



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015007423-9 A2

(22) Data do Depósito: 01/04/2015

(43) Data da Publicação: 28/11/2017



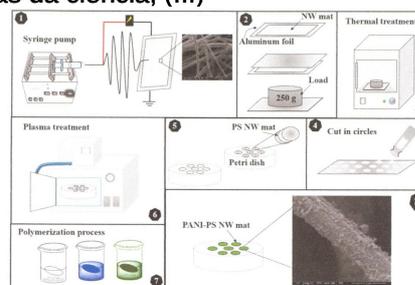
(54) Título: MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM COMPÓSITO HIERÁRQUICO DE POLIESTIRENO-POLIANILINA E SEU USO NA DETECÇÃO E REMOÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM MEIOS AQUOSOS

(51) Int. Cl.: B01D 67/00; B01D 69/00; B01D 71/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE

(72) Inventor(es): CELSO PINTO DE MELO; JOSÉ JARIB ALCARAZ ESPINOZA; ALICIA ELIZABETH CHÁVEZ GUAJARDO; JUAN CARLOS MEDINA LLAMAS; CÉSAR AUGUSTO SOUZA DE ANDRADE

(57) Resumo: Os polímeros intrinsecamente condutores possuem propriedades elétricas, ópticas e uma alta afinidade com diferentes compostos químicos tais como biomoléculas, íons e gases. No entanto, um dos grandes problemas que tem limitado seu uso se encontra na baixa processabilidade dos mesmos. Assim como também que apresentam uma alta tendência à aglomeração diminuindo consideravelmente seu rendimento. Pelo anterior, a presente invenção demonstra uma metodologia para a produção de um compósito hierárquico através da técnica de eletrofiacção para a obtenção de membranas de poliestireno (PS) e a sua subsequente modificação com polianilina. Entre as características apresentadas pelo compósito resultante se encontram, uma boa dispersão da polianilina sobre a membrana de PS, alta condutividade elétrica, porosidade, grande quantidade de sítios ativos e flexibilidade mecânica. Devido às excelentes propriedades e características do compósito hierárquico resultante, este pode ser usado em diversas áreas da ciência, (...)



**Método de produção de um compósito hierárquico
de poliestireno-polianilina e seu uso na detecção e remoção
de metais pesados presentes em meios aquosos**

RELATÓRIO DESCRITIVO

Resumo

[001] A presente invenção demonstra uma metodologia para a produção de um compósito hierárquico através da técnica de eletrofiação para a obtenção de membranas de poliestireno (PS) e a sua subsequente modificação com polímeros conjugados. Além disso, também se descreve a aplicação do mesmo na detecção (óptica ou elétrica) e remoção de íons de metais pesados presentes em meios aquosos.

Campo de invenção

[002] A presente invenção se refere a um compósito hierárquico produzido a partir de um polímero não condutor na forma de membrana, obtida através da técnica de eletrofiação, e um polímero intrinsecamente condutor depositado na superfície das fibras. Assim, são obtidas fibras de material dielétrico revestidas por polímero condutor através de uma polimerização química de adsorção *in situ*. Destaca-se que o referido compósito pode ser aplicado em sistemas e dispositivos usados para a detecção e/ou remoção de íons de metais pesados que se encontrem dispersos em meios aquosos. Devido à possibilidade de mudança de cor e nas propriedades elétricas do compósito, como consequência da sua interação com um composto alvo, o compósito pode ser empregado como camada sensível no desenvolvimento de sensores flexíveis colorimétricos, elétricos e piezoelétricos para a identificação de metais pesados. Além da detecção e remoção de metais pesados, o citado compósito hierárquico pode ser empregado em aplicações diversas, tais como detecção e purificação de biomoléculas e microorganismos, como matriz em engenharia de tecidos, em liberação controlada de fármacos, e na produção de dispositivos elétricos (supercapacitores, atuadores e elementos eletroativos em sistemas microfluídicos).

Antecedentes da invenção

[003] Os metais pesados são considerados como aqueles elementos metálicos que possuem uma densidade maior a 4000 kg/m^3 e que geralmente são tóxicos ou venenosos, mesmo quando em baixas concentrações. A partir dessas definições, podemos considerar o chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn), mercúrio (Hg), arsênico (As), prata (Ag), cromo (Cr) e ferro (Fe) como possíveis elementos contaminantes. A presença dos mesmos acontece de maneira natural na crosta terrestre, mas sua acumulação no meio ambiente, em lugares onde geralmente não se encontrariam, é resultado das atividades antropogênicas que empregam metais pesados, como, por exemplo, aquelas que fazem parte de algum processo na elaboração de um produto. Devido ao fato que os metais pesados não podem ser degradados ou destruídos de maneira natural, eles permanecem no ambiente, resultando na eventual contaminação do solo e da água. Assim, a bio-acumulação de metais pesados pode ocorrer no solo por meio de irrigação de plantios com águas contaminadas ou nos indivíduos pelo consumo da mesma, produzindo efeitos nocivos na saúde e no meio ambiente. Portanto, pode-se afirmar que o monitoramento, a identificação e a remoção oportuna de metais pesados do meio ambiente é um tema de extrema importância para a preservação do ecossistema e da saúde humana e animal.

[004] O princípio de remoção de metais pesados está baseado na afinidade que o metal alvo tem para com a superfície do adsorvente. A afinidade é devida majoritariamente à química composicional da superfície do adsorvente, capaz de produzir interações que vão desde uma simples afinidade física até uma ligação química. Diversos adsorventes vêm sendo utilizados para a remoção de metais pesados, tais como carvão ativado, zeólitas, materiais de natureza biológica (tais como celulose, rejeitos da agricultura, microorganismos e biomoléculas), polímeros iônicos, entre outros. Muito embora tenham sido produzidos vários adsorventes, ainda existe a necessidade da obtenção de novos materiais com distintas propriedades de adsorção. Dessa forma, tais novos materiais deverão ser capazes de superar as desvantagens presentes nos adsorventes já existentes, como, por exemplo, baixa capacidade de remoção, dificuldades na implementação do correspondente processo de remoção (tal como falta de controle na recuperação do adsorvente, uma vez o meio tenha

sido remediado), impossibilidade de reutilização do adsorvente e/ou a necessidade de equipamentos sofisticados para sua implementação.

[005] Recentemente, a nanotecnologia tem permitido a produção de novos materiais (tais como nanopartículas de óxidos metálicos, polímeros condutores nanoestruturados, nanotubos de carbono, grafeno, entre outros) com características e propriedades únicas para a remediação de água contaminada com íons de metais pesados. Dentre essas propriedades, destacam-se a ocorrência de maiores áreas superficiais ativas, menores custos de obtenção e uso, atividade catalítica, e a possibilidade de produzir reações de óxido-redução. No entanto, existem limitantes e questões preocupantes relacionadas com a recuperação do material adsorvente a partir do meio remediado (de modo a evitar uma segunda contaminação), além de outras de caráter técnico, como o fato de que as nanoestruturas possuem uma tendência à aglomeração, diminuindo assim sua efetividade global.

[006] A invenção apresentada nesta patente trata da produção otimizada de um compósito hierárquico de (polímero não-condutor)/(polímero condutor) e posterior aplicação do mesmo na identificação e/ou remoção de íons de metais pesados que se encontrem dispersos em meios aquosos. Em particular, o compósito hierárquico possui propriedades tais como condutividade elétrica, flexibilidade mecânica, permeação ajustável e uma alta afinidade com íons metálicos, biomoléculas e espécies iônicas. Na presente patente o processo de produção do compósito hierárquico é detalhadamente apresentado, assim como o seu uso para a detecção e remoção de metais pesados dos meios aquosos.

[007] Na literatura técnica-científica podem ser encontrados exemplos de desenvolvimento de adsorventes baseados em membranas produzidas pela técnica de eletrofiação, e do uso de nanoestruturas e polímeros condutores para a remoção e detecção de metais pesados de sistemas aquosos. No entanto, como discutiremos a seguir, é possível identificar notáveis diferenças entre o compósito hierárquico aqui descrito e os adsorventes previamente descritos na literatura.

