

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLÍMEROS  
CONDUTORES-SILICA VISANDO APLICAÇÕES EM SEPARAÇÕES  
QUÍMICAS**

**Marcela Portes de Castro**

Diamantina

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLÍMEROS  
CONDUTORES-SILICA VISANDO APLICAÇÕES EM SEPARAÇÕES  
QUÍMICAS**

**Marcela Portes de Castro**

Orientador :

**Paulo Henrique Fidêncio**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Licenciatura em Química, como  
parte dos requisitos exigidos para a  
conclusão do curso.

Diamantina

2011

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLÍMEROS  
CONDUTORES-SILICA VISANDO APLICAÇÕES EM SEPARAÇÕES  
QUÍMICAS**

**Marcela Portes de Castro**

**Orientador:** Dr. Paulo Henrique Fidêncio

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Graduação em  
Licenciatura-Química, como parte dos  
requisitos exigidos para a conclusão do  
curso.

APROVADO em ... / ... / ...

---

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Kassílio José Guedes DEQUI - UFVJM

---

Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Robson Tadeu Soares Oliveira Junior ICBN- UFTM

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Cristina Fontes Diniz DEQUI-UFVJM

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio - UFVJM

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade concebida, por me dar força pra seguir sempre de cabeça erguida durante essa jornada e por iluminar meu caminho ate o final dela.

Aos meus pais Carlos Roberto de Castro e Terezinha Portes de Castro, por todo apoio, esforço e dedicação para a realização deste projeto de vida.

Aos meus irmãos Vinicius Portes de Castro e Filipe Portes de Castro por terem aberto mão de suas próprias realizações para que eu pudesse concluir a minha.

Ao meu querido mestre e orientador Robson Tadeu Soares de Oliveira Junior, por partilhar comigo sua sabedoria, por todo incentivo apoio e amizade, por ter me dado à oportunidade de desenvolver ao seu lado este trabalho.

Ao Professor Paulo Henrique Fidêncio por estar presente e ter me dado apoio no momento em que precisei.

A minha companheira desde o início Isabela Fernandes Rodrigues, por todos os momentos compartilhados, pela amizade durante essa caminhada, apoio e incentivo incondicional, amizade que levo para toda a minha vida.

A técnica e amiga Flavia Cristina de Barros que sempre esteve presente e disposta a ajudar na realização de um experimento ou numa dificuldade pessoal, sem medir esforços para o meu bem maior.

Aos Amigos de Laboratório, em especial a Eveline Cristine Batista e Fabiano Ramos Costa, meus maiores exemplos de dedicação ao trabalho, por todo conhecimento compartilhado e por estarem presentes e dispostos sempre que precisei.

Aos meus companheiros de turma e todos os colegas que fizeram parte da minha jornada até aqui.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein

## RESUMO DA PROPOSTA

O grande interesse no estudo de polímeros condutores está no desenvolvimento de materiais compósitos que aliem a condutividade eletrônica a outras propriedades, tais como alta resistência mecânica, atividade catalítica, propriedades magnéticas entre outras.

Este trabalho apresenta a preparação de compósitos de sílica-polianilina (PANI) visando investigar assim interações de íons metálicos (principalmente  $Mn^{7+}$  e  $Cr^{6+}$ ) com os compósitos preparados. Os compósitos preparados foram empregados como fases estacionárias para experimentos cromatográficos, mediante a construção de colunas empacotadas, visando à separação seletiva de íons metálicos.

Pode-se observar que a coluna polimérica foi capaz de interagir efetivamente retendo os íons cromato e permanganato na coluna através de sítios ativos da polianilina. Estudos variando o grau de oxidação da polianilina foram realizados e a partir desses pode-se observar a influencia do mesmo na interação íon-compósito.

Os resultados obtidos com o cromo é de grande destaque visto que o mesmo é toxico ao meio ambiente sendo a metodologia desenvolvida eficiente para retirar cromo (VI) do meio ambiente .

## ABSTRACT

The great interest in the study of conductive polymers is the development of composite materials, that combine the electronic conductivity and other properties such as high mechanical strength, catalytic activity and magnetic properties.

This work presents the preparation of composite SiO<sub>2</sub>-polyaniline (PANI) in order to investigate their interactions with metal ions, especially Mn<sup>7+</sup> and Cr<sup>6+</sup>. The composites will be used as stationary phases for chromatographic experiments, through the construction of packed columns. By chemical treatment of the stationary phase, we intend to retain the metallic ions in the composite material in order to remove them from aqueous matrices.

It can be observed that the polymeric column was able to interact effectively holding the permanganate and chromate ions in the spine through active sites of polyaniline. Studies varying the degree of oxidation of polyaniline were performed and from these we can see the influence of the same ion-interaction composite.

The results obtained with chromium is of great prominence since it is toxic to the environment and the efficient methodology to remove chromium (VI) environment.



## Sumário

RESUMO DA PROPOSTA .....	v
ABSTRACT .....	vi
1.0 INTRODUÇÃO .....	11
1.1 POLÍMEROS CONDUTORES .....	11
1.2 POLIANILINA .....	13
2. OBJETIVOS .....	21
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
3. MATERIAL E METODOS .....	23
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	23
3.2 COLUNA CROMATOGRÁFICA .....	23
3.3 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO POLIANILINA .....	23
3.3.1 TRATAMENTO DA SÍLICA .....	23
3.3.2 PREPARAÇÃO DO POLÍMERO .....	24
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	24
3.5 EQUIPAMENTO PARA A ANÁLISE .....	24
3.5.1 ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA .....	24
3.6 ANÁLISE DAS AMOSTRAS .....	24
3.6.1 POLIMERO EM MEIO NEUTRO .....	25
3.6.2 POLIMERO EM MEIO ÁCIDO .....	25
3.6.3 POLIMERO EM MEIO BÁSICO .....	25
3.7 CURVAS DE CALIBRAÇÃO .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
3.7.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO DICROMATO DE POTÁSSIO .....	<b>Erro!</b>
	<b>Indicador não definido.</b>
3.7.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO .....	<b>Erro!</b>
	<b>Indicador não definido.</b>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
4.1 ANÁLISES DA SOLUÇÃO DE DICROMATO DE POTÁSSIO .....	27
4.1.1 COLUNA NEUTRA .....	27
4.1.2 COLUNA ÁCIDA .....	29
4.1.3 COLUNA BÁSICA .....	30
4.2 ANÁLISES DA SOLUÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO .....	32

4.2.1 COLUNA NEUTRA E TRATADA COM ÁCIDO.....	32
4.2.2 COLUNA EM MEIO BÁSICO .....	33
5. CONCLUSÃO .....	35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37



## 1.0 INTRODUÇÃO

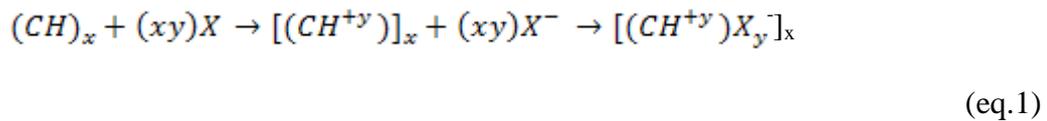
### 1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Um histórico sobre tecnologia de polímeros evidenciaria, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos é a capacidade de comportar-se como excelentes isolantes elétricos, tanto para altas frequências quanto para voltagens. No entanto, nos últimos anos uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade <sup>[1]</sup>. A intensa pesquisa acerca de polímeros condutores iniciou-se com a descoberta de que certas classes de polímeros podem chegar a apresentar alta condutividade elétrica, sendo em alguns casos até mesmo comparável à condutividade em metais. Este fato desencadeou o desenvolvimento de muitos trabalhos em diversas áreas de pesquisas relacionadas tanto à síntese e caracterização como ao uso dos mesmos em dispositivos eletrônicos <sup>[2-7]</sup>.

