



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA EM MATRIZES
DE COPOLÍMEROS ESTIRENO-DIVINILBENZENO E ESTUDOS DE
ADSORÇÃO POR TROCA IÔNICA DE ÂNIONS COMPLEXOS DE
 $[\text{FeCl}_4]^-$ E $[\text{CuCl}_4]^{2-}$**

Robson Benedito Silva

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, da Universidade Federal de
Goiás, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Edésio F. C. Alcântara

Co-orientador: Prof. Dr. Denílson Rabelo

Goiânia
2008

“O espírito científico é essencialmente uma retificação do saber, um alargamento dos quadros do conhecimento. Julga seu passado histórico, condenando-o. Sua estrutura é a consciência de suas faltas históricas. Cientificamente, pensa-se o verdadeiro como retificação histórica de um longo erro, pensa-se a experiência como a retificação da ilusão comum e primeira. Toda a vida intelectual da ciência move-se dialeticamente sobre este diferencial do conhecimento, na fronteira do desconhecido. A própria essência da reflexão, é compreender que não se compreenderá.”

(BACHELARD, 1968, p. 147-148)

Dedico este trabalho aos meus pais, Benedito e Eurípides, que me incentivaram e apoiaram meus estudos, que nas horas difíceis me deram todo apoio possível, e as minhas irmãs e meus cunhados que também me ajudaram muito nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus por me dar o Dom da Vida e a capacidade de discernir o certo do errado e de aprender sempre.

Aos meus familiares, que compartilharam todos os momentos importantes de minha vida.

A Cirlene Dalva Silva, minha namorada, por saber entender minha ausência durante todo esse período de curso.

Ao orientador e amigo Prof. Dr. Edésio F. C. Alcântara, por ter sido muito mais que um orientador, e sim um amigo que me estendeu a mão nas horas mais complicada do curso, me tratando como um filho nos momentos difíceis transmitindo todo seu conhecimento.

Ao co-orientador Prof. Dr. Denílson Rabelo, pela amizade sincera, pelas contribuições durante o desenvolvimento do trabalho e pelo apoio incondicional em todas as horas do desenvolvimento do curso.

Ao Prof. Dr. Lourival Cardoso de Faria, pelas sugestões e pelas análises de Espectrofotometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS), sem as quais não poderia realizar este trabalho.

Aos professores do Instituto de Química da UFG, que me incentivaram e ensinaram a caminhar pelas estradas da ciência.

A técnica Eliane pelo apoio na leitura das amostras na Absorção Atômica.

Ao técnico André por me ajudar dando as dicas na hora dos cálculos.

Ao técnico Eudécio por me ensinar como utilizar o aparelho de Espectrômetro de infravermelho.

Ao Sr. Hélio Stival, secretário da pós-graduação, pelas informações burocráticas necessárias à conclusão deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química de Superfícies: Carlos, Hernani, Luclecia, Leonardo, Fabio, Nayara, Gisele, Pelos momentos de descontração e auxílio no laboratório.

Aos amigos do Xerox: Marcelo, Otavio, Roberson, Jonas pelos momentos de descontração na hora do almoço.

As senhoras da limpeza, Fátima e Rosa pelos momentos agradáveis e o cafezinho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1.0 - INTRODUÇÃO	2
1.1 Materiais Poliméricos.	2
1.2 POLIANILINA - Propriedades e Aplicações	3

2.0 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1 Copolímero de Estireno-Divinilbenzeno	7
2.2 Polimerização em Suspensão	12
2.3 POLIANILINA - Estrutura e Reatividade	14
2.4 Compósito de Polianilina	24
Objetivo	27
3.0 - METODOLOGIA	29
3.1 Reagentes e Solventes	29
3.2 Equipamentos	30
3.3 Purificação de Reagentes	31
3.4 Preparação dos Copolímeros a Partir de Monômeros de Estireno-Divinilbenzeno (Sty-DVB)	31
3.4.1 Preparação da Fase Aquosa	33
3.4.2 Preparo da Fase Orgânica	34
3.4.3 Preparação dos Copolímeros (SD29 e SD84)	34
3.4.4 Tratamento e Purificação Dos Copolímeros	35

3.4.5 Secagem e Separação Granulométrica dos Copolímeros	35
4.0 Preparações dos Compósitos de SD29/Pani e SD84/Pani	37
4.1 Intumescimento das Pérolas dos Copolímeros SD29 e SD84 com uma Solução de Anilina/Etanol	37
4.2 Polimerização <i>In Situ</i> da Anilina nos Copolímeros para a Formação dos Compósitos SD29/Pani e SD84/Pani	38
4.3 Purificação e separação granulométrica dos Compósitos	39
5.0 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	41
5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	41
5.2 Medidas Termogravimétricas (TG)	42
5.3 Determinação do Grau de Porosidade	42
5.4 Análises Morfológica dos Materiais	44
5.5 Determinação da Densidade Aparente dos Materiais	45
6.0 - PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DOS ÍONS DE TRANSIÇÃO	46
6.1 Adsorção dos Ânions Complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em Função da Concentração de Ácido Clorídrico Pelos Compósitos	46

6.2 Adsorção dos Ânions Complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em Função da concentração dos íons Fe (III) e Cu (II) pelos compósitos	48
6.3 Adsorção dos Ânions Complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em Função do tempo de Equilíbrio Pelos Compósitos	48
7.0 Determinação do Teor do Íon Metálico em Solução por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)	49
8.0 - RESULTADOS E DISCUÇÃO	51
8.1 Polimerização em Suspensão na Formação dos Copolímeros Estireno-Divinilbenzeno (SD29 e SD84)	51
8.2 Polimerização da Anilina nos Copolímeros para Obtenção dos Compósitos SD29/Pani e SD84/Pani	54
9.0 Caracterização dos Materiais	55
9.1 Análises Espectrais na Região do Infravermelho	55
9.2 Análise do Grau de Porosidade dos Materiais	65
9.3 Analise da Isoterma de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	66
9.4 Análises Térmicas dos Materiais	70

10.0 - CONSIDERAÇÃO SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO POR MATERIAIS	75
10.1 Efeito da Concentração de Ácido Clorídrico na Adsorção dos Ânions Complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ Pelos Compósitos SD29/Pani e SD84/Pani	78
10.2 Efeito da Concentração do Metal na Adsorção dos Ânions Complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em Concentração de $[\text{HCl}]$ $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ Pelos Compósitos SD29/Pani e SD84/Pani	86
10.3 Influencia do Tempo na Adsorção dos Ânions Complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ Em Presença de $[\text{HCl}]$ $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ Pelos Compósitos SD29/Pani e SD84/Pani	92
10.4 Estudos Por Espectroscopia de Infravermelho dos Complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ nos Compósitos SD29/P-NH ⁺ e SD84/ P-NH ⁺	98
11.0 - MORFOLÓGIA DOS MATERIAIS	104
CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Reação de copolimerização do estireno com divinilbenzeno	8
Figura 02	Estrutura geral da polianilina	15
Figura 03	Mecanismo clássico de oxidação da anilina	20
Figura 04	Mecanismo de policondensação da anilina	22
Figura 05	Mecanismo de polimerização da anilina	23
Figura 06	Esquema de aparelhagem utilizada na preparação dos copolímeros SD29 e SD84	32
Figura 07	Fluxograma da preparação dos copolímeros SD29 e SD84	36
Figura 08	Fluxograma do intumescimento das pérolas dos copolímeros SD29, SD84 com anilina/etanol e copolimerização da anilina	40
Figura 09	Esquema de batelada utilizado no estudo de adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução pelos compósitos SD29/PANI e SD84/PANI	47
Figura 10	Espectro de Infravermelho da Polianilina pura (Pani) preparada na presença de ácido nítrico em pH extremamente ácido	56

Figura 11	Espectro de Infravermelho do Copolímero SD29	59
Figura 12	Espectro de Infravermelho do Copolímero SD84	59
Figura 13	Espectro de Infravermelho do SD29/Pani	62
Figura 14	Espectro de Infravermelho do SD84/Pani	62
Figura 15	Espectros de infravermelho dos materiais: Pani pura, SD29, SD84, SD29/Pani, SD84/Pani	63
Figura 16	Isotermas de adsorção/dessorção dos copolímeros SD29 e SD84	68
Figura 17	Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani	68
Figura 18	Curva de distribuição de tamanho de poros para os copolímeros SD29 e 84 e para os compósitos SD29/Pani e 84/Pani	69
Figura 19	Curva de TG e DTG do copolímero SD29.	71
Figura 20	Curva de TG e DTG do copolímero SD84	72
Figura 21	Curva de TG e DTG do compósito SD29/Pani	72
Figura 22	Curva de TG e DTG do compósito SD84/Pani	73
Figura 23	Curvas de TG dos materiais SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani	74

Figura 24	Curva padrão da solução de íons Cu (II) em presença de ácido clorídrico	77
Figura 25	Curva padrão da solução de íons Fe(III) em presença de ácido clorídrico	77
Figura 26	Adsorção de ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ no compósito SD29/Pani	81
Figura 27	Adsorção de ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ no compósito SD84/Pani	82
Figura 28	Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no compósito SD29/Pani	82
Figura 29	Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no compósito SD84/Pani	83
Figura 30	Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ nos compósitos SD29 e SD84/Pani	84
Figura 31	Adsorção de ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ no compósito SD29/Pani	89
Figura 32	Adsorção de ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ no compósito SD84/Pani	89
Figura 33	Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no compósito SD29/Pani	90
Figura 34	Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no compósito SD84/Pani	90

Figura 35	Adsorção de ânions complexos pelos compósitos em função a concentração dos íons metálicos em hidoclorídrico 6,0 mol L ⁻¹ : SD29/Pani [FeCl ₄] ⁻ , SD29/Pani[CuCl ₄] ²⁻ , SD84/Pani[FeCl ₄] ⁻ e SD84/Pani [CuCl ₄] ²⁻	91
Figura 36	Cinética de adsorção dos ânions complexos [CuCl ₄] ²⁻ pelo compósito SD29/Pani	95
Figura 37	Cinética de adsorção dos ânions complexos [CuCl ₄] ²⁻ pelo compósito SD84/Pani	95
Figura 38	Cinética de adsorção dos ânions complexos [FeCl ₄] ⁻ pelo compósito SD29/Pani	96
Figura 39	Cinética de adsorção dos ânions complexos [FeCl ₄] ⁻ pelo compósito SD84/Pani	96
Figura 40	Cinética de adsorção dos ânions complexos SD29/Pani[FeCl ₄] ⁻ , SD29/Pani[CuCl ₄] ²⁻ , SD84/Pani[FeCl ₄] ⁻ e SD84/Pani [CuCl ₄] ²⁻ em ácido clorídrico 6,0 mol.L ⁻¹	97
Figura 41	Espectros de infravermelho do compósito SD29/Pani e dos ânions complexados SD29/Pani-[FeCl ₄] ⁻ e SD29/Pani- [CuCl ₄] ²⁻	100
Figura 42	Espectros de infravermelho do compósito SD84/Pani e dos	

ânions complexados SD84/Pani- $[\text{FeCl}_4]^-$ e SD84/Pani- $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 102

Figura 43 Fotografia dos materiais: (a) SD29; (b) SD29/Pani; (c)
comparação das pérolas dos compósitos SD29/Pani inteira e
cortada; (d) SD29/Pani-cortada 105

Figura 44 Fotografia dos materiais: (a) SD84; (b) SD84/Pani; (c)
comparação das pérolas dos compósitos SD84/Pani inteira e
cortada; (d) SD84/Pani-cortada 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Os três estados de oxidação da Polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (sal e base) e pernigranilina	17
Tabela 2	Mostra o comprimento de onda (ν), faixas lineares de concentração (mg L^{-1}), tamanho das fendas (nm) e corrente (mA) para análise espectrofotométrica (EAA) de cada íon metálico	49
Tabela 3	Características físicas dos materiais: área superficial específica (S_L), área superficial específica (S_{BET}), variação da área superficial (ΔS_{BET}), volume de poro (V_P), diâmetro médio de poros (D_P), densidade aparente (d_a) e aspecto óptico	53
Tabela 4	Bandas de absorção na região do infravermelho da polianilina pura em solução extremamente ácida e suas respectivas atribuições	57
Tabela 5	Bandas de absorção na região do infravermelho dos copolímeros SD29, SD84 e suas respectivas atribuições	60

Tabela 6	Bandas de absorções na região do infravermelho dos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani e suas respectivas atribuições	64
Tabela 7	Características físicas dos materiais: área superficial (S_{BET}), variação da área superficial (ΔS_{BET}), volume de poro (V_P) e diâmetro médio de poros (D_P).	66
Tabela 8	Dados de massa inicial dos materiais e de perda de massa (% e mg) das curves termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) e picos máximos para os materiais SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani, obtidos da análise de TG	74
Tabela 9	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD29/Pani, a 25 °C	79
Tabela 10	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD84/Pani, a 25 °C	80
Tabela 11	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD29/Pani, a 25 °C	80
Tabela 12	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD84/Pani, a 25 °C	81

Tabela 13	Valores máximos calculados de m_f (mg de $[\text{FeCl}_4]^-$ e/ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /g de SD29/Pani e SD84/Pani) das isotermas de adsorção dos complexos pelos compósitos.	85
Tabela 14	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD29/Pani, a 25 °C. $[\text{HCl}]$ (6,0 mol L ⁻¹)	86
Tabela 15	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD84/Pani, a 25 °C. $[\text{HCl}]$ (6,0 mol L ⁻¹)	87
Tabela 16	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD29/Pani, a 25 °C. $[\text{HCl}]$ (6,0 mol L ⁻¹)	87
Tabela 17	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD84/Pani, a 25 °C. $[\text{HCl}]$ (6,0 mol L ⁻¹)	88
Tabela 18	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD29/Pani, a 25 °C. $[\text{HCl}]$ (6,0 mol L ⁻¹)	93
Tabela 19	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD84/Pani, a 25 °C. $[\text{HCl}]$ (6,0 mol L ⁻¹)	93
Tabela 20	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico pelo compósito SD29/Pani, a 25 °C. $[\text{HCl}]$ (6,0 mol L ⁻¹)	94
Tabela 21	Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido	

	clorídrico pelo compósito SD84/Pani, a 25 °C. [HCl] (6,0 mol.L ⁻¹)	94
Tabela 22	Bandas de absorções na região do infravermelho dos ânions complexos SD29/Pani [FeCl ₄] ⁻ e SD29/Pani [CuCl ₄] ²⁻ e suas respectivas atribuições	101
Tabela 23	Bandas de absorções na região do infravermelho dos ânions complexos SD84/Pani [FeCl ₄] ⁻ e SD84/Pani [CuCl ₄] ²⁻ e suas respectivas atribuições	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	Persulfato de amônio
DVB	Divinilbenzeno
BPO	Peróxido de benzoíla
FA	Fase aquosa
FO	Fase orgânica
FTIR	Infravermelho-Transformada de Fourier
Hep	Heptano
IR	Espectroscopia na região do infravermelho
Pani	Polianilina
P/V	Peso volume
(PCI's)	Polímeros intrinsecamente condutores
rpm	Rotações por minuto
Sty	Estireno
Sty-DVB	Copolímero à base de estireno e divinilbenzeno
Tol	Tolueno
UV/vis	Ultravioleta e visível
SD29	Estireno-divinilbenzeno 29% de DVB
SD84	Estireno-divinilbenzeno 84% de DVB

LISTA DE SÍMBOLOS

ppm	Parte por milhão
λ	Comprimento de onda
mA	Mili ampere
pH	Potencial hidrogeniônico
ν_s	Estiramento simétrico
δ_s	Deformação angular simétrica
DTG	Derivada de TG
TG	Termogravimetria
m_f	Quantidade em (mg) do soluto na solução (ânion complexo) adsorvido pelo compósito
m_{ad}	Massa em (mg) do soluto na solução, adicionada
m_{sob}	Massa do sobrenadante
m	Massa em (g) do compósito

RESUMO

Título: PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIANILINA EM MATRIZES DE COPOLÍMEROS ESTIRENO-DIVINILBENZENO E ESTUDOS DE ADSORÇÃO POR TROCA IÔNICA DE ÂNIONS COMPLEXOS DE $[\text{FeCl}_4]^-$ E $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Autor: Robson Benedito Silva

Orientador: Prof. Dr. Edésio Fernandes da Costa Alcântara

Palavras chave: copolímeros, polimerização, polianilina, compósitos macroporosos, adsorção, ânions complexos, ferro, cobre, troca iônica

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados compósitos de polianilina (Pani) dispersa em esferas de copolímeros estireno-divinilbenzeno com diferentes porosidades, através da polimerização oxidativa "in situ". Obteve-se materiais com altas áreas superficiais específicas e porosidades, que conferiu aos mesmos, características adsorventes para metais de transição. Os copolímeros SD29 e SD84 foram preparados através de polimerização em suspensão na presença de diluentes inertes Tolueno/Heptano, com diferentes frações de divinilbenzeno (DVB) para obtenção de microesferas com estruturas macroporosas. Compósitos SD29/Pani e SD84/Pani foram obtidos pelo intumescimento dos copolímeros antes da polimerização por mistura anilina/etanol (20/80%). A polimerização oxidativa da anilina foi realizada com persulfato de

amônio na presença de ácido nítrico em pH extremamente ácido, na temperatura de 0 a 3 °C por 5 horas. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, medidas de porosidade, microscopia óptica e capacidade de adsorção. As medidas de área superficial específica e o volume dos poros dos compósitos mostraram uma diminuição significativa em relação aos copolímeros, enquanto que, a densidade aparente aumentou devido incorporação da polianilina. Já as distribuições de tamanho de poros não sofreram variações significativas, mantendo as características de estruturas macroposas. Devido ao maior teor de DVB, tanto o compósito SD84/Pani quanto o copolímero SD84 apresentaram maior porosidade e área específica quando comparado com os sistemas com menor grau de reticulação. A adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução ácida pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani se deu através do processo de troca iônica, que foi realizada num sistema de batelada. A quantidade de ânions complexos adsorvidos foi obtida por espectrofotometria de Absorção Atômica e mostrou que a adsorção para ânions complexos para ambos os compósitos, aumentou com o aumento da concentração de ácido clorídrico e do metal. Os valores das capacidades máximas de adsorção ($\text{mf})(\text{mg g}^{-1})$ evidenciaram que para os ânions de $[\text{FeCl}_4]^-$ foram maiores do que para os ânions $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em ambos os compósitos. Os dados cinéticos mostraram que o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio foi de 12 h para os íons $[\text{FeCl}_4]^-$ enquanto que para os íons $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ não atingiu o equilíbrio no tempo de 24 h para ambos os compósitos. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas vibracionais características dos grupos funcionais nos materiais e deslocamentos após a formação de complexos suportados com os ânions de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ pelos compósitos. A avaliação morfológica mostrou que na presença de ácido nítrico a anilina polimerizou homogeneamente por toda estrutura porosa dos copolímeros. Portanto, pode-se concluir que o processo de adsorção dos ânions complexos depende tanto da quantidade de sítios de adsorção da polianilina como da estrutura porosa dos compósitos.

ABSTRACT

Title: PREPARATION FOR SUPPORTING COMPOSITE POLIANILINE IN MATRIZES OF COPOLYMERS ESTYRENE-DIVINYLBENZENE AND STUDIES OF ADSORPTION BY EXCHANGE IONIC OF COMPLEX ANIONS OF $[\text{FeCl}_4]^-$ AND $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

Author: Robson Benedito Silva

Advisor: Prof. Dr. Edésio Fernandes da Costa Alcântara

Key words: copolymers, polimerization, polianilyne, composites, macroporous, complex anions, adsorption, iron, copper, exchange ionic.

In this work, composites of dispersed polyaniline in beads of styrene-divinybenzene copolymer (Pani/Sty-DVB copopolymer) with different porosities were prepared through in *situ* polymerization. Materials with high surface areas and high porosities were obtained what explain their properties to adsorve transition metals. SD29 and SD84 copolymers were prepared through suspension polymerization in the presence of inert diluents as toluene/heptane with different DVB ratios to obtain macroporous beads. SD29/Pani and SD84/Pani composites were obtained by swelling the copolymers with aniline/ethanol mixtures (20/80%) before polymerization. Oxidative polymerization of aniline was carried out with ammonium persulfate in the presence of nitric acid at pH extremely acid and temperature range from 0 to 3 °C for 5 hours. All materials were characterized by infrared spectroscopy, porosity measurements, optical microscopy and adsorption capacity. The composite surface areas and pore volumes diminished in relation to original

copolymers, while apparent density increased due polyaniline incorporation. Pore size distributions did not suffer large variations and all were typical of macroporous structures. Due the high DVB content, SD84/Pani composite and SD84 copolymer presented higher porosity and specific surface area when compared to systems with low reticulation degree. From acid solutions, $[\text{FeCl}_4]^-$ and $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, complex anions were adsorbed on SD29/Pani and SD84/Pani composites through ion exchange batch process. The amounts of complex anions adsorbed were determined by atomic absorption spectrophotometry. Complex anions adsorption increased with chloridric acid and metal concentration for both composites. Maximum adsorption capacity (mg of anion/g of composite) of $[\text{FeCl}_4]^-$ were higher than $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ for both composites. Kinetic data showed a time of 12h for adsorption equilibrium of $[\text{FeCl}_4]^-$ anions, while for $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ anions the equilibrium was not reached in 24 h for both composites. Infrared spectra showed vibrational bands of characteristic functional groups in the materials and band shifts were observed after $[\text{FeCl}_4]^-$ and $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ complex anions adsorptions on the composites. Morphology evaluation showed that aniline polymerized homogeneously in the presence of nitric acid for all porous structures of the copolymers. Therefore, it can be concluded that complex anions adsorption depend as so the amount of adsorption sites of polyaniline as the porous structures of the composites.

INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Com o avanço das pesquisas em ciências, muitos materiais que não são encontrados na natureza podem ser obtidos através de processos químicos desenvolvidos em laboratórios, (Campbell, 1996). Dentre esses, destacam-se os novos materiais poliméricos de características orgânicas, que tem se mostrado bastante atraente no sentido de se aproveitar as suas propriedades físicas e químicas, que tem sido cada vez mais utilizados em diversas aplicações científicas e tecnológicas, (Jandrey et al., 2004).

As principais características dos polímeros estão associadas a sua estrutura, composição química, reatividade e o grau de porosidade de sua superfície, além de sua força mecânica, formato, tamanho de sua área superficial, volume de poros e distribuição dos poros, são alguns fatores importante na caracterização e classificação desses materiais em função de suas aplicações. Outra característica importante dos polímeros é a sua baixa condutividade elétrica. Entretanto, a descoberta de que polímeros podem conduzir corrente elétrica, originou um novo e excitante ramo de pesquisas em novos materiais (Kanatizidis, 1990). Assim, o desenvolvimento desses materiais tem um enorme interesse tecnológico, uma vez que poderão substituir os metais em sistemas de transmissão de eletricidade, como circuitos eletrônicos. Por serem derivados de elementos abundantes na natureza, como carbono e hidrogênio, adquirem também importante valor econômico. Entretanto, a utilização desses materiais em aplicações eletrônicas e em novas tecnologias ainda é limitada pelo fato de serem de difícil processabilidade. Existe uma grande dificuldade em depositar esses polímeros em substratos não condutores, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, que servirão como suportes. Segundo Kinlen, (1998) estudos estão sendo

realizados na modificação das estruturas químicas dos polímeros condutores com intuito de torná-los mais solúveis em água e em solventes orgânicos. Mas essas modificações, geralmente, provocam uma diminuição na condutividade elétrica do material polimérico obtido. Por outro lado, a utilização de filmes de polímeros condutores com aplicações elétricas e ópticas, mas a baixa adesão entre o polímero condutor e o substrato tem limitado a sua aplicação. Assim, a técnica de síntese por oxidação química esta sendo empregada na obtenção de filmes de polímeros condutores em substratos orgânicos e inorgânicos, (Yin, 1999 e Pinho, 1999).

1.2 POLIANILINA - Propriedades e Aplicações

A polianilina (Pani) pertence à classe de polímeros intrinsecamente condutores por possuir em sua estrutura conjugada alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. A Pani é o único polímero, dentre os polímeros conjugados que possui diferentes estados de oxidação e protonação. Possui também um alto peso molecular, uma boa estabilidade térmica e pode ser facilmente transformada na forma condutora a partir de sua protonação com ácidos minerais fortes. Além do mais, pode ser obtida facilmente, em atmosfera ambiente, pela polimerização da anilina por oxidação química ou eletroquímica, (Amaral et al., 2001).

Nos últimos anos, a Pani tem-se mostrado um dos mais versáteis polímeros em desenvolvimento por possuir diversas propriedades, tais como: propriedades eletroquímicas, que envolvem o transporte de elétrons deslocalizados e a movimentação dos ânions através do sistema conjugado; propriedades ópticas que ocorrem nas reações de oxidação e redução com a mudança na coloração de acordo com o estado de oxidação e protonação; propriedade de troca iônica, que ocorre devido às cargas positivas em toda cadeia polimérica que interagem com

as cargas negativas dos contra-íons e propriedades catalíticas que ocorrem na superfície ativa e seletiva da Pani. Em função da diversidade de propriedade, principalmente a condutora de eletricidade, a Pani pode ser usada para aplicações em diodos emissores de luz orgânica, (Yu et al., 1998), aplicação em baterias secundária de lítio, (Kitani et al., 1999) blindagem de radiação eletromagnética, (Faez et al., 2000); adsorventes de íons, (Amado et al., 2004), células solares, (Tan et al., 2003); dispositivos ópticoeletrônicos, (Gupta et al., 2004) em; (Radhakrishnan & Kar 2005); suportes para imobilização de enzimas, (Silva et al., 2005); sensores químicos, (Radhakrishnan et al., 2005; Jain et al., 2005), biosensores, (Gerard and Malhotra 2005; Xue et al., 2005), inibidor de corrosão, (Breslin et al., 2005), etc. A preparação desses materiais tem-se mostrado um grande avanço no desenvolvimento científico, não somente na ciência de materiais poliméricos, mas também em diversas áreas, uma vez que a sua utilização envolve diferentes campos de pesquisas.

No entanto, é importante ressaltar que a Pani apresenta propriedade mecânica insatisfatória e o seu processamento é muito difícil, devido à sua insolubilidade em solventes comuns e à sua infusibilidade, (Faez et al., 2000). Conseqüentemente, a baixa processabilidade limita a sua utilização na preparação de novos materiais, uma vez que é difícil moldar ou depositar esse polímero em suportes adequados para suas diferentes aplicações. Além disso, as propriedades da Pani dependem de sua microestrutura e morfologia que são determinados pelo método de síntese empregado, pH, temperatura e outras variáveis difíceis de serem controladas simultaneamente. Com a finalidade de contornar essas dificuldades, estudos estão sendo feitos na preparação de compósitos constituídos de polianilina dispersa em matrizes poliméricas convencionais. O desenvolvimento desses compósitos tem se tornado muito importante e interessante, porque permite combinar em um mesmo material as diversas propriedades da Pani com a processabilidade e as propriedades mecânicas dos polímeros empregados como matrizes poliméricas dispersoras, (Malinauskas 2001; Adam Rannou 2002; Pud et al., 2003).

Existem vários exemplos descritos na literatura de procedimentos utilizados para obtenção de compósitos de Pani. Como exemplo, pode se citar a utilização de filmes de Pani por polimerização eletroquímica em substratos e a mistura física da Pani em polímeros convencionais. Mas, dentre as técnicas usadas para obtenção de compósitos de Pani, a polimerização in situ através da oxidação química da anilina em matrizes poliméricas tem sido bastante promissora, porque permite obter em uma única etapa um material polimérico facilmente processável, (Leyva et al., 2002).

Na literatura, encontra-se também inúmeras publicações empregando diversas matrizes poliméricas para a polimerização da Pani, (Riede et al., 2002; Huguenin et al., 2004; Abu e Aoki et al., 2004; Jain et al., 2005; Xue et al., 2005). Contudo, o copolímero reticulado à base de estireno e divinilbenzeno (Sty-DVB) possui uma característica particularmente favorável, pois pode ser obtido com diferentes graus de porosidades totais. Além disso, a distribuição de tamanhos de poros pode ser controlada durante o processo de sua preparação. Assim, copolímeros Sty-DVB podem ser utilizados como matrizes poliméricas para dispersar a Pani, com ampla e variável possibilidade de se obter compósitos com o controle da forma e tamanho de partículas, bem como, de sua porosidade.

FUNDAMENTAÇÃO
TEÓRICA

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para um melhor entendimento dos estudos desenvolvidos neste trabalho, a descrição deste capítulo será dividida em três partes. Na primeira, descreve-se a estrutura química, as propriedades e o uso dos copolímeros estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) e aborda também, os fatores que influenciam diretamente no processo de polimerização em suspensão. Na segunda, descreve-se as características da polianilina. E por último, os processos de preparações dos compósitos de Pani em outros polímeros, ressaltando a propriedade de troca iônica e a sua utilização na adsorção de ânions complexos.

2.1 COPOLÍMERO DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO

Os copolímeros de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) possuem estrutura reticulada e podem ser facilmente modificados através de reações nos anéis benzênicos das unidades repetitivas estirênicas. As ligações entre as cadeias de polímero são chamadas de ligações cruzadas. Dentre os principais monômeros vinílicos formadores de ligações cruzadas, temos o divinilbenzeno (DVB) que possui em sua molécula um anel benzênico, que confere rigidez às partículas do polímero e dois grupos vinílicos eficientemente tetrafuncionais que atuam como pontos de reticulação, (Munk, 1989; Cho et al., 2005). Por esse motivo, quando se utiliza altos teores de DVB, no processo de polimerização do copolímero Sty-DVB, obtém-se estruturas altamente reticuladas. A reação do copolímero Sty-DVB está representada na Figura 1.