[008] A patente CN102476044A descreve o processo de fabricação e utilização de uma membrana de celulose produzida pela técnica de eletrofiação, enquanto que na patente US 2014/0076797 A1 descreve-se a elaboração de um filtro polimérico produzido por

eletrofiação e subsequente modificação mediante a deposição de uma camada nanoestruturada de óxidos metálicos ou nanotubos de carbono. A diferença explícita das patentes anteriormente mencionadas com relação à invenção aqui descrita se encontra nos materiais utilizados como agente ativo (composto que irá interagir com o íon de metal pesado), e na membrana suporte, e nos processos de inclusão do agente ativo. Na patente CN101733079A é descrita a formação de membranas por eletrofiação através do uso de uma solução de polímero não condutor misturado com um composto químico capaz de ser complexado com íons de metais pesados. Na mesma linha de materiais, podemos encontrar a patente CN201010231172, que descreve o processo de fabricação de membranas compostas por partículas de dióxido de titânio e um polímero hidrofóbico. Mais recentemente, a patente US 2014/0116945 A1 descreve um meio filtrante para a remoção de partículas metálicas: na estratégia utilizada, menciona-se a formação de um substrato consistindo de membranas poliméricas produzidas por eletrofiação e revestidas com um agente aderente, como poliuretano ou éster poliacrílico, para fixar partículas magnéticas, as quais irão a interagir com partículas metálicas ou resíduos de metais. A patente US 2012/0160255 A1 descreve a fabricação e os processos de tratamento de membranas produzidas por eletrofiação para uso em sistemas de detoxificação e proteção respiratória contra agentes químicos e biológicos, onde os tratamentos utilizados foram térmicos e plasma, e os materiais ativos (polímeros condutores, nanotubos de carbono, óxidos metálicos, nanopartículas metálicas, etc) foram depositados por uma metodologia denominada *spray layer by layer*. Finalmente, dentro das patentes que compreendem um filtro produzido por eletrofiação e seu uso para a remoção de íons de metais pesados de meios aquosos, encontramos a patente CN103182296 A, a qual descreve a preparação e uso de uma membrana de poliéster modificada com ácido acrílico para ser utilizada como filtro. Considerando agora a possibilidade de utilizar membranas compósitas para ser empregadas como sensor, encontramos os seguintes documentos existentes na literatura de patentes e que aparentam ter algumas similitudes:

[009] A patente US 2007/0272901 A1 descreve a fabricação de um biosensor baseado em um compósito de polianilina (PANI) e polivinilpirrolidina, pelo emprego da técnica de eletrofiação. Os autores produziram uma blenda incorporando PANI (no estado

leucoesmeraldina), polivinilpirrolidona e um agente biológico (enzima), para depois processá-la e formar uma membrana. A diferença principal em relação à invenção aqui apresentada reside na estratégia de incorporação do componente ativo (PANI) e o estado da PANI utilizada (sal esmeraldina). A estratégia descrita na presente patente consiste em depositar a PANI sobre membranas de polímero não condutor, previamente formadas. Nossa metodologia permite que o componente ativo fique na superfície da membrana e não em seu interior, portanto, existe uma maior quantidade de componente ativo para interagir com a molécula alvo, e uma maior facilidade de interação entre os mesmos. Além disso, a condutividade elétrica da membrana compósita é superior devido à forma (sal esmeraldina) em que está depositada a PANI. Por sua vez, a patente CN101871873B descreve a preparação de um dispositivo para detecção de metais pesados, baseada na estratégia de, sobre um substrato piezoelétrico de quartzo, depositar uma membrana polimérica produzida pela técnica de eletrofiação, e posteriormente revesti-la com uma camada fina de ouro e modificá-la com tióis aaminados.

[010] Já a patente US 2012/0255897 A1 considera a inclusão de um polímero condutor através da polimerização in situ sobre uma membrana de polímeros fluorados (obtida comercialmente) e sua aplicação na remoção de metais pesados. As diferenças com a invenção aqui apresentada referem-se ao tipo de processo de obtenção da membrana, à composição química dela, e às concentrações de monômero e oxidante utilizadas para a polimerização da PANI.

[011] Muito embora as patentes acima mencionadas apresentem alguma semelhança com o descrito na presente patente, existem notáveis diferenças, as quais residem principalmente na composição química do material utilizado para a fabricação da membrana. Além disso, a estratégia utilizada para modificar a membrana com o componente ativo possibilita a utilização do compósito tanto como adsorvente e como indicador de íons de metais pesados.

Sumário da invenção

[012] Um dos objetivos da presente invenção é a produção de um compósito hierárquico de polímero não condutor-polímero condutor compreendendo os seguintes elementos:

- A) uma membrana de polímero não condutor de origem sintético ou biológico.
- B) um monômero
- C) um agente oxidante
- D) um dopante
 - Preferencialmente, sendo a membrana de PS.
 - Preferencialmente, possuindo as fibras de PS um diâmetro entre 10 nanômetros e 10 micrômetros, sendo uniformes na conformação de membrana.
 - Preferencialmente, podendo as membranas de PS ser tratadas através de processos térmicos, mecânicos e de plasma (ar, Ar, N₂, CO₂, etc.).
 - Preferencialmente, sendo o monômero a anilina.
 - Preferencialmente, sendo o agente oxidante persulfato de amônio.
 - Preferencialmente, sendo o dopante Cl⁻.
 - Preferencialmente, possuindo dimensões nanométricas a PANI depositada sobre a superfície da membrana.

[013] Como uma vantagem adicional, a presente invenção fornece um processo para a preparação do compósito hierárquico de (polímero não-condutor)/(polímero condutor), o qual considera a produção e o tratamento da membrana e a polimerização de adsorção *in situ* da anilina. A polimerização é realizada em um meio de reação aquoso sob agitação mecânica com, pelo menos, um monômero, um dopante e um agente oxidante.

- Preferencialmente, a agitação mecânica deve estar entre 50 e 500 rpm.
- Deve ser compreendido que a concentração e a relação monômero-oxidante contribuem para a morfologia final da PANI depositada sobre as fibras, assim como também à integridade da membrana.

- Deve ser compreendido que a hidrofobicidade, condutividade elétrica e a preferência por um íon metálico ou poluente determinado pode ser modificada mediante a adição subsequente de uma solução ácida ou básica sobre o compósito hierárquico.

[014] Ainda são objetivos da presente invenção demonstrar ser possível a utilização do compósito hierárquico:

- Em sistemas de remoção de íons metais pesados de sistemas aquosos.
- Na identificação ótica de íons de metais pesados a partir de sistemas aquosos.
- Na produção de sensores ou arranjos de sensores de metais pesados que se encontrem dispersos em sistemas aquosos, podendo ser esse sensor de natureza amperométrica, voltamétrica, quimiorresistiva, impedimétrica, capacitiva ou piezoelétrica.
- Na produção de atuadores, tecidos antiestáticos, blindagem eletromagnética, proteção contra corrosão e seu uso como eletrodo em supercapacitores e baterias.

[015] Os objetivos da presente invenção serão mais bem entendidos e propriamente apreciados após a análise da descrição detalhada da invenção e das correspondentes reivindicações.

Problemas e limitações do estado da técnica

[016] Atualmente os processos de remediação de águas contaminadas com metais pesados a nível industrial empregam adsorventes produzidos a partir de resíduos agrícolas, biomassas, compostos químicos ou carvão ativado. Apesar de tais adsorventes apresentarem eficiência a nível industrial devido ao bom desempenho na remoção e baixo custo, ainda existem desafios de caráter tecnológico a serem superados, tais como, a diminuição das etapas de remediação, um menor consumo de energia no processo, a facilidade de reuso dos adsorventes, um monitoramento em tempo real e um material que possa ser adaptado para o uso doméstico ou portátil.

[017] Dentre os adsorventes sintéticos de última geração se encontram aqueles que possuem materiais nanoestruturados; nessa linha podemos encontrar membranas

constituídas por micro e nano fibras produzidas pela técnica de eletrofiação e polímeros condutores.

[018] No caso do uso dos polímeros condutores, os fatores limitantes residem na sua baixa processabilidade, a necessidade do uso de surfactantes para evitar sua precipitação ou aglomeração, e a falta de controle em sua recuperação após terem sido empregados em um processo de remediação.