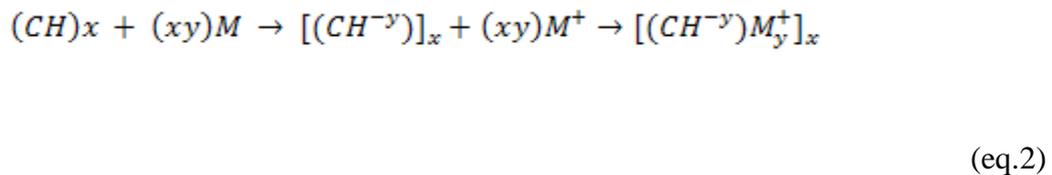
Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. A idéia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros ocorreu por volta dos anos 50, pela incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono) a estes, produzindo os chamados “polímeros condutores extrínsecos” (extrínsecos, pois a carga condutora é adicionada). Recentemente, outra classe de materiais condutores, os “polímeros condutores intrínsecos”, vêm sendo estudada e suas propriedades específicas têm contribuído muito para uso em diversas aplicações. Estes polímeros conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras <sup>[8]</sup>.

A descoberta de que um polímero poderia ter sua condutividade drasticamente aumentada ocorreu no final da década de setenta, quando Shirakawa e cols. observaram que o poliacetileno (PAC) passava a apresentar uma condutividade da ordem de 500 S/cm quando colocado na presença de um agente oxidante ou um agente redutor <sup>[9]</sup>. Originalmente, o PAC apresenta tipicamente uma condutividade de cerca de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  S / cm <sup>[10]</sup>. O PAC sofre reações de oxi-redução e isto leva à formação de poliânions ou polications cujo balanço de cargas é feito pela entrada de contra-íons na matriz do polímero. Em analogia às terminologias utilizadas para os semicondutores inorgânicos,

esses processos que induzem a um aumento na condutividade dos polímeros foram chamados de dopagem. Assim na presença de um agente oxidante ( $X = \text{Br}, \text{I} \dots$ ) ocorre a formação de um complexo polimérico positivamente carregado <sup>[11]</sup>, acompanhado pela redução de X. Isso leva à reação descrita na equação 1 que apresenta a inserção do contra-íon ( $X^-$ ) na matriz polimérica para o balanço de cargas. Nesse caso, o contra-íon inserido é chamado de contra-ânion dopante.



No caso de se adicionar ao PAC um agente redutor ( $M = \text{Na}, \text{Li} \dots$ ), há a formação de um complexo polimérico negativamente carregado, acompanhado pela oxidação de M, o que leva à inserção do contra-íon ( $M^+$ ) na matriz polimérica, que no caso é chamado de contra-cátion dopante. A reação global é apresentada na equação 2:



A descoberta de que polímeros condutores poderiam também ser dopados através de processo eletroquímico ocorreu logo após a descoberta de Chiang e cols. e esta propriedade foi observada em diferentes polímeros como no PAC, poliparafenileno (PPF) <sup>[12]</sup> e polipirrol (PPy) <sup>[13, 14]</sup>. Estes estudos desencadearam outras investigações e atualmente diversos outros polímeros condutores, tais como polianilina, poli-3-metil-tiofeno, poli-4-vinil-piridina têm sido estudados. O processo de dopagem eletroquímica envolve a oxi-redução do sistema de elétrons  $\pi$  da cadeia polimérica, passando-se de um estado isolante para um estado condutor.

O que se pode afirmar com relação a essa classe de polímeros, sejam sistemas conjugados como o PAC ou heterocíclicos como o PPy, é que se trata de materiais

insaturados com sistemas de duplas ligações (-C=C-) cujos elétrons  $\pi$  podem ser facilmente inseridos ou removidos.

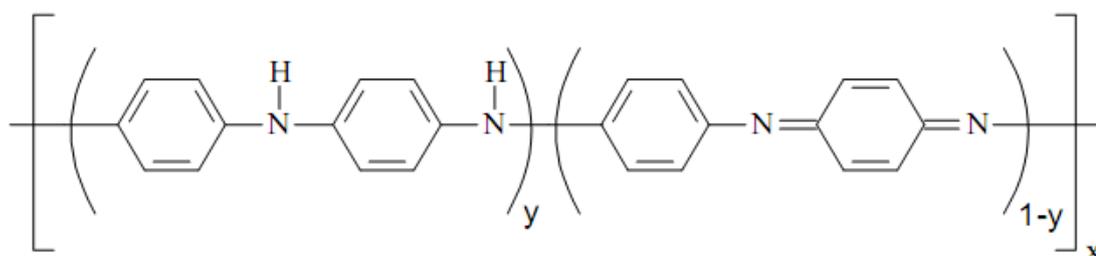
A condução de carga nos polímeros intrinsecamente condutores deve-se à presença de um sistema eletrônico conjugado  $\pi$  em sua estrutura, que permite a geração e propagação de portadores de carga. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são duplas alternadas formando uma ressonância com deslocalização dos elétrons da ligação  $\pi$ , que podem saltar livremente quando são gerados sítios livres na molécula do polímero<sup>[15]</sup>. Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

Entre os principais polímeros condutores a polianilina tem se destacado devido à sua elevada estabilidade química a temperatura ambiente, fácil polimerização e baixo custo<sup>[16]</sup>. Possuem baixa energia de transição óptica, baixa ionização e uma elevada afinidade de potencial eletrônico. Um elevado nível de condutividade (perto dos materiais metálicos). Entre as aplicações de maior importância se destacam: baterias recarregáveis<sup>[17, 18]</sup>, sensores químicos e biosensores<sup>[19]</sup>, proteção contra corrosão<sup>[20, 21]</sup>, diodos emissores de luz<sup>[22]</sup>, dispositivos eletrônicos e janelas inteligentes<sup>[23]</sup> e membranas íon-seletivas<sup>[24]</sup>.

## 1.2 POLIANILINA

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) e os polímeros derivados da anilina destacam-se pela grande atenção que têm recebido nos últimos anos devido à sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização, dopagem, baixo custo e suas propriedades únicas. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas, inclusive industrialmente<sup>[25]</sup>.

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:



composta por  $y$  e  $(1-y)$  unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação de polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, quando  $y$  for igual a 1, 0,75, 0,5, 0,25 e 0, respectivamente<sup>[26]</sup>. O estado de protonação do polímero depende da acidez do meio. Apenas a forma oxidada e protonada, conhecida como esmeraldina, é condutora<sup>[27]</sup>. Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina são leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina são demonstrados na TABELA 1.