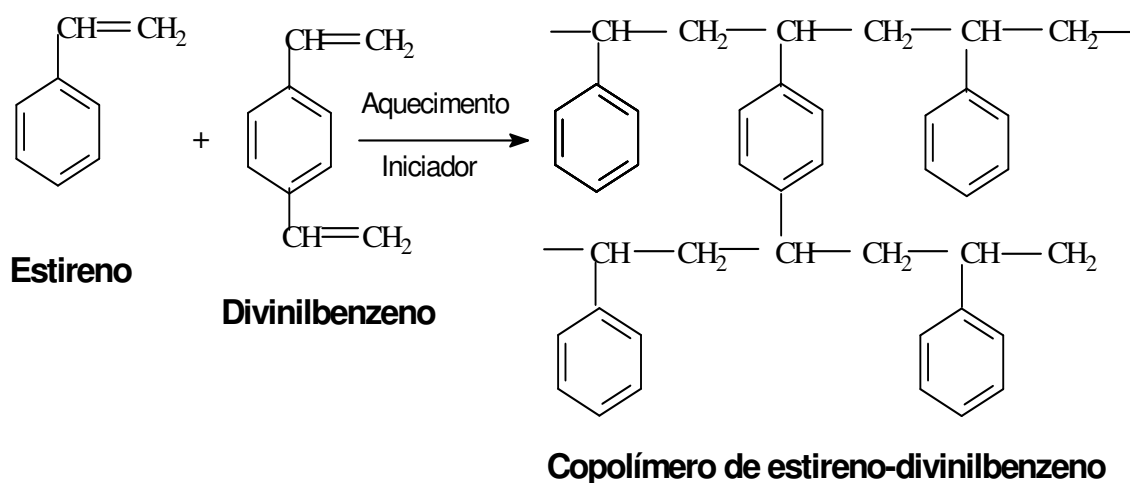


Figura 1-Reação de copolimerização do estireno com divinilbenzeno

A presença das ligações cruzadas e a densidade de reticulação têm uma profunda influência sobre as propriedades químicas e mecânicas dos materiais poliméricos onde elas ocorrem. Polímeros não-reticulados, geralmente fundem-se e fluem em temperaturas suficientemente altas e resolidificam-se quando resfriados, sendo por essa razão, chamados de termoplásticos. De modo contrário, os polímeros reticulados não podem fundir-se devido a limitações de movimento molecular introduzidas pelas ligações cruzadas, por isso são chamados de termorrígidos. Além disso, os polímeros reticulados podem sofrer uma decomposição irreversível nas temperaturas em que os não reticulados fundem-se, (Nicholson, 1997).

O aquecimento não é o único fator que diferencia a estrutura química dos polímeros reticulados e não-reticulados. O comportamento frente à dissolução também é diferente para ambos e, portanto, sofrem uma forte influência da natureza e do grau de ligações cruzadas entre as cadeias. Um polímero não reticulado, usualmente se dissolve em um solvente apropriado. O processo pode ser longo, mas com um tempo suficiente e uma adequada compatibilidade entre polímero e solvente, faz com que o mesmo possa se dissolver. Por outro lado, os polímeros reticulados não se dissolvem, pois a solvatação dos segmentos de cadeias não é capaz de romper as ligações covalentes entre as macromoléculas. Entretanto, dependendo da densidade de reticulação e da afinidade termodinâmica entre o polímero e o solvente, tais materiais podem permitir a penetração de quantidades variadas de solventes entre as suas cadeias, tornando as mais flexíveis e mais inchados, (Nicholson, 1997).

As propriedades mecânicas dos polímeros também dependem da densidade de reticulação. Materiais não reticulados ou ligeiramente reticulados tendem a ser menos rígidos e razoavelmente flexíveis. Ao contrário, os polímeros altamente reticulados tendem a se tornar mais rígidos. Esses materiais possuem densa rede tridimensional de ligações covalentes que limita os movimentos entre os segmentos individuais das cadeias poliméricas. Portanto, a baixa flexibilidade dos polímeros reticulados tornam-se mais sujeitos ao rompimento, como resultado uma resposta irreversível pode ocorrer devido à diminuição da elasticidade do material, (Nicholson, 1997).

As estruturas físicas dos copolímeros reticulados possibilitam uma eficiente seletividade em processos de separação e, portanto, são amplamente empregados como material de partida para resinas de troca iônica.

Segundo Coutinho e Rezende (2001), resinas de troca iônica podem ser definidas como matrizes poliméricas insolúveis contendo grupos ionizáveis fixos em sua estrutura, através dos quais pode ocorrer a troca iônica. As cargas fixas no esqueleto polimérico podem ser positivas ou negativas, conferindo assim à resina, a capacidade de trocar ânions ou cátions, respectivamente. As matrizes poliméricas funcionalizadas têm se tornado muito importante como suportes, em

muitos campos da pesquisa científica, bem como em aplicações industriais. Os copolímeros Sty-DVB são as matrizes poliméricas mais utilizadas como precursoras de resinas de troca iônica. Entre as modificações químicas mais empregadas nesses materiais, está a funcionalização com grupos sulfônicos e grupamentos amina para obtenção, respectivamente, de resinas de troca catiônica e aniônica.

Os primeiros copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno economicamente disponíveis para sínteses de resinas de troca iônica são conhecidos como resinas convencionais, tipo gel ou microreticulares. Uma resina tipo gel apresenta uma estrutura porosa definida como a distância entre as cadeias poliméricas no estado inchado. Os copolímeros macroporosos, também denominados macroreticulares, apresentam uma porosidade tipo gel, isto é, vazios ao lado da porosidade gel convencional. Esses vazios formam um sistema intercomunicante de canais entre aglomerados de partículas esféricas do tipo gel, (Kun e Kunin¹, 1967; Rabelo, 1993). Os copolímeros reticulados e que apresentam estrutura macroporosa são os de maior interesse em processos de separação de metais ou de biomoléculas, como suportes para catalisadores, para imobilização de enzimas, na extração em fase sólida, na adsorção de vapores orgânicos, no tratamento de água entre outras aplicações, (Teixeira et al., 2001; Lucas et al., 2004).

O mecanismo de formação da estrutura macroporosa, durante a polimerização em suspensão pode ser descrito como um processo em três estágios (Kun e Kunin², 1968; Rabelo, 1993). Durante os primeiros estágios da polimerização ocorre a formação de cadeias poliméricas lineares contendo grupos vinila pendentes. Com o decorrer da reação, são formados microgéis reticulados intramolecularmente e cadeias lineares de alto peso molecular solúveis na mistura monômero-diluyente. A temperatura da reação, a concentração do agente de reticulação e do diluyente determinam quando a separação das fases ocorrerá, originando uma mistura rica em copolímero e outra rica em diluyente. Os monômeros se encontram distribuídos entre essas duas fases. O copolímero precipita na forma de esfera, devido à menor energia que esta forma apresenta,

separando-se como uma massa de microesferas. A um certo grau de conversão ocorre a macrogelação, originando gel contínuo formado pela aglomeração de microgéis. A macrogelação é o primeiro estágio na formação a estrutura macroporosa. No segundo estágio, ocorre a ligação das microesferas pela polimerização dos monômeros residuais que solvatam as cadeias poliméricas na superfície das mesmas. É neste estágio que a concentração dos monômeros na fase diluente sofre uma redução considerável e os aglomerados de microesferas ficam separados pelas gotas de diluentes. No terceiro estágio, o monômero residual é polimerizado pelo aquecimento durante a remoção do diluente por destilação.

Segundo Teixeira et al., (2001), após a elucidação do mecanismo pelo qual a estrutura porosa era formada, muitos esforços foram dedicados ao estudo da influência das condições de sínteses sobre a porosidade final dos copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno. Como exemplo, pode-se citar o trabalho desenvolvido por (Rabelo e Coutinho, 1994). Esses autores sintetizaram copolímeros Sty-DVB por meio da copolimerização em suspensão aquosa, e investigaram a influência da razão do volume dos diluentes solvatante/não solvatante, o grau de diluição dos monômeros e a quantidade de agente reticulante (divinilbenzeno) sobre a formação da macroporosidade das pérolas de copolímero Sty-DVB. Assim, com o aumento da proporção de heptano, ocorre a redução do poder solvatante na mistura de diluente, produzindo copolímeros com maiores volumes de poros fixos e menores densidades aparentes. No entanto, quando a proporção do agente reticulante e o grau de diluição são altos, haverá um aumento no volume de poros. Com base nisso, é possível obter copolímeros com diferentes porosidades dependendo da afinidade termodinâmica do diluente pelo copolímero, do grau de diluição e do teor de divinilbenzeno (DVB). Se o sistema diluente dos monômeros apresenta afinidade pelo copolímero, ou seja, é um bom solvente (constante dielétrica alta), as cadeias poliméricas ficam mais estendidas e na separação de fases os núcleos se tornam menos emaranhados. Conseqüentemente, as microesferas mais solvatadas se apresentam menos compactadas, e os poros com tamanhos pequenos são produzidos entre seus

aglomerados. Quando o diluente é um mal solvente para as cadeias poliméricas em crescimento, na etapa de separação das fases, as cadeias tornam-se menos inchadas e mais emaranhadas, originando microesferas mais compactas e, devido à maior separação de fases entre os aglomerados de microesferas, poros maiores são gerados (macroporos) (Coutinho e Rezende, 2001; Lucas et al., 2004). Frequentemente, utilizam-se bons solventes durante a síntese do copolímero para produzir estruturas com poros pequenos enquanto que os maus solventes produzem estruturas com poros grandes. Neste trabalho, foram escolhidas condições reacionais que apresentasse alta proporção de mal solvente, alto teor de DVB e alto grau de diluição, para que fosse favorecida a produção de copolímero Sty-DVB macroporoso.

Como os copolímeros Sty-DVB são frequentemente empregados na forma de pérolas, o processo de sua preparação mais utilizado é o da polimerização em suspensão. Essa técnica de polimerização permite obtenção de copolímeros macroporosos em forma de partículas esféricas com diâmetro em torno de 0,1 a 1,5 mm (Okay, 2000).

2.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A polimerização em suspensão é um processo de polimerização heterogêneo onde o monômero é disperso em um mal solvente, geralmente a água. Nesse processo a fase orgânica, que contém os monômeros, o iniciador e outras substâncias orgânicas como os diluentes, é dispersa no meio dispersante na forma de pequenas gotas esféricas. A formação das gotas é influenciada pela combinação de forte agitação e o uso de pequenas quantidades de estabilizantes. Cada gota da fase orgânica se comporta como um sistema de polimerização em massa individual, que na maioria dos casos ocorre pelo mecanismo via radicais

livres. Se o monômero é um bom solvente para o polímero, no início da conversão formam-se soluções altamente viscosas, que se convertem em gel com o progresso da reação até se formar partículas esféricas sólidas. Se o polímero for insolúvel no monômero, ocorrerá precipitação no interior das gotas, que resultará na formação de partículas opacas. Mas, se o polímero for parcialmente solúvel na mistura de monômeros, a composição do produto final poderá ser difícil de prever, (Nicholson, 1997; Dowding e Vincent, 2000). Até a gelificação no processo de polimerização em suspensão, o sistema está sujeito a uma aglomeração completa ou parcial da fase dispersa devido à alta viscosidade das gotas. Para evitar essa aglomeração são utilizados estabilizantes denominados de agentes de suspensão. O agente de suspensão, em geral, diminui a tensão interfacial e recobre a superfície das gotas de monômeros, evitando a coalescência e impedindo a fragmentação das gotas durante a polimerização, (Dowding e Vincent, 2000). Dentre as diversas substâncias aplicadas como estabilizantes, temos: polímeros orgânicos solúveis em água, como por exemplo, a gelatina, o poli (álcool vinílico), e sais inorgânicos que são insolúveis em água, como por exemplo silicatos, hidróxido de alumínio (Munk, 1989). Esses agentes podem ser usados associados ou separadamente.

A taxa de agitação é um outro fator importante para garantir a estabilidade da suspensão, pois garante uma melhor distribuição no tamanho da partícula final. Se a fase orgânica for sujeita à fortes flutuações turbulentas, o seu rompimento será favorecido pela formação de pequenas gotas, assumindo formas esféricas sobre a influência de tensão interfacial. Mas, se o fluxo de turbulência for pequeno haverá uma tendência na coalescência das gotas, (Maggioris et al., 2000). Assim, a distribuição do tamanho inicial das gotas e, conseqüentemente, as partículas de polímeros formadas, são dependentes do balanço entre a quebra e coalescência das gotas de monômero, (Dowding e Vincent, 2000).

Como a polimerização ocorre dentro das gotas de monômeros, torna-se necessário o uso de iniciadores que sejam solúveis na fase orgânica e insolúveis na fase aquosa. Os peróxidos orgânicos ou azo-compostos são os iniciadores

mais utilizados na polimerização em suspensão, devido à alta solubilidade em meios orgânicos. Outros reagentes podem também ser utilizados na polimerização em suspensão como por exemplo, os sais inorgânicos hidrossolúveis, que são geralmente adicionados na fase aquosa, para diminuir através do efeito salting out, a solubilidade dos monômeros na água, (Okay, 2000).

Neste trabalho, os copolímeros de Sty-DVB foram preparados em forma de pérolas, via reação de polimerização em suspensão aquosa. Foram também investigadas as melhores condições para obtenção de partículas esféricas com tamanho usual na faixa de 300 a 800 μm , típica de resinas de troca iônica comerciais.

2.3 POLIANILINA - Estrutura e Reatividade

A polianilina (Pani) condutora ocorre no estado protonado, que pode ser obtida através da síntese em meio ácido. É provavelmente o polímero orgânico mais antigo que tenha sido sintetizado. O produto de oxidação da anilina foi primeiramente obtido em 1862, porém somente na década de 1980 suas propriedades foram reconhecidas, e por isso, tenha despertando grande interesse devido principalmente, à estabilidade química em condições ambientais, à facilidade de síntese, a o baixo custo do monômero e ao alto rendimento (Faez et al., 2000). A Pani e seus derivados possuem estrutura conjugada, ligações duplas que permitem a geração e propagação de portadores de carga, por este motivo, pertencem à classe de polímeros intrinsecamente condutores (PCI's). É uma nova classe de polímeros, que por apresentarem propriedades elétricas sem a incorporação de cargas condutoras, podem ser utilizadas em diversas aplicações tecnológicas.

Estudos sobre a Pani indicam que, como o polímero apresenta diferentes estruturas químicas na cadeia, pode ser considerado como um copolímero

formado por unidades reduzidas (amina) e oxidadas (imina), (Naarmann, 1992). A composição química da Pani na forma de base, é representada pela estrutura geral mostrada na figura 2. O índice y representa a proporção de unidades reduzidas, o índice $1-y$ representa a proporção de unidades oxidadas e x representa o grau de polimerização, (Maia et al., 2000; Albuquerque et al., 2004)

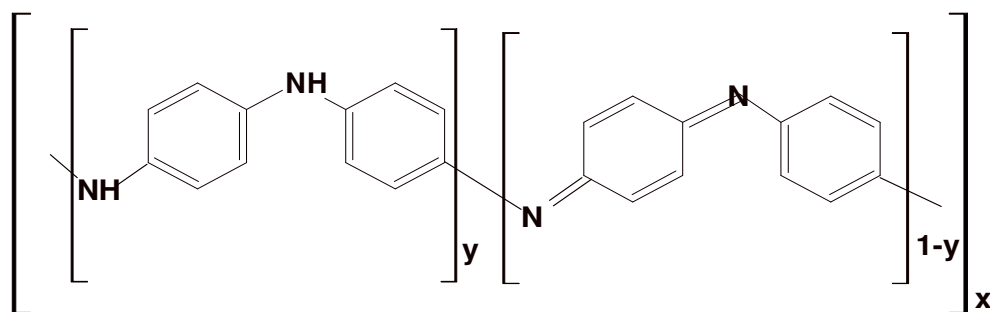


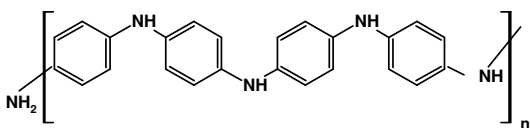
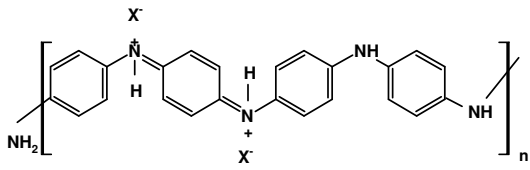
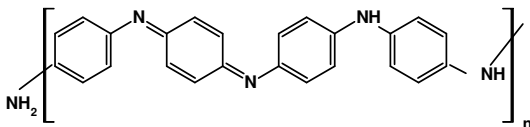
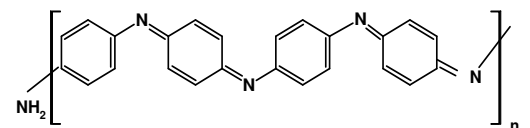
Figura 2 - Estrutura geral da polianilina

A Pani existe em três estados de oxidação definidos: leucoesmeraldina, pernigranilina e esmeraldina, cujas unidades reduzidas são determinadas pelos valores de $1-y$. Quando $1-y = 0$, tem-se a forma completamente reduzida, conhecida como leucoesmeraldina (onde todos os átomos de nitrogênio são amina). Ao contrário, a forma completamente oxidada, quando $1-y = 1$ dá origem a forma pernigranilina (todos os átomos de nitrogênio são imina). A estrutura parcialmente oxidada, $y = 0,5$ (possui proporções iguais de unidades reduzidas e oxidadas), é chamada de base esmeraldina. A estrutura e composição química da base esmeraldina permitem sua protonação, induzindo uma transição de estrutura

isolante para condutora, sem que ocorra a alteração dos números de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Conseqüentemente, os nitrogênios dos grupos iminas da sua estrutura permitem total ou parcial protonação, dando origem à estrutura sal esmeraldina, que é a forma mais estável da Pani. A estrutura sal esmeraldina apresenta longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica, que permitem a geração e propagação de portadores de carga. Em sua cadeia polimérica observam-se dois tipos de unidades estruturais, uma reduzida e outra oxidada. As unidades reduzidas são constituídas por anel benzênico e grupos amina e as unidades oxidadas por estrutura quinóide e nitrogênio imina, (Gospodinova e Terlemezyan, 1998; Maia et al., 2000).

Embora a Pani possa existir com vários estados de oxidação, apenas a estrutura sal esmeraldina é condutora de eletricidade, como mostra as estruturas apresentadas na Tabela 1 (Malinauskas, 2001). Segundo Albuquerque et al., (2004), as propriedades ópticas e elétricas da Pani mudam com o estado de oxidação, mas, os valores reais do estado de oxidação são, na maioria das vezes, desconhecidos e difíceis de serem estimados. Por isso, foi estudada a variação do estado de oxidação da solução de Pani/N-metil-2-pirrolidona com adição de agente oxidante (persulfato de amônia) e agente redutor (ácido ascórbico). Esses autores observaram que, por meio das mudanças nos espectros de absorção é possível analisar as interconversões entre as diferentes formas da Pani. Por isso, propuseram um método para determinar o estado de oxidação usando as curvas de absorção no UV.

Tabela 1 – Os três estados de oxidação da Polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (sal e base) e pernigranilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante Completamente Reduzida
Sal esmeraldina		Verde 320,420 e 800	Condutora Parcialmente Oxidada
Base esmeraldina		Azul 320 e 620	Isolante Parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320 e 530	Isolante Completamente oxidada

Os valores numéricos referem-se à absorção máxima (UV-Vis) em nm.

A Pani é o único entre os polímeros condutores cuja propriedade elétrica pode ser controlada por dopagem, processo que transforma polímeros isolantes em excelentes condutores. No processo de dopagem, onde ocorre a transferência de carga (reações de oxidação e redução), bem como o tratamento com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente, a Pani em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas, (Maia et al., 2000). Outra propriedade interessante desse polímero é exibir diferentes colorações quando se variam às condições de pH ou o potencial elétrico.

A Pani pode ser obtida por oxidação eletroquímica ou química e o método de síntese é geralmente escolhido em função da sua aplicabilidade. Na polimerização eletroquímica, o polímero se deposita na forma de filmes sobre a superfície de eletrodos metálicos ou semicondutores. É uma técnica que possibilita a produção de compostos mais puros e homogêneos, mas a dimensão do filme formado, é limitada pela área e geometria dos eletrodos metálicos e pela densidade de carga utilizada na síntese. Por outro lado, a síntese por oxidação química é a mais utilizada quando se deseja obter grandes quantidades de Pani, uma vez que a quantidade do polímero formado não é limitada pela área dos eletrodos, (Maia et al., 2000; Sousa et al., 2003). Além das sínteses convencionais para obtenção da Pani, outra rota sintética alternativa, ambientalmente favorável, consiste na polimerização enzimática da anilina, (Cruz-Silva et al., 2004).

No processo de polimerização oxidativa da anilina, para obtenção do polímero condutor (sal esmeraldina), é necessário que o monômero esteja em meio fortemente ácido e sob ação do agente oxidante onde o polímero precipita na forma de um pó fino dopado com o ácido presente na solução. O agente oxidante deve possuir um potencial de redução suficientemente grande para a oxidação do monômero. Dentre vários oxidantes empregados atualmente, o persulfato de amônio foi usado neste trabalho por proporcionar melhores resultados em termos de rendimento. Além disso, segundo Sousa et al., (2003), ele apresenta boa

solubilidade em água e os produtos de sua redução são de fácil tratamento por gerarem resíduos com menor toxicidade se comparados a outros agentes de oxidação usados para a polimerização da anilina.

Existem algumas variáveis que interferem na produção e nas características intrínsecas da Pani sintetizada quimicamente. O tipo de ácido utilizado na polimerização, o pH e a temperatura do meio reacional são alguns dos principais fatores que afetam a morfologia e a estrutura do polímero obtido. Stejskal et al., (1998) estudaram a influência da temperatura (de -50°C até $+50^{\circ}\text{C}$), e da concentração do ácido ($0,2\text{ mol.L}^{-1}$ e $1,2\text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico) sobre o peso molecular, cristalinidade e sobre as propriedades elétricas da Pani. Esses autores observaram que o meio ácido não influencia o peso molecular do polímero, mas quando a temperatura de polimerização diminui o peso molecular aumenta. A cristalinidade, que foi analisada através da difração de raios-X, também aumenta com a diminuição da temperatura, e sempre cresce quando a Pani é preparada em meio fortemente mais ácido. Foi observado também, que a condutividade aumenta quando a anilina for sintetizada em meio mais ácido. Entretanto, a temperatura e, conseqüentemente o peso molecular não interfere na condutividade elétrica do polímero. A Pani foi sintetizada, neste trabalho, juntamente com copolímero Sty-DVB, utilizando a técnica de protonação da anilina em meio ácido nítrico e oxidado com solução de persulfato de amônio em baixa temperatura (0°C).

Segundo Gospodinova et al., (1993), o mecanismo de polimerização oxidativa da anilina (química ou eletroquimicamente), tem sido motivo de muita discussão devido às dificuldades experimentais em identificar os produtos intermediários da reação. O mecanismo clássico de oxidação da anilina freqüentemente aceito, ocorre em várias etapas, conforme mostrado na Figura 3, (Genies e Lapkowski, 1987).

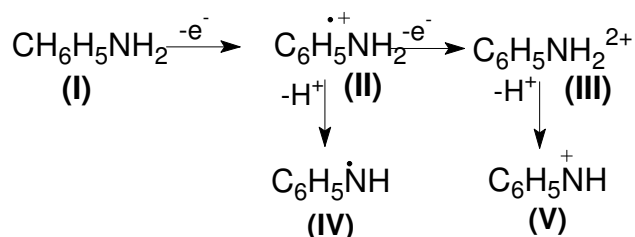
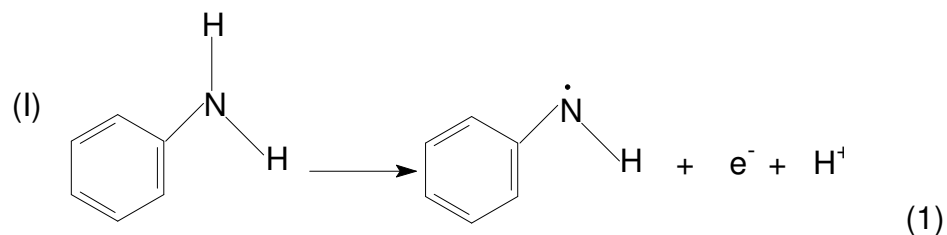


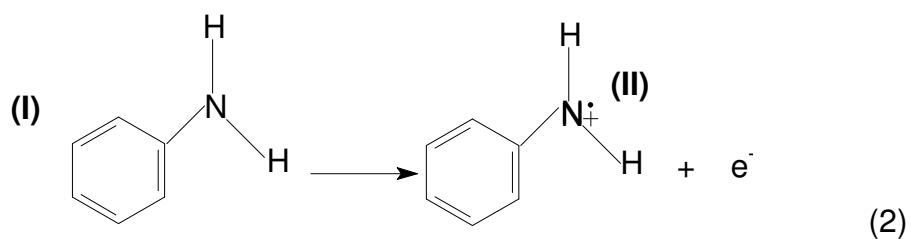
Figura 3 – Mecanismo clássico de oxidação da anilina

A anilina (I) é oxidada pela transferência de elétrons dando origem ao cátion radical (II) que pode ser oxidado novamente para produzir o cátion bivalente (III) ou pode ser desprotonado em meio básico produzindo o radical (IV). Alternativamente, o cátion (V) pode ser formado pela desprotonação do cátion bivalente (II). No entanto, esse mecanismo não mostra detalhadamente a transferência de elétrons.

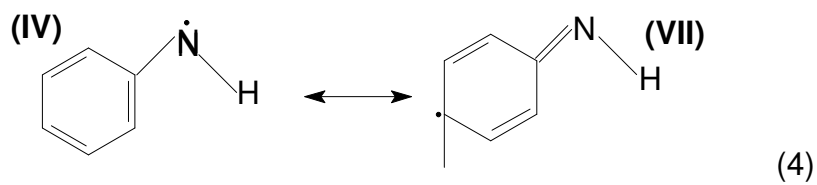
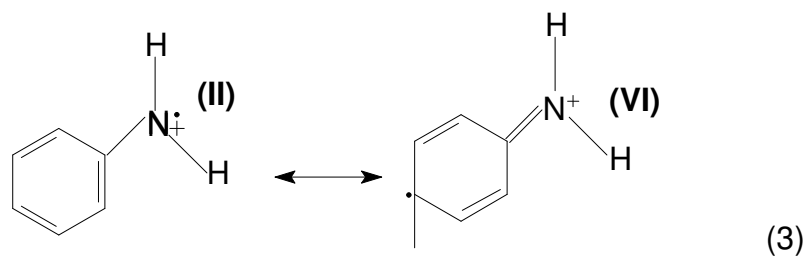
Com objetivo de determinar o mecanismo de iniciação da anilina, (Koval'chuk et al., 2001), estudaram a natureza dos intermediários na síntese da Pani através dos estudos da voltametria cíclica e por cálculo de mecânica quântica. A síntese da Pani através da oxidação química ou eletroquímica da anilina ocorre com a transferência de elétron e formação do cátion radical ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2^{\cdot+}$), que foi confirmado através da análise de EPR (Ressonância Paramagnética de Elétron). Os cátions radicais formados podem sofrer desprotonação, isomerização ou recombinação. Segundo esses autores, existem dois possíveis caminhos para a transferência do primeiro elétron. No primeiro a transferência direta do elétron é acompanhada pela quebra heterolítica da ligação N-H formando o radical (IV):



No segundo, a transferência do elétron para o nível de energia 2s do átomo de nitrogênio dando origem ao cátion radical (II):



Por outro lado, a isomerização do cátion radical (II) e o radical (IV) podem ocorrer de acordo com as seguintes Equações:



Depois da formação do primeiro radical ocorre o acoplamento radicalar cabeça-calda, que é possível no caso da isomerização das partículas do radical benzenóides e quinóides. Os resultados dos cálculos da mecânica quântica indicam que o processo de isomerização acontece sem uma considerável barreira de potencial, já que as estruturas II e IV ou IV e VII, são igualmente possíveis. O mecanismo da policondensação da anilina proposto por (Kaval'chuk et al., 2001) está mostrado na Figura 4.

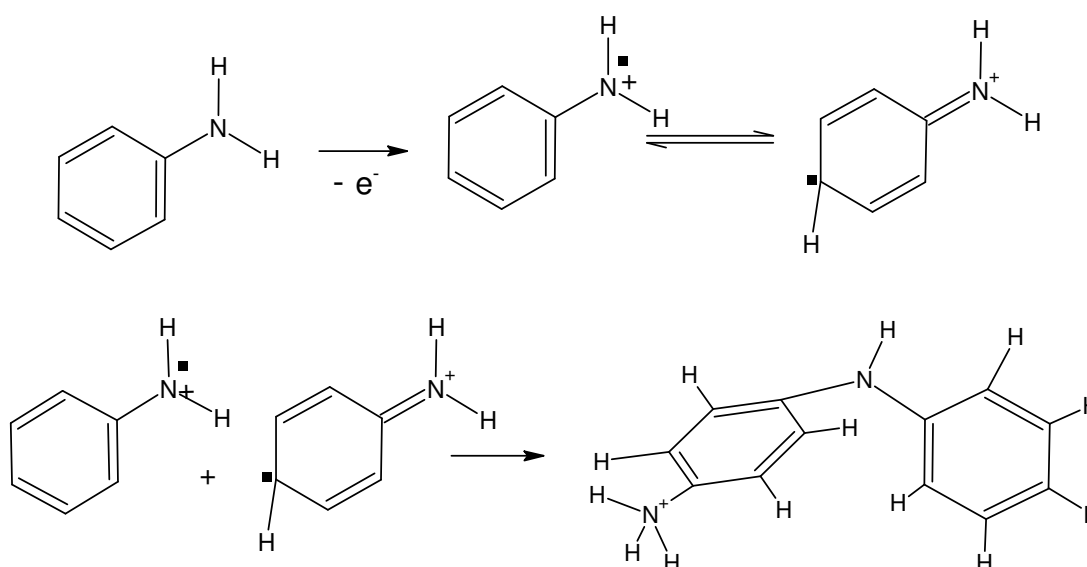


Figura 4 – Mecanismo de policondensação da anilina.

Segundo Stejskal et al., (1996), em meio aquoso e ácido, a anilina existe predominantemente como cátion anilínium. No primeiro passo da polimerização, a anilina é oxidada pela presença do agente oxidante, formando o cátion radical que será estabilizado por ressonância. Os passos seguintes serão favorecidos pelo acoplamento de dois cátions radicais, com a eliminação de dois prótons e posterior reconstituição do sistema aromático. A reação continua com acoplamento dos cátions radicais do monômero e da cadeia polimérica que vai sendo formada. Com o crescimento da cadeia, a pernigranilina protonada será

formada e a presença dessa estrutura na mistura reacional é responsável pela coloração azul observada durante a polimerização. Quando a anilina estiver presente na mistura reacional depois que todo o agente oxidante for consumido, a pernigranilina será reduzida pela anilina tendo como produto final a forma esmeraldina. Os produtos intermediários são muito dependentes do pH e do tipo de ânion do ácido usado, por isso as condições de síntese irão influenciar na obtenção do polímero. A Figura 5 mostra o mecanismo de polimerização da anilina proposto por esses autores.

