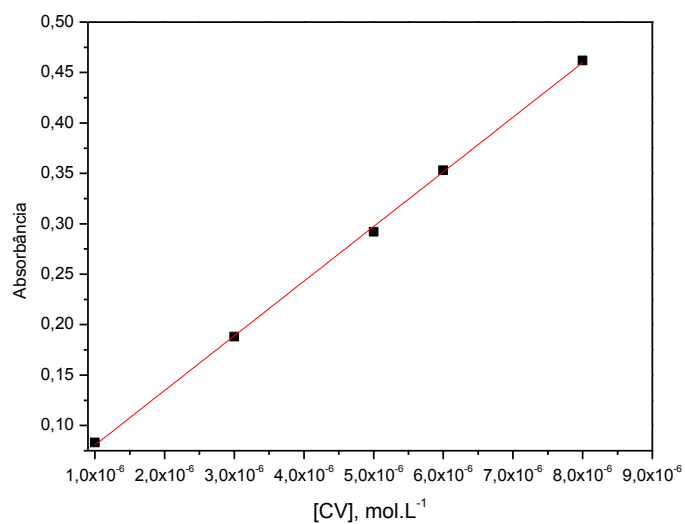
b = caminho óptico da mostra;

c = concentração do absorvente.

A Figura 4 mostra a curva padrão obtida para a faixa de concentração entre $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e o valor obtido para absortividade molar foi de

$5,41 \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, o que nos permitir atribuir as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, ou seja, transições permitidas.

Figura 4 - Curva padrão do corante VC nas diversas faixas de concentração.



As figuras de 5a a 5d apresentam os espectros de absorção do corante violeta cristal nas diferentes concentrações em função do tempo de irradiação.

Figura 5a - Espectros de absorção de VC 5×10^{-6} mol.L⁻¹ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos.

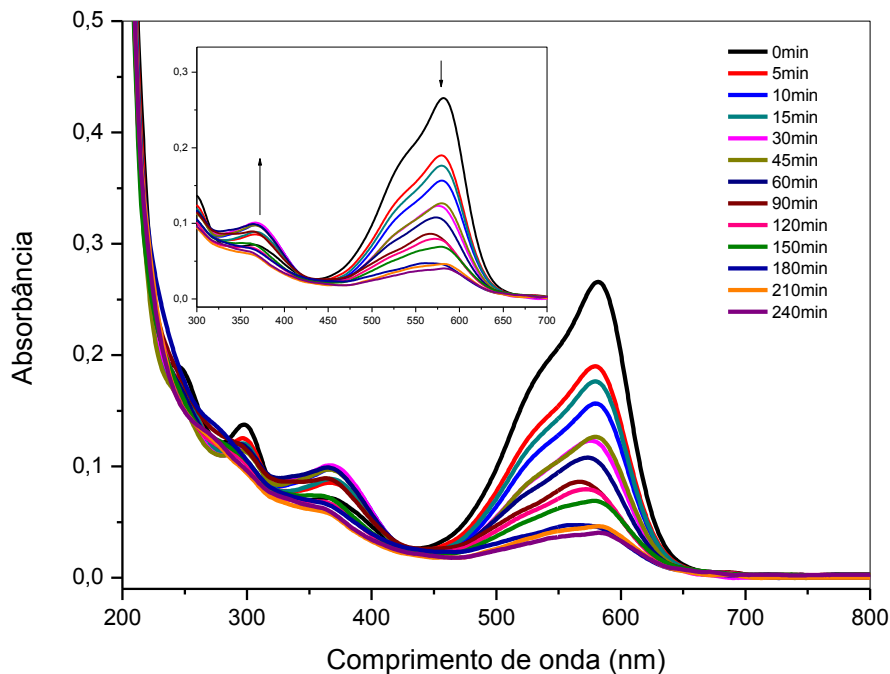


Figura 5b - Espectros de absorção de VC 7×10^{-6} mol.L⁻¹ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos.

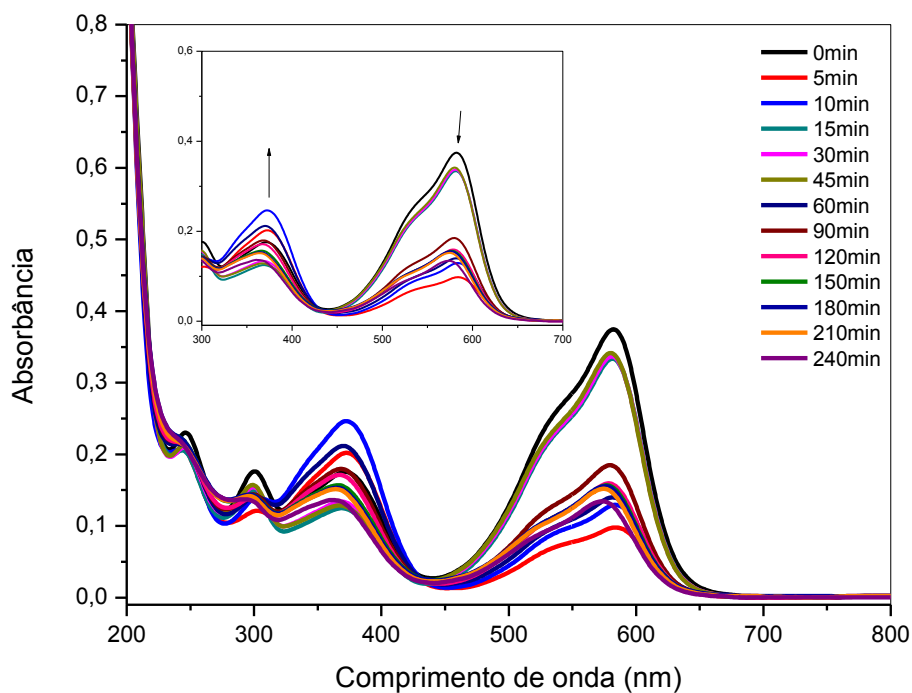


Figura 5c - Espectros de absorção de VC 8×10^{-6} mol.L $^{-1}$ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos.

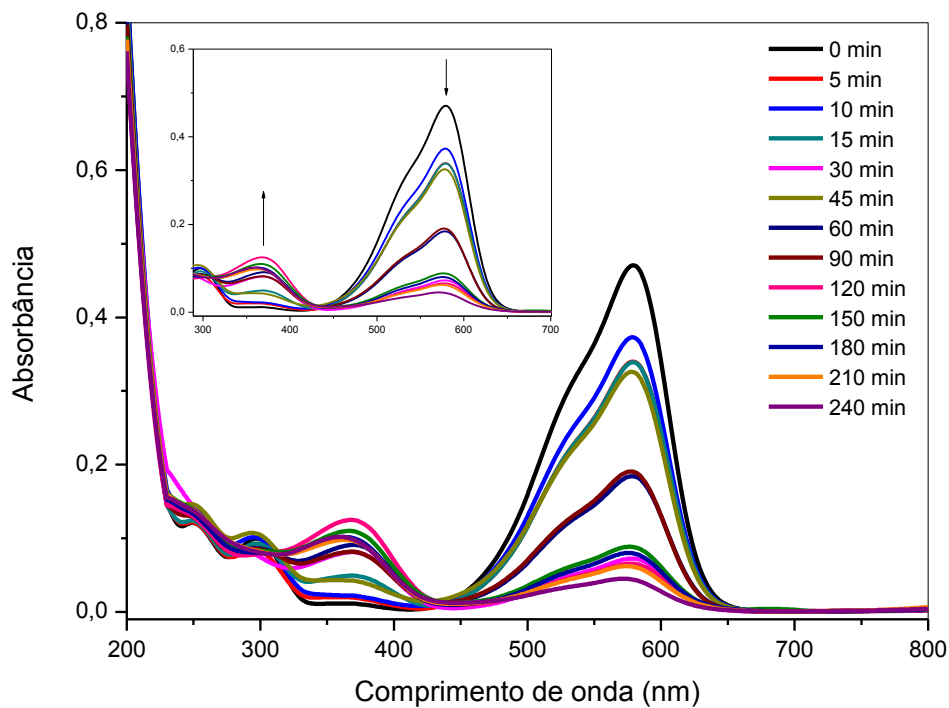
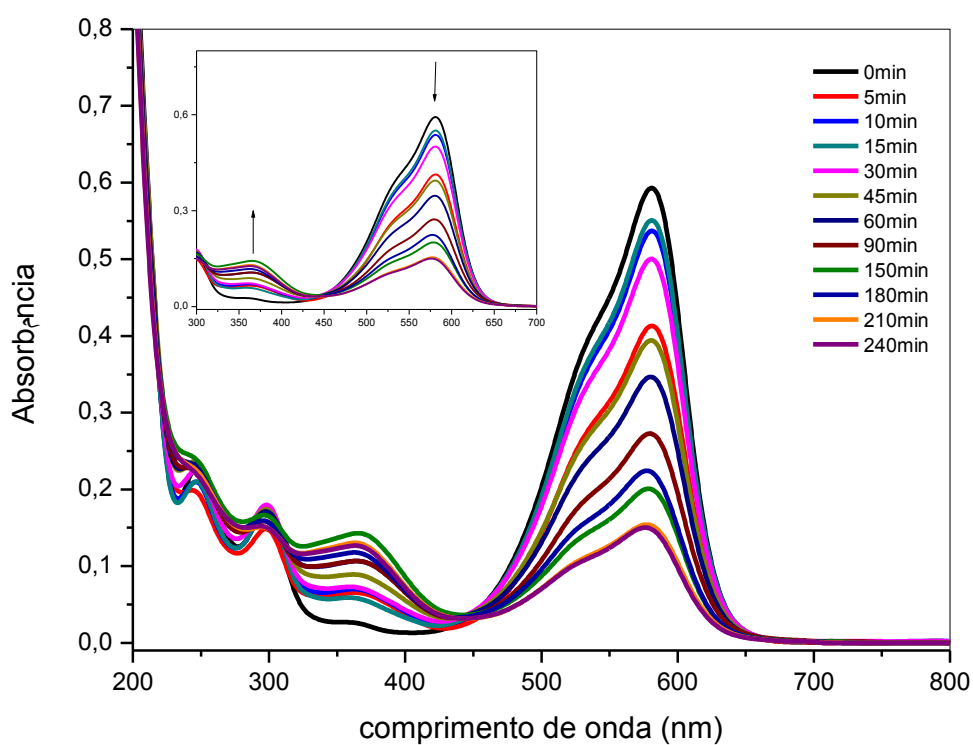


Figura 5d - Espectros de absorção de VC 1×10^{-5} mol.L $^{-1}$ em solução aquosa (200 a 800 nm) após irradiação por 240 minutos.