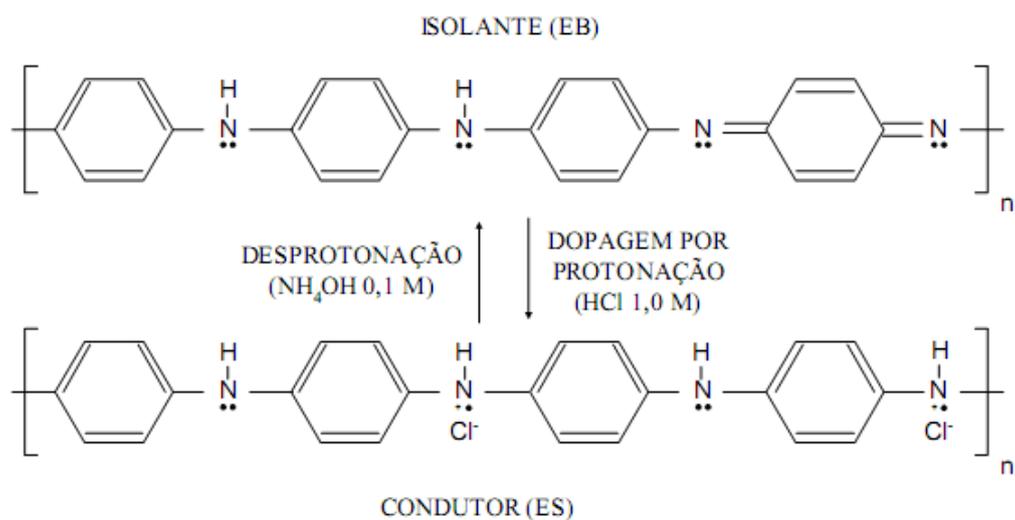
**Tabela 1: Características dos três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora) e pernigranilina.**

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante completamente oxidada

\*Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (nm) onde a absorção é máxima. Fonte: FAEZ et al. (2000, p.14)<sup>[28]</sup>

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito em polímeros condutores, pois é facilmente dopada por protonação. A protonação da base esmeraldina – EB (azul) em solução aquosa de HCl 1,0 M (pH ~ 0) produz um aumento da condutividade de 10 ordens de grandeza, levando à formação do sal hidrocloreto de

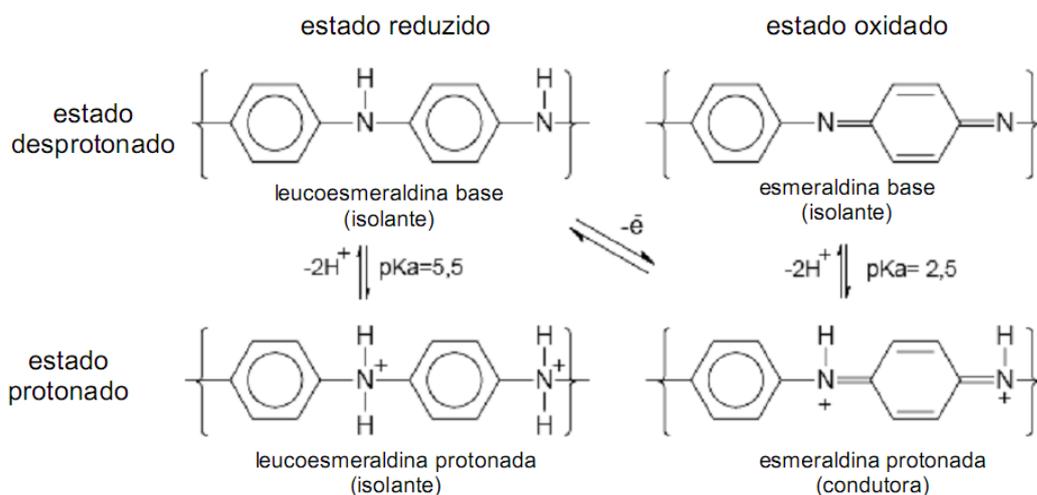
esmeraldina – ES (verde - forma dopada), cuja condutividade não se altera durante longos períodos de exposição ao ar. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica ( $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M). A base esmeraldina pode ser dopada com um ácido protônico não oxidante, diferindo de todos os outros polímeros condutores, por não ocorrer mudança no número de elétrons associados à cadeia polimérica. O processo de dopagem/desdopagem está demonstrado na FIGURA 1 <sup>[29]</sup>.



**Figura 1**-Esquema do processo de dopagem/desdopagem da PANI

O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou políácido) influencia decisivamente nas estruturas e propriedades das polianilinas (solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc) <sup>[27]</sup>, é o que confere a este polímero o seu grande potencial para aplicações tecnológicas.

Enquanto em muitos outros polímeros condutores a condutividade é uma função do estado de oxidação, isto é, do número de elétrons de caráter  $\pi$  que podem ser adicionados ou removidos da estrutura do polímero neutro, a polianilina foi o primeiro caso em que a condutividade dependia de duas variáveis; o estado de oxidação do polímero e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio da estrutura. Os estados de oxidação/redução da Pani e demonstrado na FIGURA 2.

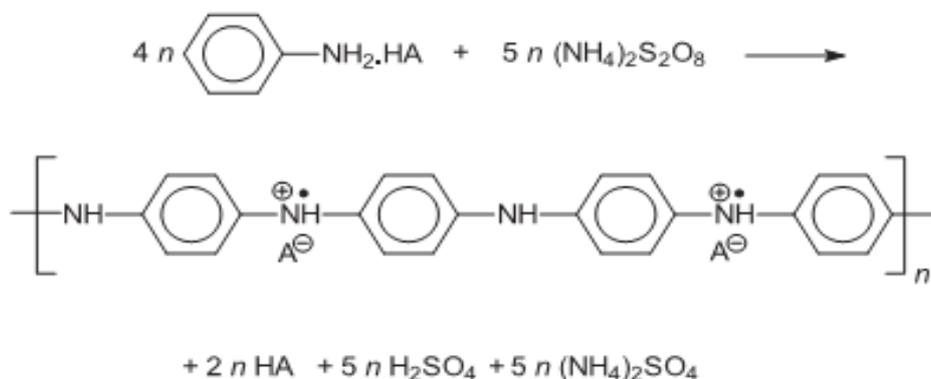


**Figura 2: Estruturas ideais da PANi em função do estado de oxidação**

A polianilina na forma de sal de esmeraldina pode ser sintetizada química ou eletroquimicamente por polimerização oxidativa da anilina em soluções aquosas ácidas. Com o crescente aumento do interesse pela PANi, inclusive o industrial, a síntese por oxidação química é o método mais viável para a sua obtenção em grande escala, uma vez que a quantidade de produto da síntese não é limitada pela área dos eletrodos. A síntese química convencional, realizada utilizando-se um oxidante químico adequado, tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde.