Neste trabalho, foram investigadas a influência do pH e do tipo de ânion do ácido usado na formação de compósitos de polianilina dispersa em copolímero Sty-DVB macroporoso através da polimerização *in situ*.

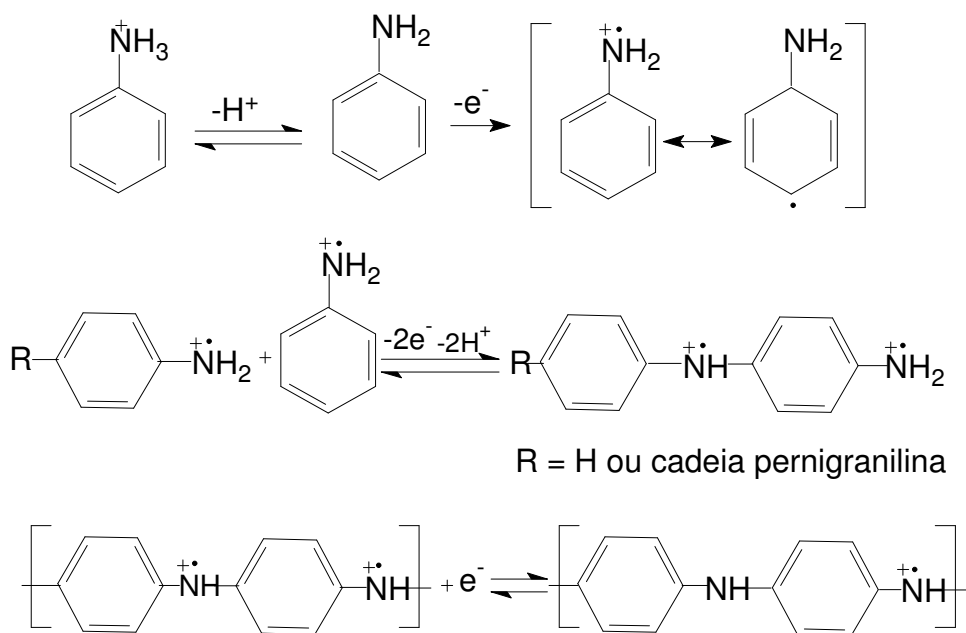


Figura 5 - Mecanismo de polimerização da anilina.

2.4 COMPÓSITO DE POLIANILINA

A Pani dentre os polímeros condutores é, sem dúvida, o mais atrativo atualmente, e desperta um interesse especial motivado pelas propriedades eletrônicas, ópticas e eletrocromáticas. Entretanto, devido aos longos sistemas pi conjugados, a Pani apresenta uma estrutura muito rígida que dificulta a sua solubilização e fusão. Essas características estruturais proporcionam ao polímero uma baixa processabilidade que limitam a sua utilização em aplicações que envolvam a interação desses polímeros com suportes adequados para suas diferentes aplicações, uma vez que é difícil de moldar ou depositar a Pani em outros substratos, (Malinauskas, 2001; Amaral et al., 2001; Adam e Rannou, 2002; Pud et al., 2003 e Blinova et al., 2005).

Com objetivo de melhorar a solubilidade da Pani, diversos estudos sobre a modificação da estrutura química têm sido relatados na literatura. A substituição no anel aromático com grupos substituintes $-CH_3$, $-OCH_3$, $-SO_3$ ou longas cadeias alquílicas melhoram a solubilidade do polímero em solventes orgânicos e em água. Ao mesmo tempo em que a adição dos grupos substituinte aumenta a solubilidade e a processabilidade, a condutividade elétrica é reduzida por causa do impedimento estérico, do aumento da distância entre as cadeias e da diminuição da conjugação, (Su et al., 2000; Blinova et al., 2005). O desenvolvimento de técnicas de protonação utilizando ácidos protônicos funcionalizados, tais como ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) e ácido canforsulfônico (CSA), acarretou um progresso significativo no processo de solubilização da Pani em solventes convencionais, (Amaral et al., 2001; Palaniappan e Amarnath, 2005).

Outras estratégias que aumentam a processabilidade da Pani têm sido desenvolvidas. É uma das possibilidades mais promissoras consiste na

preparação de compósitos que possuam características híbridas, podendo apresentar melhores propriedades mecânicas, térmicas, químicas, elétricas, entre outras. Todavia, a escolha do material empregado como matriz e o método de preparação dos compósitos determinarão as características específicas e as propriedades do produto obtido.

Diferentes métodos de síntese são usados para a preparação de compósitos de Pani, como exemplo; a polimerização eletroquímica da anilina na matriz; a polimerização química *in situ* da anilina na matriz ou em solução com a matriz polimérica (como suporte), (Pud et al., 2003). Naturalmente, cada um desses métodos oferece vantagens e limitações. Contudo, a preparação de compósitos utilizando o método de polimerização *in situ* permite obter em uma única etapa um material polimérico facilmente processável, (Leyva et al., 2002). Como relatado por Amaral et al., (2001) e Jo et al., (2003), a eficiência da polimerização *in situ* da anilina por toda a matriz polimérica confere aos compósitos uma estrutura homogênea. Por isso, a técnica usada neste trabalho, emprega a polimerização química *in situ* da anilina em matriz do copolímero Sty-DVB.

O crescente interesse, nos últimos anos, na obtenção de compósitos de Pani pode ser verificado na literatura, onde se observa um significativo aumento no número de publicações. A obtenção desses materiais compósitos tem permitido a utilização da Pani para aplicação em diferentes campos de atuação, como por exemplo; em diodos emissores de luz orgânica, (Yu et al., 1998), aplicação em baterias secundária de lítio, (Kitani et al., 1999), blindagem de radiação eletromagnética, (Pinho et al., 1999; Faez et al., 2000), células solares, (Tan et al., 2003); em dispositivos óptico-eletrônicos, (Radhakrishnan e Kar, 2005), suportes para imobilização de enzimas, (Silva et al., 2005); sensores químicos, (Su et al., 2000; Tan et al., 2000; Prasad et al., 2005; Jain et al., 2005), biosensores, (Gerard e Malhotra, 2005; Xue et al., 2005), inibidor de corrosão, (Breslin et al., 2005), etc.

Apesar do grande número de trabalhos descritos na literatura, o uso da Pani destinado ao estudo de propriedade de troca iônica tem sido muito restrito.

Alguns exemplos particularmente interessantes são os eletrodos íon-seletivo em soluções aquosas contendo sais ou ácidos (Diniz et al., 1997), medida da salinidade da água do mar através de eletrodos de polianilina/poliestireno (Diniz et al., 1999), compósitos de Pani e poliestireno como membranas para eletrodialise (Amado et al., 2004), os compósitos de Pani e poliestireno para adsorção de íons Hg (II) em soluções aquosas, (Gupta et al., 2004), compósitos de Pani e sílica gel como adsorventes de Cu (II), (Meniari et al., 2004).

O comportamento da Pani frente à capacidade de troca iônica se deve a forma protonada, pois é um sal com carga positiva deslocalizada em toda cadeia polimérica que interage com carga negativa vinda do contra-íon (Diniz et al., 1997). Assim, como as resinas de troca aniônicas fortemente básicas, a Pani possui nitrogênio quaternário que são capazes de adsorver íons metálicos na forma de ânions. Desse modo, a capacidade de adsorção dos compósitos de poliestireno-divinilbenzeno (Sty-DVB)/Pani foi estudada neste trabalho, através da adsorção de troca iônica de ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução.

OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de compósito de polianilina em esferas do copolímero de estireno-divinilbenzeno com diferentes porosidades, através da polimerização oxidativa “*in situ*”, com a finalidade de obter materiais com propriedades adsorventes para ânions complexos de metais de transição.

METODOLOGIA

3.0 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

- Ácido clorídrico – Labsynth, P.A.
- Ácido nítrico – Labsynth, P.A.
- Anilina – Quimiobrás, P.A.
- Cloreto de sódio – Vetec P.A.
- Divinilbenzeno (DVB) e Estireno (Sty) – Nitriflex S.A., produto comercial.
- Etanol – Quimex, P.A.
- Etanol – Cruzeiro, produto comercial.
- Gelatina – Sybth.
- Heptano – Vetec, P.A.
- Hidróxido de sódio – Labsynth, P.A.
- Hidroxietilcelulose – Fluka Biochemicka.
- Cloreto de cobre –Aldrich Chemical Company
- Cloreto de Ferro (III) – Dinâmica, P.A
- Peróxido de benzoila – Vetec, P.A.
- Tolueno – Vetec, P.A.
- Nitrato de potássio – Vetec, P.A.

3.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético Fisatom, modelo 753A ;
- Agitador mecânico RW 20 DZM.n IKA LABORTECHNIK;
- Analisador automático de adsorção física de nitrogênio Micromeritics modelo ASAP 2010;
- Análise Termogravimétrica TGA/DTA Mettler Toledo, modelo 851E;
- Balança analítica Shimadzu, modelo Libor AEG-220G com precisão de décimo de milésimo de grama;
- Banho ultratermostatizado Marconi;
- Bomba de vácuo Edwards dois estágios;
- Espectrômetro de absorção atômica em chama Perkin-Elmer 306;
- Espectrômetro de infravermelho-FTIR Bomem Michelson MB-series Hartmann & Braun;
- Máquina fotográfica digital Sony 7.2 mega píxel;
- Peneirador automático Frilisch, Analysette 35 partan puluerisette.

3.3 PURIFICAÇÃO DE REAGENTES

- A anilina utilizada neste trabalho foi purificada por destilação a vácuo na temperatura de 80 °C.
- O monômero de estireno foi lavado inicialmente com uma solução de NaOH a 5% com a intenção de eliminar os agentes inibidores presentes, seguida de sucessivas lavagens com água destilada até pH neutro.

3.4 PREPARAÇÃO DOS COPOLÍMEROS A PARTIR DE MONÔMEROS DE ESTIRENO-DIVINILBENZENO (Sty-DVB)

Os copolímeros à base de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) usados neste trabalho (que serão chamados aqui de SD29 e SD84), foram preparados por meio de polimerização em suspensão aquosa (fase aquosa) e em presença de diluentes inertes (fase orgânica), utilizando-se um balão de fundo redondo de três bocas (capacidade de 2000 mL), acoplado a um agitador mecânico, termômetro e condensador de refluxo como mostra a Figura 6.

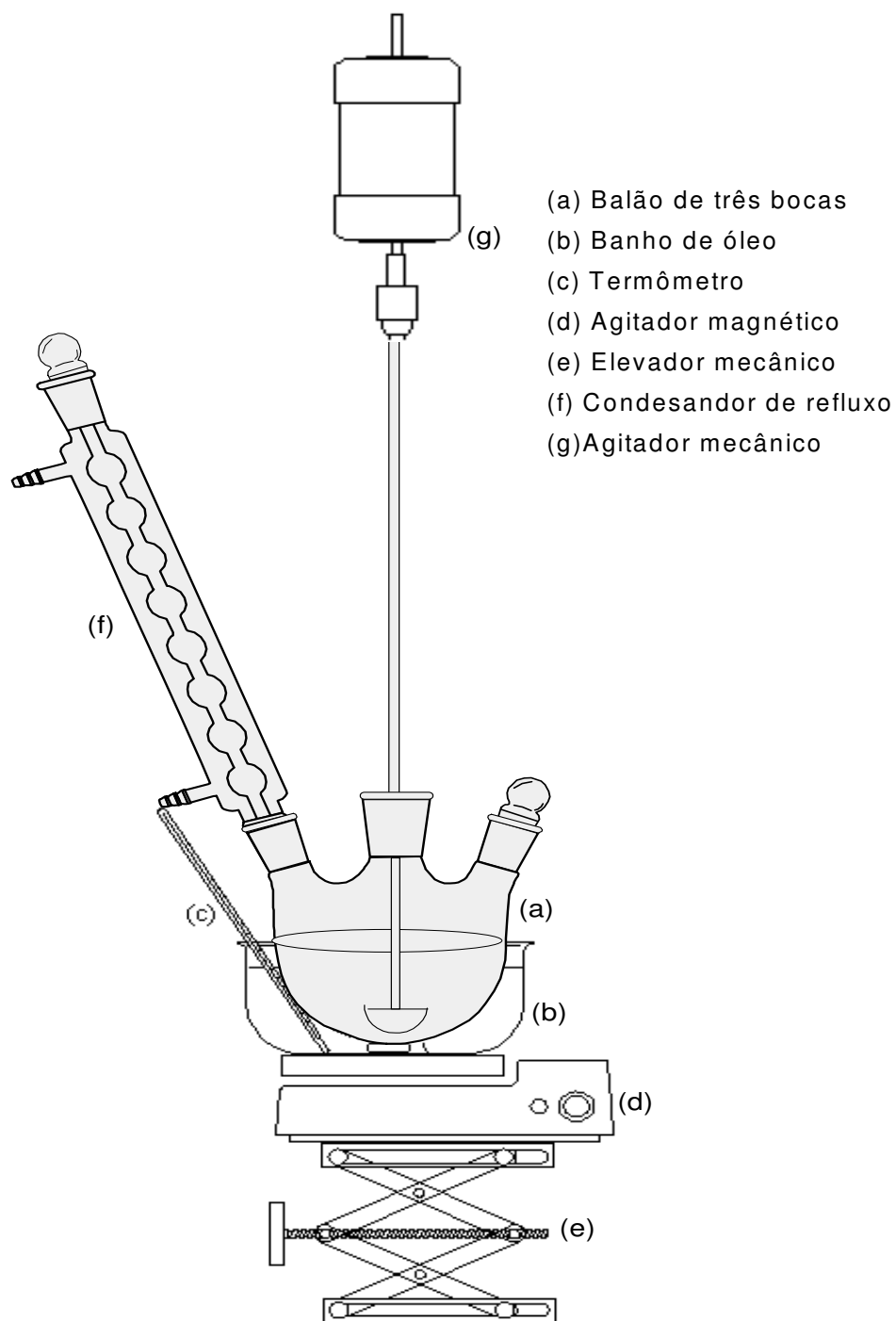


Figura 6 - Esquema de aparelhagem utilizada na preparação dos copolímeros SD29 e SD84

3.4.1 PREPARAÇÃO DA FASE AQUOSA

A fase aquosa (FA) utilizada nas sínteses dos copolímeros foi preparada de modo que o seu volume final correspondesse a quatro vezes o volume da fase orgânica. Nesta etapa, foram pesados 1,312 e 1,326 g de gelatina (0,12% p/v), 4,915 e 4,972g de hidroxietilcelulose (0,45% p/v) e 6,547 e 6,630g de cloreto de sódio (0,6% p/v) respectivamente, para os copolímeros SD29 e SD84. A completa dissolução do agente de suspensão é de fundamental importância para a obtenção de uma suspensão estável. Isto se deve ao fato do agente de suspensão se adsorver na superfície das gotas de monômeros, formando uma barreira contra a coalescência das mesmas, durante o processo de polimerização. Assim, tanto a gelatina como a hidroxietilcelulose foram dissolvidas separadamente. A gelatina foi dissolvida imediatamente sob agitação magnética à temperatura de aproximadamente 50 °C. Já a hidroxietilcelulose foi dissolvida sob agitação magnética à temperatura de 25 °C durante 24 h, obtendo uma solução amarela clara. Após a completa dissolução dos dois agentes de suspensão, os mesmos foram misturados sob agitação mecânica no balão reacional. A essa mistura resultante, adicionou-se o cloreto de sódio, que foi utilizado para reduzir a solubilidade dos monômeros na fase aquosa, e completou-se o volume de água do meio reacional. A razão fase aquosa/fase orgânica foi de 4:1 em ambas preparações.

3.4.2 PREPARO DA FASE ORGÂNICA

A fase orgânica (FO) do copolímero SD29 utilizada foi obtida pela dissolução de 2,1g ($8,7 \times 10^{-3}$ mol) do iniciador peróxido de benzolila (BPO) em 73,5 mL

($6,45 \times 10^{-1}$ mol) de estireno (Sty), 35,8 mL ($2,588 \times 10^{-1}$ mol) de divinilbenzeno (DVB), 24,5 mL de tolueno e 139,2 mL de heptano (Hep). A fase orgânica (FO) do copolímero SD84 utilizada foi obtida pela dissolução de 1,99 g ($8,22 \times 10^{-3}$ mol) do iniciador peróxido de benzolila (BPO) em 14 mL ($1,23 \times 10^{-1}$ mol) de estireno (Sty), 97 mL ($6,76 \times 10^{-1}$ mol) de divinilbenzeno (DVB), 25,0 mL de tolueno e 141,0 mL de heptano (Hep). Cada uma dessas misturas foi agitada magneticamente a temperatura de 25 °C. A relação percentual dos monômeros Sty/DVB foi de 71/29 e de 16/84 para os copolímeros SD29 e SD84, respectivamente. Já a relação percentual dos diluentes (Tol/Hep) expressa em volume foi de 15/85 e o grau de diluição de 150 % para ambos os casos.

3.4.3 PREPARAÇÃO DOS COPOLÍMEROS (SD29 e SD84)

Após a preparação da fase orgânica (item 3.4.2), a mesma foi adicionada imediatamente ao reator contendo a fase aquosa recém preparada (item 3.4.1), sob agitação mecânica a 250 rpm na temperatura de 25 °C. Esta suspensão foi mantida nestas condições por 10 minutos e, em seguida, foi aquecida a 70 °C por 24 horas. Logo após, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente e as esferas dos copolímeros foram separadas do meio por filtração em funil de buchner a pressão reduzida.

3.4.4 TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

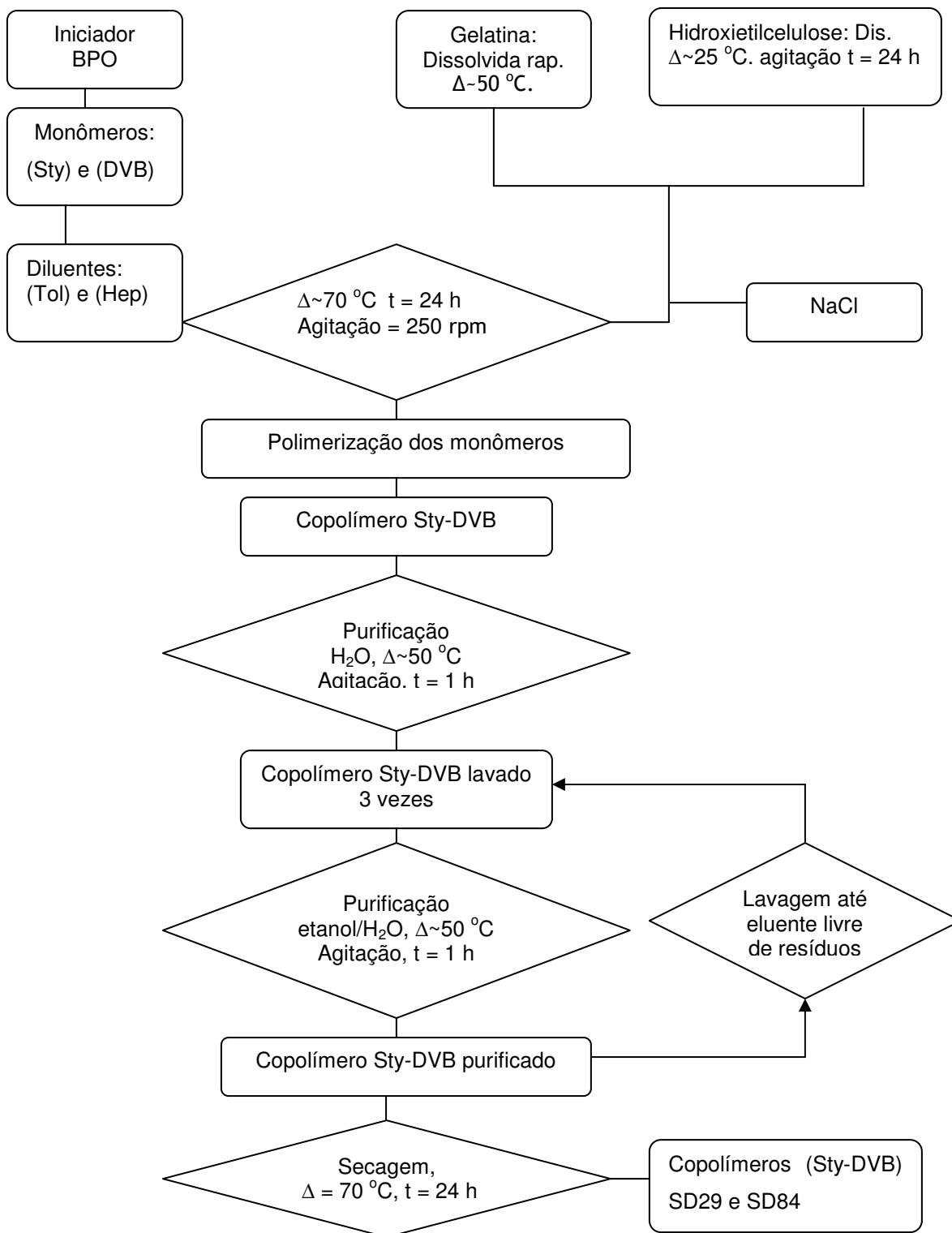
Os copolímeros preparados (SD29 e SD84) foram transferidos cada um para um béquer contendo água destilada que foi aquecida a 50 °C, sob agitação magnética durante 1 h, seguida de filtração a quente em funil de buchner. Após sucessivas lavagens com água destilada, o mesmo foi transferido para um béquer contendo um volume de etanol igual a duas vezes o volume de copolímero. Novamente aquecido a 50 °C, sob agitação por mais 1 h, seguida de nova filtração ainda a quente. A lavagem das pérolas do copolímero com etanol, foi feita por várias vezes até que o solvente no filtrado ficasse completamente solúvel em água, isto é, livre de monômeros residuais e diluentes remanescentes.

3.4.5 SECAGEM E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS COPOLÍMEROS

Após o processo de purificação, as esferas dos copolímeros SD29 e SD84 foram secas em estufa a 70 °C, por 48 horas. Tendo os mesmos sido classificados quanto a sua granulometria em peneiras de tamanho variados, através de um peneirador automático. Assim, as pérolas foram separadas granulometricamente numa faixa de 420-630 µm, e dessa forma, utilizadas neste trabalho como matriz para ancoramento da polianilina na formação de compósitos. A Figura 7, mostra o fluxograma de todas as etapas de preparação dos copolímeros.

Fase Orgânica

Fase Aquosa

**Figura 7** - Fluxograma da preparação dos copolímeros SD29 e SD84.

4.0 PREPARAÇÕES DOS COMPÓSITOS DE SD29/Pani E SD84/Pani

A preparação dos compósitos (SD29 e SD84) polianilina (Pani), foram feitas em duas etapas distintas: Na primeira, as pérolas do copolímero SD29 e SD84, foram tratadas via intumescimento com uma solução de anilina (recém destilada) /etanol, e em seguida, polimerizada *in situ*, via oxidação química para formar a polianilina (Pani) polidispersa nas matrizes dos copolímeros.

4.1 INTUMESCIMENTO DAS PÉROLAS DOS COPOLÍMEROS SD29 E SD84 COM UMA SOLUÇÃO DE ANILINA/ETANOL

As pérolas dos copolímeros SD29 e SD84 foram tratadas via intumescimento com uma solução de anilina (20%)/etanol (80%) (Figura 8). Assim, para 15g de cada copolímero foram adicionados 30,0 mL (1,63 mols) de anilina e 120,0 mL (2,6 mol) de etanol em um sistema reacional. O mesmo foi mantido à temperatura de 25°C, sob agitação magnética (lenta) por 24 horas. Em seguida, as pérolas de cada copolímero já intumescidas com anilina, foram filtradas em funil de Buchner à pressão reduzida e posteriormente, utilizada para a preparação dos compósitos.

4.2 POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DA ANILINA NOS COPOLÍMEROS PARA A FORMAÇÃO DOS COMPÓSITOS SD29/Pani e SD84/Pani

Na preparação dos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani, utilizou-se o método descrito por Jo et al, (2003), com algumas modificações. Assim, os copolímeros SD29 e SD84 obtidos (item 3.4.3) foram colocados numa solução de ácido nítrico $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, seguida da adição do agente oxidante, persulfato de amônio. A proporção do agente oxidante é relativa à quantidade total de anilina (20%).

O processo de polimerização oxidativa da anilina intumescida nas pérolas dos copolímeros SD29 e SD84, para obtenção dos compósitos, foi feito com a transferência de 15 g de cada copolímero para um béquer contendo 600 mL solução de ácido nítrico $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ (com a finalidade de protonar a polianilina) e 75 g (0,74 mol) de nitrato de potássio (KNO_3) (utilizado como agente inibidor da migração da anilina contida no interior das pérolas para o meio). O sistema reacional foi mantido sob agitação mecânica em banho de gelo, até que a temperatura se mantivesse entre 0 e 3 °C. Assim, adicionou se lentamente a solução do agente oxidante 41,25g (0,18 mol) persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) dissolvido em 900 mL de solução do mesmo ácido. Essa mistura reacional foi deixada sob agitação mecânica na mesma faixa de temperatura, por mais 5 h.

4.3 PURIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS COMPÓSITOS

Após obtenção dos compósitos, os mesmos foram separados do meio reacional através de uma peneira de 125 μm (para eliminar as partículas de tamanho menores) e lavados sucessivamente com água destilada com a finalidade de eliminar resíduos de anilina, ácidos, persulfato e sais utilizados. Os materiais resultantes, denominados de compósitos SD29/Pani e SD84/Pani, foram transferidos para béqueres e lavados novamente com uma mistura de água/etanol (1:1), com agitação magnética na temperatura de 50 °C, seguida de filtração em funil de buchner, seco em estufa a 70 °C por 48 horas. A Figura 8, mostra o fluxograma do intumescimento das pérolas dos copolímeros SD29, SD84 com anilina/etanol, copolimerização da anilina (compósitos), purificação e secagem.

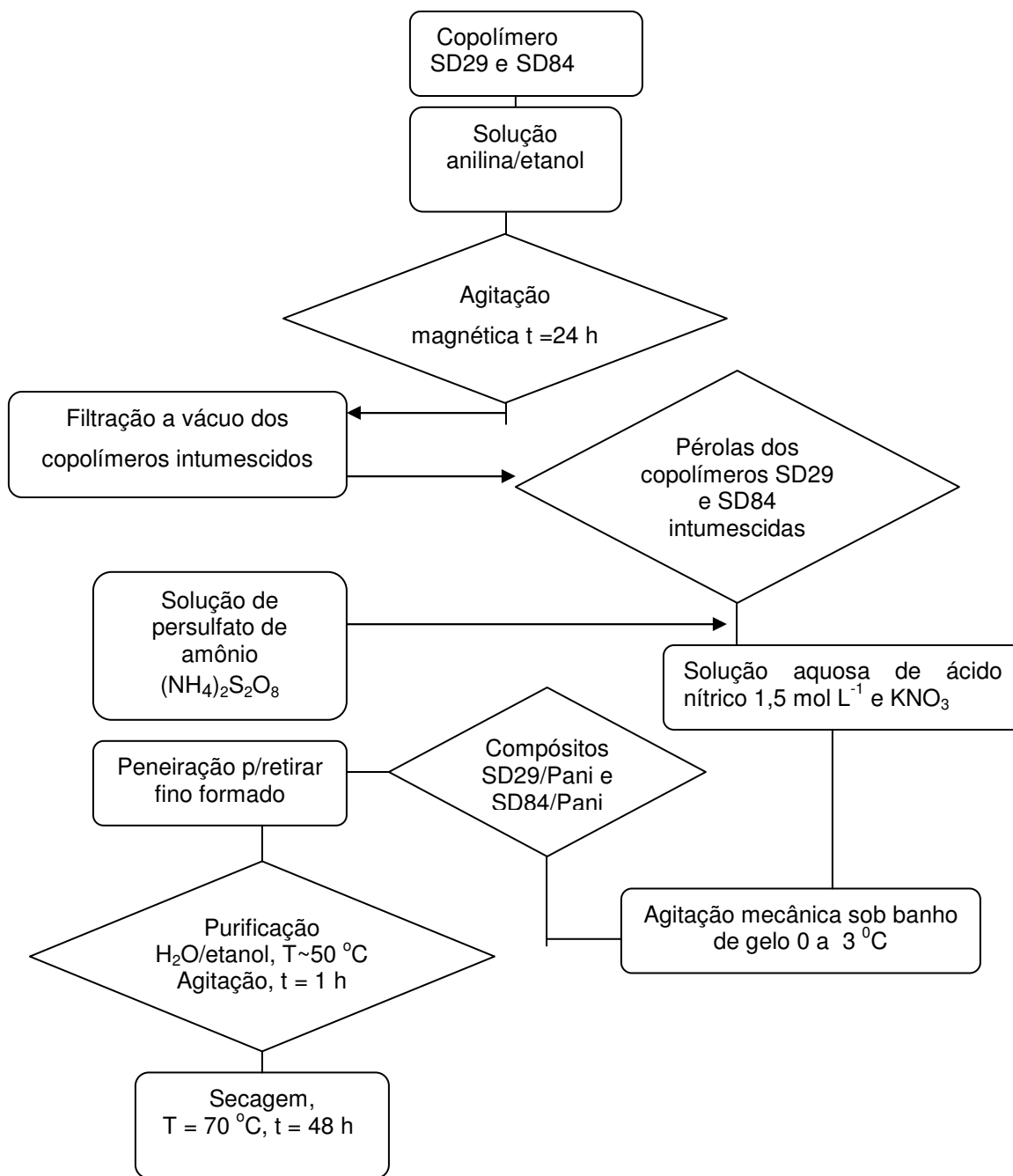


Figura 8 - Fluxograma do intumescimento das pérolas dos copolímeros SD29, SD84 com anilina/etanol e copolimerização da anilina, purificação e secagem

5.0 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Todos os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, medidas de porosidade, densidade aparente e termogravimetria. Após a caracterização, os compósitos SD29/Pani e SD84/Pani tiveram suas propriedades avaliadas frente ao processo de adsorção de ânions complexos de ferro e cobre em solução aquosa, em função da concentração de ácido clorídrico, da concentração de cada íon metálico Fe (III) e Cu (II) e do tempo de equilíbrio.