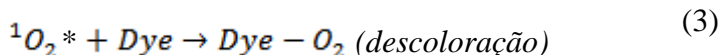
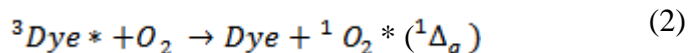
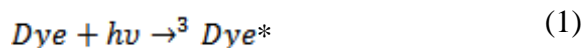


A banda de absorção presente na região entre 458-650 nm corresponde ao corante violeta cristal e é atribuída às transições $\pi-\pi^*$ que ocorrem no anel aromático (Duxbury, 1993). Com base nas Figuras 5a a 5d, observou-se a diminuição das bandas de absorção do corante após 240 min de irradiação. Um aumento de absorção foi evidenciado em 368 nm e tem sido atribuído à formação de fotoprodutos gerados pela fotodegradação desse corante, verificou-se um deslocamento hipsocrômico resultante provavelmente da oxidação do VC (Chen, *et al.* 2006).

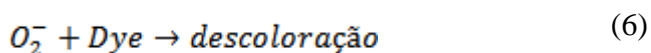
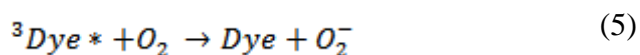
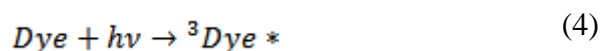
De acordo (Chen *et al.* 1998; Brezová, *et al.* 2003; Karapire *et al.* 2005; Li *et al.*, 2016) o mecanismo de uma reação de fotooxidação envolvendo corantes, envolve várias espécies reativas de oxigênio como superóxido (O_2^-), radical hidroxila ($\cdot OH$) e oxigênio singlete (1O_2). Existem duas rotas para reações de foto-oxidação: Transferência de energia e transferência de elétron, como mostra Figura 6.

Figura 6. Mecanismo de foto-oxidação de uma molécula de corante (a) via transferência de energia e (b) via transferência de elétron.

a) Transferência de energia



b) Transferência de elétron



No caso tanto a transferência de energia quanto a transferência de elétron envolve a participação de oxigênio singlete que pode ser explicada da seguinte forma: o corante (*Dye*), após absorver um fóton de energia alcança o nível de maior energia no estado triplete (³*Dye*). Na presença de oxigênio molecular a espécie excitada transfere energia e promove a formação de oxigênio singlete (¹O₂) e /ou a formação de íon superóxido.

Desta forma, o corante violeta cristal segue a via transferência de energia, pois o corante no estado (³*Dye*) na presença de oxigênio molecular transfere energia e promove a formação de oxigênio singlete (¹O₂).

A taxa de degradação do corante é forma de avaliar o efeito da concentração no processo de fotodegradação. A Tabela 1 apresenta a taxa de degradação das soluções nas diferentes concentrações, determinadas usando a Equação 2.

Tabela 1- Taxa de degradação da solução de corante VC em diferentes concentrações.

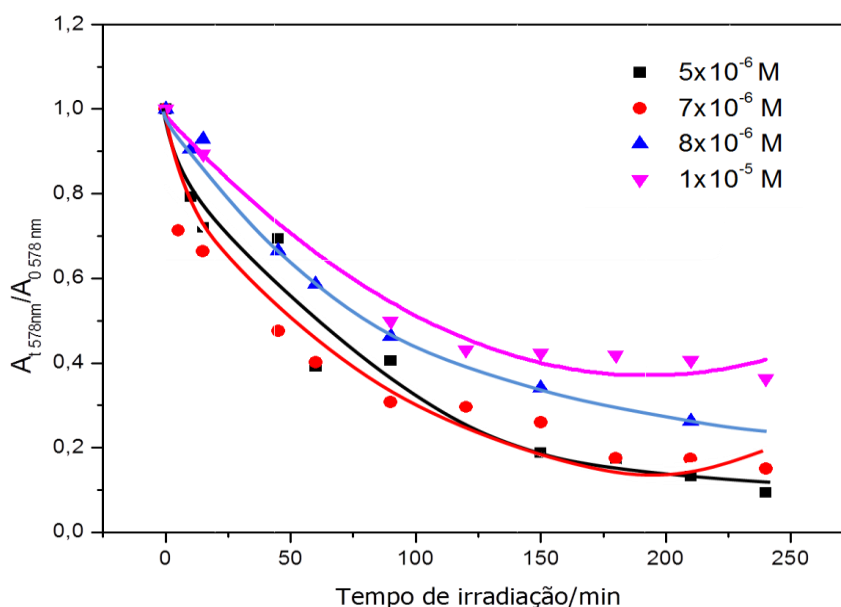
[CV] / mol.L⁻¹	% Degradação (240 min)
5x10 ⁻⁶	90,47
7x10 ⁻⁶	84,86
8x10 ⁻⁶	74,78
1x10 ⁻⁵	64,27

Na concentração 5x10⁻⁶ mol. L⁻¹ verificou-se a melhor taxa de degradação, uma vez que a taxa de degradação do corante diminui com o aumento da concentração, isso pode estar associado a um aumento de espécies excitadas o que, conseqüentemente, favorece o processo de colisão entre essas espécies e

promove a desativação ao estado fundamental (Rohatgi-Mukheruee, 1978). Os resultados demonstram que a taxa de degradação para o corante VC na concentração 5×10^{-6} mol. L⁻¹ praticamente foi o dobro em relação a solução mais concentrada 1×10^{-5} mol. L⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 7 revelaram que, de fato, o corante na concentração 5×10^{-6} mol.L⁻¹ apresentou degradação mais acentuada em comparação com as demais amostras. Isso provavelmente está relacionado com a constante de velocidade k que para esta concentração é igual $k = 1,43 \times 10^{-4}$ min⁻¹, sendo que, para as demais concentrações há um decréscimo na constante de velocidade.

Figura 7 - Mudança de absorção a 580 nm durante a irradiação de diferentes concentrações VC em solução aquosa.

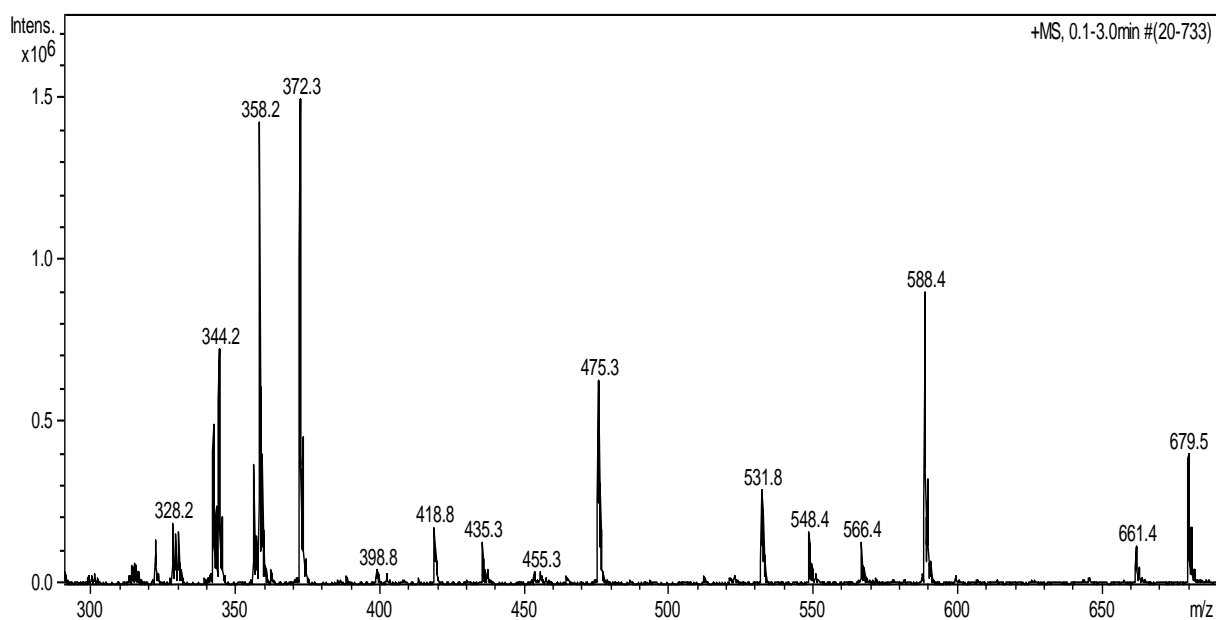


3.2 Mecanismo de degradação do corante VC

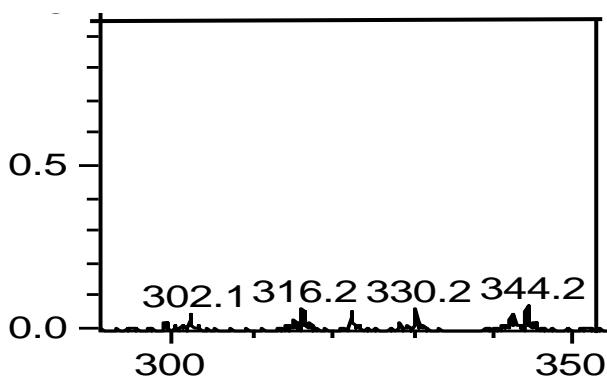
A Figura 8 apresenta os Cromatograma da Fotólise do corante CV antes e após 51 horas de radiação UV.

