

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*"Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Marcelo Ganzarolli de Oliveira e aprovada pela comissão julgadora"*

*Campinas, 8 de junho de 1987*

*Fernando Galembeck*

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS (IV)

SUPOSTADOS EM POLIETILENO

Tese de Mestrado

MARCELO GANZAROLLI DE OLIVEIRA

Orientador: Prof.Dr. Fernando Galembeck

Campinas

1987

a meus pais

## AGRADECIMENTOS

ao Prof. Fernando Galembeck pela valiosa e segura orientação, pelo apoio e pela incansável atenção dedicada no decorrer deste trabalho.

aos colegas do IQ, Adley, Anita, Bety, Carminha, Célia, Edu, Emokey, Fátima, Leda, Lúcia, Maria Cecília, Maria do Carmo, Mariette, Pompeu, Ralf, Ricardo, Suzana pela convivência e amizade essenciais à realização deste trabalho e em especial à Inês pela motivação que deu início a esta etapa e por sua inspiração e apoio.

à Carminha também pelas micrografias de varredura eletrônica.

ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli pela utilização do acessório para refletância interna múltipla no IV.

à Profª Lucila Cherbel Labaki pelas medidas de espalhamento de raio X de baixo ângulo.

à Valda pela atenção e pela esmerada datilografia.

a todos os funcionários que contribuíram para a realização deste trabalho.

à Direção do Instituto de Química pela oportunidade concedida.

à FAPESP pelo apoio financeiro.

e à Jacinta, pela carinhosa ajuda e compreensão, por ter estado ao meu lado nesta jornada... e por muito mais.

## ÍNDICE

|                                                                                                           | pag. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| RESUMO .....                                                                                              | iv   |
| ABSTRACT .....                                                                                            | v    |
| I- INTRODUÇÃO .....                                                                                       | 1    |
| 1. Polímeros sintéticos .....                                                                             | 1    |
| 2. Polietileno: características gerais e importância.                                                     | 1    |
| 3. Energia livre superficial .....                                                                        | 4    |
| 4. Modificação de superfície de polímeros: impregna-<br>ção com óxido metálicos .....                     | 6    |
| 5. Óxidos de manganês .....                                                                               | 9    |
| 5.1. Estrutura e propriedades .....                                                                       | 9    |
| 5.2. Transformações sob aquecimento .....                                                                 | 16   |
| 5.3. Reações de redução do $\text{MnO}_2$ e formação de óxi-<br>dos inferiores .....                      | 17   |
| 5.4. $\text{MnO}_2$ sintético hidratado .....                                                             | 20   |
| 5.5. Presença e remoção de água no $\text{MnO}_2$ hidratado.                                              | 21   |
| 5.6. Sorção de íons metálicos de meios aquosos ...                                                        | 24   |
| 5.7. Determinação da capacidade de troca iônica do<br>$\text{MnO}_2$ frente ao íon $\text{Zn}^{2+}$ ..... | 29   |
| 5.8. Relação entre capacidade de troca iônica e<br>área superficial do $\text{MnO}_2$ .....               | 30   |
| 6. Ordem a curta e a longa distância e estado amorfo.                                                     | 33   |
| 7. Morfogênese e porosidade .....                                                                         | 37   |
| 8. Compósitos polímero- $\text{MnO}_2$ - possíveis aplicações ..                                          | 42   |
| 9. Espalhamento de raio X de pequeno ângulo .....                                                         | 45   |
| 10. Espectroscopia IV de reflexão .....                                                                   | 49   |
| 11. Objetivos .....                                                                                       | 51   |

|                                                                                                                                      | pag. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| II- PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS .....                                                                                            | 52   |
| 1. Materiais e reagentes .....                                                                                                       | 52   |
| 2. Equipamentos .....                                                                                                                | 52   |
| 3. Obtenção de $\text{MnO}_2$ suportados em filmes de polietileno .....                                                              | 53   |
| 4. Obtenção de $\text{MnO}_2$ suportado em PET fibroso .....                                                                         | 58   |
| 5. Determinação da capacidade de adsorção de íon zinco pelo $\text{MnO}_2$ suportado .....                                           | 63   |
| 6. Relação entre capacidade de adsorção de íon zinco e área superficial do $\text{MnO}_2$ suportado .....                            | 75   |
| 7. Determinação em branco da adsorção de íon zinco em filmes de PEBD não impregnados .....                                           | 77   |
| 8. Determinação em branco para a adsorção de íon zinco em filmes de PEBD impregnados e submetidos à posterior remoção do óxido ..... | 77   |
| 9. Impregnação de filmes de PEBD em tempos prolongados até o desprendimento do óxido .....                                           | 79   |
| 10. Medidas de espalhamento de raio X de pequeno ângulo do $\text{MnO}_2$ suportado em PEBD .....                                    | 82   |
| 11. Microscopia eletrônica de varredura .....                                                                                        | 84   |
| 12. Espectroscopia IV de transmissão e refletância ..                                                                                | 87   |
| 13. Termogravimetria .....                                                                                                           | 93   |
| III-DISCUSSÃO .....                                                                                                                  | 96   |
| 1. Obtenção de óxido de manganês (IV) a partir da redução de permanganato em meio aquoso ácido ....                                  | 96   |
| 2. Adesão óxido-polímero .....                                                                                                       | 98   |
| 3. Massas de óxido suportado obtidas .....                                                                                           | 101  |

|                                                                                                           | pag. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4. Fotomicrografias de varredura eletrônica do óxido suportado: o modelo de gel poroso .....              | 105  |
| 5. Relação entre capacidade de adsorção de íon zinco e área superficial de $\text{MnO}_2$ suportado ..... | 116  |
| 6. Desprendimento da camada de óxido durante a imersão .....                                              | 120  |
| 7. Oxidação do polietileno .....                                                                          | 122  |
| 8. Secagem do óxido: informações obtidas dos espectros no IV .....                                        | 125  |
| 9. Termogramas .....                                                                                      | 129  |
| IV- CONCLUSÕES .....                                                                                      | 131  |
| V - REFERÊNCIAS .....                                                                                     | 134  |
| APÊNDICE I .....                                                                                          | 144  |