5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais teve como finalidade identificar as principais bandas vibracionais dos monômeros (Sty-DVB) nos copolímeros, bem como, da polianilina nos compósitos. Os espectros, foram obtidos através de um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) - Bomem Michelson MB - Series Hartmann & Braun. Para tal, as amostras foram previamente secas em linha de vácuo a 60 °C por 24 horas. Em seguida, cerca de 1,0 mg de cada amostra foi misturada em aproximadamente 99 mg de brometo de potássio (KBr) (previamente seco em estufa a 150 °C por 24 horas), e trituradas até completa pulverização em almofariz de ágata. Em seguida cada amostra foi prensada em forma de pastilha sob pressão de 8 toneladas por aproximadamente 10 minutos. Os espectros foram registrados no modo transmitância, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.2 MEDIDAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) dos materiais SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani, foram obtidas num analisador termogravimétrico Shimadzu.

A técnica consiste no registro contínuo de perda de massa da amostra em função da temperatura. Assim, amostras de cada material com massas entre 5 e 10 mg foram colocadas num cadinho de platina e submetidas a um aquecimento contínuo de 25 a 1000 °C numa velocidade programada de 5 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio, numa vazão média de 120 cm³ min⁻¹.

5.3 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POROSIDADE

Para se determinar a porosidade dos materiais (SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani), fez-se inicialmente um aquecimento prévio de cada amostra sob pressão reduzida em linha de vácuo a 60 °C por 24h, com a finalidade de eliminar possíveis gases, (Webb e Orr, 1997) e água adsorvidos fisicamente e/ou por ligação de hidrogênio. Assim, cerca de 0,2 a 0,3 g de cada amostra foi colocado em tubo de análise (vidro) devidamente fechado, acoplado ao analisador automático de adsorção física de nitrogênio Micromeritics modelo ASAP 2010 e tratadas novamente antes de se efetuar as análises. Assim, a determinação da área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_P), diâmetro médio (D_m) e a distribuição dos poros de cada material, foram feitas por meio de dados de adsorção de nitrogênio gasoso a diferentes pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido. Neste método, um volume de gás nitrogênio é adsorvido pelo sólido adsorvente, formando a -196 °C uma camada gasosa na superfície das amostras sólidas.

A área superficial específica (S_{Bet}) foi calculada de acordo com o modelo proposto por BET (Brunauer, Emmett e Teller) (Equação 1) que por base a hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas (Webb e Orr, 1997).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \left[\frac{(c - 1)}{V_m c} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 1.}$$

onde: V = quantidade de nitrogênio adsorvido à temperatura T (mmol g^{-1}) determinado experimentalmente através de um detector de condutividade térmica; V_m = quantidade necessária de nitrogênio para cobrir a superfície de adsorvente com uma monocamada; P = pressão atmosférica reduzida (obtida experimentalmente); P_0 = pressão de saturação do nitrogênio líquido (obtida experimentalmente); c = constante do sistema.

O volume total de poros de cada material, em geral, é determinado por dessorção física de nitrogênio gasoso através do método proposto por BJH (Barret, Joyner e Halenda), (Webb e Orr, 1997). O volume de poros foi estimado pelo ponto único de acordo com a Equação 2.

$$V_{\text{pt}} = \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 2.}$$

onde: V_{pt} = volume de poros total; P = pressão atmosférica reduzida (obtida experimentalmente); P_0 = pressão de saturação do nitrogênio líquido (obtida experimentalmente)

Já o diâmetro médio dos poros de cada material, foi calculado a partir dos valores de volume de poros fixo e da área específica obtidos segundo a Equação 3.

$$\bar{D} = \frac{4(V_{Pf} \cdot 10^4)}{S_p} \quad \text{Equação 3.}$$

onde: $\bar{D}$ = diâmetro médio de poro (nm); V_{Pf} = volume de poros fixos (cm^3g^{-1}); S_p = área específica (m^2g^{-1})

A isoterma de adsorção foi obtida, medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescente de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 \approx 1$). Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Na maioria dos casos as curvas não são coincidentes, resultando numa histerese. O perfil das isotermas de adsorção e a histerese fornecem informações a respeito da textura do material.

5.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS

Para avaliar a estrutura morfológica interna e externa dos materiais SD29, SD84, SD29/Pani, SD84/Pani, SD29/Pani-Fe(III), SD84/Pani-Fe(III), SD29/Pani-Cu(II) e SD84/Pani-Cu(II), cerca de três a cinco pérolas de tamanhos na faixa de 420-630 μm foram selecionadas e fixadas numa lâmina de vidro e cortada ao meio com auxílio de lamina metálica. Em seguida, cada pérola inteira de cada material ou cortada pela metade foi fotografada por meio de uma câmara digital marca SONY 7.2 mega píxels.

Esta análise permite identificar a aparência visual dos materiais quanto à sua forma, brilho, opacidade e também, para verificar se a polianilina teria sofrido polimerização somente na superfície e/ou no interior das partículas através dos poros .

5.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE DOS MATERIAIS

A densidade aparente é dada pela razão entre a massa e o volume total ou volume aparente ocupado pela amostra, onde os poros maiores que a distância entre as cadeias e os espaços entre as partículas são considerados. Quando a quantidade de amostra é limitada, medidas aproximadas podem ser feitas utilizando-se uma proveta. A forma da partícula, também tem um efeito marcante no empacotamento, influenciando na densidade aparente do material poroso. Assim, partículas perfeitamente esféricas têm um empacotamento com, aproximadamente, 20% a menos de volume vazio que partículas irregulares. O procedimento utilizado na determinação da densidade aparente é uma medida freqüentemente utilizada na indústria de catalisadores e polímeros particulados (Siqueira, 1989).

As medidas de densidade aparente foram obtidas para todos os materiais preparados. Para se calcular a densidade aparente dos materiais secos, massas de 5,0; 5,01; 7,46 e 6,0g de SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani respectivamente, foram transferidas quantitativamente para uma proveta de 25 mL e com auxílio de um bastão de vidro contendo uma borracha em sua ponta, procurou-se nivelar ao máximo o leito de cada amostra, para que se pudesse determinar seu volume final. Os dados de volumes obtidos para cada amostra foram respectivamente de 15,0; 18,8; 20,8 e 20,0 mL. De posse dos dados de massa e de volumes de cada material, a densidade aparente (d_a) foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$d_a = \frac{m_a}{v_a}$$

Equação 4.

Onde: d_a = densidade aparente (g.mL^{-1}); m_a = massa da amostra em (g); v_a = volume do leito da amostra (mL).

6.0 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DOS ÍONS DE TRANSIÇÃO

As soluções estoque dos cloretos dos metais de transição (FeCl_3 e CuCl_2) na concentração de 1000 mg L^{-1} (1000 ppm), foram preparadas dissolvendo-se a quantidade de massa adequada dos respectivos sais em soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl), nas concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 mol L^{-1} . Todas as soluções tiveram suas concentrações ácidas ajustadas e padronizadas em relação a cada íon metálico.

6.1 ADSORÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO PELOS COMPÓSITOS

As adsorções dos íons metálicos Fe(III) e Cu(II) nos compósitos foram realizadas através do processo de batelada, onde os íons metálicos na concentração de 1000 mg L^{-1} (1000 ppm) foram adsorvidos nos compósitos a partir de soluções aquosas de HCl nas concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e

6,0 mol L⁻¹, formando complexos aniônicos. As adsorções foram realizadas em erlenmeyers de 125 mL contendo aproximadamente 0,20 g de cada compósito (SD-29/Pani e SD-84/Pani) em 1,0 mL de etanol, 1,0 mL de acetona e 50,0 mL de solução dos respectivos metais, sob agitação mecânica em banho termostatzado na temperatura de 25 °C, por um período de 24 h, como mostra a Figura 9. Após esse processo, a fase sólida (compósito contendo ânions complexos) foi separada da fase líquida (íons nos sobrenadantes) por decantação (10 minutos), onde o sobrenadante foi guardado em frascos de vidro, vedado e posteriormente, analisados quantitativamente. As soluções estoques e as soluções sobrenadantes foram analisadas através de espectrofotometria de absorção atômica em chama utilizando um aparelho CG-7000 BC. A quantidade de íons metálicos fixos (adsorvidos) em cada compósito é dada pela quantidade de íons na solução adicionada (inicial) menos a quantidade de íons nos sobrenadantes, dividido pela massa do compósito.

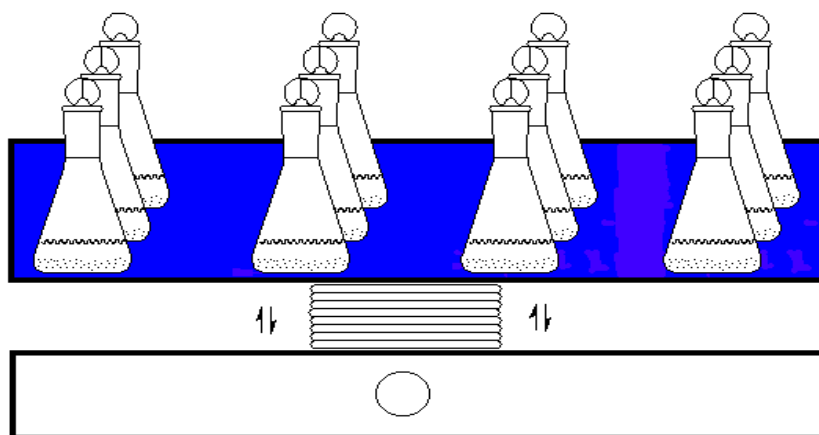


Figura 9 - Esquema de batelada utilizado no estudo de adsorção dos ânions complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani

6.2 ADSORÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Fe(III) e Cu(II) PELOS COMPÓSITOS

As adsorções dos íons metálicos Fe(III) e Cu(II) nos compósitos SD28/Pani e SD84/Pani foram realizadas através do processo de batelada, onde os íons metálicos foram adsorvidos nos copolímeros a partir da solução aquosa de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ em função da concentração de 100; 200; 300; 500; 800 e 1000 mg L^{-1} (ppm) de cada íon metálico. As adsorções foram realizadas em erlenmeyers de 125 mL contendo aproximadamente 0,20 g de compósitos SD29/Pani e SD84/Pani em 1,0 mL de etanol, 1,0 mL de acetona e 50,0 mL de solução dos metais, sob agitação mecânica em banho termostatizado na temperatura de 25°C . Os processos de separação das fases sólidas (compósito contendo ânions complexos) foi separada da fase líquida (íons nos sobrenadantes) e de análises foram idênticos aos do item 5.1.

6.3 ADSORÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO PELOS COMPÓSITOS

As adsorções dos íons metálicos Fe(III) e Cu(II), nos compósitos SD28/Pani e SD84/Pani foram realizadas através do processo de batelada, onde os íons metálicos na concentração de 1000 mg L^{-1} (1000 ppm) foram adsorvidos nos compósitos a partir da solução aquosa de HCl $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em função do tempo de contato de 0,5; 1,5; 3,0; 6,0; 12,0 e 24 h. As adsorções foram realizadas em erlenmeyers de 125 mL contendo aproximadamente 0,20 g de compósitos SD29/Pani e SD84/Pani em 1,0 mL de etanol, 1,0 mL de acetona e 50,0 mL de solução dos metais, sob agitação mecânica em banho termostatizado na temperatura de 25°C . Os processos de separação das fases sólidas (compósito

contendo ânions complexos) foi separada da fase líquida (íons nos sobrenadantes) e de análises foram idênticos aos do item 5.1.

7.0 DETERMINAÇÃO DO TEOR DO ÍON METÁLICO EM SOLUÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)

A determinação da concentração de cada íon metálico nos sobrenadantes em solução aquosa, após o processo de adsorção sobre os compósitos, foi feita utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) com atomização em chama ar-acetileno. Para isso, utilizou-se lâmpadas adequadas, valores de comprimentos de onda, de faixas lineares de concentração, tamanho das fendas e corrente para cada metal, encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Mostra o comprimento de onda (λ), faixas lineares de concentração (mg L^{-1}), tamanho das fendas (nm) e corrente (mA) para análise espectrofotométrica (EAA) de cada íon metálico.

Íons Metálico	λ (nm)	Faixa lineares de concentração (mg L^{-1})	Tamanho das fendas (nm)	Corrente (mA)
Fe (III)	248,3	2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10	0,2	7,0
Cu (II)	324,7	1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0	0,5	3,0

RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão discutidos os resultados obtidos separadamente como segue: polimerização em suspensão dos copolímeros (SD29 e SD84); características dos copolímeros, preparação e caracterização dos compósitos (SD29/Pani e SD84/Pani) e dos complexos (SD29/Pani-[FeCl₄]⁻ e SD84/Pani-[CuCl₄]²⁻).

8.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO NA FORMAÇÃO DOS COPOLÍMEROS ESTIRENO-DIVINILBENZENO (SD29 E SD84)

Coutinho e Rabelo (1992) desenvolveram pesquisas que demonstraram que as estruturas porosas dos copolímeros dependem da afinidade da mistura dos diluentes utilizados (heptano-Hep e tolueno-Tol) pelos copolímeros. Se a proporção do agente reticulante, no caso, divinilbenzeno (DVB) e a diluição dos monômeros estireno (Sty) e divinilbenzeno forem relativamente baixas, um polímero com porosidade tipo gel será produzido. Por outro lado, quando a proporção do agente reticulante e o grau de diluição são relativamente altos, é produzido um copolímero com uma estrutura macroporosa, com núcleo mais rígido e baixa tendência ao colapso, (Rabelo e Coutinho, 1994).

Neste experimento, as condições ideais de polimerização para obtenção das pérolas de copolímero SD29 e SD84, com a faixa de tamanho desejada foi feito de acordo com Rabelo (1993) e Barbosa (2007), com pequenas modificações, onde a velocidade de agitação usada na polimerização foi de 250 rpm. Para isso, empregou-se como agente de suspensão com 4,972 g hidroxietilcelulose (0,45% p/v) e 1,33 g de gelatina (0,12 % p/v) e 6,6 g de cloreto de sódio (0,6% p/v) em fase aquosa.

A polimerização em suspensão convencional, onde a fase orgânica é dispersa na fase aquosa contendo o agente de suspensão, possibilitou a obtenção de partículas maiores que 300 μm . Nesta etapa, ocorre um processo de polimerização, onde na fase orgânica contendo os monômeros, os diluentes e o agente iniciador, são dispersos em fase aquosa, para formar os copolímeros.

Neste trabalho foram preparados dois copolímeros de estireno-divinilbenzeno (SD29 e SD84), onde variou-se a proporção do agente reticulante (DVB), mantendo-se a mesma quantidade de monômero estireno, enquanto que a proporção dos diluentes na mistura foram as mesmas para ambos os copolímeros. Esta proporção foi de 15/85 (Tol/Hep), onde pode se observar uma variação significativa da porosidade e do grau de reticulação dos respectivos polímeros.

Como resultado da polimerização, obteve-se dois copolímeros (SD29 e SD84), em formas esféricas, de coloração branca com aspecto óptico opaco. Essa opacidade é característica de polímeros macroporoso e, é consequência do espalhamento da luz dentro dos poros dos polímeros, (Coutinho e Luz, 1993). Além disso, possuem em sua estrutura duas fases constituídas de aglomerados de cadeias e vazios que atuam, devido à heterogeneidade de sua superfície, como espalhadoras de luz, (Lucas et al., 2004). Foram obtidas esferas de diâmetro diferentes e faixas de tamanho variados, porém a faixa utilizada neste trabalho foi aquela que teve o maior rendimento, com tamanho de partículas variando entre 420 a 630 μm , que são típicas de resinas de troca iônica comerciais. Outras características importantes desses copolímeros, estão relacionadas a sua porosidade através de medida de área superficial, diâmetro médio de poros, volume total de poros, área superficial específica, de volume dos poros, diâmetro médio dos poros e também, sua densidade aparente.

Os resultados das medidas de porosidade dos copolímeros (SD29 e SD84), bem como, suas características físicas de área superficial específica, volume de poros, diâmetro médio de poros obtidos através de adsorção física de nitrogênio, e a densidade aparente, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 Características físicas dos materiais: área superficial específica de Langmuir (S_L), área superficial específica (S_{BET}), variação da área superficial (ΔS_{BET}), volume de poro (V_P), diâmetro médio de poros (D_P), densidade aparente (d_a) e aspecto óptico.

Material	S_L ($m^2 g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	ΔS_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($cm^3 g^{-1}$)	D_P (nm)	d_a (g/cm^3)	Aspecto óptico
SD29	217.3	152	--	0.77	18	0,33	Opaco
SD84	706.7	506	--	1.00	12	0,27	Opaco

De acordo com os dados da Tabela 3, verifica-se uma diferença nas características das estruturas porosas dos copolímeros preparados, uma vez que, são controlados pelo poder solvatante dos diluentes (Hep e Tol) e do teor de DVB e de estireno. Assim, fica evidente que para o copolímero SD84, a sua área superficial de S_L e de S_{BET} , bem como, o volume de poros (V_P) são maiores do que para o copolímero SD29. Isto se deve ao fato de que o grau do diluente e razão Tol/Hep utilizados sendo constantes para ambos os copolímeros, e tendo uma fração maior do agente reticulante DVB utilizada na sua preparação em SD84, proporcionou um material mais poroso e mais reticulado, como esperado. Por outro lado, o valor da densidade aparente do SD29 mostra-se maior do que a do SD84, comprovando que quanto maior for o grau de reticulação e de porosidade de um copolímero, menor será a sua densidade aparente.

8.2 POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA NOS COPOLÍMEROS PARA OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS SD29/Pani e SD84/Pani

Os compósitos SD29/Pani e SD84/Pani foram obtidos pela polimerização oxidativa da anilina na presença de ácido nítrico em pH extremamente ácido (em concentração de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando persulfato de amônio como agente oxidante. As conversões entre os diferentes estados de oxidação da Pani, no processo de polimerização oxidativa da anilina, *in situ*, puderam ser observadas pelas características nas mudanças das colorações de incolor para azul e depois, para verde escuro em meio ácido, no sistema reacional. Assim, durante o processo de polimerização, foi possível observar o início da oxidação da anilina pela adição do agente oxidante (persulfato de amônio) em pH extremamente ácido, que foi adicionado completamente num período de 1h, sob agitação mecânica. Somente após 18 minutos de reação, observou-se uma coloração azul característica da base esmeraldina parcialmente oxidada. À medida que se processou a reação, a mudança da coloração azul para verde escuro tornou-se visível tanto nos compósitos como na solução, indicando a formação da estrutura sal esmeraldina (Tabela 1). Essa mudança de coloração ocorreu em torno de 5h para os dois compósitos preparados em ácido nítrico.

O efeito cinético pode ser explicado pelo mecanismo de polimerização da anilina. Quando o agente oxidante é introduzido no meio reacional, provoca a formação do cátion radical do monômero, que é a primeira etapa na polimerização da anilina. As etapas seguintes acontecerão com o acoplamento de dois cátions radical do monômero e da cadeia polimérica que vai sendo formada. Estudos feitos por Morales et al., (1999), mostraram que a formação do par iônico entre o cátion radical e/ou a carga positiva da cadeia polimérica pode controlar a velocidade de polimerização. Na presença do íon nitrato (proveniente do ácido nítrico) que forma um par iônico mais fraco do que com o ácido clorídrico, o efeito de blindagem é enfraquecido e, conseqüentemente, as aproximações do cátion-

radical à cadeia em crescimento serão dificultadas. Esse efeito de blindagem é responsável pelo aumento considerável na velocidade de polimerização da anilina quando se utiliza íons cloreto proveniente do ácido clorídrico. Por isso, na presença de ácido nítrico a velocidade de reação será lenta devido à formação do par iônico fraco com os ânions nitrato em solução.

9.0 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

9.1 ANÁLISES ESPECTRAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A polianilina pura (Pani), os copolímeros SD29, SD84 e os compósitos SD29/Pani, SD84/Pani, foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em pastilha de KBr. As medidas espectrais têm como finalidade identificar as principais bandas vibracionais dos grupos funcionais utilizados nas preparações dos respectivos materiais.

Analizando-se o espectro de infravermelho (FTIR) da Pani (Figura10), obtida a partir da oxidação química da anilina, na presença do ácido nítrico em pH extremamente ácido, mostra bandas de absorção de pequenas intensidades observadas nas regiões de 3335 cm^{-1} , 3291 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} , que são de estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação N-H, atribuídas ao grupo -NH_2^+ , envolvidos em ligações de hidrogênio, na forma condutora da Pani (WU et al., 2001; TRCHOVÁ et al., 2003). A banda situada em 1580 cm^{-1} deve-se ao estiramento por acoplamento vibracional de C=N e C=C do anel quinóide (LASKA & WIDLARZ, 2005; SATHYANARAYANA et al., 2000). Já a banda de absorção que aparece em 1487 e atribuída ao estiramento simétrico C-N do anel benzênico, (LASKA & WIDLARZ, 2005). E a banda em 1302 cm^{-1} é atribuída ao estiramento N-O do ânion nitrato, (MU & KAM, 1998). As bandas vistas em 1297 e 1247 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de C-N da amina aromática e C-N^{*+}

da amina protonada, (Stejskal, 1998; TRCHOVÁ et al., 2004). As bandas em 824 e 704 cm^{-1} estão associados à deformação C-H no plano e fora do plano, respectivamente, em estruturas aromáticas. A banda situada em 618 cm^{-1} se deve à deformação fora do plano das ligações C-C no anel p-substituído, (LASKA & WIDLARZ, 2005). Enquanto que as bandas em 498 e 464 cm^{-1} são atribuídas as deformações C-C e C-H, respectivamente, (LASKA & WIDLARZ, 2005; KULKARNI et al., 2004). As principais bandas obtidas do espectro da anilina pura e suas respectivas atribuições, são mostradas na Tabela 4.

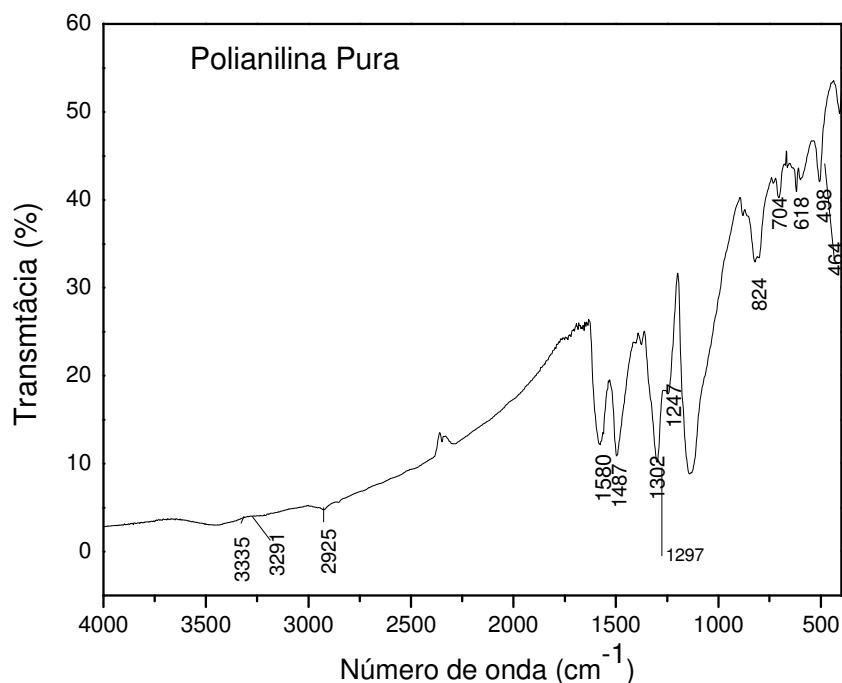


Figura 10 – Espectro de Infravermelho (FTIR) da Polianilina pura (Pani) preparada na presença de ácido nítrico em pH extremamente ácido

Tabela 4 Bandas de absorção na região do infravermelho da polianilina pura em pH extremamente ácido e suas respectivas atribuições.

Composto	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
Polianilina	3335, 3291 e 2925	ν_s e ν_{as} (N-H)
	1580	ν_s (C=N e C=C) do anel quinóide
	1487	ν_s (C-N) do anel benzênico
	1302	ν_s (N-O) do ânion nitrato
	1297	ν_s (C-N) da amina aromática
	1247	ν_s (C-N ^{•+})
	824	δ_s (C-H) no plano em aromático
	704	δ_s (C-H) fora do plano nos anéis quinóides
	618	δ_s (C-H) fora do plano de anel p-substituído
	498	δ_s (C-C) do anel benzênico
	464	δ_s (C-H) do anel benzênico

ν_s = estiramento simétrico; δ_s = deformação angular simétrica;

Analisando-se os espectros de infravermelho (FTIR) dos copolímeros SD29 (Figuras 11) e SD84 (Figura 12), pode-se observar bandas relacionadas ao estiramento vibracional de (C-H) de aromático na região de 3066 cm^{-1} para o copolímero SD29 e, em 3027 cm^{-1} para o copolímero SD84, (SILVERSTEIN, 1994). As bandas localizadas em 2919 , 2851 e 2927 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de (C-H) do grupo CH_2 , da cadeia alifática para ambos os copolímeros, (OKUBO et al., 2001). Já as bandas situadas em 1601 e 1594 cm^{-1} são de estiramento vibracional, no plano da ligação (C=C) do anel aromático para os copolímeros SD29 e SD84, respectivamente. As bandas de deformação angular compreendidas entre as regiões de 1484 - 1454 cm^{-1} e de 1494 - 1453 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de (C-H) para grupo alcenos no plano, para SD29 e para o SD84, respectivamente. As bandas vistas nos intervalo de 1064 - 1023 cm^{-1} e de 989 - 888 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular no plano de (C-H) para SD29 e SD84, respectivamente, (NASEF & SAID, 2003). As bandas situação 903 e 756 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular (C=C) fora do plano do grupo vinil pendentes, para os respectivos copolímeros SD29 e SD84. Já as bandas características da deformação angular fora do plano de grupo (=C-H) são observadas em 694 e 706 cm^{-1} , respectivamente para o copolímero SD29 e SD84, (SILVERSTEIN, 1994). As principais bandas obtidas dos espectros dos copolímeros SD29 e SD84 e suas respectivas atribuições, são mostradas na Tabela 5.

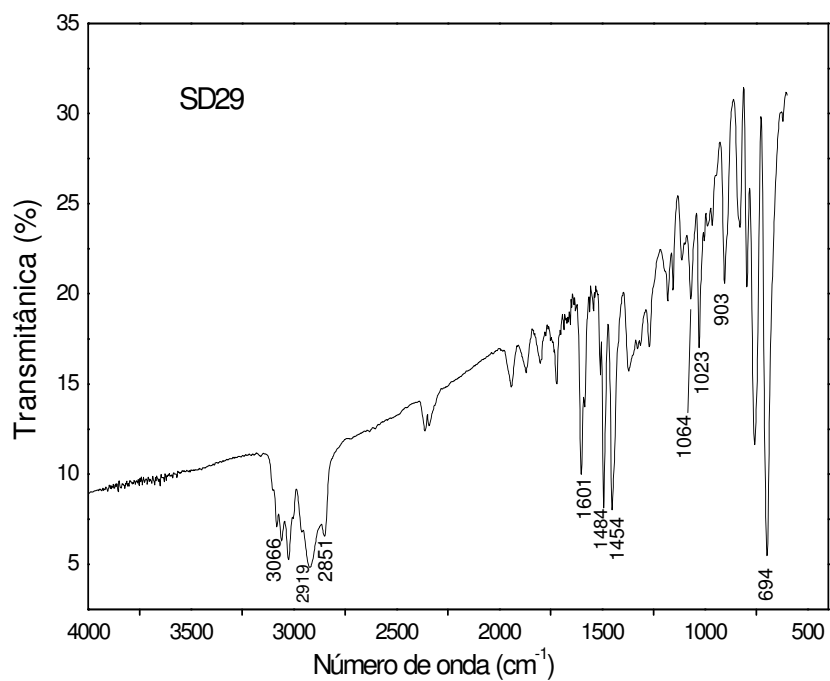


Figura 11– Espectro de infravermelho (FTIR) do copolímero SD29

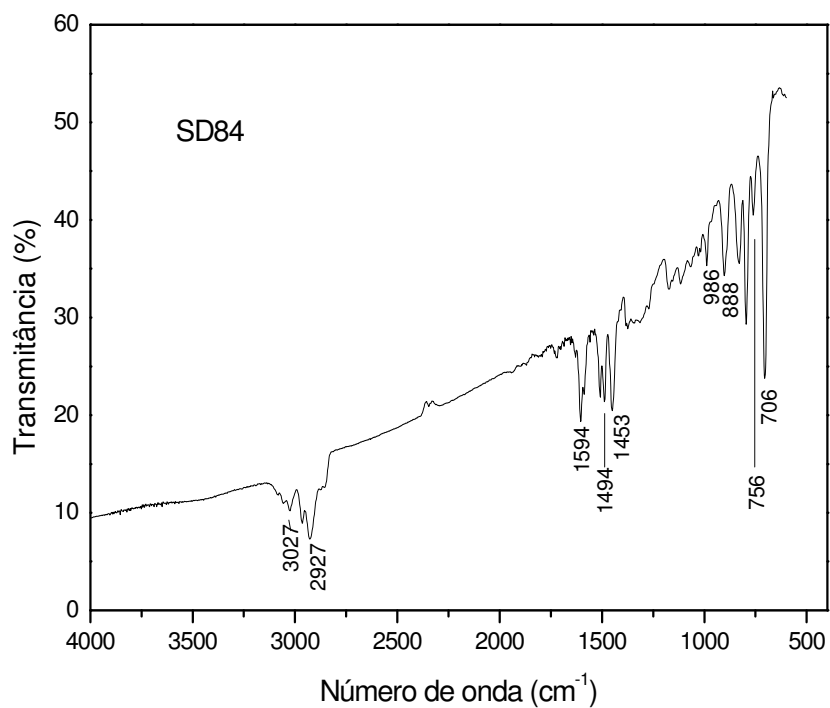


Figura 12– Espectro de infravermelho (FTIR) do copolímero SD84

Tabela 5 Bandas de absorção na região do infravermelho dos copolímeros SD29, SD84 e suas respectivas atribuições.