Figura 8 - Cromatograma da fotólise do corante VC antes (0h) e após (51h) irradiação.

0 horas



51 horas

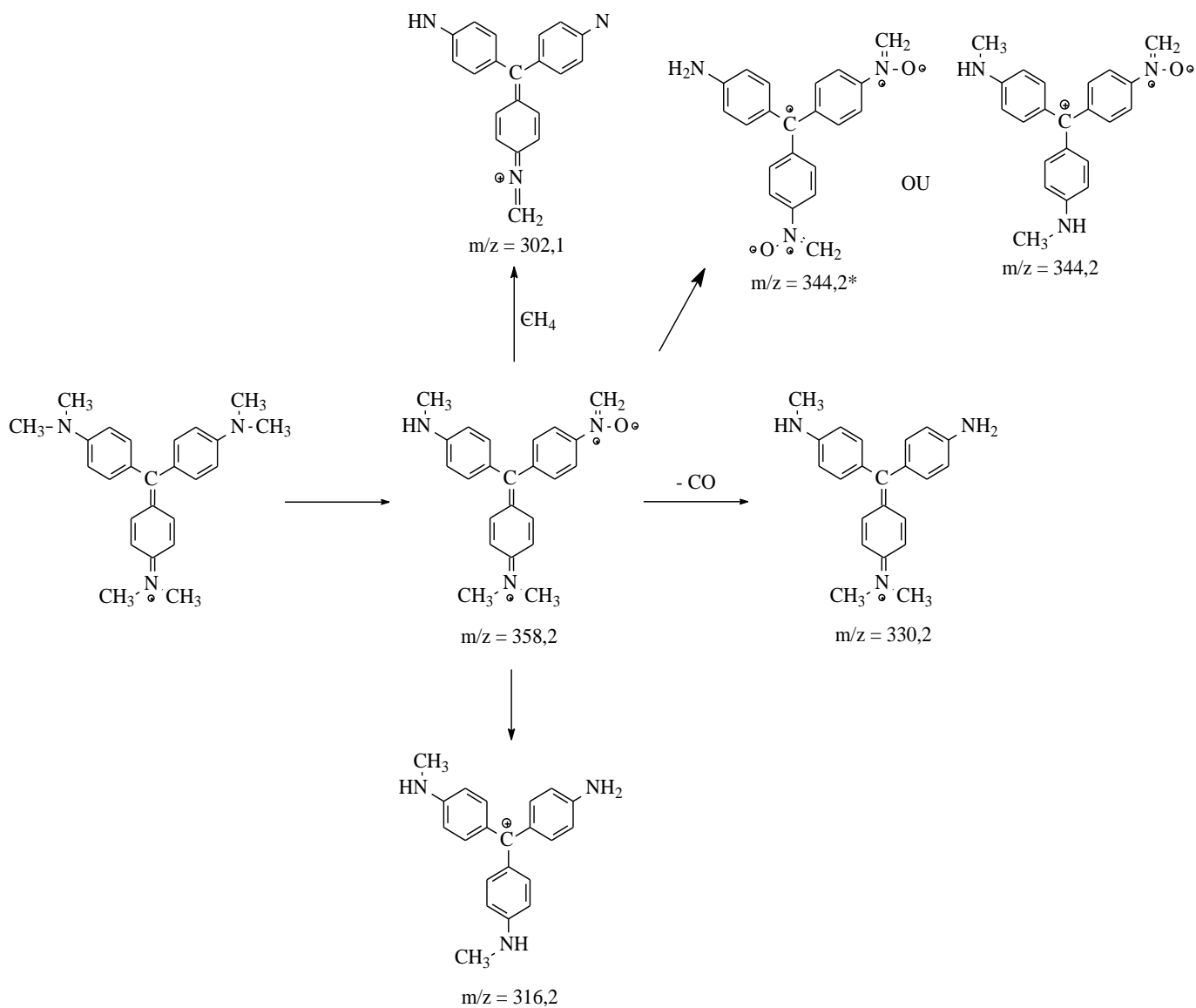


Comparando os cromatogramas de 0 e 51 h observou-se o surgimento e o desaparecimento de alguns picos, referente a fragmentação do VC, foram observado os picos $m/z = 358,2$, $m/z = 344,2$, $m/z = 330,2$, $m/z = 316,2$ e $m/z = 302,1$, verificou-se que os resultados encontrados foram semelhantes aos resultados de Favaro e seus colaboradores (2012) em um cromatograma do VC, sendo que os picos $m/z = 358,2$ observado somente em 0h e o pico $m/z = 344,2$ observados tanto em 0h como em 51 h provavelmente sejam atribuídos a contaminantes, visto que, os mesmos foram observados a 0 h, o que dá indícios dos produtos de degradação está adicionado ao corante puro, os quais esses sinais podem interferir no espectro.

Os produtos da degradação do VC podem ser obtidos por três possíveis vias que são: N-desmetilação, Clivagem oxidativa e Redução de um corante cátion no estado excitado para formação de um corante leuco (Caine, *et al.* 2001).

O mecanismo proposto para o corante VC inicia com a substituição de um grupo metila ligada ao nitrogênio por um átomo de oxigênio o que leva a formação de um grupo N-óxido responsável pelo processo de oxidação dos corantes triarilmetano (Favaro, *et al.* 2012). Os resultados encontrados na Figura 9 corroboram com os de Favaro, visto que, utilizaram a mesma via a N-desmetilação.

Figura 9 - Fotoprodutos identificados durante a fotólise do corante VC



Através do resultado mostrado na Figura 9 foi possível observar que diferentes estruturas isoméricas são proposta para o pico $m/z = 344,2$ sendo que um dos isômeros possui estrutura simétrica e outra assimétrica.

Uma das diferenças desses isômeros está na remoção dos grupos metila a partir de dois grupos benzílicos diferentes da molécula do corante violeta cristal. Resultados semelhantes foi encontrado nos trabalhos relatados por Chen, et al. 2006 e também em pesquisas realizadas por Lewis, Magel e Lipkin, 1942.

4.0 CONCLUSÃO

A melhor taxa de degradação foto-oxidativa do corante Violeta Cristal foi na concentração $5,0 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹ quando variou-se as concentrações na faixa de $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹. Este comportamento se deve ao fato que na maior concentração de corante a um aumento de espécies excitadas o que favorece o processo de colisão entre essas espécie e promove a desativação ao estado fundamental.

Na determinação do mecanismo de fotodegradação através da fotólise do corante violeta cristal sob luz UV a via utilizada para identificar os produtos de degradação foi a N-desmetilação, em que o pico $m/z = 344,2$ são isômeros.

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idrisc. H., Nadeem. M. A (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. Royal Society of Chemistry, 4, 37003-37026.

Baptista, M. S., Indig, G. L. (1998). Effect of BSA Binding on Photophysical and Photochemical Properties of Triarylmethane Dyes. J. Phys. Chem. B, 102, 4678-4688.

Biel, M. A., Heights, M.; Minn. (2000). Spatial orientation and light sources and method of using same for medical diagnosis and photodynamic therapy. PI6048-359.

Brezová, V., Pigosová, J., Havlinová, B., Dvoranová., Durovic, M. (2004). EPR study photochemical transformations of triarylmethane dyes. Dyes and Pigments, 61, 177-198.

Caine, M. A., McCabe, R. W., Wang, L., Brown, R. G., & Hepwort, J. D. (2001). The influence of singlet oxygen in the fading of carbonless copy paper primary dyes on clays. Days and Pigments, 49, 135-143.

Calvete, T. (2011). Casca de Pinhão - In Natura e Carvão Ativo- Adsorvente para remoção de corantes em efluentes aquosos. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Chen, P., Li, J., Qian, Z., Zheng, D., Okasaki, T., Hayami, M. (1998). Study on the photooxidation of a Near-infrared-absorbing Benzothiazolone Cyanine Dye. Day and Pigments, 37, 213-222.

Chen, C. C., Mai, F. D., Chen, K. T., Wu, C. W., Lu, C. S. (2007). Photocatalyzed N-de-methylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation. Days and Pigments, 75, 434-442.