## RESUMO

## CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS (IV) SUPORTADOS EM POLIETILENO

Autor: Marcelo Ganzarolli de Oliveira

Orientador: Prof.Dr. Fernando Galembeck

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química

C.P. 6154 - 13081-Campinas-SP - Fevereiro de 1987

Este trabalho teve como objetivo a caracterização de óxidos de manganês(IV) ( $\text{MnO}_2$ ) suportados em polietileno de alta e de baixa densidade (PEAD e PEBD) e obtidos por imersão dos polímeros em soluções ácidas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ) de permanganato de potássio a  $80^\circ\text{C}$ . Os óxidos foram caracterizados morfologicamente e quanto à sua capacidade de adsorção de íon zinco, tendo esta sido relacionada à sua área superficial. Foi verificado que: a) as massas de  $\text{MnO}_2$  suportadas aumentam com o tempo de imersão e são maiores quando obtidas na presença de  $\text{HNO}_3$  e sobre PEAD do que quando obtidas na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e sobre PEBD. b) A área superficial dos óxidos diminui com o tempo de imersão e é maior para os óxidos obtidos na presença de  $\text{HNO}_3$  e sobre PEAD do que para os óxidos obtidos na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e sobre PEBD. c) Tanto a secagem do óxido quando o seu envelhecimento levam a uma diminuição da área superficial. d) Micrografias de varredura eletrônica revelam que o óxido seco tem a forma de um gel macroporoso com muitas rachaduras. e) No processo de deposição a superfície do polímero é oxidada. A influência dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  foi atribuída a adsorção dos mesmos sobre as cadeias poliméricas de  $\text{MnO}_2$ . As maiores massas obtidas sobre PEBD foram relacionadas à maior mobilidade das cadeias do substrato. A diminuição da área superficial e a abertura de macroporos e rachaduras foi atribuída à contração do gel, associada a reações de policondensação. Esta constatação foi verificada através da diminuição de raios de giração de microporos constatada por SAXS.

## ABSTRACT

Characterization of Manganese(IV) Oxides Supported on Polyethylene

Autor: Marcelo Ganzarolli de Oliveira

Orientador: Prof.Dr. Fernando Galembeck

Universidade Estadual de Campinas- Instituto de Química

C.P. 6154 - 13081 - Campinas-SP - Fevereiro de 1987.

The objective of this work was the characterization of manganese(IV) oxides supported on high and low-density polyethylene (HDPE and LDPE) and obtained by the immersion of the polymers in aqueous acidic solutions of potassium permanganate at 80°C. The oxides were characterized morphologically; their zinc ion adsorption capacity was determined and used to evaluate the surface area of the oxides. The following facts were verified: a) the amount of supported  $\text{MnO}_2$  increase with the immersion time and are greater when the oxide is obtained in the presence of  $\text{HNO}_3$  and on HDPE (rather than when obtained in the presence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and on LDPE); b) the surface area of the oxides decreases with the immersion time and is greater for the oxides obtained in the presence of  $\text{HNO}_3$  and on HDPE than for the oxides obtained in the presence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and on LDPE; c) both drying and aging the oxides lead to a decrease in surface area; d) scanning electron micrographies show that the dry oxide is a macroporous gel, with many cracks; e) the polymer surface is oxidized during the deposition process. The  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  ions influence was assigned to their adsorption on the  $\text{MnO}_2$  polymer chains. The greater masses obtained on LDPE were related to the greater mobility of the substrate chains. The decrease of the surface area and the opening of macropores and cracks was assigned to the gel contraction associated with polycondensation reactions. This fact was verified by the decrease of the micropores radius of gyration, measured by SAXS.



## I- INTRODUÇÃO

### 1. Polímeros sintéticos

É notória a importância tecnológica atual dos polímeros sintéticos frente à sua extensa utilização nas mais variadas áreas. Esta utilização depende essencialmente das propriedades elétricas, ópticas, térmicas, químicas e bioquímicas dos polímeros. Na maioria dos exemplos a utilização (e as limitações) destes materiais está estritamente ligada a suas propriedades mecânicas, que por sua vez dependem da constituição química, massa molecular, grau de reticulação e cristalinidade dos polímeros. Esta classe de materiais se presta também por suas características reológicas e facilidade de conformação à fabricação de inúmeros artigos de uso final, sendo os custos de transformação muito baixos.

Apesar da grande variedade de polímeros existentes, é importante notar que apenas um número relativamente pequeno dos mesmos domina o mercado em termos de sua tonelagem produzida. Dentre estes encontram-se o polietileno e o polipropileno. As vantagens da produção em larga escala destes polímeros mais versáteis têm sido sustentadas pela sua contínua substituição a materiais tradicionais, uma vez que em muitas aplicações o desempenho dos polímeros sintéticos pode ser tão bom ou melhor que o de outros materiais a custos diretos e indiretos menores.