Materiais	Frequência (cm⁻¹)	Atribuições
SD29	3066	$\nu_s(\text{C-H})$ de anel aromático
	2919 e 2851	$\nu_s(\text{C-H})$ do grupo CH_2 , cadeia alifática
	1601	$\nu_s(\text{C=C})$ do anel aromático
	1464 a 1454	$\delta_s(\text{C-H})$ de alceno no plano
	1064 a 1023	$\delta_s(\text{C-H})$ no plano
	903	$\delta_s(\text{C=C})$ grupo vinil
	694	$\delta_s(=\text{C-H})$ fora do plano
SD84	3027	$\nu_s(\text{C-H})$ do anel aromático
	2927	$\nu_s(\text{C-H})$ do grupo CH_2
	1594	$\nu_s(\text{C=C})$ do anel aromático
	1494 e 1453	$\delta_s(\text{C-H})$ de alceno no plano
	989 a 888	$\delta_s(\text{C-H})$ no plano
	756	$\delta_s(\text{C=C})$ grupo vinil
	706	$\delta_s(=\text{C-H})$ fora do plano

ν_s = estiramento simétrico; δ_s = deformação angular simétrica no plano e fora do plano

Comparando-se os espectros de FTIR dos compósitos SD29/Pani (Figura 13) e SD84/Pani (Figura 14) com os espectros obtidos para os copolímeros SD29 (Figura 11) e SD84 (Figuras 12), nota-se o aparecimento de bandas situadas em 1377, 1300, 1249 e 688 cm^{-1} para o compósito SD29/Pani e de 1366, 1307, 1260 e 699 cm^{-1} para o compósito SD84/Pani. As duas primeiras bandas, para ambos os compósitos são atribuídas às freqüências de estiramento simétrico (N-O) e de (C-N), do grupo nitrato e da amina aromática, respectivamente. Já as bandas com características de um ombro que aparecem em 1249 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} , são atribuídas aos estiramentos (C-N^{*+}) do anel aromático protonado, SD29/Pani e SD84/Pani, respectivamente. Enquanto que a outra, é atribuída a deformação angular simétrica (C-H) no plano para ambos os compósitos, (SILVERSTEIN, 1994). Essas três bandas que aparecem nos espectros de SD29/Pani e SD84/Pani, confirmam a presença da polianilina oxidada nos compósitos. As principais bandas obtidas nos espectros dos compósitos e suas respectivas atribuições, são mostradas na Tabela 6.

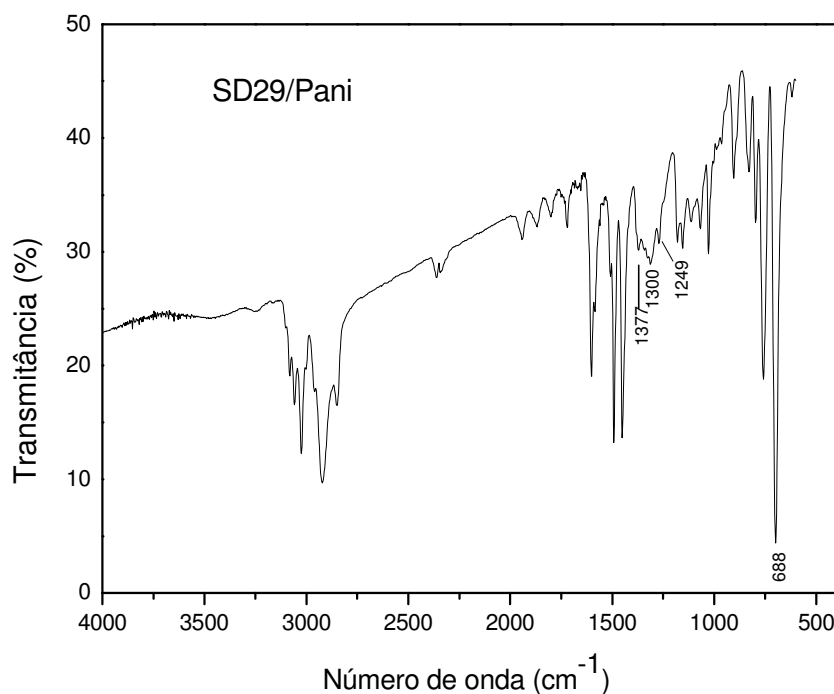


Figura 13 – Espectro de infravermelho (FTIR) do SD29/Pani

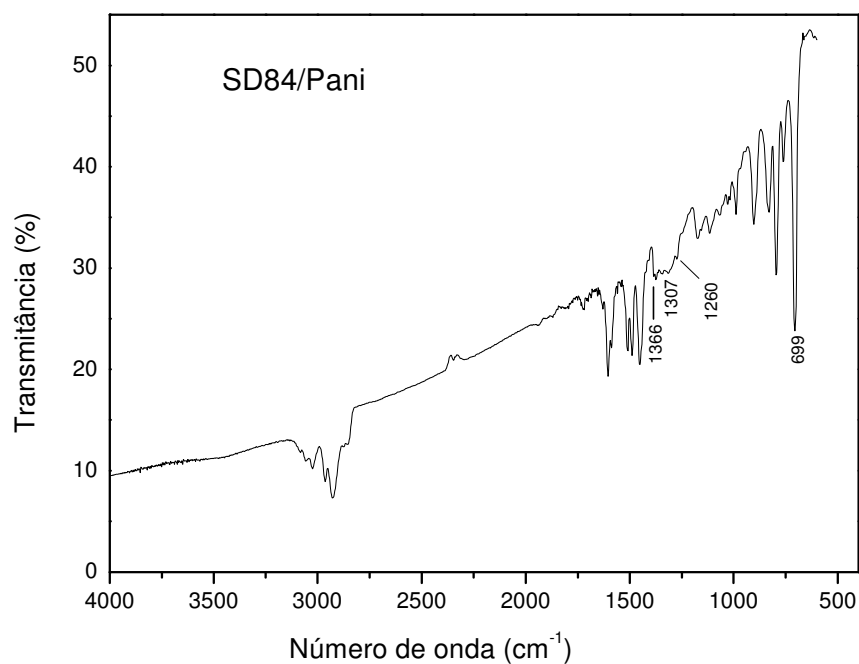


Figura 14 – Espectro de infravermelho (FTIR) do SD84/Pani

A Figura 15 mostra os espectros de infravermelho para todos os materiais preparados

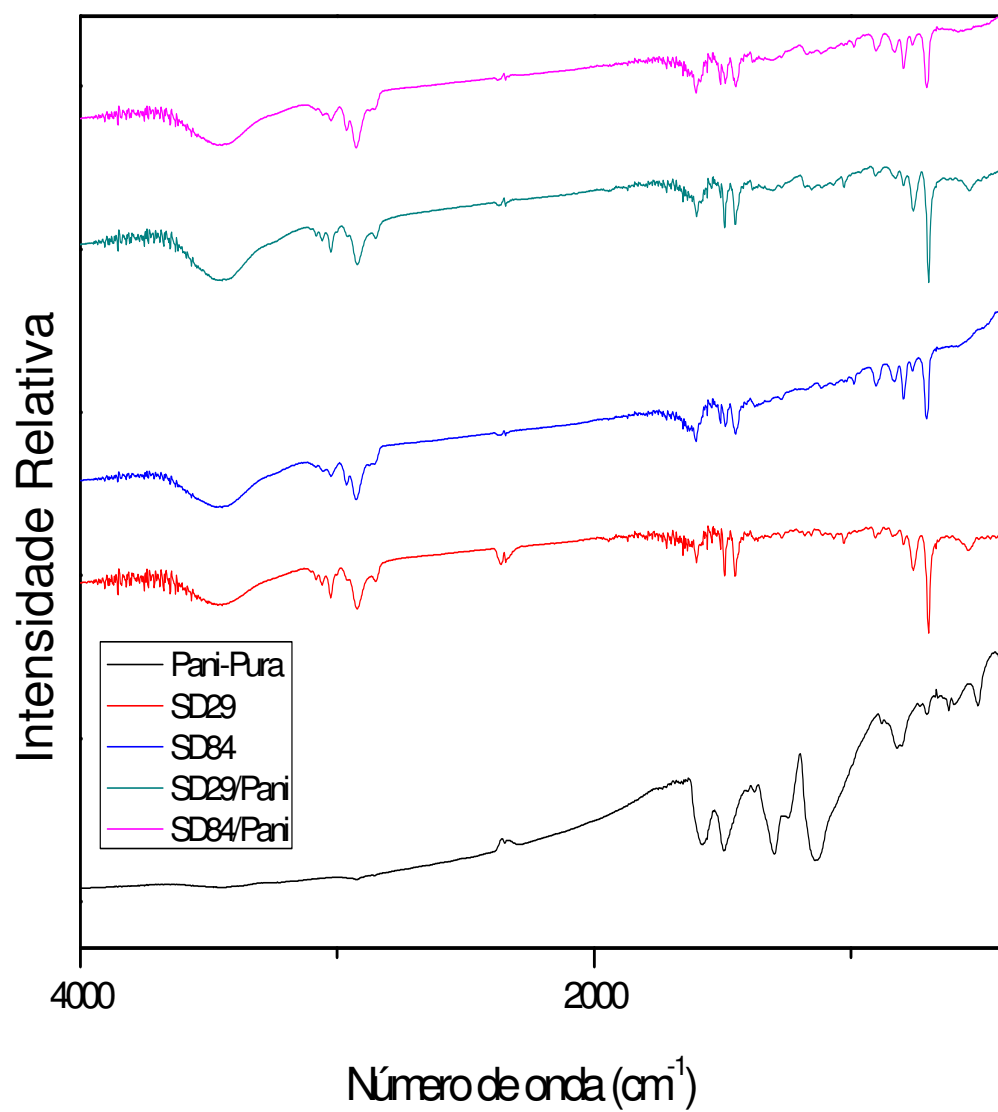


Figura 15 - Espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais: (-----) Pani pura, (---) SD29, (---) SD84, (---) SD29/Pani e (---)SD84/Pani

Tabela 6 Bandas de absorções na região do infravermelho dos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani e suas respectivas atribuições.

Materiais (Compósitos)	Frequência (cm⁻¹)	Atribuições
SD29/Pani	1377	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1300	ν_s (C-N) de amina aromática
	1249	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	688	δ_s (C-C) de amina aromática
SD84/Pani	1366	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1307	ν_s (C-N) de amina aromática
	1260	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	699	δ_s (C-C) de amina aromática

ν_s = estiramento simétrico; δ_s = deformação angular simétrica

9.2 ANÁLISE DO GRAU DE POROSIDADE DOS MATERIAIS

O estudo do fenômeno de adsorção é feito com a finalidade de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, onde a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela detalhes importantes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação da quantidade molar de gás n adsorvida e/ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condições padrão de temperatura ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão (1 atm), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, onde são conhecidos seis tipos de variações de isotermas, (Teixeira et al.,2001).

Com a intenção de se obter informações sobre as características porosas dos materiais, principalmente sobre a área superficial de um sólido a partir de uma isoterma de adsorção, vários métodos foram desenvolvidos com base empírica e teórica (Webb e Orr, 1997), como os modelos de (Langmuir, 1918) e de Brunauer, Emett e Teller (BET), (Teixeira et al.,2001).

9.3 ANÁLISE DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Considerando os fundamentos teóricos descritos por Teixeira et al. (2001) e de acordo com as isotermas obtidas através do processo de adsorção e dessorção de nitrogênio para SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani apresentadas nas Figuras de 16 e 17, observa-se que as curvas mostradas para todos esses materiais são classificadas como isotermas do tipo V, apresentando laços (loop) de histerese do tipo H1 que são atribuídos a sólidos meso e macroporos (Gregg & Sing, 1982).

As características porosas dos materiais SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani, tais como: área superficial específica (Langmuir S_L e S_{BET}), volume dos poros (V_p), diâmetro médio dos poros (D_p) e distribuição de tamanho de poros, foram determinados por medida de adsorção física de nitrogênio, em baixa temperatura. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 Características físicas dos materiais: área superficial (S_{BET}), variação da área superficial (ΔS_{BET}), volume de poro (V_P) e diâmetro médio de poros (D_P).

Material	S_L (m^2g^{-1})	S_{BET} (m^2g^{-1})	ΔS_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	D_P (nm)	d_a (g/cm^3)	Aspecto Óptico
SD29	217	152	-----	0.77	18	0,33	Opaco
SD29/Pani	172	120	32	0.45	12	0,36	-----
SD84	707	506	-----	1.00	12	0,27	Opaco
SD84/Pani	662	470	36	1.06	12	0,30	-----

A Tabela 7 mostra que ambos os compósitos apresentaram uma redução de área superficial específica em relação aos copolímeros originais SD29 e SD84 com atesta os valores de ΔS_{BET} de 32 e 36 m^2g^{-1} para SD29/Pani e SD84/Pani, respectivamente. O valor de volume de poros (V_p) do compósito SD29/Pani diminuiu em relação ao copolímero SD29, enquanto que o V_p do compósito SD84/Pani não variou em relação ao copolímero SD84. O compósito SD84-Pani apresentou um V_p em torno de 100% maior do que o compósito SD29/Pani, isto se deve à maior rigidez da estrutura polimérica do primeiro em relação ao segundo, causada provavelmente, pela maior fração de DVB utilizada.

O perfil das isotermas de adsorção para o sistema adsorvente-adsorvato apresentam um tipo de isoterma de adsorção única como mostradas nas Figuras 16 (dos copolímeros) e 17 (dos compósitos), que confirmam a maior porosidade do copolímero SD84 e compósito SD84/pani em relação ao copolímero SD29 e compósito SD29/pani, devido ao aumento do teor de DVB, aumentando assim, o grau de reticulação dos respectivos materiais. Portanto, materiais de mesma natureza química porém com valores de área específica diferente, apresentaram isotermas semelhantes.

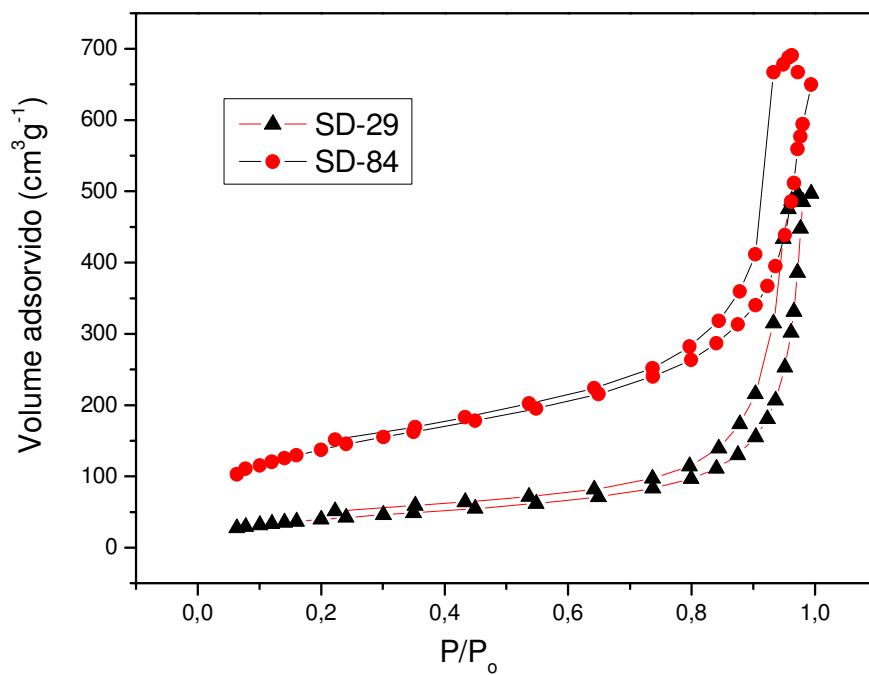


Figura 16 – Isotermas de adsorção/dessorção dos copolímeros SD29 e SD84.

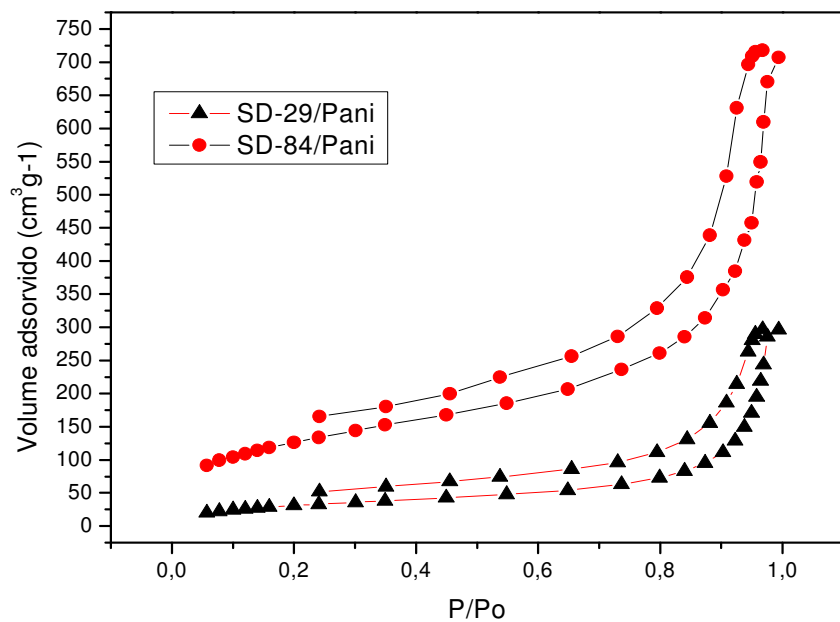


Figura 17 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani.

Segundo Webb & Orr (1997), a determinação do tamanho dos poros de um determinado sólido poroso pode ser feita mediante adsorção de gás a baixa temperatura. Esta medida de tamanho de poros possibilita a obtenção do diâmetro médio dos poros (D_p). Na Figura 18, são mostradas as curvas de distribuição de tamanho dos poros em função da quantidade de nitrogênio gasoso, adsorvido nos copolímeros SD29, SD84 e nos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani.

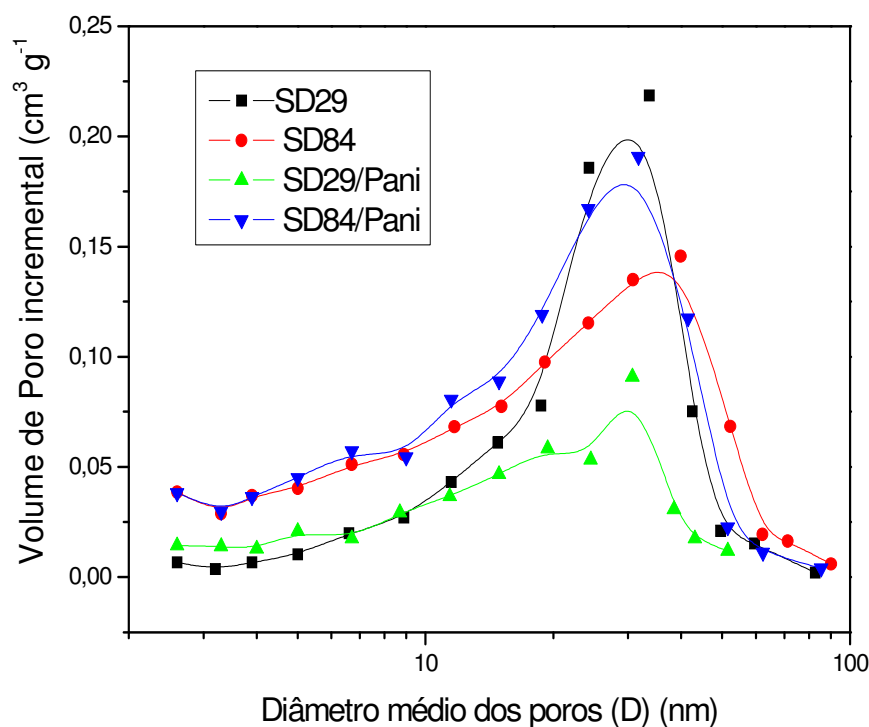


Figura 18 - Curva de distribuição de tamanho de poros para os copolímeros SD29 e 84 e para os compósitos SD29/Pani e 84/Pani

Como já mencionado anteriormente, as características meso e macroporosas se devem aos diâmetros médios dos poros encontrados na faixa de 20 a 60 nm, (Gregg & Sing, 1982). Como visto através do perfil das curvas de distribuição de poros para cada material (Figura 18) e vendo que os máximos de volumes de poros estando em mesma posição, mostram que de fato, o diâmetro médio (D_p) desses materiais não se altera significativamente. Nestas curvas pôde-se ainda verificar que as frações de poros menores que 10 nm encontrada no copolímero SD84 e seu compósito é muito maior que no SD29 e seu compósito, o que explica os altos valores de área superficial específica apresentada pelo copolímero SD84 e seu compósito, como visto na Tabela 7.

9.4 ANÁLISE TÉRMICAS DOS MATERIAIS

As curvas termogravimétricas dos materiais (SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani), foram feitas com a finalidade de se avaliar a perda de massa dos grupos orgânicos ligados, através do processo de aquecimento contínuo de temperatura e assim, obter informações sobre a estabilidade térmica dos materiais.

Os comportamentos térmicos dos materiais (SD29, SD84 e SD29/Pani, SD84/Pani) são mostrados nas Figuras 19 a 22 e na Tabela 8. Esses resultados indicam que todos os materiais apresentaram perfil térmico semelhantes. As temperaturas de degradações de todos os materiais começou por volta de 250 °C e terminou por volta de 500 °C. Comparando-se os copolímeros SD29 e SD84, observa-se uma menor perda de massa e um deslocamento significativo do pico da primeira derivada para temperatura mais elevada do segundo copolímero em relação ao primeiro, (Santa Maria, 2007). Isso se deve ao do copolímero SD84 apresentar uma maior proporção de DVB e, conseqüentemente, um maior grau de reticulação o que aumenta estabilidade térmica. O copolímero SD29 e o compósito

SD29/Pani não apresentaram diferenças significativas em suas perdas de massa e nem deslocamento do pico da primeira derivada. Já para o copolímero SD84 e o compósito SD84/Pani, houve uma menor perda de massa e um deslocamento do pico da primeira derivada do segundo em relação ao primeiro. Por outro lado, quando se compara os dois compósitos, observa-se que o SD84/Pani apresentou menor perda de massa e um deslocamento significativo do pico da primeira derivada em relação ao SD29/Pani. Segundo Martins e De Paoli (2005), o aumento do resíduo em compósitos de poliestireno/Pani pode ser atribuído a um maior teor de Pani no compósito. Comparando-se o perfil das Figuras 21 com a Figura 22 e, de acordo com os dados da Tabela 8, fica evidente que o compósito SD84/Pani apresenta um maior percentual de resíduo e um deslocamento de 29 °C em relação ao SD29/Pani, onde pode-se atribuir que o compósito SD84/Pani possui uma maior percentual de Pani e uma maior estabilidade térmica.

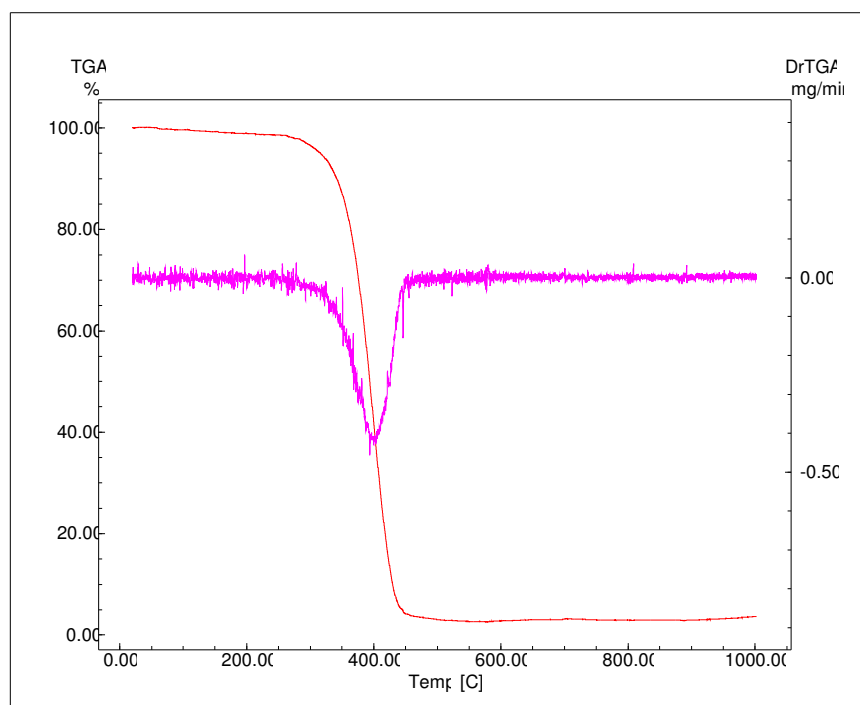


Figura 19. Curva de TG e DTG do copolímero SD29

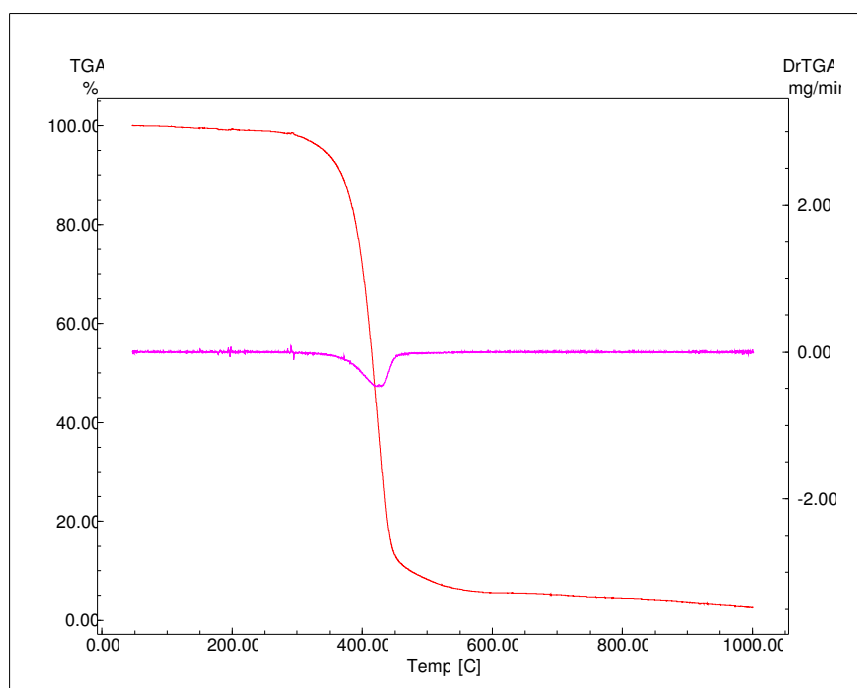


Figura 20 - Curva de TG e DTG do copolímero SD84

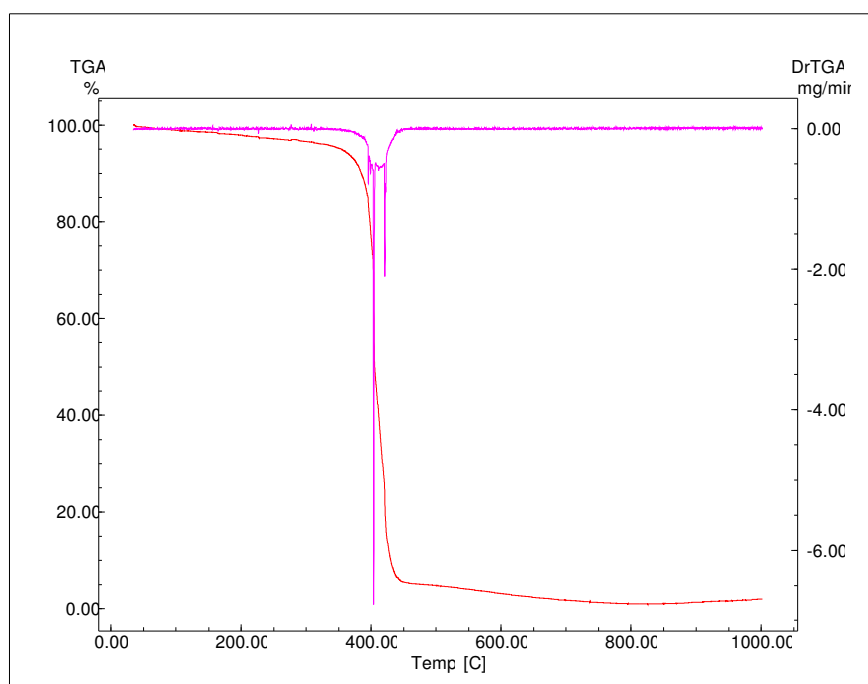


Figura 21 - Curva de TG e DTG do compósito SD29/Pani

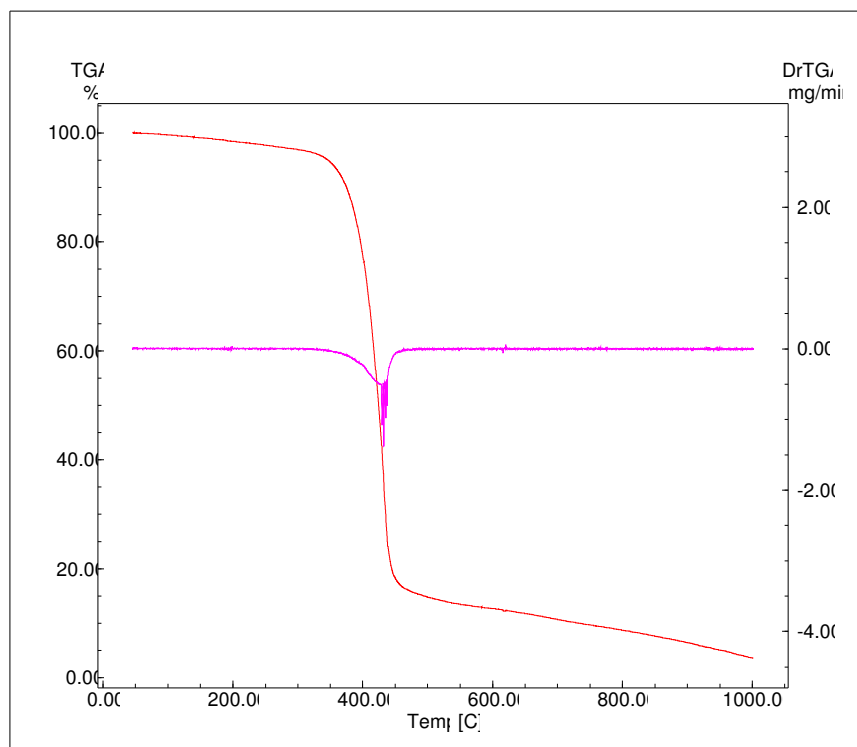


Figura 22 - Curva de TG e DTG do compósito SD84/Pani

A Figura 23, mostra o perfil das curvas de TG dos materiais SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani.