Croney, J. C., Jameson, D. M., Learmonth, R. P. (2001). Fluorescence spectroscopy in biochemistry: teaching basic principles with visual demonstrations. Biochemistry and Molecular Biology Education , 29, 60-65.

Favaro, G., Confortin, D., Pastore, P., Brustolon, M. (2012). Application of LC-MS and LC-MS-MS to the analysis of photo-decomposed crystal violet in the investigation of cultural heritage materials aging. *Journal Mass Spectrometry*, 47, 1660-1670.

Duxbury, D. F. (1993). *The Photochemistry and Photophysics of Triphenilmethane Dyes in Solid and Liquid Media*. American Chemical Society, 93, 381-433.

García-Río, L., Hervella, P., Mejuto, J. C., Parajó, M. (2007). Spectroscopic and kinetic investigation of the interaction between Crystal violet and sodium dodecylsulfate. *Chemical Physics*, 3355, 164-176.

Gouvêa, M. M., Lima, G. S., Neto, A. A. S., Netto, A. D. P., Marques, F. F. C. (2014). Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. *Química Nova*, 37, 337-343.

Ghosh, S., Mondal, S., Das, S. Biswas, R. (2012). Spectroscopic investigation of interaction between Crystal Violet and various surfactants (cationic, anionic, nonionic and gemini) in aqueous solution. *Fluid Phase Equilibria*, 332, 1-6.

Karapire, C., Kus, M., Turkmen, G., Trevithick-Sutton, CC., Foot, CS., Icli, S. (2005). Photooxidation studies with perylene diimides in solution, PVC and sol-gel thin films under concentrated sun light. *Solar Energy*, 78, 5-17.

Kuramoto, N., Kitão, T. (1982). The Contribution of Singlete Oxygen to the Photofading of Triphenylmethane and Related Dyes. *Dyes and Pigments*, 3, 49-58.

Lewis, B. G. N., Magel, T. T., Lipkin, D. (1942). Isomers of Crystal Violet Ion. Their Absorption and Re-emission of Light, 64, 1774-1782.

Liu, L., Zhang, J., Tan, Y., Jiang, Y., Hu, M., Li, S., Zhai, Q. (2014). Rapid decolorization of anthraquinone and triphenylmethane dye using horseradish peroxidase: Catalytic mechanism, analysis of products and degradation route. *Chemical Engineering Journal*, 244, 9-18.

Liu, Y., Hu, M., Li, S., Zhai, Q. (2015). Removal of triphenylmethane dyes calcium carbonate-lentinan hierarchical mesoporous hybrid materials, 273, 371-380.

Li, Y., Yang, S., Sun, C., Lianhong Wang, L., Wang, Q. (2016). Aqueous photofate of crystal violet under simulated and natural solar irradiation: Kinetics, products, and pathways, Water Research, 88, 173-183.

Machado, A. E. H. (1999). Terapia Fotodinâmica: Princípio, potencial de aplicação e Perspectivas. Química nova, 23, 237-243.

Mori, M., Cassella, R. J. (2009). Estudo da sorção do corante catiônico Violeta Cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. Química Nova, 32, p. 2039-2045.

Onu, A., Palamaru, M., Tutovan, E., Cioban, C. (1998). Photodegradation of a polyamidehydroxyurethane type polymer in aqueous solution. The role of some dyes in the degradation. Polymer Degradation and Stability, 60, 465-470.

Rohatgi-Mukherjee, K.K (1978). Fundamentals of photochemistry. New Age International, 1978, 347.

Sahoo, C., Gupta, A. K., Pal, A. (2005) Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO₂. Dyes and Pigments, 66, 189-196.

Schneider, M. V., Rosa, M. F., Lobo, V. S., Baricatti, R. A. (2014). Degradação fotocatalítica de bentazon com TiO₂. Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 61-66.

Santana, V. S.S., Machado, N. R. C. F. (2006). Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada. Acta Sci. Technol, 28, 155-163.

Santos, G. S., Marques, E. P., Silva, H. A. S., Bezerra, C. W. B. (2005). Identificação do Cristal Violeta em Aguardente de Mandioca (Tiquira). Química Nova, 28, 583-586.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2006). Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, 8ª ed.

Weyermann, C., Kirsch, D., Vera, C. C., Spengler, B. (2009). Evaluation of Photodegradation of Crystal Violet upon Light Exposure by Mass Spectrometric and Spectroscopic Methods. *J Forensic Sci*, 54, 339-345.

Yassumoto, L., Monezi, N. M., Takashima. (2009). Descoloração de alguns por processos de fotólise direta e H₂O₂ /UV. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Loderina, 30, 117-124.

CAPÍTULO 3 (ARTIGO III):
DEGRADAÇÃO POLIESTIRENOSULFONATO DE SÓDIO E ÓXIDO DE
POLIETILENO EM MEIO AQUOSO USANDO CRISTAL VIOLETA

Degradação do poliestirenosulfonato de Sódio e óxido de polietileno em meio aquoso usando violeta cristal

*Raquel do Nascimento Albuquerque^{*1}, João Sammy Nery de Sousa¹*

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados - LIMAV, Centro de Ciências da Natureza-CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina-PI, Brasil, CEP 64049-550.

raquelhandia@hotmail.com

RESUMO

A degradação foto-oxidativa de polímeros têm sido abordada com frequência na literatura, e o uso de aditivos, tais como corantes, podem favorecer ou desfavorecer a degradação. O presente trabalho teve como objetivo investigar a degradação dos polímeros PEO e PSS em solução na presença do corante violeta cristal, através da fotólise nas concentrações $5,0 \times 10^{-6}$, $8,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. As amostras foram irradiadas por 240 horas para o PSS e 160 horas para o PEO sob luz visível, a ± 25 °C. O processo de degradação foi monitorado através da análise Espectrofotométrica UV-Vis. A degradação dos polímeros foi monitorada pela técnica de viscosimetria, no qual, foi observado que o PEO e o PSS na presença de VC seguem rotas distintas de degradação.

Palavras-chave: poliestirenosulfonato de sódio, óxido de polietileno, corante.

ABSTRACT

The photo-oxidative degradation of polymers have been discussed frequently in literature, and the use of assets such as dyes, may favor or disfavor degradation. This study aimed to investigate the degradation of polymers PEO and PSS in solution in the presence of crystal violet dye through photolysis in concentrations $5,0 \times 10^{-6}$, $8,0 \times 10^{-6}$ and $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. The samples were irradiated for 240 hours and 160 hours for PSS PEO under visible light, the $\pm 25 \text{ }^\circ \text{C}$. The degradation process was monitored by UV-Vis Spectrophotometric analysis. The degradation of the polymers was monitored by technique viscometry, in which it was observed that the PEO and PSS in the presence of VC follow different routes of degradation.

Keywords: sodium polystyrene sulfonate, poly(ethylene oxide), dye

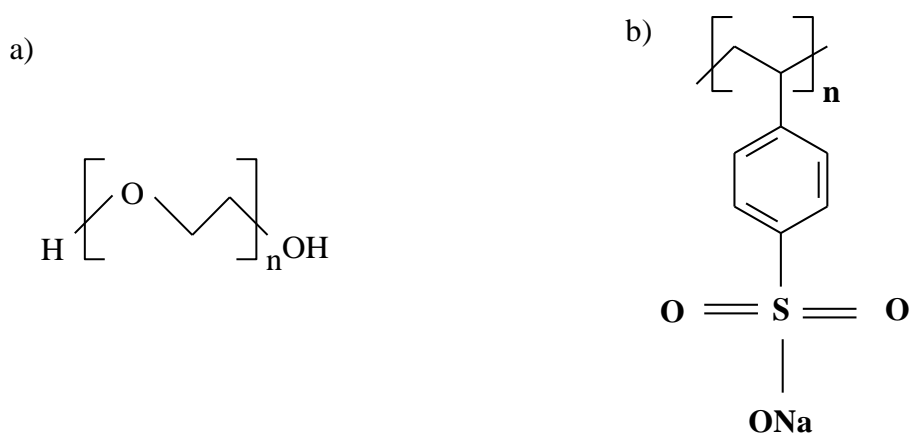
1.0 INTRODUÇÃO

Polímeros aquosos são produzidos em grande quantidade em diversos setores como a indústria, farmácia, cosmético, medicina e podem ser utilizados como surfactantes, dispersantes, dentre outros (Wesolek, *et al.* 2011; Mkhathresh e Heatley, 2002).

Contudo, sabe-se que seu descarte, quer na forma de sólidos ou ainda como soluções aquosas podem contribuir para problemas ambientais tendo em vista que, por se tratarem de uma macromolécula, podem permanecer dispersos no meio por um longo período de tempo (Hassouna, *et al.* 2007).

Dentre muitos polímeros aquosos, óxido de polietileno (PEO) e poliestirenosulfato de sódio (PSS), ambos apresentados na Figura 1, são exemplos de substâncias de relevância em diversos setores (Gardette, *et al.* 2013; Koo e Jang, 2009; Filho, *et al.* 2008; Wolterink, *et al.* 2006; Kaczmarek, *et al.* 2001)

Figura 1 – Estrutura química do óxido de polietileno (a) e poliestirenosulfato de sódio (b).



Fonte: Adaptado Silva, 2013

Fonte: Adaptado Holmström, 2007.