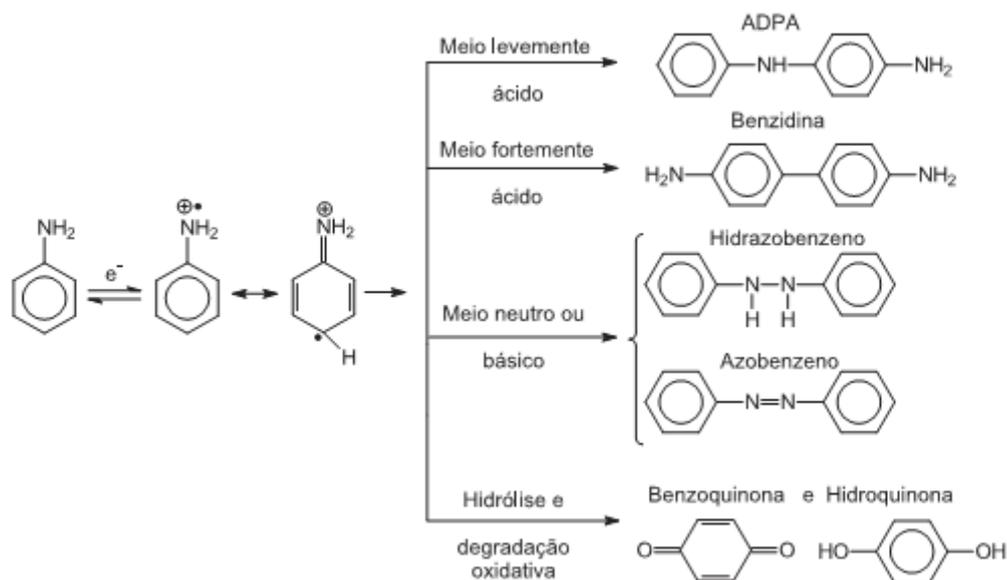
Vários agentes oxidantes podem ser utilizados na síntese química da PANi: persulfato de amônio, dicromato de potássio, iodato de potássio<sup>[30, 31]</sup>, sulfato cérico, vanadato de sódio, ferricianeto de potássio, peróxido de hidrogênio<sup>[31]</sup> e, mais recentemente, peróxido de benzoíla em solvente apolar. Dicromato de potássio e persulfato de amônio têm sido os oxidantes mais utilizados na obtenção da PANi em meio aquoso ácido a baixas temperaturas<sup>[32]</sup>. Entretanto, o uso do  $K_2Cr_2O_7$  deve ser evitado uma vez que o Cr(VI) é classificado como um composto mutagênico e carcinogênico<sup>[33,34]</sup>, e os resíduos da síntese podem conter o cromo no estado de oxidação VI, além de existir a possibilidade do Cr(III) ser oxidado à Cr(VI) no corpo receptor dos resíduos<sup>[33]</sup>. Por outro lado, o  $(NH_4)_2S_2O_8$  é o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi<sup>[35]</sup>, pois apresenta boa solubilidade em água, conduz a bons rendimentos da PANi e os produtos da sua redução são de fácil

tratamento e baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais de metais leves e ácidos inorgânicos. A FIGURA 3 esquematiza a reação de polimerização da anilina com persulfato de amônio, em solução de um ácido monoprotônico genérico do tipo HA.



**Figura 3-Oxidação da anilina com persulfato de amônio produzindo polianilina dopada com um ácido genérico HA**

Existem muitas variações na síntese da PANi. Os principais parâmetros que afetam a qualidade do produto obtido e, conseqüentemente, os tipos de resíduos gerados são: natureza e pH do meio, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura [30]. Segundo alguns autores, a primeira etapa de polimerização envolve a oxidação da anilina formando o cátion radical, sendo as etapas posteriores, de acoplamento, fortemente dependentes do pH [36]. Em condições ácidas prevalece o acoplamento cabeça-cauda, que favorece a formação do dímero predominante no processo de polimerização da PANi condutora, p-aminodifenilamina (ADPA) [37, 38]. À medida que o pH do sistema aumenta, tornando-se neutro, observam-se evidências da formação de ligações N—N, sugerindo o acoplamento cabeça-cabeça [39]. De fato, compostos do tipo hidrazobenzeno e azobenzeno podem ser obtidos da oxidação da anilina em meio básico [40]. Em pH fortemente ácido, produtos associados ao acoplamento cauda-cauda, como a benzidina, são observados e a sua proporção em relação ao ADPA tende a aumentar com a diminuição do pH [40, 41]. Assim, podem estar presentes como subprodutos da síntese da PANi espécies como benzidina, hidrazobenzeno, azobenzeno e outros produtos da hidrólise e degradação oxidativa da PANi como benzoquinona e hidroquinona [42,43-44,45]. Além destes subprodutos, resíduos de anilina não polimerizada também estarão presentes [46]. A FIGURA 4 esquematiza os possíveis subprodutos da síntese da PANi.



**Figura 4- Representação do acoplamento oxidativo da anilina. O ADPA é o dímero precursor da PANi. As outras estruturas são subprodutos da síntese e sua quantidade depende da natureza do meio reacional.**

Foram relatados diversos estudos sobre a degradação de polímeros condutores devido à suma importância do entendimento deste processo a fim de que eventuais aplicações tecnológicas possam ser viabilizadas. Apesar de ser comumente reconhecida como o material mais estável dentro da classe de polímeros condutores, a PANI apresenta uma rápida degradação hidrolítica, que faz com que a espessura do depósito polimérico necessariamente diminua devido à natureza consumidora da reação de hidrólise [47, 48]. A estabilidade da PANI em água também foi estudada e se constatou que quando esta é mantida brevemente em água destilada apresenta degradação pela ocorrência da hidrólise, oxigênio dissolvido em água e outras impurezas contidas no filme polimérico podem favorecer a desprotonação e, conseqüentemente, uma rápida degradação [48]. Estudos diretos relacionando a degradação da polianilina com a redução do cromo hexavalente podem ser observados nas literaturas [25]. Dentre as mais recentes destaca-se a sua utilização em processos de tratamento de efluentes, em especial o Cr(VI). Os polímeros condutores têm a capacidade de transferir elétrons espontaneamente para o cromo hexavalente, reduzindo-o para sua forma menos tóxica (trivalente) a partir de sua forma reduzida e na condição de filmes finos [49]. O cromo apresenta diversas aplicações industriais incluindo seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeira, como pigmentos, inibidor de corrosão

etc. As principais indústrias que utilizam esse metal são das áreas de metalurgia, cerâmica e pigmentos [50].

A disposição desses materiais no solo pode causar poluição de aquíferos e do próprio solo quando os efluentes dessas indústrias são depositados ou utilizados na irrigação e/ou como insumo agrícola. Nos resíduos de curtume o cromo apresenta-se na forma trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ), sendo neste estado químico essencial como nutriente para a nutrição humana [51]. No solo, o  $\text{Cr}^{3+}$  é a forma mais estável, apresentando baixa solubilidade e mobilidade com o aumento do pH, devido a formação de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou mesmo  $\text{Cr}(\text{OH})_4$ . Apesar dos resíduos de curtume, a exemplo do lodo, não possuem o cromo na forma oxidada, o seu acúmulo constante, associado à determinadas condições de solo, como a presença de manganês em formas oxidadas ( $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ ), baixos teores de carbono orgânico e boa aeração podem promover a sua oxidação para formas hexavalentes ( $\text{Cr}^{6+}$ ) [52], de alta solubilidade e mobilidade, caracteristicamente tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microrganismos.

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo cromo, principalmente no seu estado de oxidação hexavalente, é de vital importância devido à sua alta toxicidade e também à diversidade de fontes geradoras deste íon, as quais já foram citadas. Além dos motivos anteriores, cabe ressaltar que a legislação brasileira também estabelece limites rigorosos para emissão deste íon em cursos d'água ou mesmo em redes de esgoto.

O  $\text{Cr}(\text{VI})$  é notoriamente móvel na natureza enquanto que o  $\text{Cr}(\text{III})$  é prontamente precipitado ou adsorvido por uma variedade de superfícies orgânicas e inorgânicas, em pH próximo ao neutro. Portanto, a redução do cromo para o estado trivalente é imprescindível e serve para imobilizá-lo, facilitando posteriormente seu tratamento.

Apesar da existência desses diferentes estados de oxidação, somente cromo III e cromo VI ocorrem comumente, pois são mais estáveis no meio ambiente. A interconversão de  $\text{Cr}(\text{III})$  e  $\text{Cr}(\text{VI})$  é controlada por vários fatores, incluindo a concentração de íons cromo e agentes oxidantes e redutores, a presença de potenciais eletroquímicos que favorecem reações de oxidação e redução, temperatura, luz, adsorventes, reações ácido-base, agentes complexantes e reações de precipitação [53].