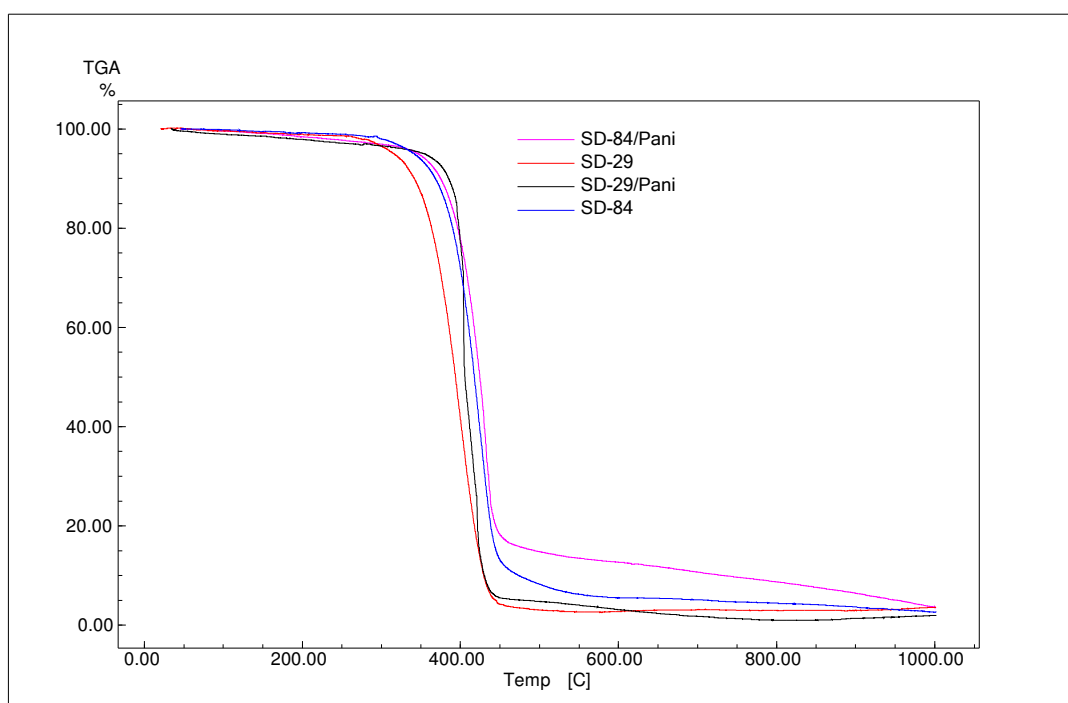


Figura 23 - Curvas de TG dos materiais SD29, SD84, SD29/Pani e SD84/Pani.

Tabela 8. Dados de massa inicial dos materiais e de perda de massa (% e mg) das curves termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) e picos máximos para os materiais SD-29,SD84,SD29/Pani e SD84/Pani, obtidos da análise de TG.

Materiais	massa Inicial (mg)	Perda de massa (mg)	Perda de massa (%)	ΔT °C	Pico máximo
SD29	6,139	5,87	95,60	250-500	398,0
SD84	6,080	5,51	90,60	250-500	424,0
SD29/Pani	6,665	6,15	92,40	250-500	404,0
SD84/Pani	6,665	5,53	82,90	250-500	433,0

10.0 CONSIDERAÇÃO SOBRE O PROCESSO DE ADSORÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO POR MATERIAIS

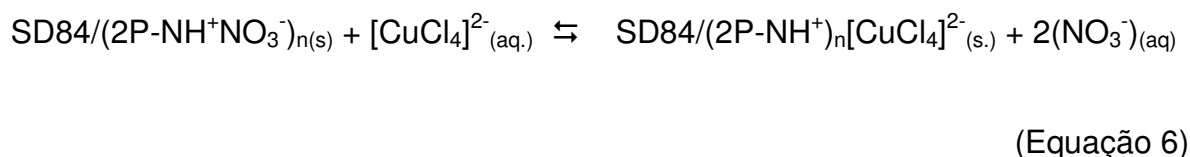
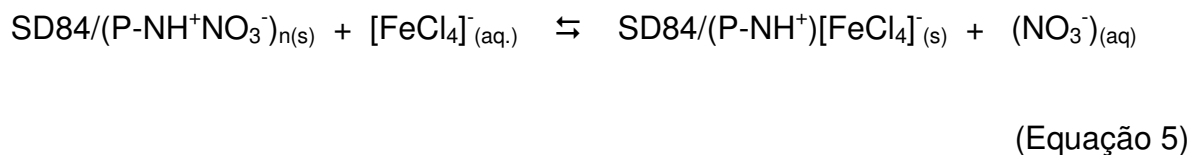
Nos sistemas estudados, a adsorção em solução ocorre na interfase sólido-solução. É um processo mais complexo do que aquele que ocorre na interfase sólido-gás, visto que no primeiro caso há presença de um terceiro componente, o solvente, cujas moléculas provocam interações adicionais entre os componentes do sistema, gerando assim, competitividade entre o soluto e o sólido, e entre o soluto e o solvente (Dabrowski, 2001)

No estudo de adsorção dos íons metálicos de ferro e cobre em solução por materiais sólidos porosos funcionalizados, alguns fatores podem influenciar neste processo, tais como: i) a quantidade da massa do material adsorvente; ii) o tempo de equilíbrio (sólido adsorvente-solução); iii) temperatura do sistema; iv) concentração da solução metálica; v) solvente e, vi) pH do meio.

Quando se faz a adsorção dos ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani, destaca-se a presença da polianilina nas matrizes dos copolímeros SD29 e SD84. A polianilina que está fisicamente polidispersa em sua forma protonada (P-NH^+) tanto na superfície quanto nos poros dos copolímeros, possibilita a formação de complexos suportados com metais de transição pelos compósitos, onde a ligação ocorre através da interação eletrostática da carga positiva do nitrogênio protonado e da carga negativa dos ânions complexos. Assim, estudou-se a adsorção desses ânions complexos em solução pelos compósitos em função da concentração do ácido clorídrico em solução; da concentração dos íons metálicos e do tempo de equilíbrio do sistema.

Considerando-se um sistema em equilíbrio, o processo de adsorção ocorre na interface sólido-líquido, onde a fase sólida é constituída pelos compósito SD29/Pani ou SD84/Pani protonados representado por ($\text{SD29/P-NH}^+\text{NO}_3^-$ e $\text{SD84/P-NH}^+\text{NO}_3^-$) e a fase líquida é constituída da solução aquosa ácida dos

ânions $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, respectivamente. Como exemplo de um sistema de adsorção no equilíbrio são mostradas nas Equações 5 e 6. O equilíbrio pode ser quantitativamente interpretado pela massa do ânion complexo (mg) adsorvido no compósito que pode ser calculada através da relação: $m_f = m_{ad} - m_{sob}/m$, onde m_f é a quantidade em (mg) do soluto na solução (ânion complexo) adsorvido pelo compósito; m_{ad} e m_{sob} são as massas em (mg) do soluto na solução adicionada e no sobrenadante, respectivamente, e m é a massa em (g) do compósito.



Neste caso, o compósito SD84/Pani onde $\text{Pani}=(\text{P-NH}^+)$ foi colocado em contato com a solução dos ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ na presença de solução ácida, sendo investigado os seguintes parâmetros: o tempo de equilíbrio, a concentração do ácido clorídrico e a concentração do íon metálico, na temperatura de 25 °C.

As quantidades de íons cobre e ferro adsorvidos pelos compósitos e nos sobrenadantes para cada sistema, foram analisadas através das respectivas soluções padrões, as quais possibilitaram a obtenção da curva padrão de cada íon (Figura 24 e 25) em comprimento de onda específico (λ), obtida no espectrômetro de absorção atômica

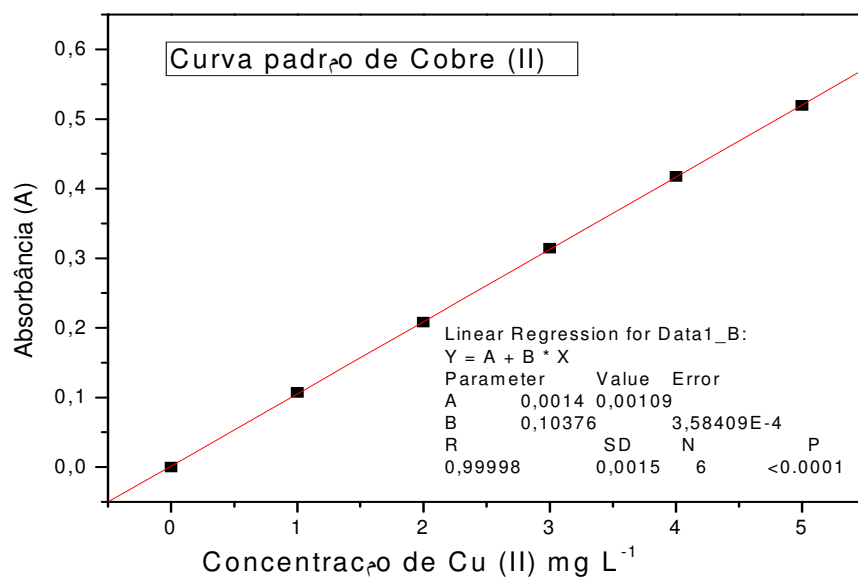


Figura 24 – Curva padrão da solução de íons Cu (II) em presença de ácido clorídrico

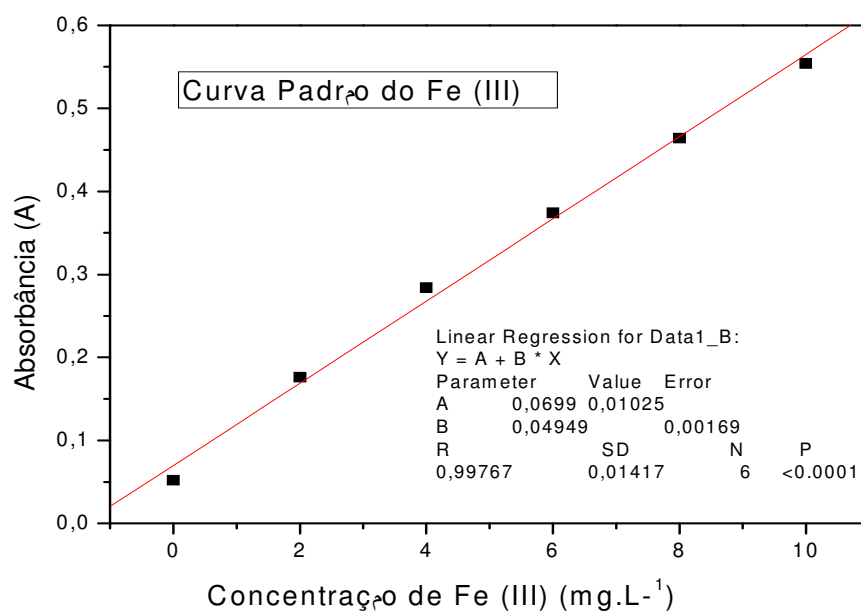


Figura 25 - Curva padrão da solução de íons Fe (III) em presença de ácido clorídrico

10.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO NA ADSORÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS DE $[\text{FeCl}_4]^-$ E $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ PELOS COMPÓSITOS SD29/Pani e SD84/Pani

As soluções estoque dos cloretos dos metais de transição ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações de 1000 mg L^{-1} (1000 ppm), foram preparadas em soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl), nas concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 mol L^{-1} . Os sais de cobre e de ferro em meio aquoso apresenta coloração azul e amarelo, respectivamente dos íons complexos hexaaquocuprato (II) e hexaaquoférrico (III), de geometria octaédrica $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, respectivamente, (Cotton, 1995). Esses mesmos íons quando dissolvidos em ácido, em excesso de cloreto geram os íons tetraclorocuprato (II) $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ e os íons tetracloférrico (III) $[\text{FeCl}_4]^-$, de coloração verde e laranja, respectivamente, características de geometria tetraédrica distorcida e quadrado planar, LEE, (1997).

A concentração da solução de ácido clorídrico confere um efeito muito importante no processo de adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani (ambos de coloração verde esmeraldina), onde os íons NO_3^- da Pani= $(\text{P}-\text{NH}^+\text{NO}_3^-)$ presentes sofrem um processo de troca iônica com cada ânion complexo pelos compósitos, representada pelo equilíbrio mostrado nas Equações 5 e 6. A utilização de ácido clorídrico além de evitar a hidrólise dos íons Fe (III) e Cu (II), (MENDHAM, et al. 1992), aumenta consideravelmente a adsorção desses íons pelos compósitos. Em altas concentrações de ácido clorídrico, principalmente a partir de 5,0 mol L^{-1} , percebe-se nitidamente a mudança de coloração das soluções de íons Fe (III) (amarelo claro) e de Cu (II) (azul claro), para laranja e verde, respectivamente. Essas colorações características dos ânions complexos não foram possíveis de serem observadas nos compósitos contendo os ânions adsorvidos, devido o mascaramento apresentado pela coloração verde escura proveniente do polianina

presente em cada um dos compósitos. Assim, as quantidades desses ânions complexos adsorvidos por ambos compósitos, dependem da concentração do ácido, da concentração dos metais, do tempo de contato e também, do grau de porosidade de cada compósito estudado.

Os dados de adsorção dos ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução no equilíbrio pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani foram obtidos quando se fez o gráfico de m_f (massa em (mg) de $[\text{FeCl}_4]^-$ ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ / massa (g) de cada compósito ($m_{\text{SD29/Pani}}$ ou $m_{\text{SD84/Pani}}$) (para cada ânion complexo adsorvido) em função da concentração do ácido clorídrico $[\text{HCl}]$. Os resultados são mostrados nas Tabelas 9 e 10, para os complexos de Cu (II) em SD29/Pani e SD84/Pani e nas Tabelas 11 e 12, para os complexos de Fe (III) em SD29/Pani e SD84/Pani, respectivamente. Estes dados possibilitaram a obtenção de isotermas de adsorção em função da concentração do ácido para cada ânion complexo, mostradas nas Figuras 26 e 27 (para os complexos de Cu (II)-SD29/Pani e Cu (II)-SD84/Pani) e nas Figuras 28 e 29 (para os complexos de Fe (III)-SD29/Pani e Fe (III)-SD84/Pani).

Tabela 9 Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD29/Pani, a 25°C .

$[\text{HCl}]$ (mol L^{-1})	$m_{\text{ad.}}$ (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD29/Pani}}$ (g)	m_f (mg de Cu/g)
1	50	42,3	0,2011	38,3
2	50	41,7	0,2053	40,4
3	50	41,2	0,2084	42,2
4	50	39,5	0,2084	50,4
5	50	38,7	0,2030	55,7
6	50	38,6	0,2011	56,4

Tabela 10 Adsorção do Ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD84/Pani, a 25°C .

[HCl] (mol L^{-1})	m_{ad} (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD84/Pani}}$ (g)	m_{f} (mg de Cu/g)
1	50	43,50	0,2053	32,00
2	50	42,25	0,2016	38,40
3	50	41,10	0,2011	44,26
4	50	38,25	0,2030	52,90
5	50	38,30	0,2043	57,25
6	50	37,83	0,2011	60,50

Tabela 11 Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD29/Pani, a 25°C

[HCl] (mol L^{-1})	m_{ad} (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD29/Pani}}$ (g)	m_{f} (mg de Fe/g)
1	50	47,70	0,2011	11,44
2	50	46,70	0,2010	16,42
3	50	44,50	0,2019	27,24
4	50	42,25	0,2078	37,30
5	50	40,58	0,2033	46,28
6	50	38,33	0,2000	58,30

Tabela 12 Adsorção do Ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD84/Pani, a 25°C .

[HCl] (mol.L^{-1})	m_{ad} (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD84/Pani}}$ (g)	m_f (mg de Fe/g)
1	50	42,75	0,2033	38,12
2	50	41,90	0,2006	40,40
3	50	41,58	0,2025	41,58
4	50	41,08	0,2016	44,25
5	50	40,08	0,2062	48,06
6	50	37,08	0,2012	64,18

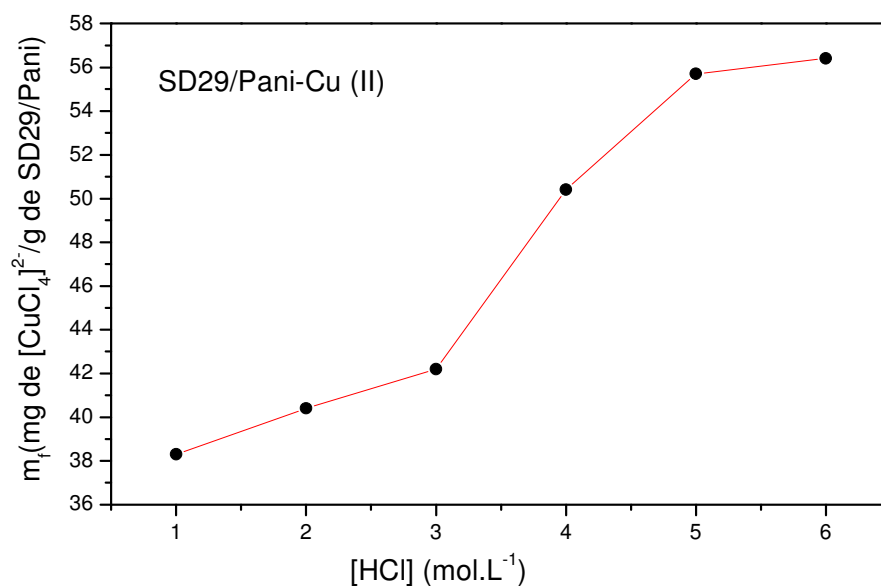


Figura 26 - Adsorção de ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ no compósito SD29/Pani a 25°C

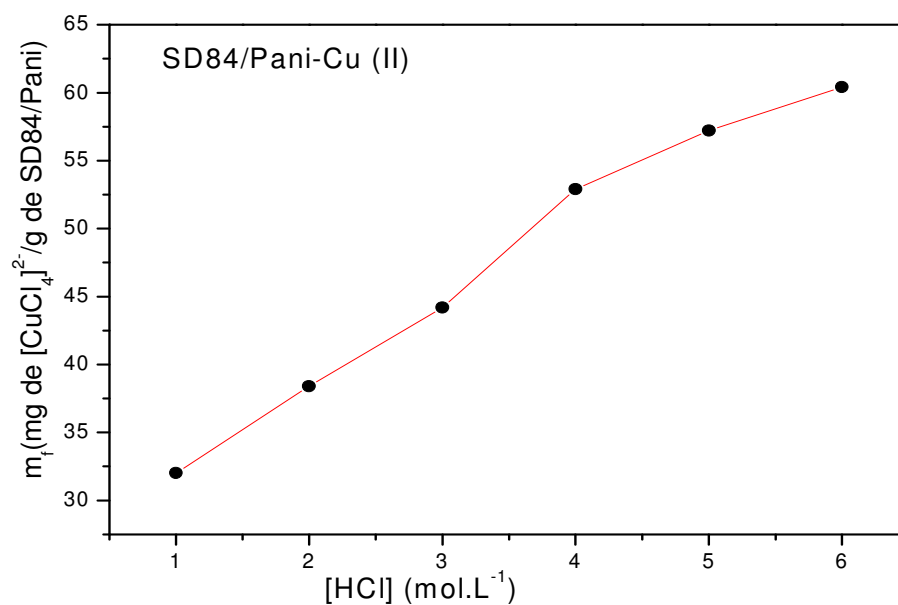


Figura 27 - Adsorção de ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ no composto SD84/Pani a 25°C

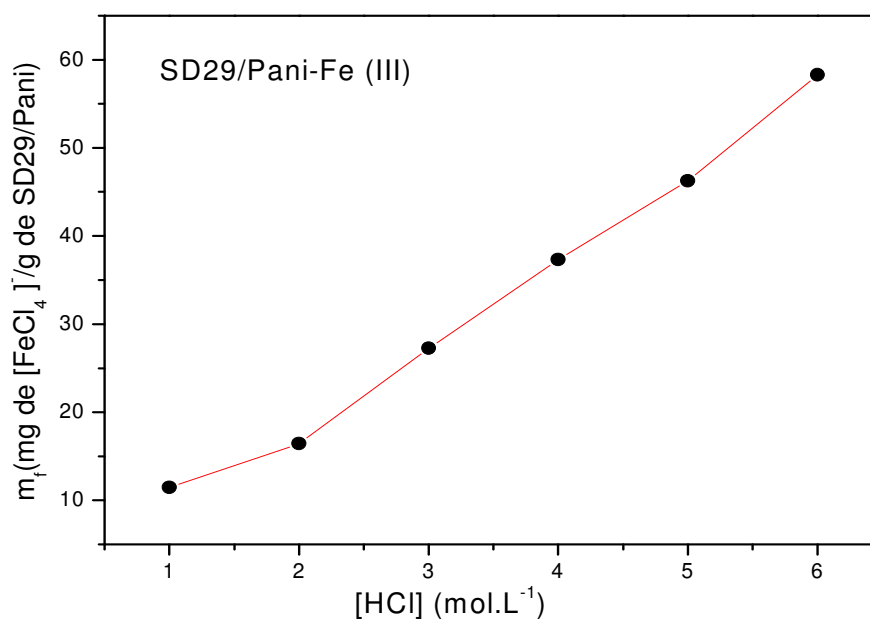


Figura 28 - Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no composto SD29/Pani a 25°C

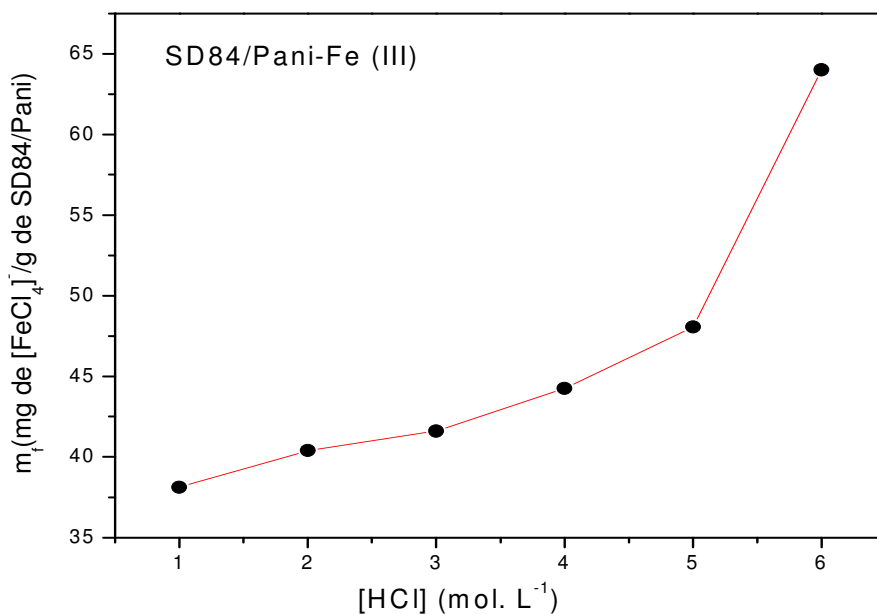


Figura 29 - Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no composto SD84/Pani a 25°C

A partir dos resultados de m_f (mg de $[\text{FeCl}_4]^-$ ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /massa(g) de SD29/Pani ou SD84/Pani) apresentados nas Tabelas 9 a 12 e de acordo com o patamar das isotermas mostradas nas Figuras de 26 a 29, verifica-se que as adsorções dos ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ aumentam com o aumento da concentração de ácido clorídrico, tanto para o composto SD29/Pani quanto para o SD84/Pani. Assim, a adsorção máxima para os ânions complexos de Cu (II) e de Fe (III), em ambos os compostos SD29/Pani e SD84/Pani, ocorre na concentração de ácido clorídrico igual a 6,0 mol L⁻¹. Este efeito é esperado, pois em valores baixos de pH, ou seja, em alta concentração de ácido clorídrico ocorre uma maior formação de ânions complexos em solução, para os respectivos íons metálicos.

Como visto nos dados apresentados na Tabela 13 e nas isotermas contidas na Figura 30, que a adsorção dos ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ foram maiores no compósito SD84/Pani do que no SD29/Pani. Isto se explica pelo fato de que o compósito SD84/Pani apresenta uma maior fração de DVB, que confere ao mesmo um maior grau de reticulação e conseqüentemente, uma maior área superficial específica, fazendo com que mais polianilina esteja presente nas cavidades das estruturas macroporosas desse material, quando comparado com o compósito SD29/Pani. Ainda verifica-se que o ânion complexo de $[\text{FeCl}_4]^-$ foi o mais adsorvido em ambos os compósitos do que o ânion complexo de $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, o que é esperado, segundo os equilíbrios mostrados nas Equações 5 e 6. Assim, para cada íon $[\text{FeCl}_4]^-$ é trocado com um íon NO_3^- enquanto que para cada íon $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ são trocados dois íons NO_3^- .

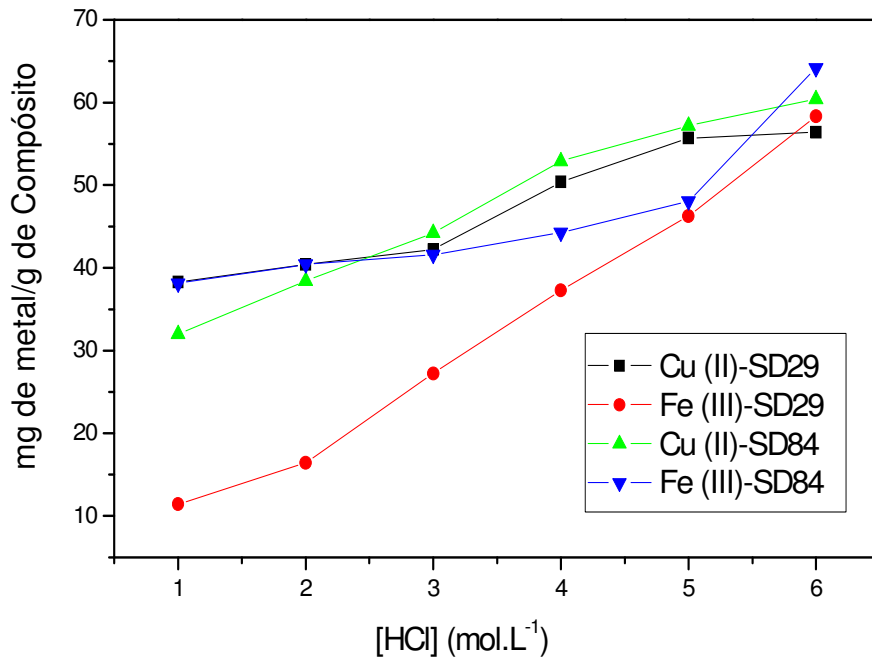


Figura 30 - Adsorção de ânions complexos pelos compósito em função da concentração de ácido clorídrico: (---) SD29/Pani $[\text{FeCl}_4]^-$; (----) SD29/Pani $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; (---) SD84/Pani $[\text{FeCl}_4]^-$ e (---) SD84/Pani $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Na Tabela 13, encontra-se todos os valores máximos de m_f (mg de $[\text{FeCl}_4]^-$ e/ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /g de SD29/Pani e SD84/Pani) observados no patamar das isotermas de adsorção dos complexos pelos compósitos estudados.

Tabela 13 Valores máximos calculados de m_f (mg de $[\text{FeCl}_4]^-$ e/ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /g de SD29/Pani e SD84/Pani) das isotermas de adsorção dos complexos pelos compósitos com solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C .

Compósitos	Concentração de Ânions Complexos (mol L^{-1})	m_f (mg de M/g)
SD29/Pani	$[\text{FeCl}_4]^-$	58,30
SD29/Pani	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	56,40
SD84/Pani	$[\text{FeCl}_4]^-$	64,18
SD84/Pani	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	60,40

Considerando-se os valores de m_f (mg/g) observados na Tabela 13, nota-se que em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, a ordem estabelecida na capacidade máxima de adsorção dos ânions complexos por ambos os compósitos SD29/Pani e SD84/Pani é $[\text{FeCl}_4]^- > [\text{CuCl}_4]^{2-}$.

10.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO METAL NA ADSORÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS DE $[\text{FeCl}_4]^-$ E $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ EM CONCENTRAÇÃO DE $[\text{HCl}]$ $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ PELOS COMPÓSITOS SD29/Pani e SD84/Pani

Os dados dos estudos de adsorção dos ânions complexos a partir de soluções $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico, no equilíbrio com os compósitos SD29/Pani ou SD84/Pani), em função da concentração dos íons metálicos (mg L^{-1}), são mostrados nas Tabelas 14 a 17.

Tabela 14 Adsorção do ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD29/Pani, a 25°C .

$[\text{Cu (II)}]$ (mg L^{-1})	$m_{\text{ad.fix}}$ (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD29/Panit}}$ (g)	m_f (mg de Cu/g)
100	5	4,2	0,2050	3,90
200	10	8,25	0,2093	8,36
300	15	3,08	0,2050	13,00
500	25	21,66	0,2072	16,07
800	40	32,25	0,2065	36,30
1000	50	38,30	0,2011	56,40

Tabela 15 Adsorção do ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD84/Pani, a 25°C .

[Cu (II)] (mg L ⁻¹)	m _{ad.fix} (mg)	m _{sob} (mg)	m _{SD84/Panit} (g)	m _f (mg de Cu/g)
100	5	3,83	0,2064	5,67
200	10	7,50	0,2026	12,00
300	15	11,90	0,2010	15,42
500	25	20,58	0,2034	21,70
800	40	32,30	0,2018	38,10
1000	50	10,75	0,2011	60,40

Tabela 16 Adsorção do ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD29/Pani, a 25°C .

[Fe (III)] (mg L ⁻¹)	m _{ad.fix} (mg)	m _{sob} (mg)	m _{SD29/Panit} (g)	m _f (mg de Fe/g)
100	5	0,02	0,2029	24,50
200	10	4,42	0,2000	27,90
300	15	8,58	0,2001	32,08
500	25	17,66	0,2003	36,60
800	40	31,20	0,2059	42,74
1000	50	38,75	0,2000	58,30

Tabela 17 Adsorção do ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD84/Pani, a 25°C .