### 2. Polietileno - características gerais e importância

O polietileno é um material termoplástico (torna-se transformável por aumento de temperatura) obtido pela polimeriza-

ção do etileno ( $H_2C=CH_2$ ) na presença de catalisadores. Dependendo da maneira de sintetizá-lo pode-se obter polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e polietileno linear de baixa densidade (PEBD, PEAB e PELBD). O PEBD é sintetizado em processos a alta pressão, o PEAD e o PELBD em processos de baixa pressão. Devido às diferenças fundamentais nos processos de alta e de baixa pressão, os materiais feitos em cada um deles são bastante diferentes em uma série de aspectos importantes. A nível de estrutura molecular existem diferenças na quantidade de ramificações e no grau de insaturação das cadeias.

A presença de ramificações reduz a capacidade das cadeias para o empacotamento orientado, isto é, para a formação de cristais. Assim os polietilenos mais ramificados são menos densos e menos cristalinos, possuem uma menor resistência mecânica e uma menor temperatura de amolecimento, são mais flexíveis e possuem uma maior permeabilidade a gases e vapores. O PEBD é aproximadamente 50% cristalino e seu ponto de fusão varia de 104 a 120°C enquanto que o PEAD tem até 90% de cristalinidade e seu ponto de fusão varia de 135 a 138°C [1].

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um desenvolvimento mais recente e tende a substituir o PEBD devido a uma combinação de fatores econômicos e de desempenho favoráveis.

Além destes tipos existem também os polietilenos de alta densidade de alto peso molecular e de ultra alto peso molecular (PEAD-APM e PEAD-UAPM) que possuem propriedades mecânicas muito superiores às dos demais polietilenos. Encontra-se ainda polietileno em diferentes subtipos (ou graus) de cada um dos tipos principais; esses vários graus oferecem um amplo espectro de propriedades mecânicas, obtidas por variação de peso molecular médio, da

distribuição de pesos moleculares, do grau e distribuição de ramificações, do grau de cristalinidade e das características morfológicas das estruturas supramoleculares. Além disto, as propriedades de um dado subtipo produzido industrialmente dependem da natureza e quantidade dos aditivos e resíduos presentes (estabilizadores, aditivos de processo, restos de catalisadores, etc.).

Quimicamente o polietileno é uma parafina de alto peso molecular e é portanto um material bastante inerte, sendo que a resistência química do PEAD é maior que a do PEBD.

Não existem solventes para o polietileno à temperatura ambiente. A temperaturas elevadas entretanto ele pode ser solubilizado em solventes como tolueno, xileno e dicloroetileno. A temperatura necessária para dissolver o polietileno nestes solventes é maior quanto mais cristalino for o polímero e varia numa faixa de 60 a 80°C para materiais comerciais [2].

O polietileno não é afetado pela maior parte dos ácidos, álcalis e soluções aquosas. Entretanto, agentes oxidantes poderosos como ácido nítrico concentrado, soluções concentradas de peróxido de hidrogênio e de permanganato de potássio são capazes de oxidar o polietileno. A resistência a esses reagentes aumenta com o aumento da densidade, devido à diminuição da permeabilidade. A oxidação do polietileno também ocorre ao ar sob exposição à luz ultravioleta e/ou elevadas temperaturas.

A escolha do polietileno como substrato neste trabalho está vinculada a alguns aspectos importantes deste polímero. O polietileno é um material de grande importância tecnológica sendo um dos polímeros mais comercializados da atualidade. (A projeção do consumo total de polietileno para o ano de 1986 na Europa Ocidental é de 5,8 milhões de toneladas, das quais, aproximadamente 4

milhões são de PEBD, 1,5 milhões são de PEAD e 0,3 milhões são de PELBD [3]. No Brasil a produção atual de PEBD é da ordem de 600.000 ton./ano e a de PEAD é de 200.000 ton./ano [4]). Ele é facilmente transformado por várias técnicas (extrusão, co-extrusão, sopro e injeção), é barato e quimicamente bem caracterizado, uma vez que em sua estrutura há poucos grupos funcionais diferentes dos que envolvem apenas ligações simples C-C e C-H.

### 3. Energia livre superficial

As moléculas que se encontram no interior de uma fase líquida são atraídas por forças iguais (na média sobre o tempo) em todas as direções, devidas às moléculas vizinhas. Na superfície líquido-ar, entretanto, as moléculas estão submetidas a forças não balanceadas, ou não equilibradas, cuja resultante é normal à superfície e aponta em direção ao interior do líquido. Assim, o maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido e em consequência a superfície tenderá a se contrair espontaneamente, para adquirir a área mínima possível. Por esta razão as gotículas de um líquido ou as bolhas de um gás tendem a adquirir uma forma esférica.

A tensão superficial de um líquido é considerada muitas vezes como a força que atua na direção paralela à superfície e se opõe a qualquer processo cujo resultado seja um aumento da área superficial.

Define-se tensão superficial ou energia livre superficial como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área por um processo isotérmico e reversível. Este trabalho pode ser visto como o gasto para trazer moléculas do inte-

rior para a superfície.

Se a tensão superficial por unidade de área for chamada de  $\gamma$ , o trabalho ( $dW$ ) necessário para um incremento  $dA$  de área será

$$dW = \gamma dA$$

Num processo termodinamicamente reversível a temperatura e pressão constantes, este trabalho corresponde a uma variação de energia livre. Temos para um processo reversível considerando variações de área [5].