O cromo também apresenta reações de precipitação-redução, às quais são governadas pela solubilidade do composto de cromo e pela cinética de dissolução. A solubilidade em água das diferentes espécies de  $\text{Cr}(\text{III})$  e  $\text{Cr}(\text{VI})$  varia em várias ordens de magnitude. Contudo, a maioria das espécies de  $\text{Cr}(\text{III})$  solúveis em água não ocorre

naturalmente e são instáveis no meio ambiente. A reação principal de Cr(III) em água é a formação de hidróxidos com diferentes solubilidades. Em contraste, o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e o dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) são solúveis em água em qualquer pH. Contudo, cromato pode existir como um sal insolúvel para uma variedade de cátions bivalentes [53].

O cromo trivalente é reconhecido atualmente como um elemento essencial no metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua função está relacionada como o mecanismo de ação da insulina. A quantidade recomendada de cromo a ser consumida diariamente é de 50-200  $\mu\text{g}$  e a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabete e problemas cardiovasculares [54]. Ao contrário do íon trivalente, o cromo no estado de oxidação VI é conhecido como um poderoso irritante epitelial que pode causar lesões e dermatites e é confirmadamente um cancerígeno para os humanos. Adicionalmente, Cr(VI) também é tóxico para muitas plantas, animais aquáticos e bactérias [53].

Além dos aspectos toxicológicos e da necessidade de cumprimento da legislação que estabelece limites de emissão de compostos de cromo, o fato de que este metal é amplamente utilizado pelas indústrias vem ainda reforçar a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo cromo. Métodos como redução do cromo hexavalente por um agente químico redutor, estão sendo atualmente empregados para o tratamento destes efluentes, porém devido ao consumo de produtos químicos durante o processo e o aumento de lama residual, surge novas técnicas de tratamento as quais não geram resíduos sólidos permanentes. Técnicas essas intituladas de “tecnologias limpas”. Também outras tecnologias que estão em fase experimental são abordadas, entre elas uma das mais recentes, que trata justamente da redução de Cr(VI) empregando polímeros condutores.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O projeto tem como objetivo a preparação de nanocompósitos de sílica-PANI, visando investigar assim interações de íons metálicos (principalmente  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{MnO}_4^-$ ) com os compósitos preparados. Assim como investigar os nanocompósitos preparados como fases estacionárias para experimentos cromatográficos, mediante a construção de colunas empacotadas, cujo objetivo é à separação seletiva dos íons metálicos propostos.



### **3. MATERIAL E METODOS**

#### **3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES**

- ✓ Sílica Gel (  $\text{SiO}_2$  ) para cromatografia em coluna 0,2 – 0,5 nm (Carvalhaes)
- ✓ Persulfato de Amônio P.A (  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ) (Proquimicos)
- ✓ Dicromato de Potássio P.A (  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ) ( Vetec )
- ✓ Permangano de Potássio P.A (  $\text{KMnO}_4$  ) (Vetec )
- ✓ Hidróxido de Sódio P.A (NaOH) (Vetec )
- ✓ Acido Sulfúrico P.A (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) (Vetec)
- ✓ Acido Clorídrico P.A ( HCl ) (Vetec )
- ✓ Anilina (  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  ) (Proquimicos)

#### **3.2 COLUNA CROMATOGRÁFICA**

Para a realização dos experimentos foi improvisada uma coluna cromatográfica através de um tubo falcon, no qual foi feito um furo na ponta para que a solução pudesse escoar-se, uma mecha de algodão foi inserida na ponta do mesmo afim de que não se perdesse amostra sólida através do orifício.

#### **3.3 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO POLIANILINA**

##### **3.3.1 TRATAMENTO DA SÍLICA**

Para o tratamento da sílica foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,1 M previamente preparada ao experimento. Pesou-se onze gramas de sílica e adicionou-se 100 mL da solução de ácido sulfúrico, deixando-se em agitação durante 24 horas. Decorrida às 24 horas, filtrou-se a solução de sílica em ácido sulfúrico, utilizando-se funil comum e papel de filtro e, em seguida, colocou-se na estufa a uma temperatura de aproximadamente 100° C até secagem completa do material.

### **3.3.2 PREPARAÇÃO DO POLÍMERO**

Para a preparação do compósito, pesou-se 1,02 gramas da sílica tratada com ácido sulfúrico, e em seguida, preparou-se uma solução de ácido clorídrico 0,1M. Posteriormente, adicionou-se 25 mL da mesma à sílica e deixou-se 10 minutos sob agitação, após esse tempo adicionou-se 100 µL de anilina e deixou-se 20 minutos sob agitação.

Pesou-se 0,304 gramas de persulfato de amônio e dissolveu-se em 25 mL da solução de ácido sulfúrico, em seguida adicionou-se lenta e cuidadosamente a solução de sílica sob agitação e esperou-se o decorrer de 24 horas. Posteriormente filtrou-se a solução utilizando-se um funil comum e papel de filtro. e colocou-se em um dessecador até completa secagem. Todo o procedimento foi realizado em banho de gelo controlando-se a temperatura.

### **3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

As amostras a serem analisadas foram preparadas previamente ao experimento. Utilizou-se uma solução de Cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ )  $10^{-5}$  M , e uma solução de permanganato de potássio ( $KMnO_4$ )  $10^{-4}$  M

### **3.5 EQUIPAMENTO PARA A ANÁLISE**

#### **3.5.1 ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO UV-VIS**

As análises das amostras foram feitas utilizando-se o espectrofotômetro de absorção molecular Varian- Cary conc. 50, sendo que os espectros foram registrados na região do UV-VIS na faixa de 200 a 800 nm utilizando-se velocidade de varredura média e com absorbância máxima igual a 10.

### **3.6 ANÁLISE DAS AMOSTRAS**

Montou-se um sistema para análise das amostras de cromato de potássio e permanganato de potássio, utilizou-se um suporte universal e uma garra a fim de manter seguro o tubo de plástico usado como coluna cromatográfica, no qual foi inserido 1,5 gramas do polímero preparado e em seguida lavou-se o compósito polianilina com água destilada, a fim de retirar possíveis oligômeros formados durante a polimerização do produto.

### **3.6.1 POLÍMERO EM MEIO NEUTRO**

Após a montagem do sistema fez-se a eluição de 100 mL das soluções na coluna coletando-se frações de 10 mL e em seguida fez-se o estudo da solução colhida no espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS.

### **3.6.2 POLÍMERO EM MEIO ÁCIDO**

Após a montagem do sistema, preparou-se 100 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,1 M e adicionou-se a solução à coluna, em seguida lavou-se novamente a coluna com água destilada posteriormente fez-se a eluição de 100 mL das soluções na coluna coletando-se frações de 10 mL e em seguida fez-se o estudo da solução colhida no espectrofotômetro de absorção molecular. Durante todo o procedimento foram feitas medidas de pH da solução.

### **3.6.3 POLÍMERO EM MEIO BÁSICO**

Após a montagem do sistema, preparou-se 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M e adicionou-se a solução à coluna, em seguida lavou-se novamente a coluna com água destilada posteriormente fez-se a eluição de 100 mL das soluções na coluna coletando-se frações de 10 mL e em seguida fez-se o estudo da solução colhida no espectrofotômetro de absorção molecular. Durante todo o procedimento foram feitas medidas de pH da solução.