A produção em grande escala de poliestireno traz consequências graves para sociedade, sendo a sulfonação uma alternativa para o aproveitamento desse material, pois leva a formação de um polietrólito que pode ser utilizado como aditivos para argamassa e concretos e agente floculante no processo de tratamento de água e esgotos (Filho, *et al.* 2008; Royer e Assunção e Rodrigues, 2005).

Uma característica importante do PSS é a tendência à ionização em água, sendo, portanto, classificado como polieletrólito. Na verdade, a definição de polieletrólitos abrange uma classe de polímeros formados pela repetição de um eletrólito ou ainda que apresente em sua estrutura grupo ionizáveis e, deste modo, caracterizam-se por apresentarem propriedades tanto de macromolécula quanto de eletrólito (Batista, 2010).

Óxido de polietileno (PEO) é um polímero de cadeia simples, é considerado um homopolímero, atóxico, biocompatível e uma das características mais relevantes deste polímero é sua solubilidade em água, seja em qualquer proporção (Sionkowska, 2006; Morlat, Gardette, 2001), considerado um polímero não iônico, mas que pode se tornar um polieletrólito desde que sua estrutura química seja modificada (Wang e Janout Regen, 2010; Kaczmarek, *et al.* 2007; Soldi, *et al.* 2000).

Como se sabe, à muitas matrizes poliméricas são adicionadas substâncias com cor, tais como corantes, no entanto, estudos têm demonstrado que a presença dessas substâncias podem estabilizar ou acelerar a degradação de matrizes poliméricas, justificando assim a necessidade de estudar os mecanismos envolvidos na fotodegradação de polímeros (Saron e Felisbert, 2006).

Nessa perspectiva o presente trabalho tem como objetivo investigar a fotodegradação do PEO e do PSS em solução aquosa na presença do corante catiônico violeta cristal.

2.0 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Reagentes

Poliestirenosulfonato de sódio (Aldrich), óxido de polietileno (Aldrich) e violeta cristal (Vetec) foram utilizados sem purificação prévia. A massa molar média dos polímeros utilizados foi de $1.000.000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $100.000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente.

Os teste de degradação foram realizados com auxílio de lâmpada mista de vapor de mercúrio (Philips 160W) e radiômetro (Hanna, HI 97500).

2.2 Metodologia

2.2.1 Preparo das amostras

Soluções de PEO e PSS com concentração de $1,0\text{g L}^{-1}$ foram preparadas pela dissolução desses polímeros em água Milli-Q à temperatura ambiente. Foi avaliada a ação fotossensibilizadora de soluções de corante violeta cristal na concentrações $1,0\times 10^{-5}$, $8,0\times 10^{-6}$ e $5,0\times 10^{-6}\text{mol L}^{-1}$.

2.2.2 Ensaio de fotodegradação

As soluções de polímero contendo corante foram irradiadas por 160 horas com lâmpada comercial e intensidade de irradiação $5,3\text{mW/m}^2$. As amostras foram coletadas em determinados intervalos de tempo (0,3,5,19,40,64,89 e 160 h), e a

altura da amostra com relação a fonte de luz era ajustada conforme a necessidade de manutenção da intensidade da luz medida no início do processo.

2.2.3 Técnicas para caracterização

2.2.3.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Espectrofotômetro UV-Vis (CARY 300) na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm foi utilizado para monitorar as variações espectrais correspondentes as bandas de absorção referentes ao corante e ao polímero.

2.2.3.2 Viscosimetria

As medidas viscosimétricas foram feitas com auxílio de um viscosímetro de Gilmont à temperatura ambiente. Para o monitoramento da degradação, fez-se uso da viscosidade intrínseca obtida com base na Equação 1 (em que η_{sp} e η_{rel}) (Kaczmarek, 1996) correspondem à viscosidade específica e relativa, respectivamente e C corresponde à concentração em g/dL.

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{C} (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})^{1/2} \quad \text{Eq.1}$$

Com base nos dados de viscosidade intrínseca foi possível calcular os valores de quebra de cadeia (S) com base na Equação 2 (Kaczmarek,1996) mostrada abaixo

$$S = \left(\frac{\eta_0}{\eta_t} \right)^{\frac{1}{\alpha}} - 1 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde η_0 corresponde à viscosidade intrínseca antes de iniciar a radiação e η_t refere-se ao valor de viscosidade após o tempo (t) de exposição à luz. A constante α é um parâmetro relacionado à rigidez das cadeias poliméricas (Brandup e Imergut, 1970). Para os polímeros utilizados, tem-se relatado que os valores de α correspondem à 0,83 para o PEO e 0,76 para o PSS (Khan, 2006; Osajima, 2009)

Em processos de degradação de polímero o monitoramento da massa molar viscosimétrica (M_v) pode ser calculado com base nos valores de viscosidade intrínseca anteriormente calculados, conforme mostra a expressão matemática abaixo Equação 3 (Velázquez, *et al.* 2013)

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad \text{Eq.3}$$

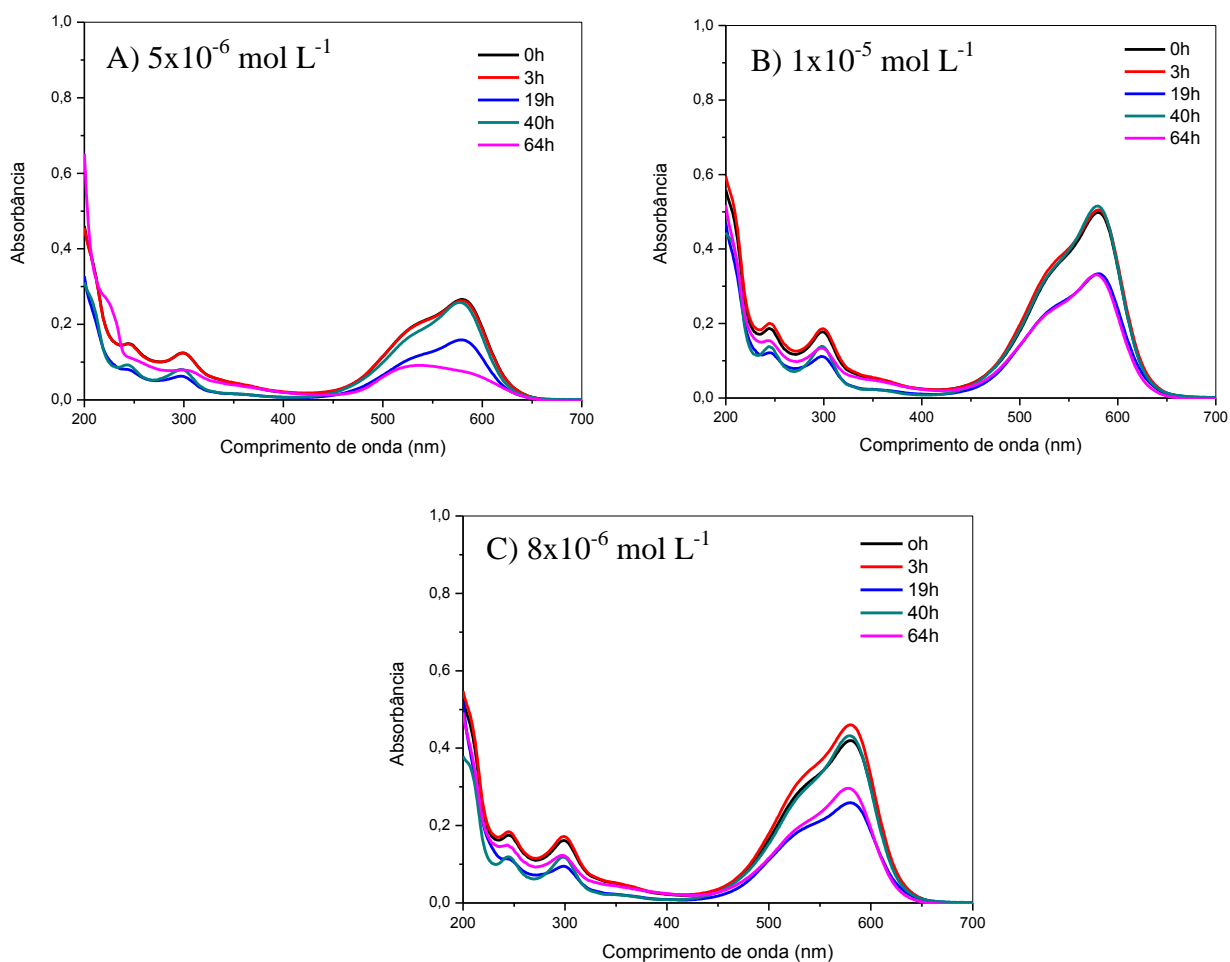
Nesse caso, K é uma constante previamente informada na literatura e assume valores iguais a $6,103 \times 10^{-5} \text{ dL g}^{-1}$ e $4,61 \times 10^{-2} \text{ g mL}^{-1}$ para PEO e PSS, respectivamente (Khan, 2006; Osajima, 2009).

3.0 RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Ensaio de degradação de PEO

O comportamento do óxido de polietileno contendo corante nas diversas faixas de concentração foi avaliado por meio da técnica espectroscópica de absorção no UV-Vis. A Figura 2 apresenta os espectros de absorção das amostras irradiadas nas diferentes concentrações.