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA$$

e  $\hat{a} P$  e  $T$  constantes

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} = \text{Energia livre de superfície}$$

No caso de materiais sólidos existe uma distinção entre energia livre superficial e tensão superficial. Podemos imaginar que o processo de formação de uma nova superfície em uma substância monoatômica se divide em duas etapas: primeira, o sólido ou o líquido é clivado para expor uma nova superfície, mantendo seus átomos fixos nas mesmas posições que eles ocupavam no interior da fase; segunda, os átomos da região superficial se reorganizam para ocupar suas novas posições de equilíbrio. No caso de líquidos estas duas etapas ocorrem simultaneamente, porém no caso de sólidos a segunda etapa só pode ocorrer muito lentamente devido à menor mobilidade dos átomos no sólido. Para os líquidos, a energia livre

superficial corresponde ao trabalho reversível para aumentar a superfície, isto é, o aumento da superfície por clivagem ocorre com a transferência rápida de material do interior para a superfície e o estado de equilíbrio pode ser sempre mantido durante o processo. Isto ocorrendo este será reversível. Nos sólidos este atingimento do novo estado de equilíbrio não é imediato e os processos de variação de área de sólidos serão como regra irreversíveis.

Assim enquanto que para líquidos não há distinção entre energia livre superficial e tensão superficial, no caso de sólidos a tensão superficial mede o aumento da superfície por fratura em um dado processo irreversível, enquanto que a energia livre superficial se refere ao trabalho para aumentar a superfície em um processo reversível (com transferência imediata de material do interior para a superfície e sem a intervenção de forças elásticas) o que ocorre apenas em casos especiais [5].

#### 4. Modificação da superfície de polímeros - Impregnação com óxidos metálicos

A composição da superfície e a estrutura dos polímeros orgânicos sólidos influenciam muitas de suas propriedades e usos. Molhabilidade, permeabilidade, adesão, fricção, aquisição de carga eletrostática, adsorção de corantes, biocompatibilidade e resistência a intempéries são exemplos de propriedades que possibilitam ou não a aplicação de polímeros em processos de grande importância. Estas propriedades são determinadas em grande parte pela constituição da superfície do polímero.

Os polímeros orgânicos em geral são sólidos de baixa energia livre superficial. Esta característica é atribuída à ausên-

cia de grupos quimicamente ativos em sua estrutura e ao fato de seus momentos de dipolo permanente serem muito próximos de zero. Politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno estão entre os sólidos conhecidos de menor energia livre superficial [6].

Esta característica constitui uma vantagem em relação à contaminação da superfície uma vez que a interação entre a superfície e os contaminantes é favorecida por energias superficiais altas. Por outro lado ela dificulta ou impede a utilização dos polímeros em processos como adesão, impressão, tingimento e outros. Estas limitações levaram ao desenvolvimento de uma série de métodos de modificação de superfícies de polímeros visando melhorar algumas das características superficiais destes materiais, preservando no entanto suas características de volume.

Destes métodos pode-se destacar os de enxertia radiolítica e fotoenxertia [7], aumento da fração cristalina da superfície [8], e oxidação superficial [9,10,11,12], sendo que outros métodos como SABRA [13], CASING [14] e ativação por plasma [15] podem também ser utilizados.

A oxidação da superfície de poliolefinas pode ser realizada pela simples exposição do polímero aos reagentes oxidantes. O método de De Bruyne [9] para a modificação da superfície de polietileno por oxidação com dicromato é um dos mais simples, rápidos e antigos.

Trabalhos prévios deste laboratório [16 a 25] mostraram que a superfície de polímeros pode ser modificada pela impregnação com óxidos metálicos através da imersão dos polímeros em soluções de reagentes precursores dos óxidos. Este método permite a preparação de polímeros (filmes, tubos, fibras) recobertos com óxidos de Mn, Fe, Sn, Ti e outros metais de uma forma aderente.

Galembeck [16] mostrou através de medidas de ângulo de contato que as propriedades de superfície do Teflon (PTFE) podem ser drasticamente alteradas pela deposição em sua superfície de um filme resistente de óxido de ferro III. O método para o recobrimento da superfície do Teflon com óxido de ferro foi desenvolvido por Galembeck e outros [17] através do estudo da interação do Teflon com pentacarbonilferro (uma substância organometálica líquida de baixa tensão superficial). Estes autores verificaram que este líquido é sorvido pelo polímero e reage "in situ" formando sais e óxidos de ferro que ficam incorporados à superfície.

Baunhardt-Netto e outros [19,20] utilizaram o método da sorção de pentacarbonilferro seguido de oxidação "in situ" por soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou de  $\text{KMnO}_4$  para a incorporação respectiva de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$  à superfície de Teflon na forma de depósitos uniformes. Espectros Mössbauer permitiram a identificação do óxido de ferro incorporado desta forma como  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  [20].

Galembeck e outros [21 a 24] verificaram que as superfícies de polietileno e polipropileno podem ser modificadas também pela incorporação apenas de  $\text{MnO}_2$  (ou de  $\text{MnO}_2$  dopado com outros íons metálicos como  $\text{Cu}^{++}$ ) através da imersão dos polímeros em solução ácida de  $\text{KMnO}_4$  a quente, contendo ou não outros íons. Este foi o método utilizado neste trabalho para a obtenção de compósitos polímero- $\text{MnO}_2$ .

A incorporação dos óxidos metálicos à superfície de polímeros resulta em alterações substanciais de suas propriedades. A superfície se torna molhável, adsorvente, passa a ter uma baixa resistência elétrica e sofre uma melhora considerável em suas propriedades de adesão [25].

Além do depósito aderente de óxido que se obtém por es-



tes métodos, a superfície polimérica é oxidada no processo de deposição, o que também contribui para o aumento da energia livre superficial do polímero, como se discute adiante.

Dentre os óxidos metálicos que podem ser incorporados, o óxido de manganês se destaca por suas propriedades de uso que envolvem diversas áreas importantes de aplicação como é dito adiante.

Pode-se perceber assim, que a incorporação de óxidos à superfície de polímeros, além de resultar na modificação das propriedades de superfície, resulta também na obtenção de um sistema que pode aliar um conjunto de propriedades úteis do polímero, (mecânicas, térmicas, etc.) a propriedades úteis dos óxidos.