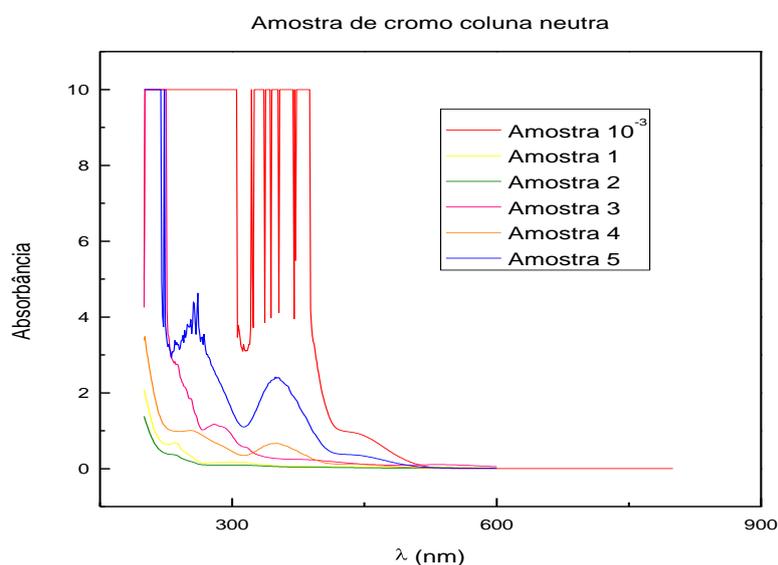


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISES DAS SOLUÇÕES DE DICROMATO DE POTÁSSIO

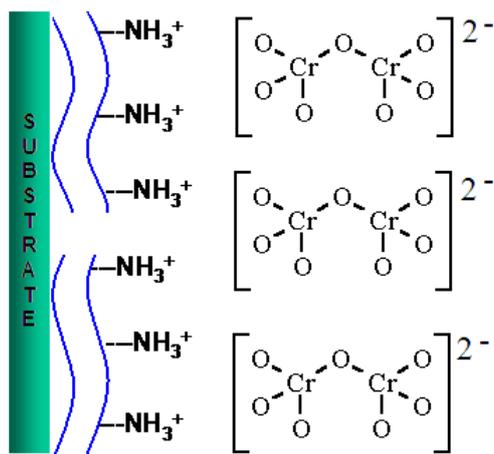
#### 4.1.1 COLUNA NEUTRA

As amostras analisadas através do espectrofotômetro de absorção nos permite constatar que o íon cromato presente na solução inicial fica retido na coluna, isto pode ser observado através dos espectros obtidos na Figura 5.



**Figura 5-** Espectro de absorção atômica para amostras de cromo hexavalente após passar pela coluna de composto (alíquotas de 10 mL)

Por meio dos espectros apresentados na Fig. 5, pode-se observar que ocorreu uma retirada expressiva de Cr(VI) da solução, pois somente após 40 mL começou a ocorrer um aumento expressivo da banda de absorção indicando, um aumento da concentração de cromo hexavalente. Deste modo, o Cr(VI) apresentou uma forte interação com a polianalina do material composto. Portanto, foi possível formular a hipótese de que a interação entre Cr(VI)-polianalina é semelhante a proposta na Figura 6.



**Figura 6-Interação do íon dicromato com a polianilina**

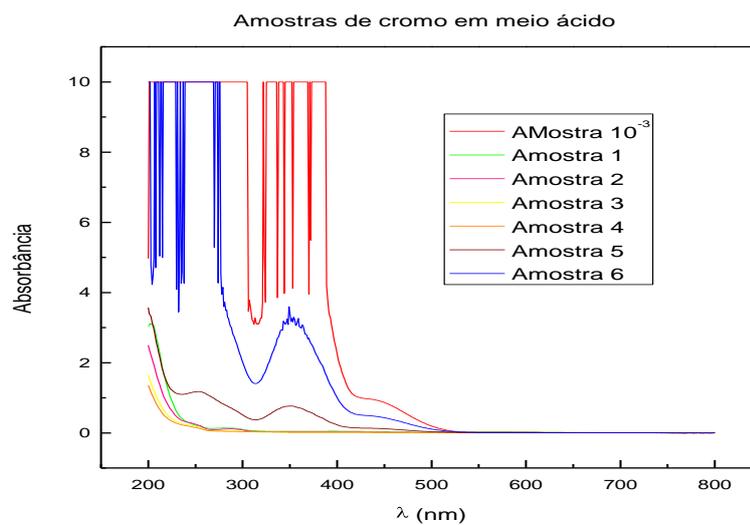
Através dos espectros obtidos podemos concluir também que após um tempo a coluna para de reter os íons cromato. Esse comportamento se deve a saturação dos sítios ativos disponíveis responsáveis pela interação  $\text{Cr(VI)}$  – polianilina. Este fato pode ser observado através de fotografias tiradas durante o experimento, onde é constatado que as amostras passam a ter a mesma coloração da amostra padrão (Fig.7).



**Figura 7-Experimentos demonstrando as amostras de cromato de potássio sendo percoladas pela coluna neutra.**

### 4.1.2 COLUNA ÁCIDA

Visando compreender se o estado de oxidação da polianilina influencia na interação com o Cr(VI), experimentos com a coluna tratada com solução de ácido sulfúrico foram realizados. Após o tratamento da coluna com solução de ácido sulfúrico, observou-se que a coluna adsorveu uma maior quantidade de cromo, fato comprovado através dos espectros de absorção (Fig.8) e pela fotografia apresentada na Figura 9.



**Figura 8-Espectro de absorção das amostras de cromato de potássio em coluna tratada com ácido sulfúrico**

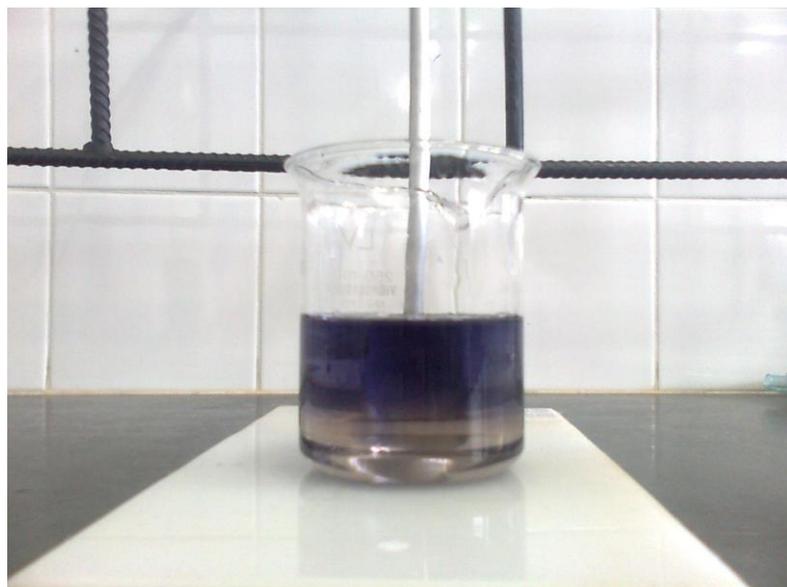
O espectro de absorção na região do UV-Vis mostrou que somente a partir de 50 mL de solução de cromato começou a aparecer uma banda expressiva, mostrando que a coluna perdeu eficiência. Contudo, é importante salientar que a solução de cromato percolada pela coluna apresenta elevada concentração de Cr(VI). Deste modo, a interação proposta entre Cr(VI) e a polianilina parece estar correta, pois com aumento da concentração de ácido, observou-se um aumento na adsorção de cromo.