[019] Especificamente, no caso do uso de fibras para remediação, os materiais empregados por excelência são aqueles que possuem grupos funcionais capazes de interagir com íons de metais pesados, os quais podem ser sintéticos (ácido poliacrílico e algumas poliimidadas) ou naturais (quitosana ou celulose). No entanto, devido a limitações associadas com a produção de fibras utilizando esses materiais, intentou-se misturá-los por eletrofiação com polímeros facilmente processáveis. A estratégia mencionada anteriormente também tem sido utilizada para a inclusão de polímeros condutores, mas, no entanto existem várias dificuldades no uso dessa técnica, como a obtenção de número insuficiente de sítios ativos sobre a superfície da membrana, sendo necessária a adição de uma grande quantidade do polímero condutor à solução polimérica que vai ser submetida à eletrofiação (o que pode levar a uma diminuição nas propriedades mecânicas da membrana ou fazer com que a solução polimérica não seja facilmente processável). Mesmo com esses problemas, as membranas resultantes apresentam uma leve melhoria nas suas propriedades ativas.

[020] Também podemos encontrar outras estratégias baseadas em processo de revestimento de membranas como *dip coating* ou *spray coating*. Tais alternativas têm se tornado úteis porque com elas se consegue aumentar as propriedades desejadas no compósito. Contudo, também apresentam algumas desvantagens; por exemplo, no caso do *dip coating*, pode ocorrer uma insuficiente adesão do polímero ativo sobre a membrana suporte, enquanto que no caso do *spray coating*, além de que equipamentos mais sofisticados têm de ser usados, é difícil um controle adequado durante a deposição.

[021] A presente invenção propõe uma nova estratégia para a fabricação de membranas modificadas com polímeros condutores, onde as membranas resultantes não apresentam os problemas acima mencionados. Além disso, suas propriedades únicas permitem sua utilização como materiais multipropósito, podendo ser utilizadas tanto como

adsorvente e/ou indicador da presença de qual desses íons de metais pesados se encontra disperso no sistema aquoso considerado.

[022] As técnicas usuais para a identificação do tipo de íon metálico presente em um sistema aquoso são a espectroscopia de absorção atômica ou a voltametria de redissolução (“*stripping*”), técnicas que embora consolidadas são de custo elevado e que, para sua utilização, requerem técnicos altamente qualificados, o que torna inviável seu uso para testes remotos *in situ*.

[023] Testes como o apresentado na patente US 20130059391 A1 têm sido desenvolvidos como alternativas de maior portabilidade, onde se emprega uma matriz de papel coberta com plástico e a ditizona, como elemento de interação com o metal, pois ao interagir com um íon de metal pesado ela muda sua cor de maneira específica. No entanto, tais materiais são considerados como indicadores qualitativos e não como padrões ou indicadores de concentrações, devido a limitações nas informações obtidas pelo sistema. Dessa forma, se torna necessário um material que possa oferecer informação adicional, como um sinal elétrico ou uma mudança física mensurável, para complementar as informações obtidas e não apenas auxiliar na discriminação entre os possíveis contaminantes, mas também em estabelecer sua concentração. Por essas razões, a membrana multipropósito aqui discutida aparece como opção mais adequada, pois além de permitir a remoção do contaminante, oferece ainda a possibilidade de, mediante um sinal ótico ou elétrico, indicar o tipo de íon metálico presente no sistema aquoso. Nesse sentido, as membranas aqui descritas bem podem ser integradas em sistemas portáteis de detecção/medição, podendo inclusive fazer parte de um sistema de membranas alocadas na tubulação de abastecimento de água.

Vantagens da invenção

[024] O compósito hierárquico aqui descrito apresenta uma equilibrada sinergia entre as propriedades da matriz polimérica não-condutora produzida pela técnica de eletrofiação e as propriedades intrínsecas da PANI. Comparado com outras metodologias que produzem membranas pela técnica de eletrofiação, tais como aquelas que empregam blendas de polímeros condutores e polímeros não-condutores, o presente material possui

uma maior condutividade elétrica, o que é refletido numa maior quantidade de sítios ativos sobre a sua superfície, os quais se devem a uma maior quantidade do componente ativo que, no momento da sua deposição, formou estruturas nanométricas que levam a um incremento de sua área superficial.

[025] Comparada a membrana compósita apresentada na presente invenção com os adsorventes reportados na literatura, e que se apresentam sob a forma de partículas, podemos salientar que nossa membrana não apresenta problemas de aglomeração, tendo assim uma maior capacidade de adsorção de íons de metal pesado. Outra característica adicional da membrana compósita aqui descrita é a mudança de cor, perceptível ao olho humano, após a interação com um íon de metal pesado. Essa propriedade permite que as membranas compósitas também possam ser utilizadas como um indicador colorimétrico de íons de metais pesados de sistemas aquosos. Essas mudanças de cor ocorrem devido a alterações no estado de oxidação da PANI após a interação com o metal. Além disso, devido ao fato que o estado de oxidação da PANI e suas propriedades elétricas intrínsecas estão diretamente vinculados, qualquer mudança no estado de oxidação da PANI ocasionada pela interação com um íon de metal pesado pode ser detectada através da mensuração das propriedades elétricas da membrana. Devido ao fato das membranas serem autossustentáveis, as propriedades elétricas são facilmente mesuráveis, porque a membrana permite a elaboração de amostras de geometria definida de uma forma mais fácil, possibilitando por exemplo, o uso de tinta de prata para a criação de contatos ôhmicos para a caracterização elétrica. Desta forma, o compósito hierárquico referido dispensa a necessidade elaborar filmes ou pastilhas para a caracterização elétrica, diminuindo a possibilidade de aparecer uma interferência (ruído) no sinal de interesse.

[026] O compósito hierárquico aqui descrito é uma multi-plataforma que pode ser usada como adsorvente e/ou indicador de metais pesados presentes em meios aquosos, podendo ser empregado também para a detecção e purificação de biomoléculas ou na elaboração de dispositivos elétricos (supercapacitores, sensores e atuadores).

[027] De forma adicional e considerando as propriedades do compósito hierárquico aqui descrito, resulta evidente a possibilidade de sua utilização como eletrodo na fabricação

de supercapacitores farádicos ou pseudo-capacitores. Essa possível aplicação é devida à presença de PANI no compósito, a qual pode experimentar processos do tipo redox, o que lhe permite a acumulação e transferência de carga entre suas cadeias poliméricas e o eletrólito, de forma reversível. Por outro lado, a morfologia e dimensões nanométricas da PANI contribuem com uma distância menor para difusão de íons, o que evita a geração de altas mudanças volumétricas durante os processos de transferência de carga, evitando assim maior desgaste mecânico e aumentando a vida cíclica do supercapacitor. Além dos benefícios anteriores, a utilização de membranas na confecção de supercapacitores, permite a integração de uma maior quantidade de material ativo e ao mesmo tempo facilita a entrada do eletrólito ao eletrodo. Finalmente, a conformação hierárquica dos elementos facilita a preservação das propriedades mecânicas da matriz polimérica e as elétricas da PANI ainda quando são sometidos a flexões rigorosas, fato que pode ser explorado na confecção de supercapacitores flexíveis, de baixo peso e custo para serem aplicados em sistemas eletrônicos portáteis.

[028] O compósito hierárquico aqui descrito é uma multi-plataforma que pode ser usada como adsorvente e/ou indicador de metais pesados presentes em meios aquosos, podendo ser empregado também para a detecção e purificação de biomoléculas ou na elaboração de dispositivos elétricos (supercapacitores, sensores e atuadores).

A novidade e o efeito técnico

[029] Até o momento, nenhuma instituição de pesquisa, ensino ou indústria desenvolveu um compósito hierárquico baseado em membranas de PS produzidas através da técnica de eletrofiação e polimerização química de adsorção *in situ* da anilina. Além do material apresentado, a novidade e o efeito técnico se encontram em sua aplicação para a detecção e remoção de metais pesados presentes em meios aquosos.

Breve descrição das figuras

[030] A **Fig. 1** apresenta esquema detalhando as etapas do processo de produção do compósito hierárquico.

[031] A **Fig. 2** apresenta as micrografias das membranas e a aproximação correspondente de uma fibra individual de **a)** PS, **b)** PS tratado térmica e mecanicamente, **c)** PS tratado com plasma de ar e **d)** PANI-PS.

[032] A **Fig. 3** apresenta o ângulo de contato para as membranas de **a)** PS, **b)** PS tratado térmica e mecanicamente, **c)** PS tratado com plasma de ar e **d)** PANI-PS.