Figura 2 – Espectro de absorção de PEO aquoso na presença do VC nas faixas de concentração estudadas.



Conforme discutido no capítulo 2, a banda de absorção presente em 580 nm é correspondente ao corante violeta cristal e provém da transição $\pi-\pi^*$ do anel aromático do mesmo (Duxbury,1993). Estabelecendo um comparativo com os resultados apresentados na fotólise do corante (Figura 5 capítulo 2), não foi observado aumento de absorção na região correspondente aos fotoprodutos decorrentes da degradação desse corante, o que sugere que a degradação do mesmo quando na presença do óxido de polietileno aquoso não segue a rota de N-desmetilação sugerida para a fotólise em radiação UV. No entanto, o monitoramento da banda presente em 580 nm, revelou que com o decorrer da irradiação, houve a diminuição da banda do corante.

Estudos sugerem que óxido de polietileno apresenta banda de absorção em $\lambda < 300$ nm (Kaczmarek, 2001), assim a avaliação do efeito do corante na matriz de PEO foi feita considerando a região de 245 nm. O monitoramento dessa região permitiu observar que, com o decorrer da irradiação, ocorreu um discreto alargamento na banda de absorção do PEO, o que, provavelmente, deve estar relacionado a sua degradação. Autores têm (Yousif e Haddad, 2013; Pinto, *et al.* 2013) descrito que, em se tratando de fotodegradação de polímeros, é possível afirmar que essa região corresponde à presença de substâncias com ligação duplas conjugadas ou compostos oxigenados. Com base nessas observações, é possível que o corante violeta cristal esteja auxiliando a fotodegradação do PEO.

3.1.2 Medidas de viscosidade

Uma forma eficaz de monitorar a degradação polimérica se dá a partir do uso da técnica de viscosimetria. Assim, a Tabela 1 apresenta os valores de viscosidade intrínseca ($\eta_{\text{intrins.}}$) calculados com base na Equação 1.

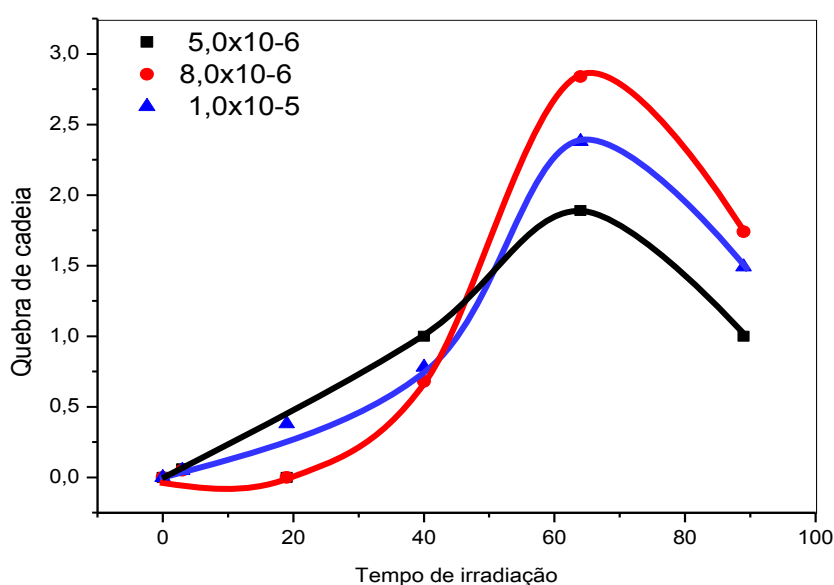
Tabela 1- Valores de viscosidade intrínseca para as soluções de PEO contendo corante Violeta Cristal nas concentrações $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

$\eta_{\text{intrins.}}$ Tempo (h)	PEO + VC $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	PEO + VC $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	PEO + VC $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
0	1,87	1,78	1,87
3	1,78	1,96	2,13
5	1,96	1,87	1,96
19	1,87	1,78	1,42
40	1,05	1,15	1,15
64	0,77	0,58	0,68
89	1,05	0,77	0,87
160	1,05	0,96	0,77

Conforme se apresenta na Tabela acima, apesar de ser observada uma diminuição significativa da viscosidade do PEO após 89 horas de irradiação, esse comportamento não ocorreu de forma progressiva durante os intervalos de tempo.

A diminuição da viscosidade está relacionada com a quebra de cadeia polimérica (S). A Figura 3 apresenta os valores de quebra de cadeia para todas as soluções poliméricas de PEO submetidas aos ensaios de degradação no visível.

Figura 3 - Quebra de cadeia (S) para PEO aquoso na presença do Violeta Cristal nas concentrações $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

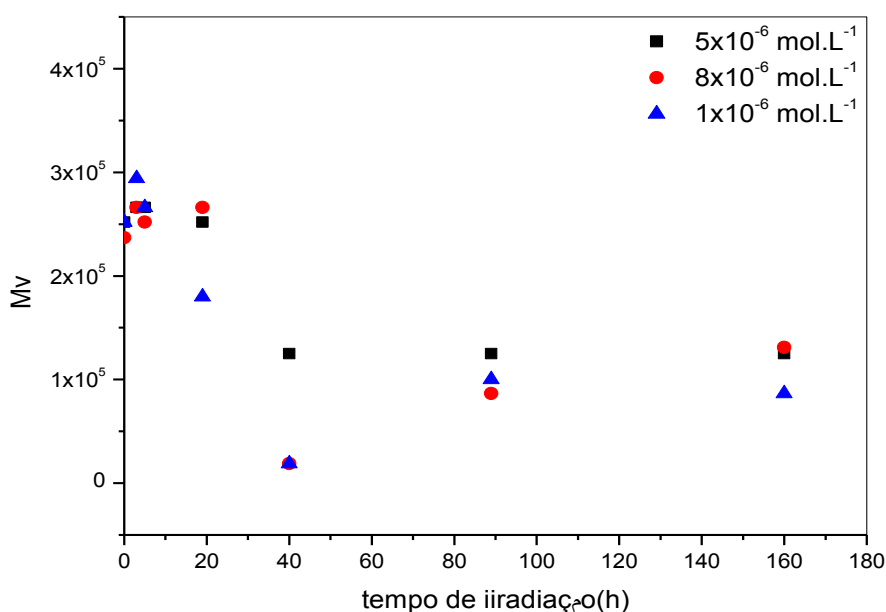


Comparando os valores de (S) para as soluções poliméricas irradiadas, observou-se um comportamento semelhante nas faixas de concentração estudadas, no qual o aumento de (S) ocorreu de forma significativa nas 60 primeiras horas de irradiação, mas decresceu após esse tempo de irradiação. Sabe-se que no processo de degradação de polímeros, tanto a recombinação de radicais (crosslinking) formados quanto a incorporação de oxigênio na macromolécula são esperadas (Jakubiak e Rabek, 2001; Matheson, M, *et al.* 1973). Assim, acredita-se que a reticulação esteja sendo favorecida após 60 horas. Pucíc e Jurkin (2012) avaliaram o comportamento do PEO em solução aquosa. Segundo esses autores, ocorre o

aumento da mobilidade de radicais em solução e as reações de reticulação do PEO devem prevalecer além da presença de um heteroátomo na sua estrutura que fortalece a ideia de crosslinking (Chapiro, 1988).

Os resultados do monitoramento da massa molar viscosimétrica são apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Monitoramento da massa molar viscosimétrica do PEO na presença do VC