**Figura 9-** Experimento com a coluna tratada com ácido sulfúrico com posterior percolação com cromato.

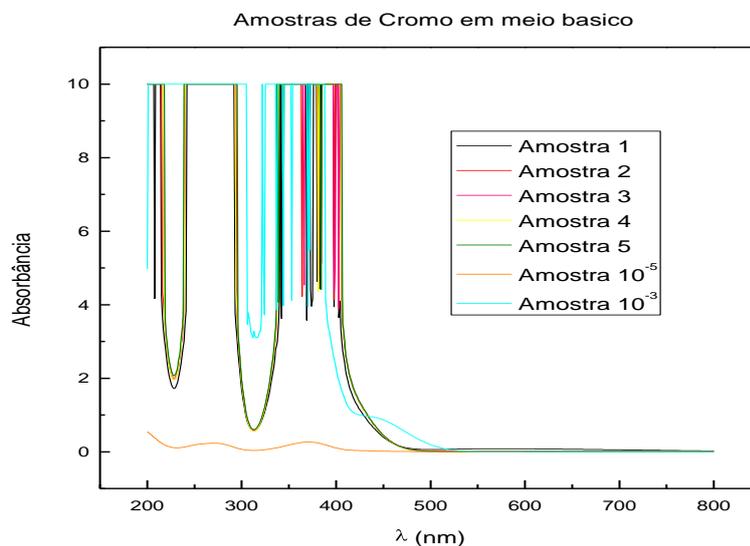
#### **4.1.3 COLUNA BÁSICA**

Após percolar hidróxido de sódio pela coluna contendo o composto, foi possível observar uma mudança na coloração da polianilina durante a lavagem com água destilada. O sobrenadante obtido adquiriu uma coloração roxa, comportamento esse justificável, visto que pela literatura sabemos que polianilina na sua forma isolante apresenta coloração roxa-azulada (Fig. 10) .



**Figura 10-** Solução sobrenadante após tratamento da coluna com hidróxido de sódio.

Pode-se observar que essa mudança da coloração da polianilina da forma condutora para isolante influenciou na retenção dos íons dicromato. Neste caso, não houve uma retenção significativa dessas espécies sobre o material compósito preparado, como mostrado nos espectros de UV-Vis apresentados na Figura 11, reforçando ainda mais o modelo proposto para interação entre cromato e polianilina (Fig.6)



**Figura 11- Espectro de absorção das amostras de dicromato de potássio em coluna tratada com hidróxido de sódio**



**Figura 12 : Amostra de cromato de potássio percolada sobre a coluna tratada com NaOH**

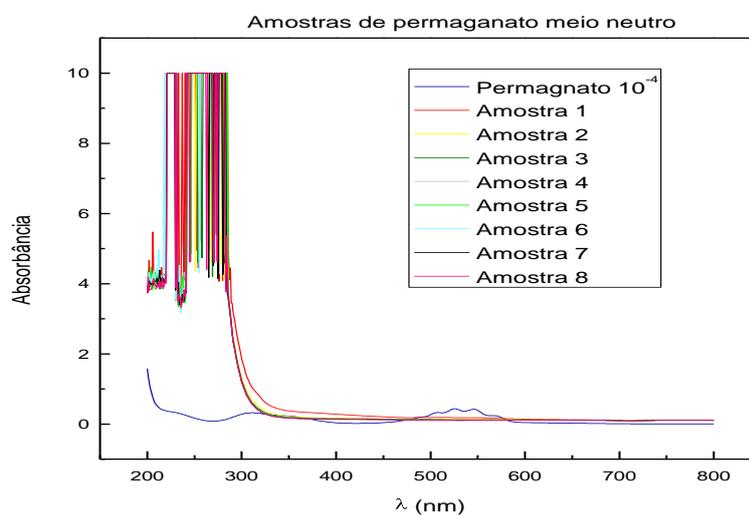
Após a amostra ser percolada pela coluna, evidenciou-se que a solução mudou a coloração de amarela para verde. Essa mudança de coloração se deve exclusivamente pela conversão de Cr(VI) a Cr (III). Diante do trabalho realizado com o cromo pode-se

destacar que essa é uma metodologia eficiente para retirar Cr(VI) do meio ambiente, tecnologia que ainda não está disponível no mercado.

## 4.2 ANÁLISES DA SOLUÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO

### 4.2.1 COLUNA NEUTRA E TRATADA COM ÁCIDO

Os espectros mostram que a solução de permanganato fica toda retida na coluna a partir das primeiras amostras recolhidas, ou seja, não ocorreu saturação, como mostrado pelas Figuras 14 e 15.



**Figura 14- Espectro de absorção das amostras de permanganato de potássio em coluna tratada com ácido sulfúrico**



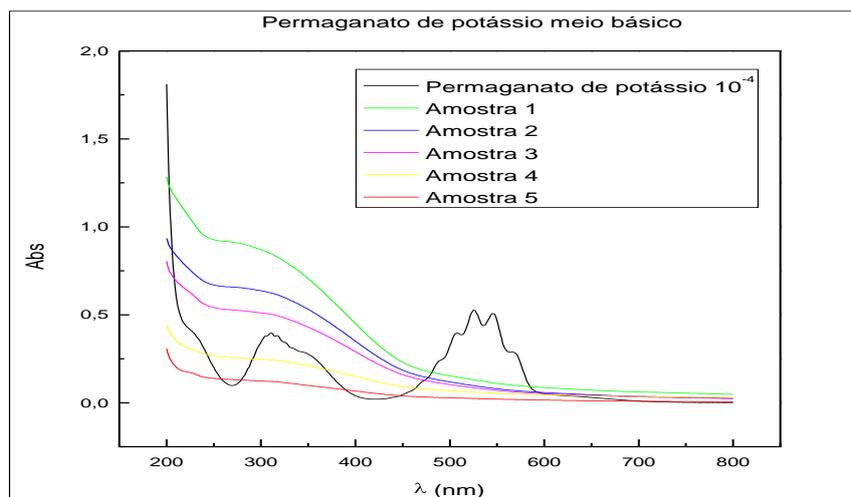
**Figura 15-** Experimento com a coluna tratada com ácido sulfúrico com posterior percolação da solução contendo permanganato de potássio.

Na figura acima pode-se observar que toda solução de permanganato foi retida na coluna. Deste modo, a eficiência de retenção foi bastante elevada.

O permanganato, assim como o cromato, aumentou a sua interação com a polianilina, quando o compósito recebeu um tratamento ácido. Observou-se que pelo menos 10 amostras de permanganato ficou totalmente retida na coluna.

#### **4.2.2 COLUNA EM MEIO BÁSICO**

Após a amostra ser percolada pela coluna, evidenciou-se que a solução mudou a coloração de roxa para marrom. Essa mudança de coloração se deve exclusivamente pela redução de  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ . Fato comprovado através dos espectros de absorção (Fig. 16) e pela fotografia do experimento (Fig. 17)



**Figura 16-Espectro de absorção das amostras de dicromato de potássio em coluna tratada com hidróxido de sódio**



**Figura 17-Experimento com a coluna tratada com hidróxido de sódio com posterior percolação da solução contendo permanganato de potássio.**

## 5. CONCLUSÃO

Através do presente trabalho foi possível analisar a interação de íons metálicos com o material compósito polianilina, foi observado a partir dos espectros de absorção na região UV-VIS e de fotografias tiradas durante o experimento que essa interação ocorre de forma efetiva.

Observou-se que a coluna polimérica foi capaz de interagir efetivamente retendo os íons cromato e permanganato na coluna através de sítios ativos da polianilina. Estudos variando o grau de oxidação da polianilina foram realizados e a partir desses pode-se observar a influencia do mesmo na interação íon-compósito, sendo possível concluir que a polianilina após ser tratada com acido adsorveu uma quantidade maior de íons , e após ser tratada com solução básica adquiriu sua forma isolantes perdendo sua eficiência , não havendo retenção significativa das espécies sobre o material compósito.