[033] A **Fig. 4** apresenta os espectros de infravermelho para as membranas de **a)** PS e **b)** PANI-PS.

[034] A **Fig. 5** apresenta as curvas corrente-voltagem para a membrana de PANI-PS **a)** em presença de umidade e **b)** em uma atmosfera saturada de nitrogênio.

[035] A **Fig. 6** apresenta a capacidade de adsorção das membranas de PANI-PS para os diferentes metais empregados.

[036] A **Fig. 7** apresenta o espectro de absorção UV-Vis para a membrana de PANI pura e após a interação com os íons de metais pesados, **a)** pura, **b)** Cd (II), **c)** Cu (II), **d)** Hg (II), **e)** Cr (VI) e **f)** Pb (II).

[037] A **Fig. 8** apresenta o diagrama de Nyquist da membrana de PANI pura e PANI-PS após a interação com os íons de metal pesado.

Descrição detalhada da invenção

[038] O compósito hierárquico descrito na presente invenção possui afinidade por íons metálicos catiônicos e aniônicos, tais como Cd (II), Hg (II), Pb (II), Cr (III), Cr (VI), Cu (II), ou substâncias poluentes da água, possibilitando a sua utilização em aplicações de detecção e remediação de águas contaminadas. Destaca-se que os exemplos seguintes não têm como propósito limitar as aplicações da invenção, mas têm como objetivo apenas exemplificar algumas das múltiplas formas em que pode ser empregada.

[039] Fica compreendido como “poluente”, um grupo de moléculas, elementos, íons, substâncias orgânicas, biomoléculas ou microrganismos que possuem um grau de toxicidade para os organismos vivos e o meio ambiente.

[040] Fica compreendido como “polímero não condutor”, todo aquele polímero que carece de ligações conjugadas na sua estrutura e portanto não pode conduzir corrente elétrica e pode ser solubilizado facilmente em algum solvente orgânico.

[041] Fica compreendido como “membrana”, o arranjo autossustentável formado por um conjunto de fibras aleatórias que são formadas através de eletrofiação.

[042] Fica compreendido como “eletrofiação”, a técnica eletroreológica empregada para produção de fibras poliméricas.

[043] Fica compreendido como “monômero”, qualquer composto químico orgânico que possa ser polimerizado por um agente oxidante. O monômero pode ser anilina, tiofeno, pirrol, derivados substituídos dos anteriores ou moléculas precursoras de qualquer polímero conjugado, tais como polianilina, polipirrol, PEDOT, ou copolímeros dos mesmos.

[044] Fica compreendido como “agente oxidante”, um sal, enzima, radiação, ou voltagem com um potencial de oxidação suficiente para polimerizar o monômero. Dentro desse grupo se encontram o cloreto férrico, o persulfato de amônio, o permanganato de potássio, as peroxidases, a radiação UV e gama.

[045] Fica compreendido como “dopante”, qualquer ácido orgânico ou inorgânico, biomolécula, surfactante ou partícula capaz de produzir uma alteração na condutividade elétrica do polímero condutor. Tal agente pode ser adicionado durante o processo de polimerização ou num tratamento pós polimerização.

[046] Fica compreendido como “polímero condutor”, qualquer polímero que possua na sua estrutura molecular conjugação e possa conduzir corrente elétrica ao ser devidamente tratado.

[047] Fica compreendido como “compósito hierárquico”, a membrana de polímero não condutor modificada pela adição da PANI, também referida no texto como membrana PANI-PS, membrana compósita ou adsorvente.

Exemplo1. Produção e caracterização do compósito hierárquico.

Exemplo 1.1 Produção do compósito hierárquico

[048] Primeira etapa: à temperatura ambiente ou temperatura inferior à de sua transição vítrea, um polímero ou uma mistura de polímeros não conjugados são solubilizados em um solvente ou mistura de solventes apropriados e submetidos à agitação magnética numa velocidade entre 200 rpm/min e 2500 rpm/min. A porcentagem do polímero adicionada no solvente pode variar de 5 % a 30 % w/v.

[049] Segunda etapa: o passo seguinte consiste em processar através da técnica de eletrofiação a solução preparada na primeira etapa, considerando as condições de temperatura ambiente e umidade relativa compreendida na faixa de 20 % a 60 %. O fluxo da solução pode ser ajustado em função do diâmetro da seringa para um valor no intervalo de 0,1 mL/h a 9 mL/h, uma distância entre a ponta da agulha e o coletor de 5 cm a 25 cm, e uma tensão elétrica no intervalo de 5 kV a 100 kV. Sendo as fibras coletadas numa folha de alumínio colocada sobre um coletor conectado a um fio terra, o qual pode ser estático ou móvel, com dimensões e geometria variáveis, podendo as fibras apresentar anisotropia, como resultado da configuração do coletor.

[050] Terceira etapa: as fibras coletadas na folha de alumínio descrito na segunda etapa são retiradas do coletor e secas à temperatura ambiente, permitindo a evaporação do solvente residual por um período de pelo menos 24 horas.

[051] Quarta etapa: a membrana coletada na terceira etapa é submetida a um tratamento térmico e mecânico; para isso a membrana na folha de alumínio é coberta com outra folha de alumínio e colocada em uma estufa do laboratório a uma temperatura inferior do ponto de transição vítrea (dependendo de cada polímero) e submetida a compressão mecânica por um período de 24 horas.

[052] Quinta etapa: após do tratamento térmico descrito na quarta etapa, as fibras são cortadas na forma geométrica e tamanho desejado.

[053] Sexta etapa: as membranas produzidas nos passos anteriores são modificadas mediante um tratamento de plasma que pode durar entre um minuto e três minutos, com o objetivo de promover a adesão dos polímeros condutores a serem depositados. Esse plasma pode ser de ar, argônio ou nitrogênio.

[054] Sétima etapa: as membranas tratadas na sexta etapa são imersas em uma solução aquosa ácida (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF ou ácidos orgânicos) contendo o dopante (surfactante aniônico ou biomolécula), o(s) monômero (s) (anilina, pirrol, derivados deles ou uma mistura) e colocadas sob agitação por um tempo entre 10 minutos e uma hora. Posteriormente, se adiciona uma solução ácida ao recipiente contendo o oxidante em uma determinada concentração para se obter uma relação monômero/oxidante igual a um valor entre 1,2 e 1,8. A reação é mantida à temperatura ambiente por um período de 24 horas.

Finalmente, os compósitos hierárquicos são lavados várias vezes com água deionizada, metanol e secas à temperatura ambiente.

[055] Na Fig. 1 apresentamos o esquema do processo de produção do compósito hierárquico.

Exemplo 1.2 Caracterização do compósito hierárquico

[056] Um compósito hierárquico de PANI-PS foi produzido através do processo descrito no Exemplo 1.1. Foi realizado um estudo por microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEI, Quanta 200 FEG) para observar as características de superfície, morfologia estrutural apresentados pela membrana durante as diferentes etapas do processo de produção. O diâmetro médio das fibras foi obtido pela medição de 80 fibras utilizando o software Image J. A molhabilidade das membranas foi estudada pela técnica de ângulo de contato estático através do uso de um medidor CAM 100 (KSV, Finlândia). A espessura do compósito hierárquico foi medida com um micrômetro digital com uma precisão de 1 micrômetro (Mitutoyo, Japão). Espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos no intervalo de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . A resistividade do compósito hierárquico foi obtida utilizando um multímetro fonte 2400 (Keithley, Estados Unidos) pela técnica de duas pontas e aplicando uma tensão de -1 V a 1 V, em condições ambientais e atmosfera saturada de nitrogênio.

[057] Na Fig. 2. é demonstrado o aspecto morfológico das fibras e uma aproximação sobre uma fibra individual correspondente a cada etapa. Nas micrografias pode se observar a preservação da integridade das fibras ao longo do processo, sendo as características topológicas superficiais modificadas após o tratamento térmico e com plasma. Também pode ser observada distribuição homogênea da PANI nanoestruturada na superfície das fibras. O diâmetro médio das fibras foi de 1,8 micrômetros.