## 5. Óxidos de manganês

### 5.1. Estrutura e propriedades

Os óxidos de manganês são utilizados em áreas de grande importância como metalurgia, catálise, tecnologia de baterias, adsorção de íons metálicos de meios aquosos, oxidações orgânicas, vidros e cerâmicas.

Seis óxidos de manganês estequiométricos são conhecidos:  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  [26,27]. Dentre estes, o  $\text{MnO}_2$  se ressalta por suas propriedades catalíticas [28,29], como importante reagente na confecção de eletrodos para baterias secas  $\text{Zn-MnO}_2$  [30,31] e pela sua ação purificadora na remoção de íons metálicos da água marinha e da água doce [32 a 36].

Além do dióxido que ocorre naturalmente como o mineral pirolusita, existe uma grande variedade de óxidos de manganês (mais de 150) cuja estequiometria se aproxima da do dióxido, mas

que possuem um grau de oxidação inferior [37]. Estas várias formas têm sido frequentemente descritas como polimorfos do  $\text{MnO}_2$  o que ressalta o caráter pouco estequiométrico deste sistema. P. Dubois [citado na ref. 37] sugere uma evolução contínua no grau de oxidação segundo a sequência  $\text{MnO}_{1,20} \rightarrow \text{MnO}_{1,33} (\text{Mn}_3\text{O}_4) \rightarrow \text{MnO}_{1,40} \rightarrow \text{MnO}_{1,50} (\text{Mn}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{MnO}_{1,60} \rightarrow \text{MnO}_{1,75} \rightarrow \text{MnO}_{1,80} \rightarrow \text{MnO}_{1,83} \rightarrow \text{MnO}_{1,90} \rightarrow \text{MnO}_{1,93} \rightarrow \text{MnO}_{1,95}$  que depende das condições e circunstâncias de formação do óxido.

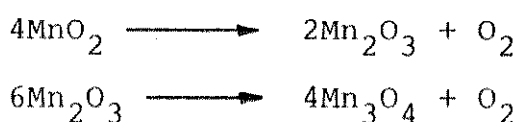
Estudos por raio X revelaram que o dióxido de manganês é um sistema complexo e pode ocorrer em diferentes estruturas conforme o óxido é obtido de soluções contendo íons diferentes [28].

O  $\text{MnO}_2$  pode ser sintetizado por uma grande variedade de métodos [38,31,28]. De acordo com sua classificação cristalográfica podemos considerar os seguintes tipos de dióxido:

$\beta\text{MnO}_2$ : é a pirolusita ou polianita e é a única forma estequiométrica de  $\text{MnO}_2$ . O  $\beta\text{MnO}_2$  tem um retículo tetragonal do tipo rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e a estrutura consiste de uma rede de cadeias simples de octaedros de  $\text{MnO}_6$  como está representado na figura 1. Cada octaedro compartilha dois vértices opostos com seus vizinhos enquanto que cadeias vizinhas compartilham apenas os cantos.

O  $\beta\text{MnO}_2$  também exibe formas não estequiométricas de composição  $\text{MnO}_x$  ( $1,93 < x < 2,0$ ). Há evidências de que algumas amostras de  $\beta\text{MnO}_2$  perdem oxigênio quando deixadas envelhecer por longos períodos [26].

Experimentos termogravimétricos com o  $\beta\text{MnO}_2$  mostram que as reações



ocorrem a  $600^{\circ}$  e  $1000^{\circ}$  C respectivamente [26].

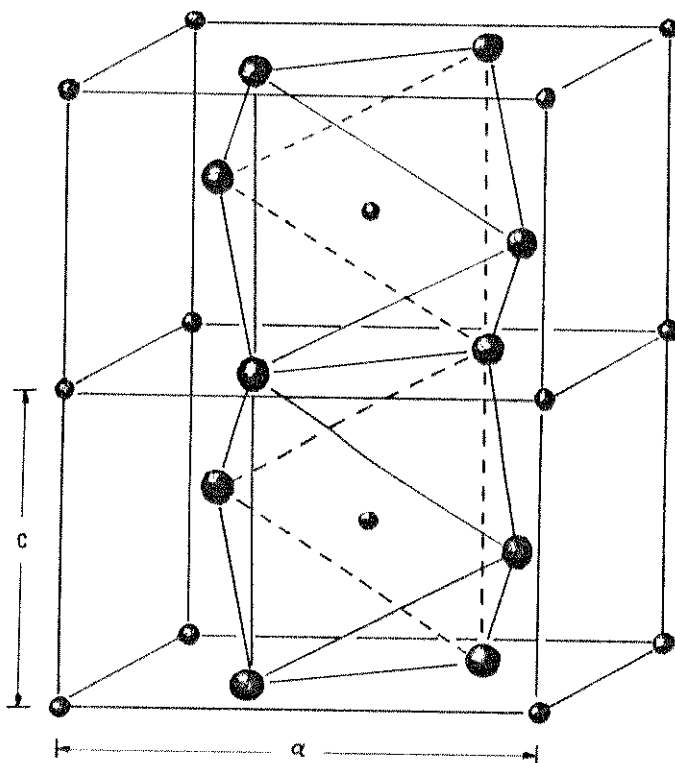


Figura 1. Estrutura tetragonal (tipo rutilo) da pirolusita.

Ramsdelita: é um mineral raro e constitui uma segunda forma cristalina de  $\text{MnO}_2$ . Ela possui uma estrutura similar ao  $\beta\text{MnO}_2$  porém contém cadeias octaédricas duplas como está representada na figura 1A. Cada octaedro de  $\text{MnO}_6$  compartilha dois vértices com os da outra cadeia e unidades vizinhas compartilham apenas os cantos. A união destas duas cadeias origina sítios tetraédricos intersticiais.