$[\text{Fe (III)}]$ (mg L^{-1})	$m_{\text{ad.fix}}$ (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD84/Panit}}$ (g)	m_f (mg de Fe/g)
100	5	0,18	0,2028	23,77
200	10	4,75	0,2007	26,20
300	15	9,25	0,2048	28,10
500	25	18,80	0,2031	30,53
800	40	31,00	0,2003	44,90
1000	50	37,08	0,2012	64,18

Estes dados (Tabela 14 a 17) possibilitaram a obtenção de isotermas de adsorção (Figuras 31 a 34) que foram construídas quando se fez o gráfico de m_f (mg de $[\text{FeCl}_4]^-$ ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /g de SD29/Pani ou SD84/Pani) (de cada ânion complexo adsorvido) para cada ânion complexo em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$.

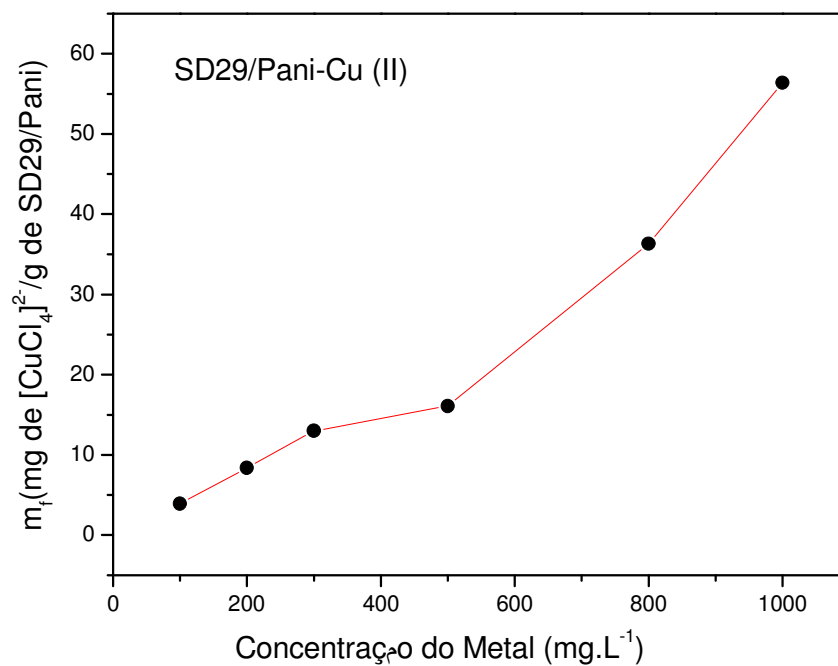


Figura 31- Adsorção de ânions complexos $[CuCl_4]^{2-}$ pelo composto SD29/Pani, a 25°C

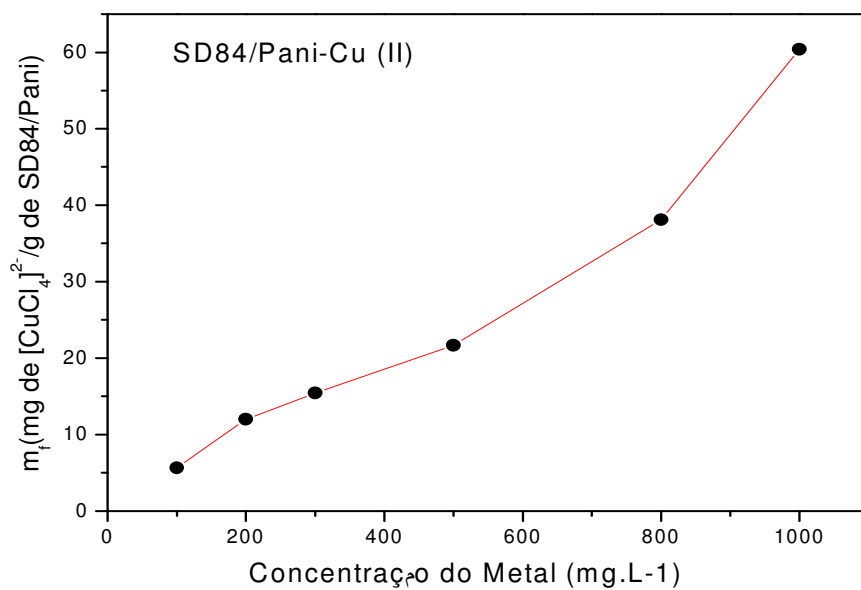


Figura 32 - Adsorção de ânions complexos $[CuCl_4]^{2-}$ pelo composto SD84/Pani, a 25°C

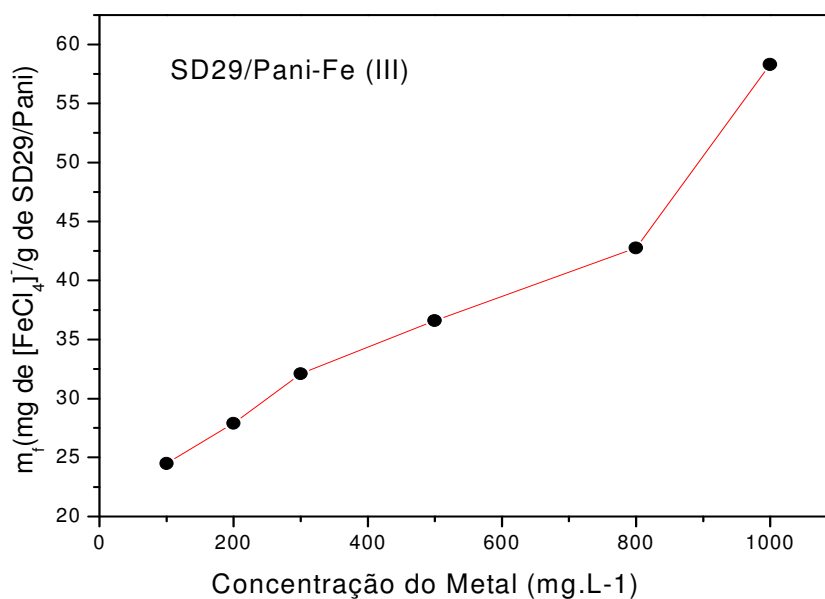


Figura 33 - Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no composto SD29/Pani, a 25°C

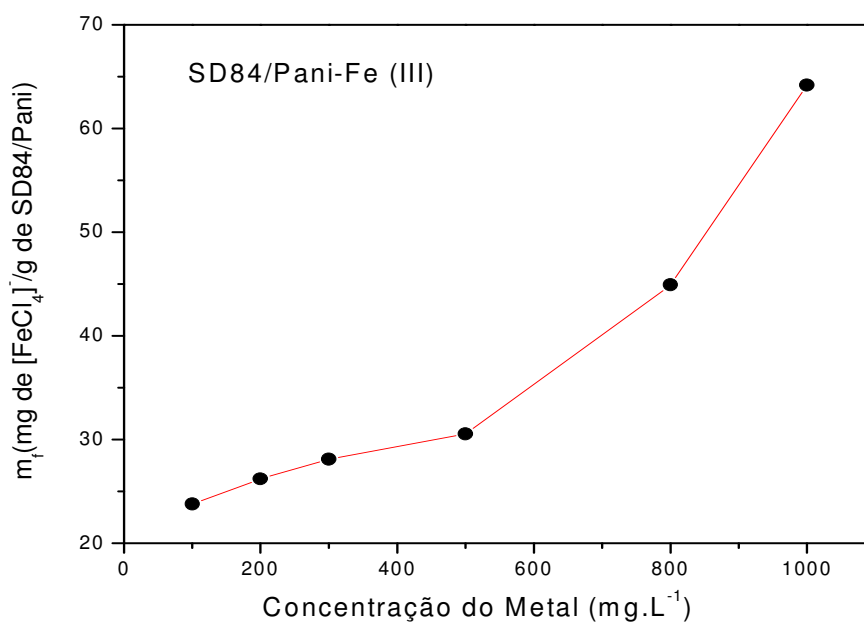


Figura 34 - Adsorção de ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ no composto SD84/Pani, a 25°C

Analisando-se o perfil das isotermas de adsorção para os ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em equilíbrio com os compósitos SD29/Pani e SD84/Pani em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, que foram construídas a partir dos dados contidos nas Tabelas 14 a 17, verifica-se que à medida que se aumenta a concentração de íons em solução, aumenta a capacidade de adsorção de ambos os ânions complexos. A adsorção do ânion $[\text{FeCl}_4]^-$ foi maior do que para o ânion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em ambos os compósitos SD29/Pani e SD84/Pani.

Os resultados encontrados da capacidade máxima de adsorção dos ânions complexos pelos compósitos, no ponto de saturação, para estes sistemas em função da concentração dos íons metálicos, estão em perfeita concordância com aqueles encontrados para os sistemas estudados em função da concentração de ácido clorídrico (item 7.1.1), e que seguem a mesma ordem de afinidade, como visto no máximo das curvas de adsorção (Figura 35).

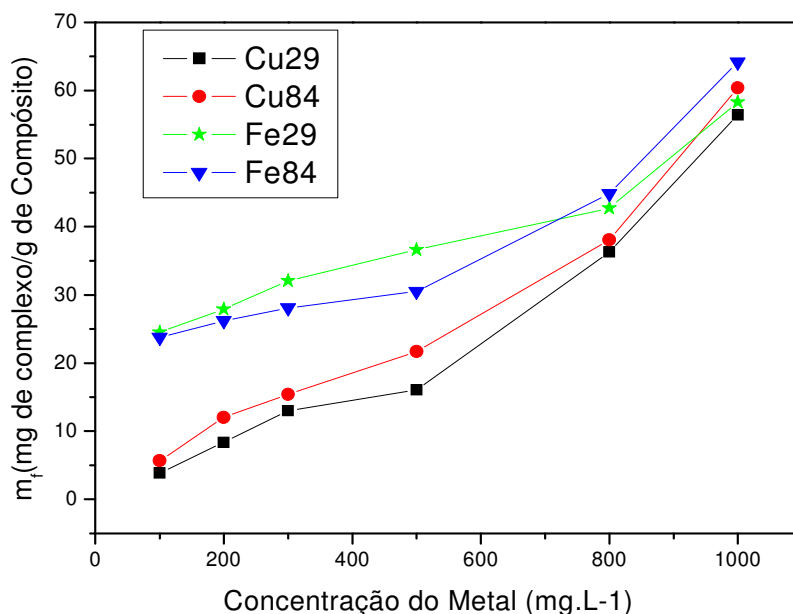


Figura 35 - Adsorção de ânions complexos pelos compósitos em função da concentração dos íons metálicos em ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$:
 (---) SD29/Pani $[\text{FeCl}_4]^-$; (----) SD29/Pani $[\text{CuCl}_4]^{2-}$;
 (---) SD84/Pani $[\text{FeCl}_4]^-$ e (----) SD84/Pani $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

10.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO NA ADSORÇÃO DOS ÂNIONS COMPLEXOS DE $[\text{FeCl}_4]^-$ E $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ EM PRESENÇA DE ÁCIDO CLORÍDRICO $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ PELOS COMPÓSITOS SD29/Pani e SD84/Pani

O estudo cinético é um parâmetro importante em qualquer processo de adsorção sólido (compósitos)-líquido (solução), pois serve para identificar a capacidade de adsorção e o tempo para que o sistema atinja o equilíbrio. Assim, foram realizados experimentos cinéticos para se determinar o tempo necessário para que os compósitos SD29/Pani e SD84/Pani, em contato com as soluções dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em presença de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, atingisse o equilíbrio, em ambos processos de adsorção.

Os dados cinéticos de adsorção dos ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, em função do tempo para compósitos SD29/Pani e SD84/Pani foram obtidos quando se fez o gráfico de m_t (mg de $[\text{FeCl}_4]^-$ ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /g de SD29/Pani ou SD84/Pani) (de cada complexo adsorvido) em função do tempo de contato (h). Os resultados são mostrados nas Tabelas 18 e 19, para os complexos de cobre em SD29/Pani e SD84/Pani e nas Tabelas 20 e 21, para os complexos de ferro em SD29/Pani e SD84/Pani, respectivamente. Estes dados possibilitaram a obtenção de isotermas de adsorção em função do tempo para cada ânion complexo, que são mostradas nas Figuras 36 e 37 (para os complexos de cobre-SD29/Pani e cobre-SD84/Pani) e nas Figuras 38 e 39 (para os complexos de ferro-SD29/Pani e ferro-SD84/Pani).

Tabela 18 Adsorção do ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$) pelo compósito SD29/Pani, a 25°C

Tempo (h)	$m_{\text{ad.fix}}$ (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD29/Panit}}$ (g)	m_f (mg de Cu/g)
0,5	50	42,8	0,2012	35,80
1,5	50	42,0	0,2027	39,46
3,0	50	41,7	0,2024	41,20
6,0	50	41,1	0,2024	43,90
12,0	50	40,0	0,2016	49,60
24,0	50	38,3	0,2011	56,40

Tabela 19 Adsorção do ânion Complexo $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico . ($6,0 \text{ mol L}^{-1}$) pelo compósito SD84/Pani, a 25°C

Tempo (h)	$m_{\text{ad.fix}}$ (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD84/Panit}}$ (g)	m_f (mg de Cu/g)
0,5	50	42,50	0,2013	37,30
1,5	50	41,75	0,2074	39,80
3,0	50	41,40	0,2051	41,90
6,0	50	40,66	0,2050	45,50
12,0	50	39,30	0,2011	53,00
24,0	50	10,75	0,2011	60,40

Tabela 20 Adsorção do ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD29/Pani, a 25°C .

Tempo (h)	$m_{\text{ad.fix}}$ (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD29/Panit}}$ (g)	m_f (mg de Fe/g)
0,5	50	41,90	0,2051	39,50
1,5	50	40,08	0,2030	45,30
3,0	50	39,75	0,2028	50,50
6,0	50	38,90	0,2050	54,07
12,0	50	38,58	0,2043	55,89
24,0	50	38,75	0,2000	58,30

Tabela 21 Adsorção do ânion Complexo $[\text{FeCl}_4]^-$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelo compósito SD84/Pani, a 25°C .

Tempo (h)	$m_{\text{ad.}}$ (mg)	m_{sob} (mg)	$m_{\text{SD84/Panit}}$ (g)	m_f (mg de Fe/g)
0,5	50	43,60	0,2087	30,67
1,5	50	40,08	0,2027	48,90
3,0	50	38,10	0,2076	57,80
6,0	50	37,40	0,2035	61,90
12,0	50	36,90	0,2040	64,21
24,0	50	37,08	0,2012	64,18

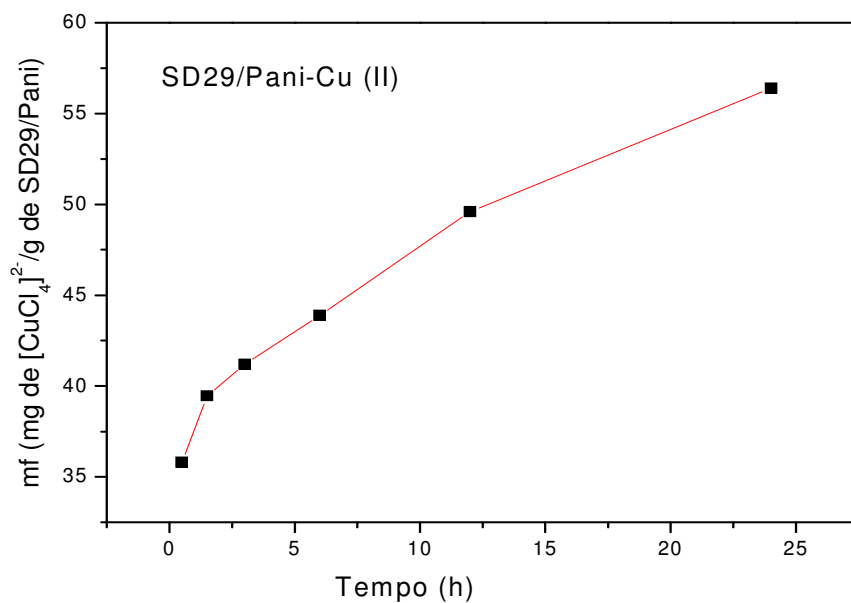


Figura 36 - Cinética de adsorção dos ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ pelo composto SD29/Pani, a 25°C

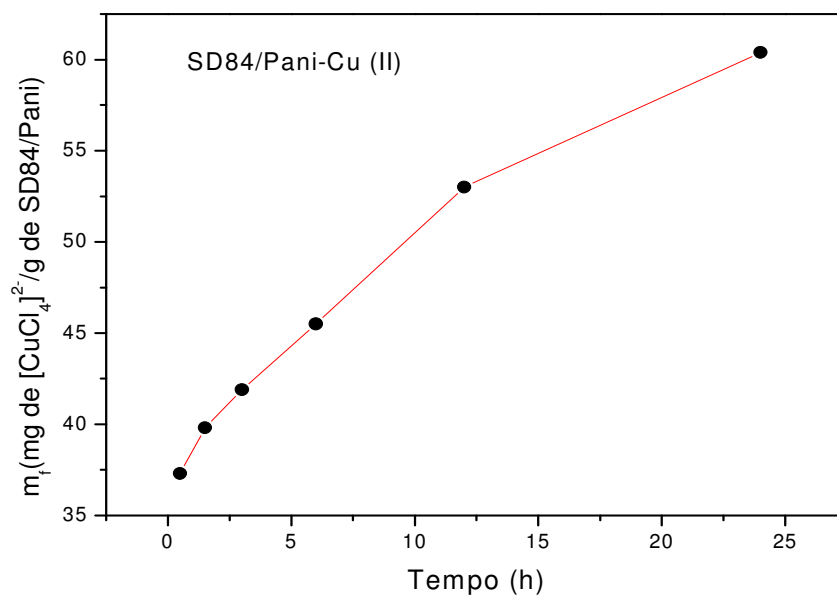


Figura 37 - Cinética de adsorção dos ânions complexos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ pelo composto SD84/Pani, a 25°C

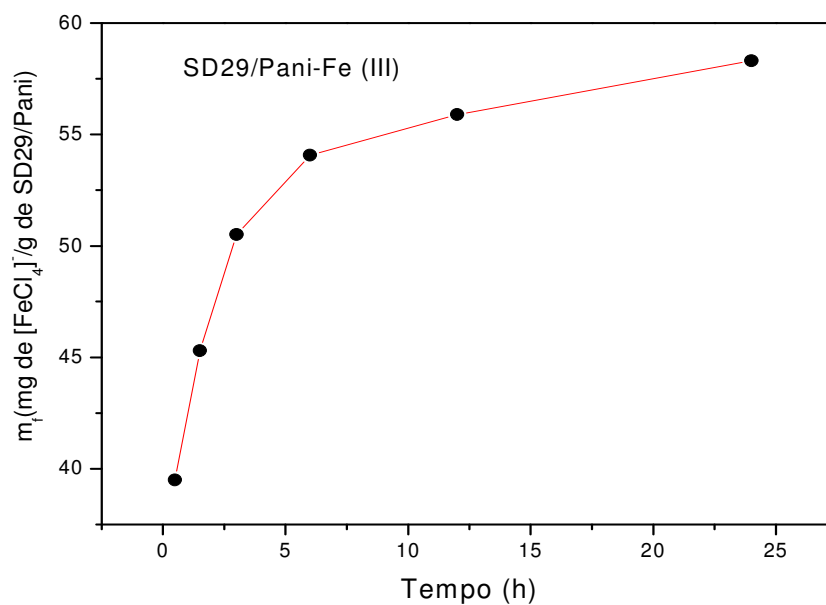


Figura 38 - Cinética de adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ pelo composto SD29/Pani, a 25°C

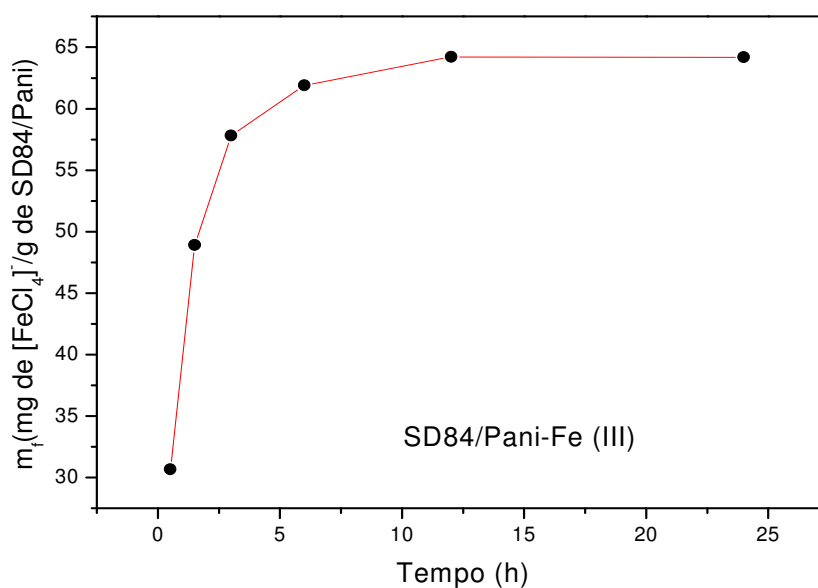


Figura 39 - Cinética de adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ pelo composto SD84/Pani, a 25°C

A Figura 40 mostra as curvas cinéticas de adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ pelos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani.

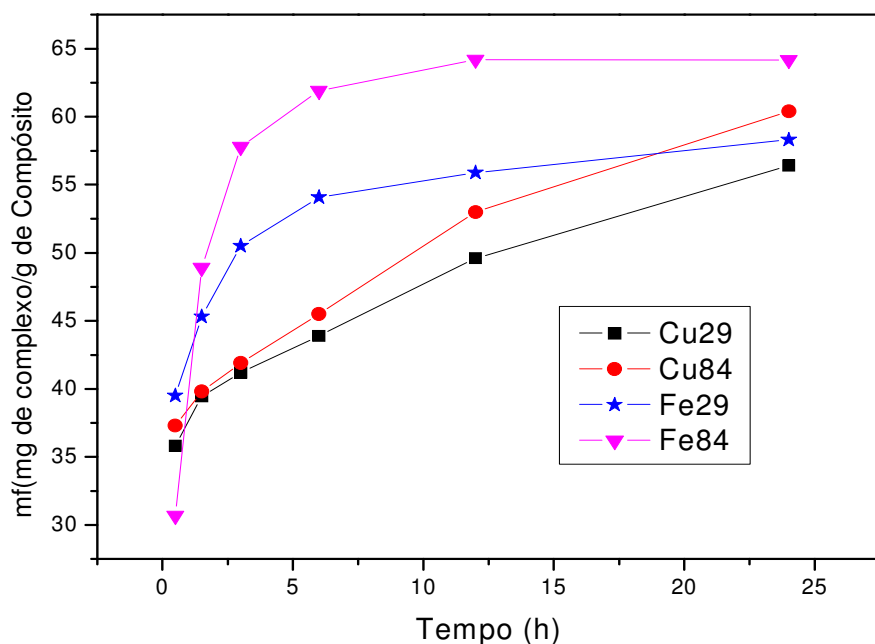


Figura 40 - Cinética de adsorção dos ânions complexos (---) SD29/Pani $[\text{FeCl}_4]^-$; (-----) SD29/Pani $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; (---) SD84/Pani $[\text{FeCl}_4]^-$ e (---) SD84/Pani $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. $[\text{FeCl}_4]^-$ em ácido clorídrico 6,0 mol.L⁻¹:

A partir dos resultados de m_f (mg de $[\text{FeCl}_4]^-$ ou $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ /g de SD29/Pani ou SD84/Pani) apresentados nas Tabelas 18 a 21 e de acordo com o patamar das isotermas mostradas na Figura 40, verifica-se que para os complexos de cobre-SD29/Pani (Figuras 36) e cobre-SD84/Pani (Figuras 37) que o tempo de agitação de 24 h não foi suficiente para que os sistemas atingissem o equilíbrio, enquanto

que para os complexos de ferro-SD29/Pani (Figuras 38) e ferro-SD84/Pani (Figuras 39), pode-se afirmar que o tempo de agitação para que esses sistemas atingisse o equilíbrio é cerca de 12 h. Evidenciando-se através das interações de troca iônica entre os ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ pelo íons nitrato NO_3^- presentes na pani (compósitos), cinéticas relativamente lentas para ambos os processos e que os complexos de ferro apresentaram cinéticas mais rápidas do que para os complexos de cobre adsorvidos.

10.4 ESTUDOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DOS COMPLEXOS DE $[\text{FeCl}_4]^-$ E $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ NOS COMPÓSITOS SD29/P-NH⁺ E SD84/ P-NH⁺

Na adsorção dos ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, em equilíbrio com os compósitos SD29/P-NH⁺ e SD84/P-NH⁺, destaca-se, como já foi dito anteriormente, a presença da polianilina nas matrizes dos copolímeros SD29 e SD84. A polianilina que está fisicamente polidispersa em sua forma protonada (P-NH⁺) tanto na superfície quanto nos poros dos copolímeros, possibilita a formação de complexos suportados com os ânions de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, respectivamente pelos compósitos SD29/P-NH⁺ e SD84/P-NH⁺ (Equações 9 e 10). Os espectros de infravermelho (FTIR) para os compósitos SD29/P-NH⁺ e SD84/P-NH⁺ contendo os ânions complexos de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ adsorvidos, são mostrados respectivamente, nas Figuras 41 e 42. E nas Tabelas 22 e 23, são mostrados as principais bandas observadas para esses materiais.

Os espectros de FTIR obtidos para o compósito SD29/P-NH⁺ com os espectros dos complexos de SD29/P-NH⁺[FeCl₄]⁻ e SD29/P-NH⁺[CuCl₄]²⁻ adsorvidos e do compósito SD84/P-NH⁺ com os complexos de SD84/P-NH⁺[FeCl₄]⁻ e SD84/P-NH⁺[CuCl₄]²⁻ adsorvidos são mostrados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. Nota-se que a banda com característica de ombro situada em 1249 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico de (C-N^{•+}) da amina protonada do compósito SD29/P-NH⁺ sofreu um deslocamento para a posição de 1255 cm⁻¹ para o complexo de SD29/P-NH⁺[FeCl₄]⁻ e para 1262 cm⁻¹ o complexo de SD29/P-NH⁺[CuCl₄]²⁻ (Tabela 22). Já a banda situada em 1260 cm⁻¹ de estiramento simétrico de (C-N^{•+}) da amina protonada do compósito SD84/P-NH⁺ sofreu um deslocamento para a posição de 1270 cm⁻¹ para o complexo de SD29/P-NH⁺[FeCl₄]⁻ e para 1279 cm⁻¹ no complexo de SD29/P-NH⁺[CuCl₄]²⁻ (Tabela 23). Estes deslocamentos observados, estão associados às características da ligação formada, que ocorre através da interação eletrostática da carga positiva do nitrogênio protonado de ambos compósitos com a carga negativa dos ânions complexos na estequiométrica de carga de 1:1 e 1:2, para os complexos de ferro e cobre, respectivamente.

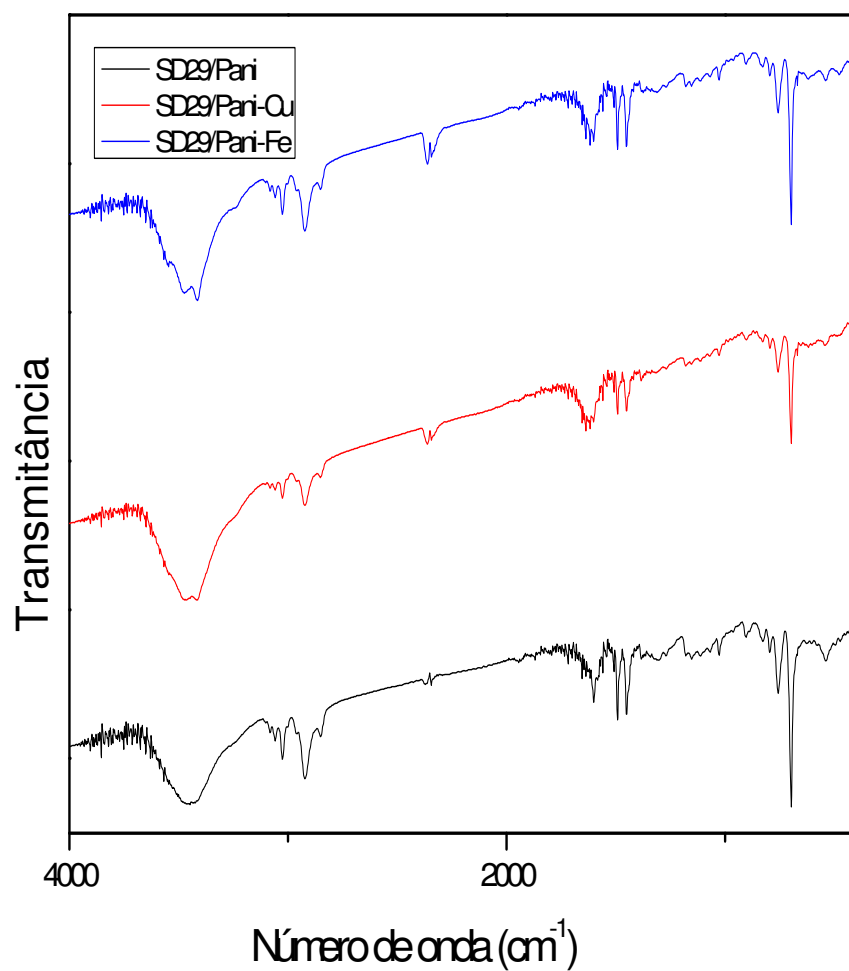


Figura 41 - Espectros de infravermelho (FTIR) do compósito (-----) SD29/Pani e dos ânions complexados (----) SD29/Pani-[FeCl₄]⁻ e (----) SD29/Pani- [CuCl₄]²⁻.

Tabela 22. Bandas de absorções na região do infravermelho dos ânions complexos SD29/Pani[FeCl₄]⁻ e SD29/Pani[CuCl₄]²⁻ e suas respectivas atribuições.