[058] As propriedades de molhabilidade do compósito nas diferentes etapas também foram estudadas pela técnica de ângulo de contato estático. Na Fig. 3 são apresentadas as imagens do ângulo de contato de cada uma das membranas, onde pode ser observado a) um ângulo de 130° para as membranas de PS como foram obtidas, b) um valor de 120° após do tratamento térmico-mecânico, c) um valor de zero após do tratamento a plasma de ar e finalmente em d) um valor de zero para o compósito hierárquico. Pode-se ainda observar

uma relação entre as características topológicas e a diminuição do ângulo de contato entre as fibras de PS puras e as tratadas térmica e mecanicamente. As fibras tratadas por plasma e modificadas com PANI apresentam uma mudança na molhabilidade pela química composicional da superfície, o que no caso das membranas de plasma acontece pela produção de grupos carbóxila e amino na superfície das fibras. No caso do compósito é devido ao estado de sal de esmeraldina da PANI.

[059] A Fig.4 apresenta os espectros infravermelho das membranas de PS e compósito hierárquico. O espectro a) mostra os picos característicos do PS em 3083 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} e 3026 cm^{-1} , os quais correspondem às assinaturas da vibração de alongamento C-H, enquanto que, o pico em 1601 cm^{-1} corresponde à vibração aromática de alongamento C=C; finalmente, os picos em 1493 cm^{-1} e 1453 cm^{-1} são devidos à vibração de flexão do C-H e a banda em 697 cm^{-1} está correlacionada aos anéis aromáticos mono substituídos fora de fase. No espectro do compósito (curva b), podem ser observados os picos característicos da PANI, como também aqueles característicos do os; já os picos correspondentes à PANI aparecem em 1597 cm^{-1} e 1497 cm^{-1} , aqueles associados à deformação de alongamento C=C nos anéis quinóide e benzenóide, respectivamente. O pico em 1304 cm^{-1} pode ser assinado à vibração de alongamento C-N no anel benzenóide, enquanto o pico em 1144 cm^{-1} pode ser assinado à flexão no plano do C-H aromático, e finalmente, o pico em 820 cm^{-1} corresponde ao anel 1,4-substituído do benzenóide.

[060] As curvas de corrente-voltagem são apresentadas na Fig. 5, onde é possível observar um comportamento linear, correspondente com um material ôhmico, sendo também observado uma dependência na condutividade em função da umidade ambiental.

Exemplo 2. Utilização do compósito como adsorvente de metais pesados a partir de meios aquosos

[061] Para a avaliação do compósito hierárquico de PANI-PS foram preparadas soluções aquosas de Cd (II), Cu (II), Cr (VI), Pb (II), e Hg (II) com uma concentração de 100 mg/L, empregando $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e HgCl_2 . Posteriormente, 20 mL de cada solução contendo o íon metálico foram colocados em béqueres de 50 mL e ajustando o pH de cada solução adicionando pequenos volumes de

HCl. Finalmente, foram adicionados às soluções os compósitos hierárquicos de PANI-PS como o caracterizado no Exemplo 1.2 na forma de membrana circular com um diâmetro de 2,54 cm e uma espessura de 85 ± 10 micrômetros. O sistema foi agitado mecanicamente a 120 rpm por um período de 8 horas e, após esse período, o sobrenadante foi coletado e a concentração foi determinada pela técnica de espectrofotometria ótica de emissão (PerkinElmer, Estados Unidos).

[062] A capacidade de absorção da membrana foi determinada por

$$q_e = \frac{V(C_o - C_f)}{m} ,$$

onde q_e é a quantidade relativa de metal adsorvido pelo compósito, (mg/g), V sendo o volume da solução, C_o e C_f correspondem às concentrações inicial e no equilíbrio das soluções de íons metálicos (mg/L), e m é a massa (em g) da membrana utilizada.

[063] Na Fig. 6 são apresentadas as capacidades de remoção do compósito hierárquico para cada metal. É observado que o chumbo apresenta o maior valor de absorção, sendo aquela correspondente ao cromo a de menor capacidade.

Exemplo 3. Uso do compósito hierárquico como indicador óptico e elétrico da presença de íons de metais pesados presentes em meios aquosos

Exemplo 3.1. Uso do compósito hierárquico como indicador óptico

[064] As membranas utilizadas no Exemplo 3 apresentaram mudanças visíveis ao olho, destacando-se o compósito que interagiu com o cromo que mudou para uma cor roxa. Para as membranas que interagiram com os outros íons metálicos (Cd (II), Cu (II), Pb (II), e Hg (II)), foram perceptíveis variações na sua tonalidade do verde. Posteriormente, foi estudado cada caso mediante o uso da espectroscopia de absorção UV-Vis na faixa de 250 nm a 850 nm, empregando como referência uma membrana de PS produzida pela técnica de eletrofiação.

[065] Na Fig. 7 são mostrados os espectros de absorção correspondentes às membranas que interagiram com a solução dos diferentes íons metálicos. A curva a) apresenta o espectro do compósito PANI-PS puro, no qual aparecem três picos de absorção em 350 nm, 430 nm e 800 nm, correspondentes à transição $\pi-\pi^*$, e as bandas polarônica e

bipolarônica que indicam o estado sal esmeraldina da PANI. As membranas que interagiram com os metais catiônicos (curvas b, c, d e f) permaneceram no estado de sal de esmeraldina, apresentando mudanças significativas nas bandas polarônicas e bipolarônicas. No caso do espectro do cromo, se observou a presença de três picos, 282 nm, 321 nm e 540 nm, os quais correspondem à PANI em seu estado pernigranilina.

Exemplo 3.2. Uso do compósito hierárquico de PANI-PS como indicador elétrico

[066] As membranas utilizadas no experimento de remoção do Exemplo 3 foram cortadas em pedaços retangulares de 1 cm x 0,5 cm e fixados sobre uma lâmina de vidro com tinta de prata nas bordas com o objetivo de formar contatos ôhmicos. Desta forma, foram realizadas medidas de impedância (Solartron, Reino Unido) em uma faixa de frequências de 1000 MHz a 1 Hz e aplicando uma tensão de 1 V (Corrente Alternada). Na Fig. 8 são apresentados os diagramas de Nyquist correspondentes aos adsorventes que interagiram com os diferentes íons metálicos utilizados. A partir desse diagrama se observou que as propriedades elétricas da membrana compósita mudavam após a interação com os íons de metal pesado, encontrando-se que essa mudança estava diretamente relacionada com o potencial de oxidação redox de cada íon metálico utilizado. Assim, quando o potencial de oxidação do metal capturado era maior, o valor de condutividade elétrica da membrana era menor. Portanto, em ordem crescente o valor de condutividade elétrica da membrana pode ser representado como: PANI-Cr (VI), PANI-Hg (II), PANI-Cu (II), PANI-Pb (II) e PANI-Cd (II).

Exemplo 4. Mudança da molhabilidade da membrana

[067] Uma membrana hierárquica como a descrita no Exemplo 1 foi imersa em água deionizada por um período de 30 minutos e, subsequentemente, foi seca sob condições

ambientais. Ao depositar uma gota de água sobre a superfície do compósito hierárquico, a gota não molha a superfície, formando um ângulo de contato de 110° . Posteriormente, essa mesma membrana foi exposta a vapor de HCl concentrado, observando-se uma mudança gradual na coloração da membrana passando de azul ao verde, e uma mudança na molhabilidade da membrana absorvendo-se completamente a gota de água.

REIVINDICAÇÕES

1. Um compósito hierárquico, caracterizado por: uma membrana de polímero não-condutor (polímero de origem biológica ou sintética) produzido pela técnica de eletrofiação, e um polímero condutor depositado sobre a superfície da membrana de polímero não condutor.
2. Um compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado por uma membrana de poliestireno constituída por fibras geradas pela técnica de eletrofiação, a qual pode ser tratada por processos mecânicos, térmicos e a plasma (ar, Ar, N₂, CO₂) para melhorar suas propriedades mecânicas, morfológicas e de molhabilidade.
3. Um compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, o polímero condutor depositado sobre as fibras das membranas possua uma estrutura nanométrica e seja preferencialmente polianilina.
4. Um compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, o monômero utilizado seja anilina, pirrol, tiofeno, um derivado dos anteriores ou uma mistura dos mencionados.
5. Um compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, o dopante do polímero condutor seja um ácido inorgânico, orgânico, uma base, um surfactante, uma partícula metálica ou uma biomolécula.
6. Um compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, a polimerização do monômero seja produzida por um agente oxidante, podendo ser FeCl₃, CuBr₂, Cu(NO₃)₂, CuSO₄, CuCl₂, CuSO₄, (NH₄)₂Cr₂O₇, (NH₄)₂S₂O₈, qualquer outro composto, ou radiação (UV ou gama) com potencial suficiente para oxidar o monômero.