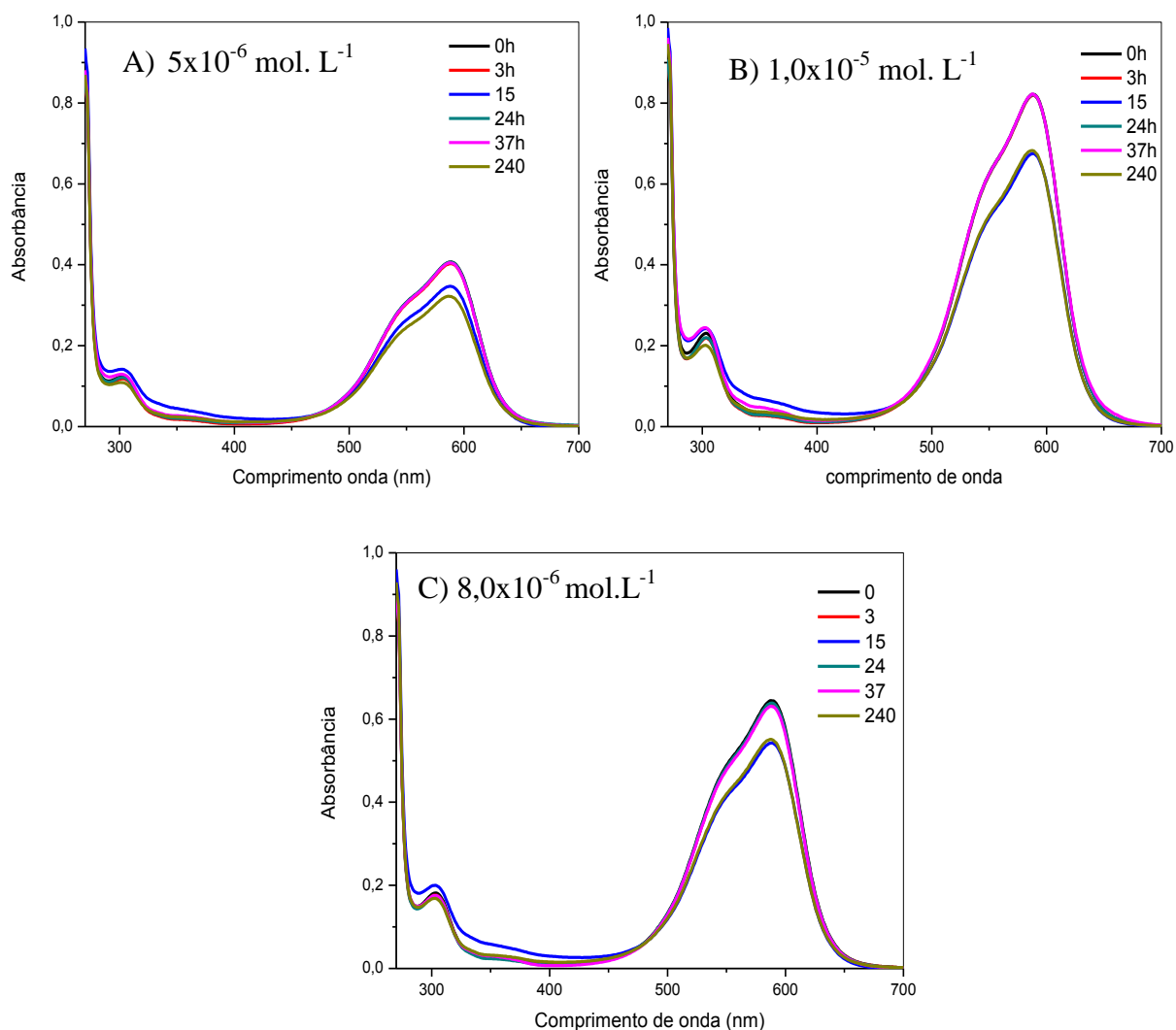
Os dados da Figura 4 estão em concordância com os resultados apresentados tanto para a viscosidade quanto para o número de quebra de cadeia e fortalecem a ideia de que a partir de um determinado tempo de irradiação, a tendência do PEO é seguir a rota de recombinação.

3.2 Ensaio de degradação do PSS

3.2.1 Monitoramentos da fotodegração por UV-Vis

A degradação do PSS na presença de corante violeta cristal em diversas faixas de concentração foi monitorado por UV-Vis. A Figura 5 mostra o espectro de absorção das amostras analisadas.

Figura 5 - Espectro de absorção do PSS aquoso na presença do VC em diferentes concentrações.



De acordo com os gráficos acima, verificou-se que houve uma pequena variação espectral na banda de absorção do corante.

O PSS, como dito anteriormente, é um polímero com carga negativa, e, portanto de carga oposta à do corante utilizado. Acredita-se que o sistema formado a partir da interação eletrostática entre o carbocátion do VC e grupo sulfônico seja semelhante àquele já relatado na literatura que é decorrente da interação entre proteínas com carga e do corante utilizado (Sen, Talakuder e Pal, 2015).

Estudos fotofísicos têm mostrado que o aumento da viscosidade do meio reduz a movimentação da molécula de corante e, conseqüentemente, traz conseqüências importantes no tempo de vida da molécula do corante no estado excitado (VC*) (Duxbury, 1993).

Dessa forma, acredita-se que o corante presente na solução polimérica consiga permanecer no estado singlete excitado por mais tempo. Sabendo que VC* é responsável pela abstração de hidrogênio da cadeia polimérica e que o decaimento ao estado triplete também é possível, a formação de oxigênio singlete, espécie de alta reatividade, é muito favorecida nesse último caso, e acelera o processo de degradação do polímero (Naguib, Steel e Young, 2001).

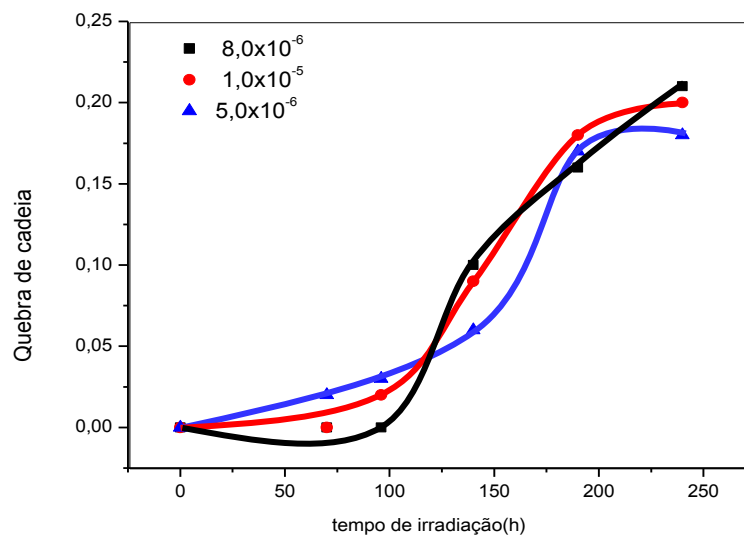
Os resultados apresentados para a viscosidade intrínseca das amostras irradiadas mostram uma diminuição no valor desse parâmetro. A Tabela 2 apresenta os valores de viscosidade intrínseca ($\eta_{\text{intrins.}}$) calculados com base na Equação 1 para o PSS.

Tabela 2 - Valores de viscosidade intrínseca para as soluções de PSS contendo corante Violeta Cristal nas concentrações $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

η intrins. Tempo (h)	PSS + VC	PSS + VC	PSS + VC
	$5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
0	9,57	9,98	9,81
15	9,40	9,34	9,63
30	9,51	9,16	9,51
96	9,28	9,69	9,75
140	9,04	9,16	8,98
190	8,43	8,37	8,49
240	8,37	8,31	8,18

Outro parâmetro importante quando se trata de degradação de polímero está relacionada com a quebra de cadeia (S), A Figura 6 apresenta o valor de S para o PSS.

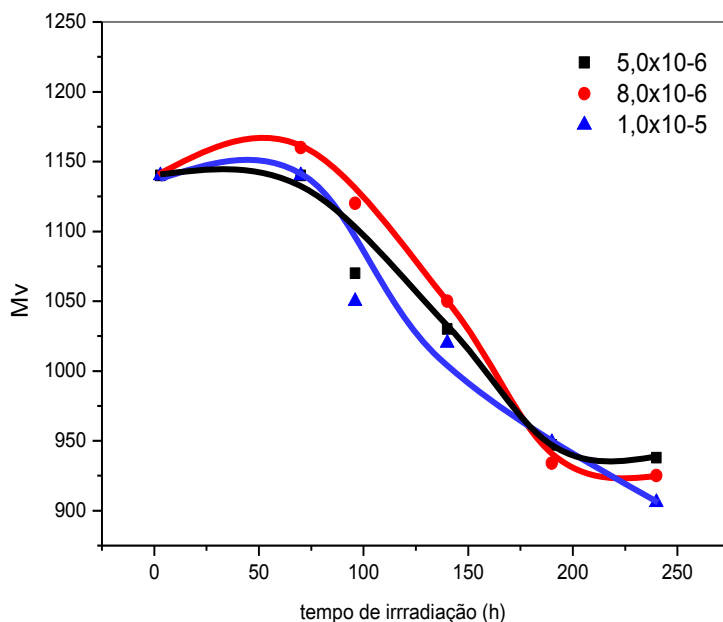
Figura 6 – Quebra de Cadeia do PSS.



Conforme a figura 6 observa-se um aumento progressivo da quebra de cadeia para as concentrações estudadas, o que nos permitiu concluir, uma quebra de cadeia aleatória. No entanto, a concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹, teve uma linearidade melhor que as demais em 150 horas.

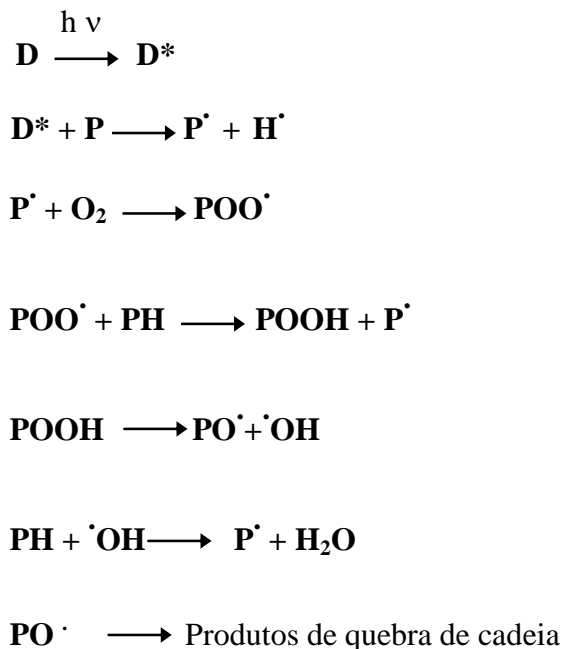
Os resultados do monitoramento da massa molar viscosimétrica são apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Massa molar viscosimétrica do PSS na presença do VC.



Os dados contidos na Figura 7 estão de acordo com os resultados apresentados tanto para a viscosidade quanto para o número de quebra de cadeia e fortalecem a ideia de que a partir de um determinado tempo de irradiação, a tendência do PSS é seguir uma rota diferente da suposta para o PEO. Considerando a diminuição acentuada de massa molar viscosimétrica bem como do aumento do valor de S, acredita-se que o PSS degrade seguindo a rota foto-oxidativa. A Figura 8 propõe o mecanismo geral envolvido na fotossensibilização de polímeros quando na presença de oxigênio.