Os cristais de ramsdelita são usualmente mal formados [30]. Acredita-se que uma outra forma chamada de  $\gamma\text{MnO}_2$  seja também ramsdelita pouco cristalina ou uma estrutura intermediária entre ramsdelita e pirolusita [28].

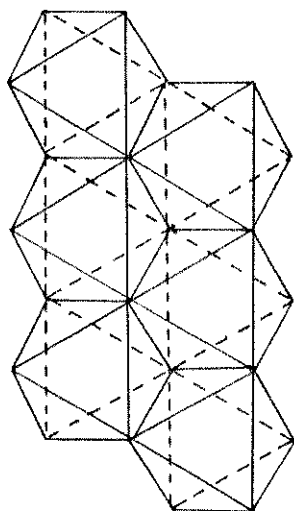


Figura 1A. Cadeia dupla de octaedros de  $\text{MnO}_6$  característica da ramsdelita.

$\alpha\text{MnO}_2$ : se refere a um grupo de dióxidos de manganês que sempre contém um íon estranho como  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ba}^{2+}$  presente nos interstícios e que estabiliza a estrutura.

As formas  $\alpha$  são usualmente obtidas pela redução de  $\text{KMnO}_4$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{HCl}$  e só podem ser isoladas na presença de um cátion grande. Os minerais holandita, criptomelano e coronadita formam junto com o  $\alpha\text{MnO}_2$  uma série isoestrutural de fórmula geral  $\text{A}_{2-\text{Y}}\text{B}_{8-\text{Z}}\text{X}_{16}$  onde A é um cátion grande como  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$ , B é  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  e X é  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$ . Nestas estruturas alguns íons  $\text{Mn}^{4+}$  são substituídos por íons  $\text{Mn}^{2+}$  permitindo a acomodação de outros íons positivos nos seus interstícios para atingir a neutralidade elétrica.

O psilomelano  $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$  possui uma composição similar à da holandita. A estrutura do primeiro consiste de sequências de três octaedros unidos por sequências de dois octaedros,

formando uma série de túneis que contém íons  $\text{Ba}^{2+}$  e moléculas de água no seu interior, como está representado na figura 2.

O  $\alpha\text{-MnO}_2$  apresenta troca iônica de cátions como nos zeólitos, tendo-se observado que íons  $\text{Ag}^+$  entram na estrutura mais rapidamente do que íons maiores como  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$  [26].

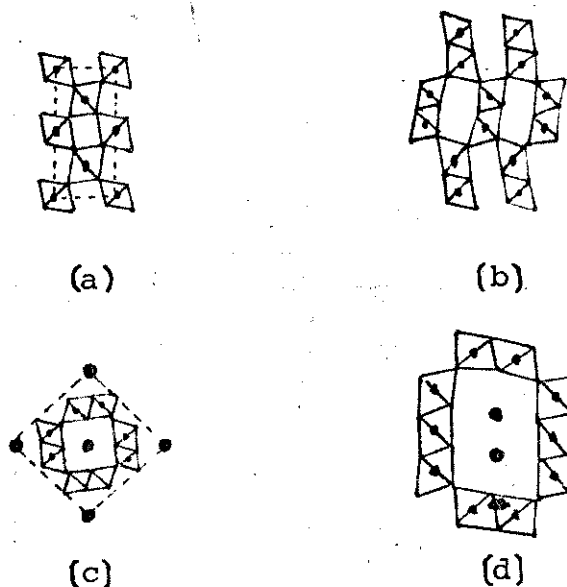


Figura 2. Projeção na direção do eixo C das estruturas de (a)  $\delta\text{-MnO}_2$ , (b) ramsdelita, (c) holandita, (d) psilomelano.

$\delta\text{-MnO}_2$ : se refere a um grupo de óxidos também pouco cristalino e que pode conter íons estranhos. Podem ser preparados pela oxidação de  $\text{Mn(OH)}_2$  em meio alcalino ou pela redução de permanganatos.

Além destas, outras formas cristalográficas de  $\text{MnO}_2$  são descritas na literatura [26,27] como  $\eta\text{-MnO}_2$  e  $\epsilon\text{-MnO}_2$ , podendo estas ser encaradas apenas como formas intermediárias metaestáveis. Estas classificações cristalográficas foram efetuadas principalmente através de diagramas de pó de raio X.

Um aspecto interessante de alguns óxidos de manganês na-

turais é o da existência de estruturas em camadas, ou lamelares. Existem muitos óxidos de manganês naturais mal definidos que lembram minerais argilosos do tipo lamelar que provavelmente possuem como estes, estruturas em camada. A litioforita bem cristalizada  $(\text{Al}_{0,68}\text{Li}_{0,32})\text{Mn}_{0,17}^{2+}\text{Mn}_{0,82}^{4+}\text{O}_2(\text{OH})_2$ , possui uma estrutura de duas camadas de composição  $\text{MnO}_2$  e  $(\text{Li}, \text{Al})(\text{OH})_2$  que são mantidas juntas por ligações O-H-O como no  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , sendo que o arranjo detalhado dos cátions nesta estrutura não é bem conhecido.

Um óxido de manganês lamelar essencialmente do mesmo tipo é o que ocorre na calcofanita,  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , na qual se alternam camadas de  $\text{MnO}_2$  e camadas contendo água ou hidróxidos e íons zinco [27].