7. Um compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, o compósito esteja constituído por um suporte de fibras de polímero não-condutor com diâmetros entre 10 nanômetros e 10 micrômetros, e na sua superfície nanoestruturas de polianilina se encontrem depositadas de forma homogênea, preservando a sua porosidade e conformação.
8. Um processo para a preparação de um compósito hierárquico, caracterizado pelo fato de que compreenda a formação da membrana por eletrofição, o tratamento da membrana através de procedimentos físicos, e a deposição de um polímero condutor através de uma polimerização química de adsorção *in situ*.
9. Um processo, conforme descrito na reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que, a membrana seja produzida por um polímero que possa ser processado pela técnica de eletrofição, sendo preferencialmente, mas não limitado a, um polímero não-condutor.
10. Um processo, conforme descrito na reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que, a membrana seja tratada: termicamente por embaixo da sua temperatura de transição vítrea, por uma pressão suficiente para compactá-la e pela aplicação de um tratamento de plasma (ar, Ar, N₂, CO₂).
11. Um processo, conforme descrito na reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que, o dopante do polímero condutor seja adicionado no sistema de reação, podendo ser, mas não limitado a, um ácido orgânico, um ácido inorgânico, um surfactante, uma nanopartícula metálica, ou uma biomolécula (proteína, enzima).

12. Um processo, conforme descrito na reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que, o processo de polimerização do polímero condutor utilize preferencialmente concentrações altamente diluídas do monômero e oxidante, sendo a relação de 2-1, respectivamente, mas não está limitado ao uso de uma maior concentração ou relação monômero-oxidante.
13. O uso do compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pela sua utilização em sistemas de remoção de íons de metais pesados a partir de meios aquosos, por exemplo, podendo ser usado como filtro de membrana para sistemas de purificação de água.
14. O uso do compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pela sua utilização na identificação óptica de íons de metais pesados a partir de sistemas aquosos.
15. O uso do compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pela sua utilização na produção de sensores ou arranjos de sensores de íons de metais pesados a partir de sistemas aquosos, podendo os sensores ser do tipo amperométrico, voltamétrico, quimiorresistivo, impedimétrico, capacitivo ou piezoelétrico.
16. O uso do compósito hierárquico, conforme descrito na reivindicação 1, caracterizado pela sua utilização na produção de atuadores, tecidos antiestáticos, blindagem eletromagnética, proteção contra corrosão e seu uso como eletrodo em supercapacitores e baterias.