Figura 8 - Mecanismo geral envolvido na fotossensibilização de polímeros



Fonte: Adaptado Paoli, 2008

De acordo com o mecanismo apresentado acima, o corante no estado excitado (D^*) promove a abstração de hidrogênio da cadeia polimérica (P) levando a formação de um radical polimérico (P^{\cdot}). Na presença de oxigênio ocorre a formação de superóxido (POO^{\cdot}) que é capaz de provocar a abstração de hidrogênio de outra cadeia polimérica vizinha. O hidroperóxido formado ($POOH$) decompõe-se facilmente à temperatura ambiente e leva à formação de compostos carbonilados (Paoli, 2008).

Dentre os diversos fotoprodutos esperados na degradação de polímeros, aqueles contendo $C=O$ foram observados por diversos autores que avaliaram a

degradação de polímeros (Torikai e Shibata 2002; Millan *et al*, 2005; Pinto *et al*, 2013).

4.0 CONCLUSÃO

A fotodegradação dos polímeros PEO e PSS na presença do corante catiônico violeta cristal, apresentou comportamento semelhantes em relação ao monitoramento da degradação tanto do polímero quanto do corante diante da espectroscopia UV-Vis, no qual houve uma discreta variação absorbância para o corante e aumento na absorção região 245 nm e 320nm correspondente ao polímero.

Na técnica de viscosimetria observou-se um comportamento diferente para os polímeros estudados. A viscosidade intrínseca para o PEO decresce até 89 horas logo em seguida ocorre um aumento, enquanto que para o PSS a viscosidade segue um decréscimo durante as 240 horas de irradiação.

Os resultados obtidos pela viscosidade intrínseca estão de acordo com a quebra de cadeia, em que o PEO provavelmente segue a rota de recombinação e o PSS a rota de foto-oxidação, esse resultado condiz com os resultados da massa molar viscosimétrica.

5.0 REFERÊNCIAS

Batista, T. (2010). Fotopolimerização de estirenosulfonato de sódio em suspensão de argila. Caracterização do sistema reacional e dos compósitos obtidos. Tese (Doutorado) – Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Brandrup, J. e Immergut, (1989).E. H. Polymer Handbook, Wiley, Third Edition, Cap.VII, 15.

Chapiro, A.(1988).Chemical Modifications in irradiated polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Resarch*, 111-114.

Duxbury, D. F. (1993). The Photochemistry and Photophysics of Triphenilmethane Dyes in Solid and Liquid Media. *American Chemical Society*, 93, 381-433.

Filho, G. R., Assunção, R. M. N., Marques, F. C. A., Corrente, N. G., Meireles, C. S. (2008). Síntese de Poliestireno Sulfonado para aplicação no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno, *Química nova*, 8, 2004-2008.

Gardette, M.; Perthue, A.; Gardette, J. L.;Janecska, J. T.;Földes.;Pukánszky B.; Therias, S. (2013). Phto- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of insaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2383-2390.

Hassouna, F.; Thérias, S. M.; Maiolhot, G.; Gardette, J, L. (2007). Influence of water on the photodegradation of poly(ethylene oxide). *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2042-2050.

Holmström, S. C.; Patil, A. J.; Butler, M.; Mann, S. (2007). Influence of polymer co-intercalation on guest release from aminopropyl-functionalized magnesium phyllosilicate mesolamellar nanocomposites. *Journal of materials Chemistry*, 17, 3894-3900.

Jakubiak, J.; Rabek, J. F. (2001). Modelig of the kinetics of liner and crosslinking photopolymerization. Part III. *Polimery*, 46, 10-22.

Kaczmarek, H. (1996). Mechanism of photoinitiated degradation of poly (ethylene oxide) by copper complexes in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 95, 61-65

Kaczmarek, H.; Sionkowska, A.; Kaminska, A.; Kowalonek, J.; Swiatek, M.; Szalla, A. (2001). The influence of transition metal salts on photo-oxidative degradation of poly(ethylene oxide). *Polymer Degradation and Stability*, 73, 437-441.

Kaczmarek, H; Bajer, K; Galka, P; Kotnowska, B. (2007). Photodegradation studies of novel biodegradable blends based on poly(ethylene oxide) and pectin. *Polymer degradation and Stability*, 92, 2058-2069.

Khan, M. S. (2006). Aggregate Formation in Poly(ethylene oxide) Solutions. *Journal of applied polymer Science*, 102, 2578-2583.

Koo, G.; Jang, J. (2009). Hydrophilic Modification of Poly(ethylene oxide) by UV Irradiation. *J. of the koren Society of Dyers and Finishers*, 21, 16-20.

Matheson, M. S.; Mamou, A.; Silverman, J.; Rabani, J. (1973). Reaction of Hydroxyl Radicals with polyethylene oxide in Aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 77, 2420-2424.

Millan, M. D., Locklin, J., Fulghum, T., Baba, A. e Advincula, R. C. (2005). Polymer thin film photodegradation and photochemical crosslinking: FT-IR imaging, evanescent wave guide spectroscopy, and QCM investigations. *Polymer*, 46, 5556–5568.

Morlat, S.; Gardette, J. L. (2001). Phototransformation of water-soluble polymers. I: photo- and thermooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state. *Polymer*, 42, 6071-6079.

Mkhatresh, O. A; Heatley, F. (2002). A ¹³CNRM Study of the Products and Mechanism of the Thermal Oxidative degradation of Poly(ethylene oxide). *Macromol. Chem. Phys*, 203, 2273-2280.

Naguib, Y. M. A.; Steel, C.; Young, M. A. (2001). Decay kinetics of photosensitized triplet crystal violet in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 33–38.

Paoli, M. A (2008). Degradação e estabilização de polímeros. Editora por João Carlos de Andrade.

Pinto, L. F.A.; Goi, B. E.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G.(2013). Photodegradation of polystyrene Films Containing UV-Visible Sensitizers. *Journal os Research Updates in Polymere Science*, 2,39-47.

Pucic, I; Jurkin, T. (2012). FTIR assessment of poly(ethylene oxide) irradiated in solid state, melt and aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1426-1429.

Osajima, J. A. (2009). Degradação de poliestirenosulfonato de sódio fotossensibilizada pelo corante QTX. Tese de Doutorado. Insituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo.

Royer, B., Assunção, R. M. N., Rodrigues, G. Efeito da Aplicação do Poliestireno Sulfonado (PSSNa) como Aditivo em Argamassa e Concretos de Cimento Portland CPV32, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 63-67.

Saron, C., Felisberti, M. I.(2006). Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros, *Química nova*, 29, 124-128.

Sen, P. K.; Talakuder, S.; Pal, B. (2015). Specific interactions of anions and pre-micelles in the alkaline fading of crystal violet carbocation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 467, 259-269.

Silva, K. J. B. (2013). Estudo da interação do poli(óxido de etileno) com os surfactantes SDS e SDBS. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

Sionkowska, A. (2006). Photchemical stability of collagen/poly(ethylene oxide) blends. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 177, 61-67.

Soldi, V., Wilhelm, H. M., Soldi, M. S., Rodrigues, J. R.S., Pires, A. T.N., Sierakowski, M.R. (2000). Poly(ethylene oxide)-polyelectrolyte blends: viscometric and thermal analysis behaviour, *Polym Int*, 49, 81-87.

Torikai, A. e Shibata, H. (2002). Photodegradation of polystyrene: Effect of polymer structure on the formation of degradation products. *The Arabian Journal of Science and Engineering*, 27, 11-24.

Velázquez, M. G. N.; Hernández, M. T. R.; Hernández, E. H.; Martínez, A. R.Y. R.(2013). Polymer Molecular Weight Measurement. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 355-366.

Wang, Y.; Janout, V.; Regen, S.(2010). Creating Poly(ethylene oxide)-Based Polyelectrolyte for Thin Film Construction Using an Ionic Linker Strategy. *Chemistry of Materials Communication*, 22, 1285-1287.

Wesolek, A. U.; Trzcinska, R.; K. Galbas, Trzebicka, B.; Dworak, A. (2011). Photodegradation of polyglycidol in aqueous solutions exposed to UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 907-918.

Wolterink, J. K., Koopal, L. K., Stuart, M. A. C., Riemsdijk, W. H. V. (2006). Surface charge regulation upon polyelectrolyte adsorption, hematite, polystyrene sulfonate, surface charge regulation: Theoretical calculation and hematite-poly(styrene sulfonate) system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 291, 13-13.

Yousif, E.; Haddad, R. (2013). Photodegradation and Photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springer Plus a Springer Open Journal*, 2, 1-32.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o percurso dessa tese foi observada que existe a necessidade de ampliar as pesquisas voltadas para degradação de polímeros usando fotossensibilizadores, tais como, corantes.

É importante salientar que os resultados obtidos forma satisfatório na fotodegradação dos polímeros em questão.

Diante do trabalho realizado, as perspectivas futuras são:

- Trabalhar com a fotossensibilização dos polímeros em forma de filme;
- Avaliar o desempenho da degradação dos polímeros, com outros fotossensibilizadores;
- Avaliar a interação/corante polímero por RMN.