O  $\text{MnO}_2$  tem sido um importante reagente na confecção de baterias desde 1890 quando o sistema Zn- $\text{MnO}_2$  proposto por Leclanché [citado na ref. 30] passou a ser usado na forma de célula seca. O sistema eletroquímico usualmente presente nesta bateria pode ser representado por  $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$ . As reações que ocorrem neste sistema são complexas e dependem do pH e da composição do eletrólito.

Uma das primeiras teorias sobre a descarga do eletrodo de  $\text{MnO}_2$  considera que o hidrogênio é o primeiro produto das reações e é em seguida oxidado pelo  $\text{MnO}_2$ , que age assim como despolarizador [39].

O método de difração de raio X foi utilizado por vários autores [39] para estabelecer a correlação entre a estrutura cristalina do  $\text{MnO}_2$  e a sua eficiência como despolarizador. Entretanto, este problema se mostrou complicado uma vez que, com a possível exceção de pirolusita, a maior parte dos  $\text{MnO}_2$  naturais são misturas de diferentes formas cristalinas incluindo material mal cristali-

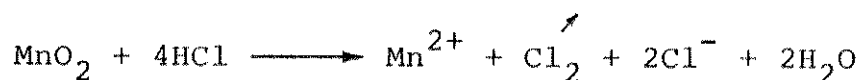
lizado. Estas formas são difíceis de serem identificadas pela sua aparência física e mesmo por métodos de raio X as estruturas características dos óxidos podem ser obscurecidas por variações no grau de cristalinidade entre amostras de origem similar.

Delano [citado na ref. 39] estudou o efeito do método de preparação sobre a estrutura cristalina dos  $\text{MnO}_2$  sintéticos e verificou que muitas amostras podem ser consideradas como espécies cristalizadas imperfeitamente, uma vez que os difratogramas de raio X são intermediários entre os das formas cristalinas puras.

Cole et al. [citado na ref. 28] consideraram tanto os  $\text{MnO}_2$  sintéticos como os naturais como possíveis misturas de duas ou mais formas cristalinas.

A literatura indica que as formas indicadas como  $\gamma\text{MnO}_2$  (tanto as sintéticas como a natural, ramsdelita) são preferíveis para o uso em baterias secas [26,39].

A estabilidade do  $\text{MnO}_2$  se deve essencialmente à sua insolubilidade. Ele é entretanto rapidamente atacado por agente redutores em solução ácida como por exemplo na oxidação de ácido clorídrico concentrado de acordo com a reação

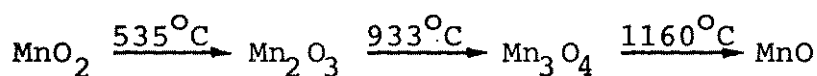


O  $\text{MnO}_2$  é também o catalisador mais ativo para a oxidação do monóxido de carbono à temperatura ambiente [29], o que lhe confere um papel de grande importância considerando-se a possibilidade de sua utilização no controle da poluição atmosférica, como oxidante de CO emanado por indústrias ou pela descarga de veículos a combustão.

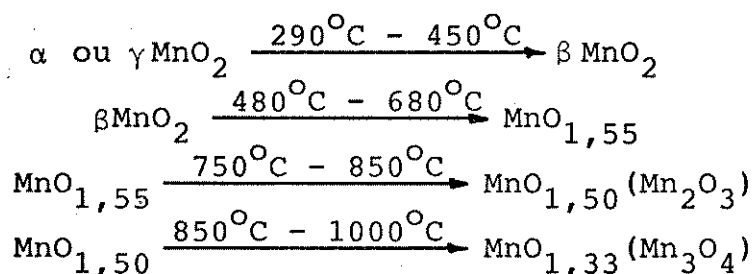
## 5.2. Transformações sob aquecimento

Todos os óxidos e hidróxidos de manganês quando aquecidos a aproximadamente  $1000^{\circ}\text{C}$  transformam-se em  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [26].

A partir de medidas magnéticas, foi proposta a seguinte transformação tripla para o  $\text{MnO}_2$  [40]



A associação entre análise termodiferencial, termomagnética e por raio X [40] mostra a seguinte sequência de transformações:



Kozawa [41] verificou que no aquecimento de um óxido sintetizado eletroliticamente (supostamente  $\gamma\text{MnO}_2$ ), o valor de  $X$  no  $\text{MnO}_X$  decresce com o aumento da temperatura de aquecimento variando de 1,977 a 1,946 como está representado na figura 4 e que além disso, um filme de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  se forma na superfície do  $\text{MnO}_2$  quando este é aquecido acima de  $450^{\circ}\text{C}$ .



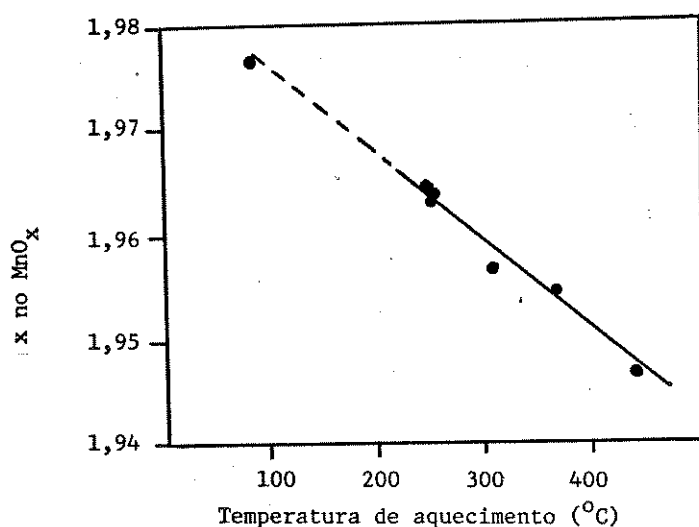


Figura 4. Resultado da análise de  $\text{MnO}_2$  eletrolítico aquecido a várias temperaturas; valores de X no  $\text{MnO}_X$  [42].