FIGURAS

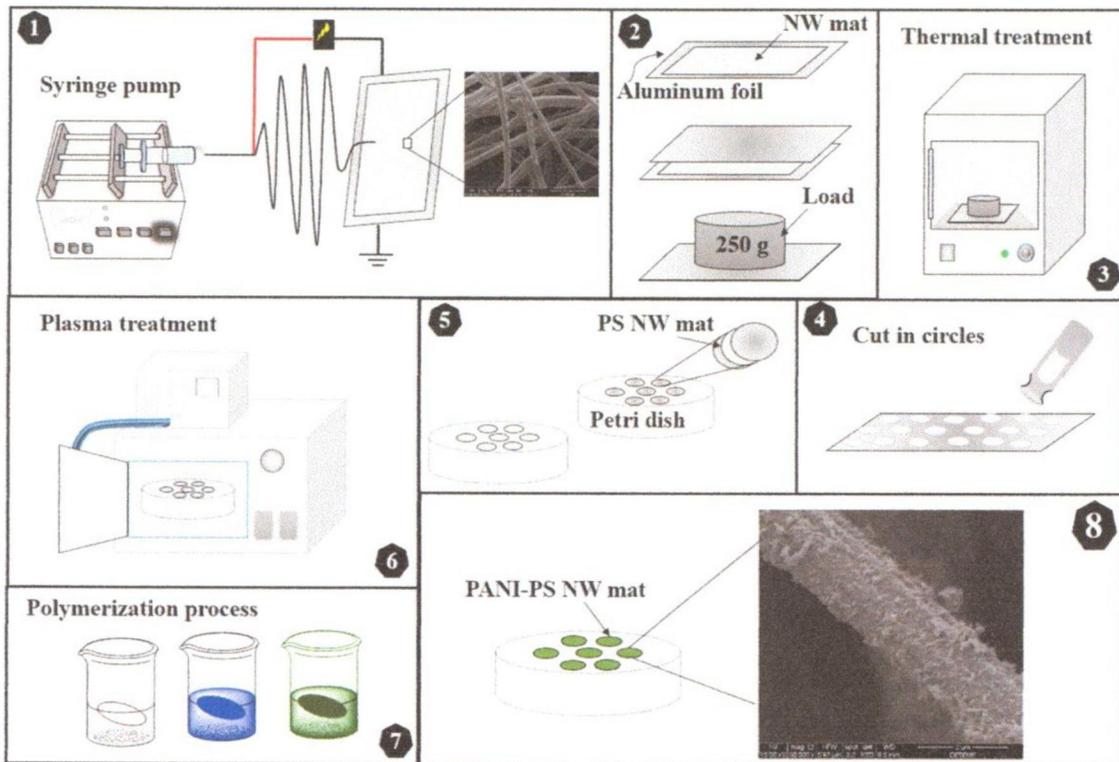


Fig. 1

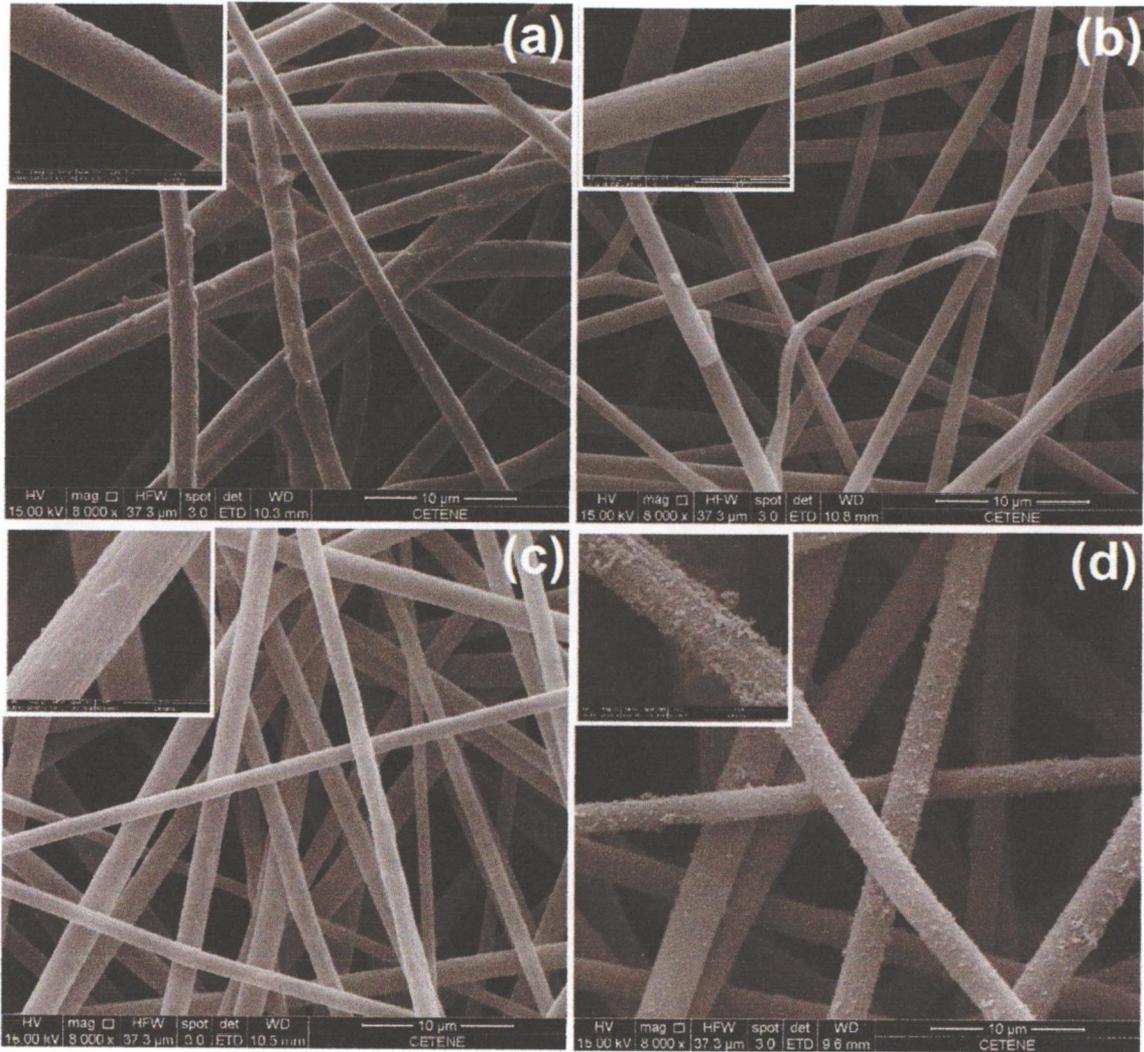


Fig. 2

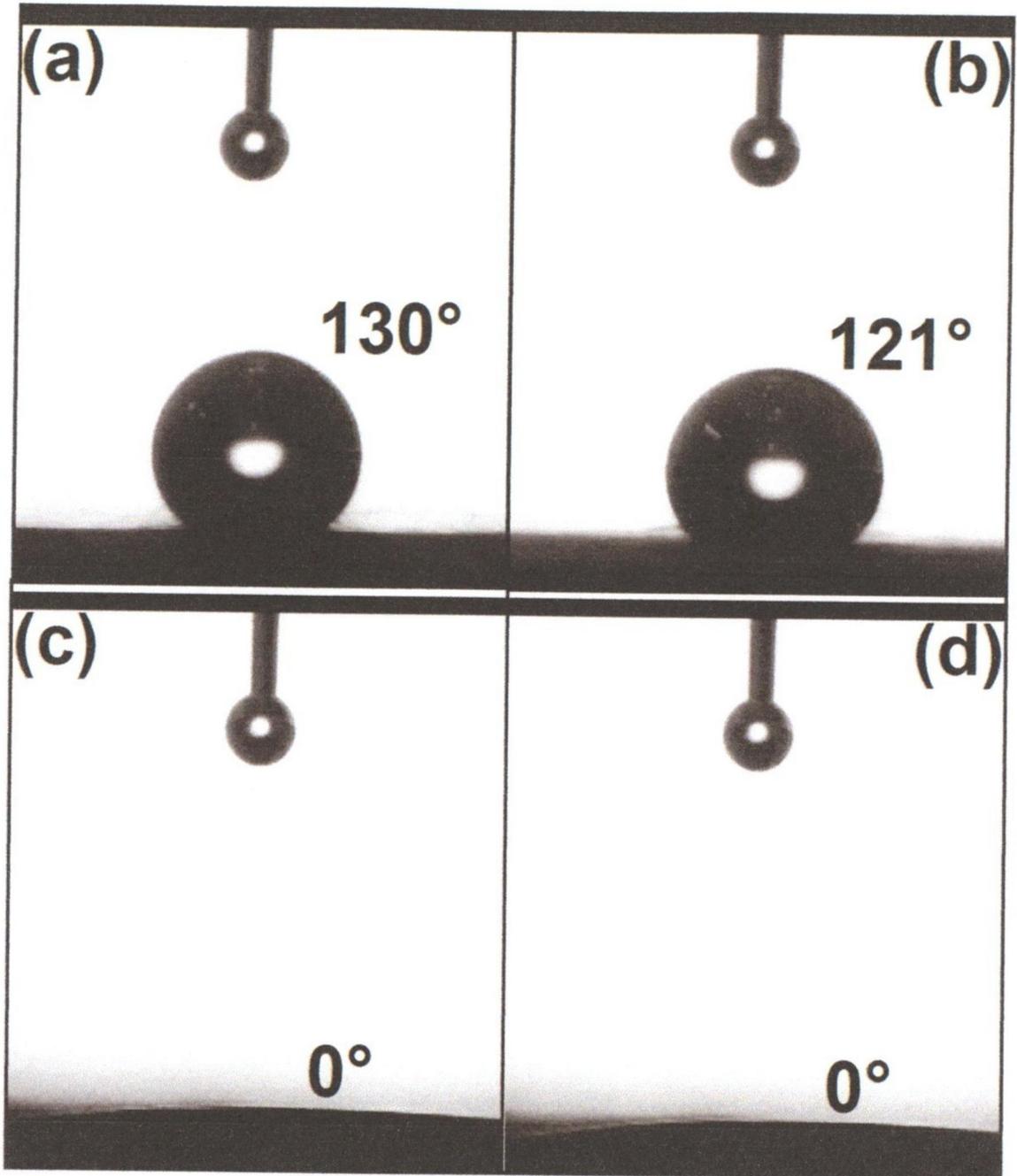


Fig. 3

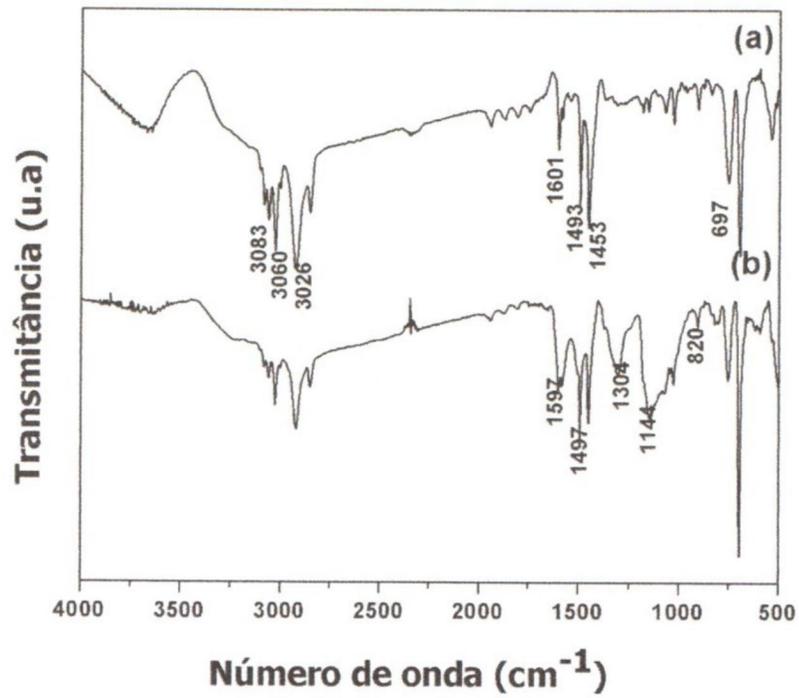


Fig. 4

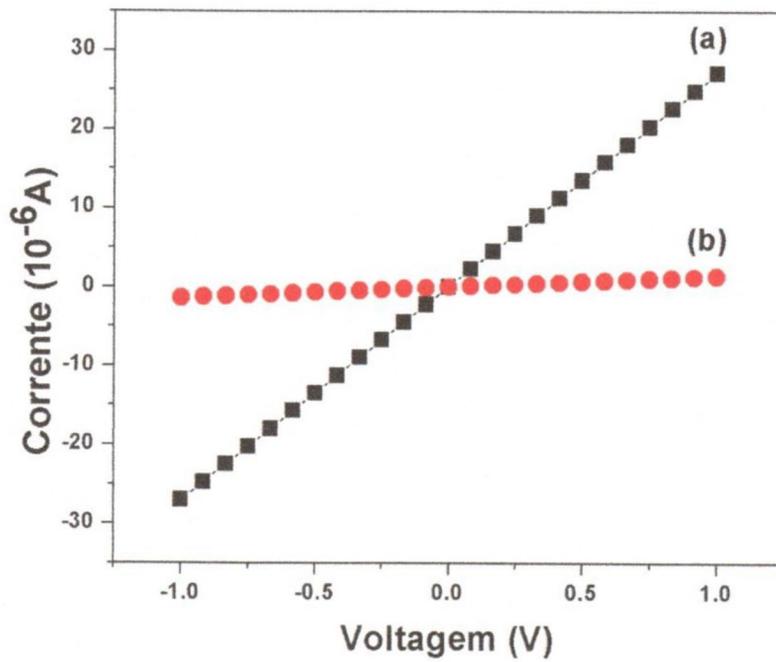


Fig. 5

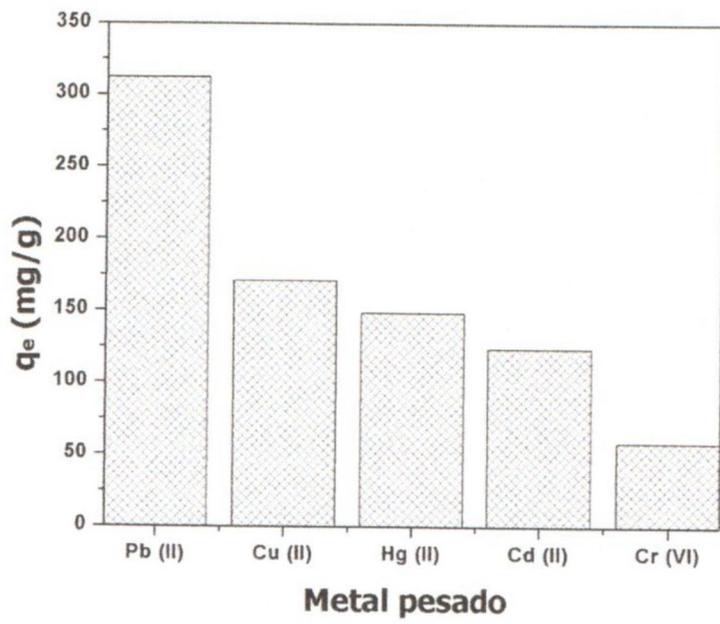


Fig. 6

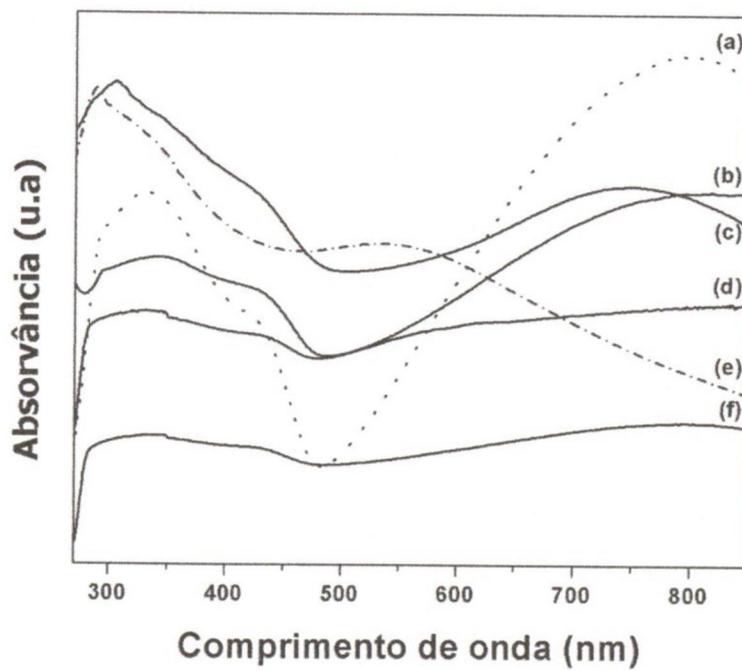


Fig. 7

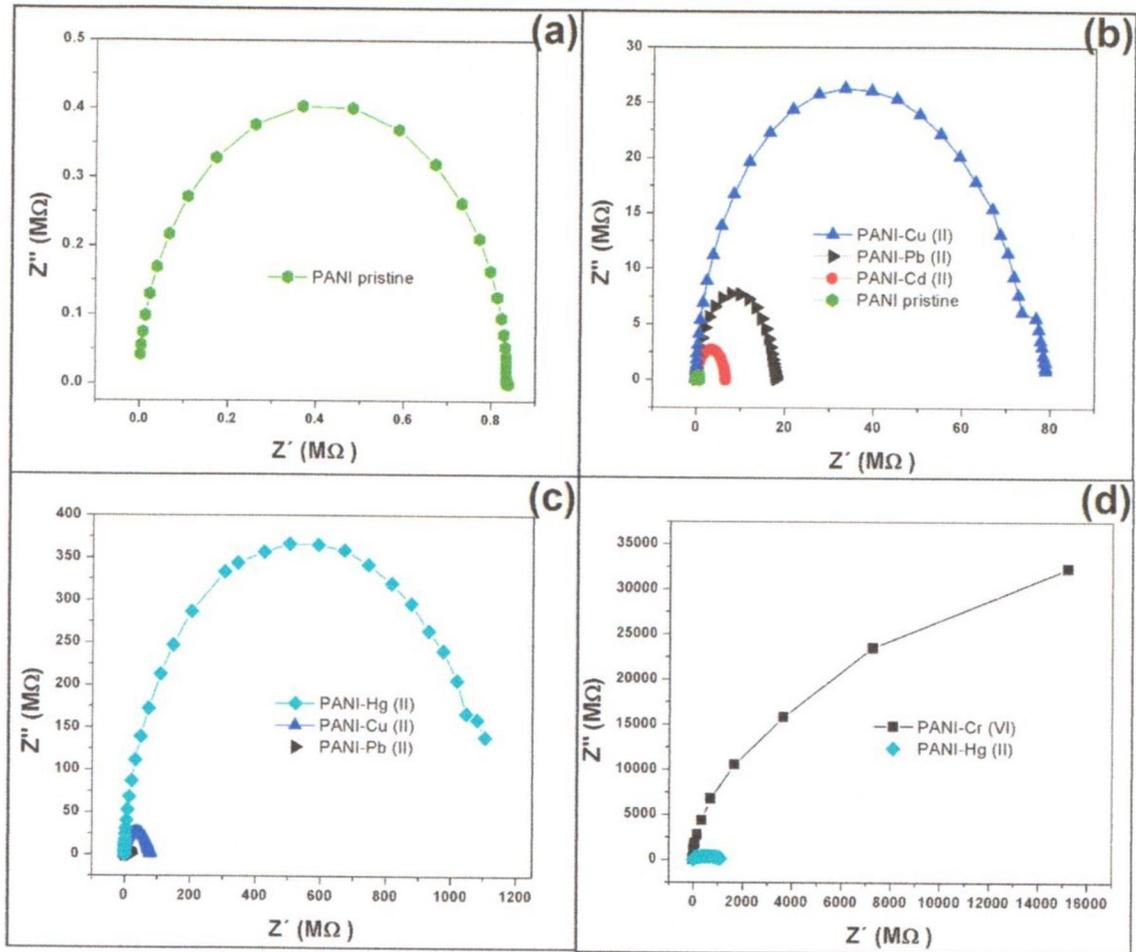


Fig. 8

**Método de produção de um compósito hierárquico
de poliestireno-polianilina e seu uso na detecção e remoção
de metais pesados presentes em meios aquosos**

RESUMO

Os polímeros intrinsecamente condutores possuem propriedades elétricas, ópticas e uma alta afinidade com diferentes compostos químicos tais como biomoléculas, íons e gases. No entanto, um dos grandes problemas que tem limitado seu uso se encontra na baixa processabilidade dos mesmos, assim como também que apresentam uma alta tendência à aglomeração diminuindo consideravelmente seu rendimento.

Pelo anterior, a presente invenção demonstra uma metodologia para a produção de um compósito hierárquico através da técnica de eletrofição para a obtenção de membranas de poliestireno (PS) e a sua subsequente modificação com polianilina. Entre as características apresentadas pelo compósito resultante se encontram, uma boa dispersão da polianilina sobre a membrana de PS, alta condutividade elétrica, porosidade, grande quantidade de sítios ativos e flexibilidade mecânica. Devido às excelentes propriedades e características do compósito hierárquico resultante, este pode ser usado em diversas áreas da ciência, tais como Química, Física, Biologia, entre outras, em aplicações como sensores, supercapacitores flexíveis, adsorventes e membranas inteligentes. Na presente invenção também se descreve a aplicação do compósito hierárquico para a detecção (óptica ou elétrica) e remoção de íons de metais pesados presentes em meios aquosos. Possibilitando seu uso em sistemas de purificação e detecção de poluentes da água.