Materiais (Ânions complexos)	Frequência (cm⁻¹)	Atribuições
SD29/P-NH ⁺	1377	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1300	ν_s (C-N) de amina aromática
	1249	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	688	δ_s (C-C) de amina aromática
SD29/P-NH ⁺ [FeCl ₄] ⁻	1369	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1295	ν_s (C-N) de amina aromática
	1255	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	—	
SD29/P-NH ⁺ [CuCl ₄] ²⁻	1369	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1295	ν_s (C-N) de amina aromática
	1262	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	—	

ν_s = estiramento simétrico; δ_s = deformação angular simétrica

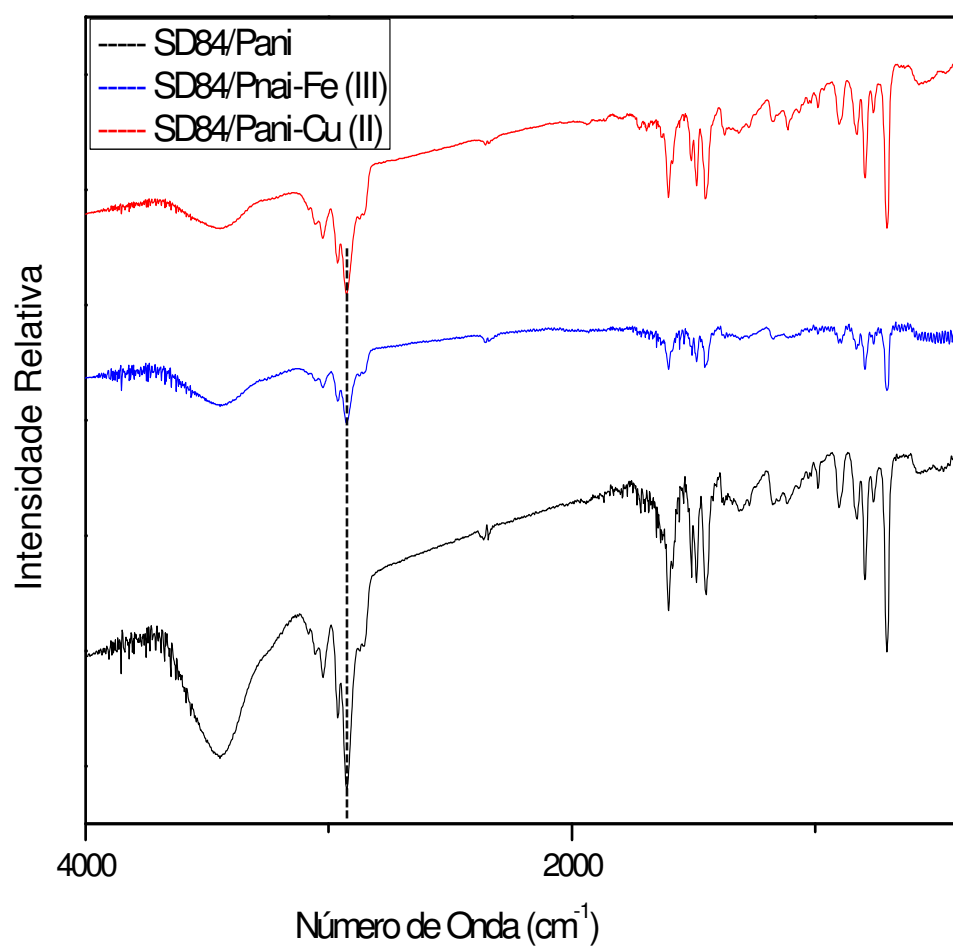


Figura 42 - Espectros de infravermelho (FTIR) do compósito (-----) SD84/Pani e dos ânions complexados (-----) SD84/Pani-[FeCl₄]⁻ e (-----) SD84/Pani- [CuCl₄]²⁻.

Tabela 23. Bandas de absorções na região do infravermelho dos ânions complexos SD84/Pani[FeCl₄]⁻ e SD84/Pani[CuCl₄]²⁻ e suas respectivas atribuições.

Materiais (Ânions complexos)	Frequência (cm⁻¹)	Atribuições
SD84/P-NH ⁺	1366	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1307	ν_s (C-N) de amina aromática
	1260	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	699	δ_s (C-C) de amina aromática
SD84/P-NH ⁺ [FeCl ₄] ⁻	1370	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1311	ν_s (C-N) de amina aromática
	1270	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	701	δ_s (C-C) de amina aromática
SD84/P-NH ⁺ [CuCl ₄] ²⁻	1374	ν_s (N-O) do grupo nitrato
	1311	ν_s (C-N) de amina aromática
	1279	ν_s (C-N ^{•+}) da amina protonada
	710	δ_s (C-C) de amina aromática

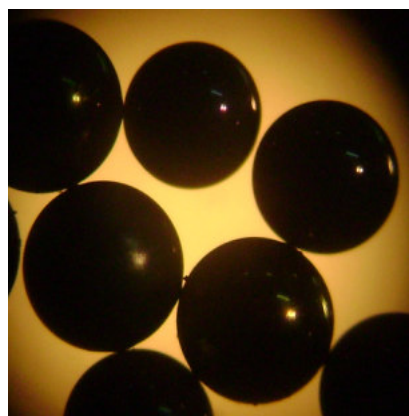
ν_s = estiramento simétrico; δ_s = deformação angular simétrica

11.0 MORFOLOGIA DOS MATERIAIS

Os copolímeros SD29 e SD84 de estrutura macroporosas apresentaram coloração branca, ambos de características opaca e, logo após a polimerização da anilina em meio ácido nítrico em pH 0, essas matrizes mudaram a sua coloração para verde escura (verde esmeraldina), evidenciando a formação dos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani respectivamente. Estes compósitos por apresentarem tais características, impossibilitaram verificar alterações morfológicas. As análises morfológicas da parte interna das pérolas dos compósitos foram realizadas após o corte das mesmas ao meio e observado seu aspecto óptico. As fotografias apresentadas nas Figuras 43 e 44, mostram a parte interna e também, da superfície de cada pérola dos copolímeros SD29 e SD84, dos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani e dos compósitos SD29/Pani-cortado e SD84/Pani-cortado respectivamente.



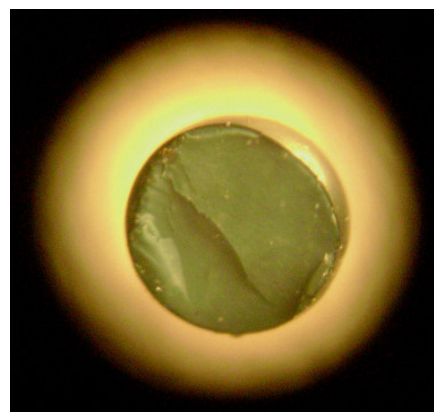
(a)



(b)



(c)

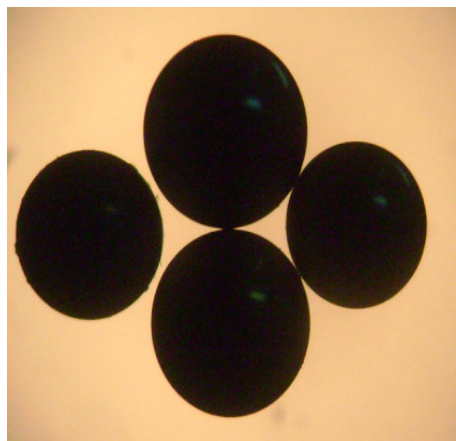


(d)

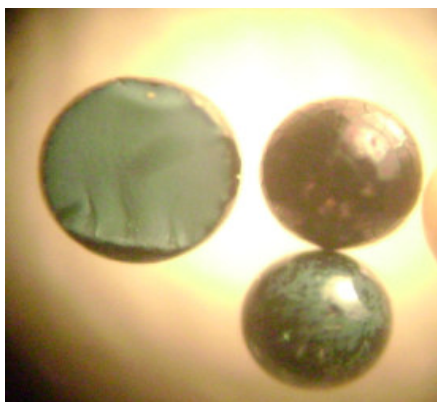
Figura 43 - Fotografia dos materiais: (a) SD29; (b) SD29/Pani; (c) comparação das pérolas dos compósito SD29/Pani inteira e cortada; (d) SD29/Pani-cortada.



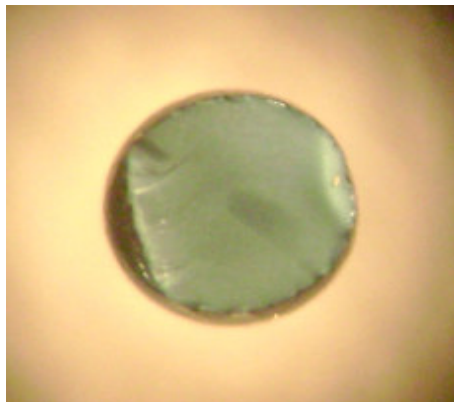
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 44 - Fotografia dos materiais: (a) SD84; (b) SD84/Pani; (c) comparação das pérolas dos compósitos SD84/Pani inteira e cortada; (d) SD84/Pani-cortada.

As fotografias das Figuras 44 e 45 mostram as pérolas dos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani quando comparadas com os copolímeros SD29 e SD84. Nelas, pôde-se observar que tanto a parte interna de cada compósito quanto na superfície, possui uma coloração verde escura, característica da estrutura do sal esmeraldina da anilina polidispersa nas matrizes dos copolímeros. Esse aspecto morfológico indica que a polimerização da anilina ocorre por toda extensão da matriz polimérica, indicando que a formação da Pani acontece tanto no interior como na superfície das pérolas dos copolímeros. Assim, a formação homogênea da Pani por toda a matriz dos copolímeros para formação dos compósitos é atribuída ao efeito da cinética de polimerização (item 5.2). A polimerização da anilina na presença de ânions nitratos provenientes do ácido nítrico, se processa lentamente, fazendo com que o agente oxidante (persulfato de amônio) sob influência da agitação e de controle de temperatura, se difunda para o interior das pérolas dos copolímeros reagendo com a anilina intumescida em toda extensão da matriz polimérica. Pode-se observar também que as pérolas intumescidas com a mesma fração de anilina (20%) para ambos os compósitos apresentam a mesma coloração, e portanto, a mesma morfologia. Esses resultados mostram que apesar da diferença de porosidade dos copolímeros, ambos os compósitos apresentaram uma distribuição homogênea de polianilina tanto na superfície como no interior das pérolas.

CONCLUSÃO

CONCLUSÃO

1 - Os copolímeros SD29 e SD84 apresentaram estruturas macroporosas, onde a área específica e porosidade aumentaram com o aumento do teor de DVB.

2- Os valores de área superficial específica e de volume médio de poros dos compósitos SD29/Pani e SD84/Pani diminuíram enquanto sua densidade aparente aumentaram, devido ao preenchimento dos poros dos copolímeros SD29 e SD84 após a polimerização da anilina.

3 - Devido ao maior teor de DVB, tanto o compósito SD84/Pani quanto o seu copolímero SD84 apresentaram maior grau de reticulação, conferindo-lhes maior porosidade como visto pelas medidas de volume de poros e de área superficial específica, quando comparado com o compósito SD29/Pani e seu copolímero SD29.

4 - A adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução aquosa ácida pelos compósitos SD29/P- NH^+NO_3^- e SD84/P- NH^+NO_3^- se deu através do processo de troca iônica com os íons nitrato (NO_3^-).

5 – A adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em solução aquosa ácida por ambos compósitos SD29/P- NH^+NO_3^- e SD84/P- NH^+NO_3^- , aumentou acentuadamente com o aumento das concentrações de ácido clorídrico e do metal, respectivamente.

6 - Os valores das capacidades máximas de adsorção (m_f)(mg g^{-1}) evidenciaram que para os ânions de $[\text{FeCl}_4]^-$ foram maiores do que para os ânions $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ em ambos os compósitos.

7 - Os dados cinéticos mostraram que o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio de adsorção foi de 12 h para os ânions $[\text{FeCl}_4]^-$, enquanto que para os ânions $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ não atingiu o equilíbrio no tempo de 24 h, para ambos os compósitos.

8 - Os espectros de infravermelho dos matérias (copolímeros, compósitos e complexos suportados) apresentaram bandas vibracionais características dos grupos funcionais estireno-divilbenzeno e da anilina, bem como dos deslocamentos da banda de estiramento $\nu_s(\text{C-N}^{*+})$ da amina protonada após a formação de complexos suportados com os ânions de $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ adsorvidos pelos compósitos.

9 - A avaliação morfológica dos materiais mostraram que na presença de ácido nítrico a anilina polimerizou de forma homogênea por toda estrutura macroporosa dos copolímeros na formação dos compósitos.

10 - O processo de adsorção dos ânions complexos $[\text{FeCl}_4]^-$ e $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ depende tanto da quantidade de sítios de adsorção da polianilina protonada presentes, bem como da estrutura macroporosa dos respectivos compósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU, M. Y.; AOKI, KOICHI, **Electrochemical Properties of Mon-Particle-Layer Films of Polyaniline-Coated Latx Microspheres**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, vol. 565, p. 219-225.

ADAM. P. & RANNOU, P. **Processable conjugated Polymers: from Organic Semiconductors to Organic Metal and Superconductors**, Progress in Polymer Science, 2002, vol. 27, p. 135-190.

ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M.; MASTERS, J. G.; MACDIRMID, A G. **Study of the Intercoversion of Polyaniline Oxidation States by Optical Absorption Spectroscopy**, Synthetic Metals, 2004, vol.146, p. 1-10.

AMADO, F. D. R.; FERREIRA, C. A. GODRAN E.; FERREIRA, J. Z.; RODRIGUES, M. A. S. **Synthesis and Characterization of High Impact Polystyrene/Polyaniline Composite Membranes for Eletrodialysis**, Journal of Membrane Science, 2004, vol. 234, p. 139-145.

AMARAL, T. P.; SOARES, B. G.; BARBOSA, G. M. º; BARCIA, F. L. **Estudo das Propriedades Compósitos de Polianilina e Resina Epoxídica**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2001, vol. 11, p. 149.

BARBOSA. P. D. **Síntese e Avaliação de Óxido de Ferro Suportado em Carvão Ativado Polimérico como Catalisador na Desidrogenação do Etilbenzeno**, Tese de Mestrado, 2007.

BARKER, P. S.; MONKAMN, A. P.; PETTY, M. S.; PRIDE R. A **polyaniline/Silicon Hybrid Field Effect Transistor Humidity Sensor**, Synthetic Metals, 1997, vol. 85, p. 1365-1366.

BRESLIN, C. B.; FENELO, A. M.; CONROY, K. G. **Surface engineering: Corrosion Protection using Conduction Polymers**, Materials and Design, 2005, vol. 26, p. 233-237.

CAMPBELL, I. M. **Introduction to Synthetic Polymers**. Oxford: Oxford Science Publications, 1996.

CHO, S. -H.; SUH, K.-D.; JUN, J.-B.; YU, J.-H. **Preparation of Monodisperse Poly(Divinylbenzene) Macrobends via a Drop Breaking and Polymerization Method**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects, 2005, vol. 254, p. 1-7.

COTTON A.; WILKINSON G.; ALBERT F.; GAUS P. L. **Basic Inorganic Chemistry**. Third edition, p. 577, 1995.

COUTINHO, F. M. B.; LUZ, C. T. **The Influence of Diluents on The Formation of Porous Structure In Ion-Exchange Resins Based on 2- Vinylpyridine and Divinylbenzene**, European Polymer Journal, 1993, vol. 29 p. 1119.

COUTINHO, F. M. B. & REZENDE, S. M. **Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2001, vol. 11, n. 4, p. 222.

CRUZ-SILVA, R.; ROMERO-GARCÍA, J.; ÁNGULO SÁNCHEZ, J. L.; FLORES-LOYOLA, E.; FARÍAS, M. H.; CASTILLÓN, F. F.; DÍAZ, J. A. Comparative Study of Polyaniline Cast Films Prepared from Enzymatically and Chemically Synthesized Polyaniline, **Polymer**, 2004, vol. 45 p. 4711-4717.

DINIZ, F. B.; FREITAS, K. C. S.; AZEVEDO, W. **Ion Exchange Properties of Polyaniline Potentiometric Measurements on Membranes and Coated wire Electrodes**, Electrochimica Acta, 1997, vol.42, p. 1789-1793.

DINIZ, F. B.; FREITAS, K. C. S.; AZEVEDO, W. **Salinity Measurements with Polyaniline Matrix Coated Wire Electrodes**, Electrochemistry Communications, 1999, vol. 1, p. 271-273.

DOWDING, P. J. & VICENT, B. **Suspension Polymerization to form Polymer Beads, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. A.**, 2000, vol. 161, p. 259-269.

DABROWSKI, A. **Adsorption-from theory to practice**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224, 2001).

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; De PAOLI, M-A. **Polímeros Condutores Intrínsecos e seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2000, vol. 10, n. 3, p. 130-137.

FRANCO D.R. AMADOA, EVANDRO GONDRAN B, JANE Z. FERREIRA B, MARCO A.S. RODRIGUES C, CARLOS A. FERREIRA, **Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis**, Journal of Membrane Science, 2000, vol.234, p. 139-145.

GENIES, A. M. & LAPKAWSKI, M. **Spectroelectrochemical Evidence for an Intermediate in the Electropolymerization of Aniline**, Journal Electroanal. Chemical, 1987, vol. 236, p. 189-197.

GERARD, M. & MALHOTRA, B. D. **Application of Polyaniline as Enzyme Based Biosensor**, Current Applied Physics, 2005, vol. 4, p. 174-177.

GOSPODINOVA, N. & TERLEMEZYAN, L. **Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline**, Progress Polymer Science, 1998, vol. 23, p. 1443-1484.

GUPTA, E.; SINGH, E. A.; DUBEY, S. S. **Removal of Mercury Ions from Aqueous Solutions by Composite of Polyaniline with Polystyrene, Serparation Purification** Technology, 2004, vol. 38 p. 225-232.

GREGG, S. J.; SING, K. S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. Academic Press. Inc., 2nd ed. London, 1982.

HUGUENIN, F. & TORRESEI, R. M. **Transporte de Carga em Compósitos de Polianilina/V2O5**, Química Nova, 2004 vol. 27, n. 3, p. 393-398.

JAIN, S.; BHORASKAR, S. V.; SAMUI, ^a B.; PATRI, M.; HANDE, V. R. **FEP/Polyaniline Based Multilayered Chlorine Sensor**, Sensor and Actuators B. 2005, vol. 106, p. 609-613.

JANDREY, A. C.; Aguiar, A. Aguiar, M.R.M.P.; Santa Maria, L.S.:**Thermodegradation of poly(2-vinylpiridine-co-Styrene-co-Divinylbenzene and N-oxide Derivatives**. Revista: Thermochimica acta, vol. XXX, p.63-68, 2004.

JO, W. H.; BAE, W. L.; PARK, Y. H. **Preparation of Polystyrene/Polyaniline Blends by in Situ polymerization Technique and their Morphology and Electrical Property**, Synthetic Metal, 2003, vol. 132, p.239-244.

KANATZDIS, M.C. **Conductive polymers**. Chem. Eng. News. December 03, p. 36-50,1990.

KINLEN, P.J.; LIU, J.; DING, YU.; GRAHAM, C.R.; REMSEN, E.**Eemulsion polymerization process for organically soluble and electrally conducting polyaniline**. Macromolecules, 31, p. 1735-1744, 1998.

KITANI, A.; SATOGUCHI, K.; IWAI, K.; ITO, S. **Electrochemical Behaviors of Polyaniline/Polyaniline-Sulfonic Acid Composites**, Synthetic Metals, 1999, vol. 102, p. 1171-1172.

KOVAL'CHUK, E. P.; WHITTINGHAM, S.; SKOLOZDRA, O. M.; ZAVALIJ, P. Y.; ZAVALIY, I. Y.; RESHETNYAK, O. V.; SOLEDETS, M. **Co-polymers of Aniline**

and Nitroanilines. Part. I. Mechanism of Aniline Oxidation Polycondensation, Materials chemistry and Physics, 2001, vol. 69. p. 154-162.

KULKARNI, M. V. & VISWANATH, A. K. **Comarative Studies of Chemically Synthesized Polyaniline and Poly(o-toluidine) doped with p-toluene Sulphonic Acid**, European Polymer Journal, 2004, vol. 40 p. 379-384.

LANGMUIR, I. J. **Am. Chem. Soc.** 1918, vol. 40 p 136.

LASKA J. & WIDLARZ, J. **Spectroscopic and Structural Characterization of Low Molecular Weight Fractions of Polyaniline**, Polymer, 2005, vol. 46, p. 1485-1495.

LEE, J. D. **Químcia Inorgânica não tão Concisa**. 4ª Editora Edgard Blücher Ltda, p. 334 e p. 527, 1997)

LEYVA, M. E.; BARRA, .G. O.; SOARES, B. G. **Mistura Pani.DBSA/SBS Otida por Polimerização “In Situ”: Propriedades Elétrica, Dieletridca e Dinâmico-Mecânica**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2002, vol. 12, n 3, p. 197-205.

LUCAS, E. F.; CARDOSO, S. M.; BARBOSA, C. C. R. **Influência das Condições Reacionais nas Características de Copolímero da Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno Obtidos por Polimerização em Suspensão**, Polémeros: Ciência e Tecnologia, 2004, vol. 14, n. 3, p.201-205.

MAGGIORES, D.; KIPARISSIDES, C.; GOULAS, A.; ALEXOPOULOS, A. H.; CHATZI, E. G. **Predicting of Particle size distribution in Suspensions Polymerization Reactors: Effect of Turbulence Nohomogeneity**, Chiminal Engineering Science, 2005, vol. 60, p. 1177-1186.

MAIA, D. J.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S.; De PAOLI, M. A. **Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras**, Química Nova, 2000, vol. 23, p. 204.

MALINAUSKAS, A. Chemical Deposition of Conducting Polymers, Polymer, 2001, vol. 42, p. 3957.

MARTINS, C. R.; De PAOLI, M-A.; **Antistatic thermoplastic blend of polyaniline and polystyrene prepared in a double-screw extruder**, European Polymer Journal, 2005, vol. 41, p. 2867-2873.

MENDHAM, J.; DENNEY C. R.; BARNES D, J.; THOMAS K, J, M. **Análise Química Quantitativa** (VOGEL), 1

MENIARI, A. -H.; BELAIB, F.; BENCHEIKH-LEHOCINE, M.; MANSRI, A.; MORCELLET, M.; BACQUET, M.; MARTEL, B. **A macroscopic Study of the Retention Capacity of Copper by Polyaniline Coated onto Silica gel and Natural Solid Materials**, Desalination, 2004, vol. 166, p. 371-377.

MORALES, G. M.; MIRAS, M. C.; BARBERO, C. **Anion effects on aniline Polymerization**, Synthetic Metal, 199, vol. 101, p. 696,711-779.

MUNK, P. **Introduction to Macromolecular Science**, New York, John Wiley e Sons Inc., 1989, p. 171.

NAARMANN, H. **Polymer, Electrically Conducting in**: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed. VCH, 1992, vol. A-21, p 429-442.

NASEF, M. & SAID, H. **Preparation of Crosslinked Cation Exchange Membranes by Radiation Grafting of Styrene/Divinylbenzene Mistures onto PFA films**, Journal of Membrane Science, 2003, vol. 216, p. 27-38.

NICHOLSON, J. W. **The chemistry of polymers**, Cambridge – UK, The Royal Society of Chemistry, 1997, p. 5, 63, 78-81.

OKAY, O. **Macroporous Copolymers Networks**, Prog. Polymers Science, 2000, vol. 25, p. 711-779.

OKUBO, M.; FUJII S.; MINANMI, H. **Production of Electrically Conductive, Core/Shell Polystyrene/Polyaniline Composite Particles by chemical Oxidative ceded Dispersión Polymerization**, Colloid Polymer Sci, 2001, vol. 279, p. 139-145.

PALANIAPPAN, S. & AMARNATH, C. A. **Polyaniline-Dodecylhydrogensulfate-Acid Salt: Syntheses and Characterization**, Material Chemistry and Physics, 2005, vol. 92, p. 82-88.

PINHO, M. S.; GORELOVA, M.M.; SOARES, B. G. **Electroconducting composites based on polyaniline and monomer-swollen polychloroprene. Journal of Applied Polymer Science**, vol. 71, p. 2329-2334, 1999.

PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. **Some Aspects of Preparation Methods and Properties of Polyaniline Blends and Composites Wit Organic Polyners**, Progress in Polymer Science, 2003, vol. 28, p. 1701-1753.

RABELO, D. **Formação da Estrutura Porosa em Copolímeros à Base de Estireno e Divinilbenzeno**, Tese de Doutorado, 1993.

RABELO, D. & COUTINHO, F. M. B. **Porous Structure Formation and Swelling Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers**, European Polymers Journal, 1994, vol. 30, n. 6 p. 675-682.

RADHAKRISHNAN, S. & KAR, S. B. **Role of Non-Linear Processes in Conducting Polymer Blends for Piezo-Sensors Part 2: Studies on Polyaniline/SBS Blends**, Sensors and Actuators A, 2005, vol. 120, p 474-481.

RADHAKRISHNAN, T. P.; PRASAD, G. K.; KUMAR, D. S.; KRISHNA, M. G. **Ammonia Sensing Characteristics of thin Film Based on Polyelectrolyte Templated Polyaniline**, Sensors and Actuator, 2005, vol. 106. p 626-631.

RIEDE, A.; HELMSTEDT, M; SAPURINA, I.; STEJSKAL, J. **In situ Polymerized Polyaniline Films**, Journal of Colloids and Interface Science, vol. 248, 2002, p.413-418.

SANGODKAR, H.; SUKEERTHI, S.; SRINIVASA, R. S.; LAL, R.; CONTRACTOR, A. Q. **A Biosensor Array Based on Polyaniline**, Analytical chemistry, 1996, vol. 68 p. 779-783.

SANTA MARIA, L. C.; RIQUEZA, E. C.; AGUIAR, A. P. DE.; AGUIAR, M. R. M. P. DE. **Thermogravimetric study of some crosslinked copolymers based on poly(acrylonitrile-co-divinylbenzene)**, Thermochemica acta, 2007, vol. 456. p. 128-133.

SATHYANARAYANA, D. N.; RAO, P. S.; ANAND, J.; PALANIAPPAN, S. **Effect of Sulphuric Acid on the Properties of Polyaniline-HCl Salt and its Base**, European Polymer Journal, 2000, vol. 36 p. 915-921.

SCHAUER, T.; JOSS, A.; FULOG, L. EISENBACH, C. D. **Protectin of Iron Against Corrosion With Polyaniline Primers**, Progress in Organic Coatings, 1998, vol. 33 p. 20-27.

SILVA, R. N.; ASQUIERE, E. R.; FERNANDES, K. F. **Immobilization of Aspergillus niger Glucoamylase**, Process Biochemistry, 2005, vol. 40 p. 1155-1159.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5^a ed. Rj, editora Guanabara Koogan S. A., 1994 p. 99.

SIQUEIRA, M. I. N. **Síntese e caracterização de resinas de troca aniônica**. Dissertação (Mestrado), 1989. p. 136 Rio de Janeiro - Instituto de Macromoléculas – UFRJ, Universidade Federal do - Rio de Janeiro.

SOUZA, R. A.; ARAÚJO, O. A; FREITAS, P. S.; De PAOLI, M. A. **Tratamento dos Resíduos Gerados na Síntese de Polianilina em Escala Pré-Piloto**, Química Nova, 2003, v. 26, p. 638.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; **Fundamentals of Analytical Chemistry**, Florida, 2003, p. 824-827.

STEJSKAL, J.; RIEDE, A.; HLAVATÁ, J. P.; HELMSTEDT, M.; HOLLER, P. **The Effect of Polymerization Temperature on Molecular Weight, Crystallinity, and Electical Conductivity of Polyaniline**, Synthetic Metals, 1998, vol. 96, p. 55-61.

SU, Y.; DUAN, Y.; JIN, Z. An Improved Optical pH Sensor Based on Polyaniline, Sensors and Actuators B, 2000, vol. 71, p, 118-120.

TALO, A.; PASSINIEMI, P.; FORSÉN, O. YLÄSAARI, S. **Polyaniline/Epoxy Coatings with Good Anti-Corrosion Properties**, Synthetic Metals, 1997, vol. 85, p. 1333-1334.

TAN, S. K. & BLACKWOOD, D. J. **Interactions between Polyaniline and Metanol Vapour**, Sensors and Actuators B, 2000, vol. 71, p. 184-191.

TAN, S. X.; ZHAI, J.; WAN, X.; JIANG, L.; ZHU, D. B. **Polyaniline as a Hole Transport Material to Prepare Solid Solar Cells**, Synthetic Metals, 2003, vol. 137, p. 1511-1512.

TEIXEIRA, V. G. **Principais Métodos de caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno**. Química Nova, 2001, vol. 24, n. 6, p. 808-818.

TRCHOVÁ, M.; SAPURINA, I.; PROKES, J.; STEJSKAL, J. **FTIR Spectroscopy of Ordered Polyaniline Films**, Synthetic Metal, 2003, vol. 135-136, p. 305-306.

UM, S. & KAM, J. **Energy Densite and Ir Spectra of Polyaniline Synthesized Electrochemically in the Solutions of Stong Acids**, Synthetic Metals, 1998, vol. 98, p. 51-55.

WANG, J. **Polyaniline Coatings: Membrane Nature and Bipolar Structures for Anticorrosion**, Synthetic Metals, 2002, p. 53-56.

WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analysis Methods in Fine Particle technology, Norcross**, Micromericties Instrument Corporation, 1997, p. 53-153.

WU, C-G.; YEH, Y.-R.; CHEN, J.-Y.; CHIOU, Y.-H. **Electroless Surface Polymerization of Ordered Conducting Polyaniline Films on Aniline-Primed Substrates**, Polymer, 2001, p. 2877-2885.

XUE, H.; ZHIQUAN, S.; LI, C. **Improved Selectivety and Stability of Glucose Biosensors Based on in situ Eletropolimerized Polyaniline-Polyacrilonitirle Composite Films**, Biosensors and Bioelectronics, 2005, vol. 20 p. 2330-2334.

YIN, W.; LIU, H.; GAN, L.H. **Surface structure of conductive polypyrrole containing composites.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 72, 95-101, 1999.

YU, M.; V.; SERGEEV, A. G.; ZOLOTOVA, T. K.; AFANASIEU, S. D.; EFIMOV, O. N.; KRENECHNAYA, E. P. **Macrokinetics of Polyaniline Based Electrode: effects of Porous Structures, Microkinetics, Diffusion and Electrical Double Layer.** Electrochemical Acta, 1998, vol. 44, p. 1543-1558.