Os resultados obtidos com o cromo é de grande destaque visto que o mesmo é toxico ao meio ambiente sendo a metodologia desenvolvida eficiente para retirar cromo (VI) do meio ambiente .



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 - Kanatzidis, M. G.; Chem. Eng. News 1990, 3 Dez., 36Tcc 1
- 2-Naoi, K., Oura, Y., Maeda, M., Nakamura, S., J. Electrochem. Soc., 142,
- 3 - Wood, G.A., Iroh, J.O., Synth. Met., 80, 1996, 73.
- 4 - Radhakrishnan, S., Khedkar, S.P., Synth. Met., 79, 1996, 219.
- 5 - Zoppi, R.A., De Paoli, M.-A., J. Electroanal. Chem., 437, 1997, 175.
- 6 Zarbin, A.J.G., De Paoli, M.-A., Alves, O.L., Synth. Met., 99, 1999,227.
- 7 - Jager, E.W.H., Smela, E., Inganäs, O., Science, 290, 2000, 1540.
- 8 Faez.R, Reis.C , Freitas.S.P , Kosima.K.O , Ruggeri.G, Paoli.M-A. Polímeros condutores. Química Nova na Escola, nº 11 , Maio 2000.
- 9 Chiang, F., Park, Y. W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Mac Diarmid, A.G., J.Chem. Phys., 69, 1978, 5098.
- 10 Shirikawa, H. And Ikeda, S., Polymer J., 2, 1971, 231.
- 11 - Mundstedt, H., Kohler, G., Mohwald, H., Neagle, D., Bittin, R., Ely, G., Meissner, E., Synth. Met., 18, 1987, 259.
- 12 - Nigrey, P.J., Macdiarmid, A.G., Heeger, A.J., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1979, 594.
- 13 - Diaz, A.F., Gardini, G.P., Kanazawa, K., J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1979, 635.
- 14 - Matencio, T., De Paoli, M.-A., Peres, R.C.D., Torresi, R., Cordoba De Torresi, S.I., J. Braz. Chem. Soc., 5, 1994, 191.
- 15 - Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D. Synthetic Metals, 156 (2006) 1148–54.
- 16 - Bhadra, S.; Khastgir, D.; Singhaa, N. K.; Leeb, J. H. Progress In Polymer Science, 34 (2009) 783–810.
- 17 - Freitas, P. S. Síntese Da Polianilina Em Escala Piloto E Seu Processamento. Tese De Doutorado. Instituto De Química. Campinas (2000) UNICAMP.
- 18 - Stilwell, D. E.; Park, S. M. Journal Electrochemical Society, 135 (1988) 2254-2262.
- 19 - Stilwell, D. E.; Park, S. M. Journal Electrochemical Society, 135 (1988) 2497-2502.
- 20- Shim, Y. B.; Park, J. H. Journal Electrochemical Society, 147 (2000) 2576-592.
- 21 Meneguzzi, A.; Pham, M. C.; Ferreira, C. A.; Lacroix, J. C.; Aeiych, S.; Lacaze, P. C. Synthetic Metals, 102 (1999) 1390-1391.

- 
- 22 - Armelin, E.; Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A.; Alemán, C.. Surface And Coatings Technology, In Press, Accepted Manuscript, Available Online 16 June 2009.
- 23 - Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. Applied Physics Letters, 51 (1987) 913-915.
- 24 - De Paoli, M. A.; Nogueira, A. F.; Machado, D. A.; Longo, C.. Electrochemical Acta, 46 (2001) 42-43.
- 25 - Ruotolo.L.A.M, Redução do cromo Hexavalente utilizando filmes de polímeros condutores como material eletrodico. Tese de doutorado apresentada a ao programa de pós graduação de engenharia química da UFSC (São Carlos – 2003)
- 26 - Mattoso, L. H. C. Química Nova, 19 (1996) 388-399.
- 27 Genies, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Synthetic Metals, 36 (1990) 139-182.
- 28 - Faez, R., Reis, C., Scandiucci, P., Kosima, O.; Ruggeri, G.; Paoli, Química Nova Na Escola, N. 11, P. 13-18, 2000.
- 29 Ray, A.; Richter, A.F.; Macdiarmid, A.G. Synthetic Metals, 29, E151-E156, 1989.
- 30 - Syed, A. A.; Dinesan, M. K.; Talanta 1991, 38, 815.
- 31 - Rodrigues, M. A.; De Paoli, M-A.; Synth. Met.1991, 41-43, 2957.
- 32 - Adams, P. N.; Abell, L.; Middleton, A.; Monkman, A. P.; Synth. Met. 1997, 84, 61.
- 33 Jordão, C. P.; Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W.; Quim. Nova 1999, 22, 47.
- 34 - Ferreira, A. D. Q.; Quim. Nova 2002, 25, 572.
- 35 - Stejskal, J.; Gilbert, R. G.; Pure Appl. Chem. 2002, 74, 857
- 36 - Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L.; Prog. Polym. Sci. 1998, 23, 277.
- 37 Mohilner, D. M.; Adams, R. N.; Argersinger Jr., W. J.; J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3618.
- 38 Ohsaka, T.; Ohnuki, Y.; Oyama, N.; J. Electroanal. Chem. 1984, 161, 399.
- 39 - Konaka, R.; Kuruma, K.; Terabe, S.; J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 1801.
- 40 Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Spórková, M.; Polymer 1995, 36, 4135.
- 41 - Bremer, L. G. B.; Vergong, M. W. C. G.; Webers, M. A. M.; Van Doorn, M. A. M. M.; Synth. Met. 1997, 84, 355.
- 42 Cases, F.; Huerta, F.; Garcés, P.; Morallón, E.; Vázquez, J. L.; J. Electroanal. Chem. 2001, 501, 186.
- 43 Chen, W-C.; Wen, T-C.; Hu, C-C.; Gopalan, A.; Electrochim. Acta 2002, 47, 1305.
- 44 Ahmed, S. M.; Eur. Polym. J. 2002, 38, 1151.

- 
- 45 - Chen, W-C.; Wen, T-C.; Gopalan, A.; Synth. Met. 2002, 128, 179.
- 46 Freitas, P. S.; Tese De Doutorado, Universidade Estadual De Campinas, Brasil, 2000.
- 47 Cui, C.Q.; Su X.H.; Lee, J.Y. Polymer Degradation And Stability, 41, 69-76, 1993.
- 48 Pasquali, M.; Pistoia, G.; Rosati, R..Synthetic Metals, 58, 1-15, 1993.
- 49 - Wei, C.; German, S.; Basak, S.; Rajeshwar, K. Journal Of The Electrochemical Society, 140, 4, L60-L62, 1993.
- 50 Barceloux, D. G.; J. Toxicol. Clin. Toxicol. 1999, 37, 173.
- 51 Mertz, W.E.. Physiology Reviews, Baltimore, V.49, P.163-239, 1969.
- 52 Milacic, R.; Stupar, J. Environmental Science And Technology, Easton, V.29, N.2, P.506-514, 1995.
- 53 Kimbrough, D.E.; Cohen, Y.; Winer, A.M.; Creelman, L.;Mabuni, C. Critical Reviews In Environmental Science And Technology, 29, 1, 1-46, 1999.
- 54 - Ferreira, A.D.Q. Química Nova, 25, 4, 572-578, 2002.