### 5.3. Reações de redução do $\text{MnO}_2$ - formação de óxidos inferiores

Como foi mencionado, os óxidos de manganês são sólidos em geral não estequiométricos. Variações de composição são comuns para a maior parte dos sistemas de óxidos nos quais o átomo metálico pode exibir dois ou mais estados de valência. O  $\text{MnO}_2$  em geral se constitui de uma matriz concentrada de íons  $\text{Mn}^{4+}$  na qual estão presentes íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  em quantidades que variam dependendo do tipo de óxido, do seu método de preparação, do envelhecimento e de outros fatores relacionados à sua história [27,28]. Mesmo nos cristais bem formados é comum encontrarmos substituições do tipo  $\text{Mn}^{4+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{M}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{OH}^-$  [28].

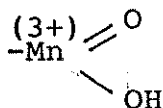
No caso dos óxidos de manganês suportados em polímeros, estudos anteriores realizados em nosso laboratório por espectroscopia ESR [23] indicaram a presença de íons  $\text{Mn}^{2+}$  na estrutura do óxido suportado em polietileno e polipropileno, obtido na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Além disso, a análise por ESCA do óxido de manganês depositado em PEBD na presença de  $\text{HNO}_3$  [42,43] mostra que para tempos de deposição de até 2 h, a "binding energy" (BE) do  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  corresponde à obtida para o  $\beta\text{MnO}_2$  enquanto que para tempos maiores o valor da BE se aproxima do obtido para o  $\gamma\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

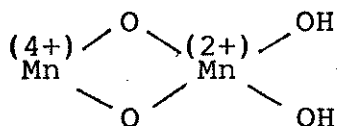
Os íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  podem estar presentes no óxido de composição  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que ocorre como o mineral manganita. Este óxido é também o produto final da descarga do eletrodo de  $\text{MnO}_2$  tipo Leclanché [28,30,41,44] e da redução do  $\text{MnO}_2$  com  $\text{Mn}^{2+}$  em pH de 4 a 5 na ausência de zinco [30,44].

A estrutura da manganita foi objeto de longa controvérsia na literatura [28,45] com respeito à valência dos átomos de manganês, considerando-se a possibilidade de eles serem trivalentes ou metade divalentes, metade tetravalentes.

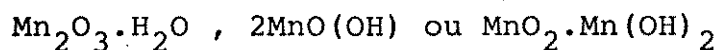
No primeiro caso a fórmula estrutural seria:



A segunda alternativa sugere a fórmula



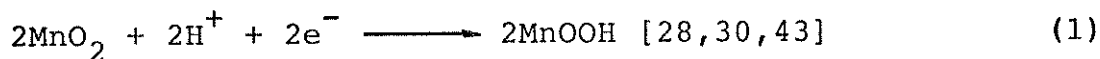
que também pode ser representada por



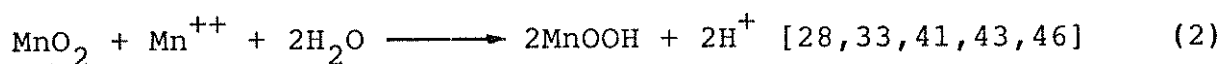
Krishnan e Banerjee [45] concluíram através de medidas de anisotropia magnética que o  $\text{MnO}(\text{OH})$  deve ser composto por partes iguais de  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , embora outros autores tenham evidenciado

do também a presença de  $\text{Mn}^{3+}$  [28].

A formação de  $\text{MnOOH}$  pela redução do  $\text{MnO}_2$  na presença e na ausência de  $\text{Mn}^{2+}$  pode ser representada pelas seguintes equações

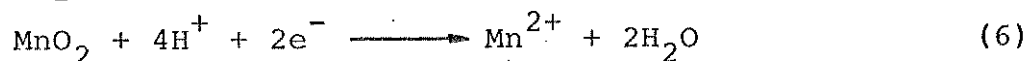
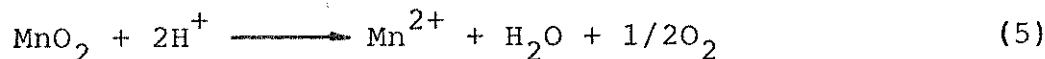
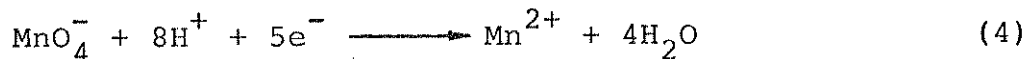
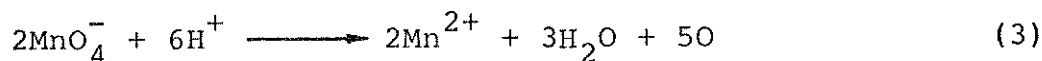


e



Apesar da reação (2) ser favorecida em meio básico, foi verificado que na superfície do óxido a reação entre  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}^{2+}$  pode ocorrer em valores de pH tão baixos quanto 1 [28].

Durante a deposição de  $\text{MnO}_2$  nos polímeros pela redução do  $\text{MnO}_4^-$  em meio ácido, pode haver formação de  $\text{Mn}^{2+}$  através das seguintes reações:



Além disso a presença de  $\text{Mn}^{3+}$  pode se originar do equilíbrio



A consideração das reações acima juntamente com as evidências das medidas de ESCA e de espectroscopia ESR, mostra que o  $\text{MnO}_2$  depositado nos polímeros a partir da redução de  $\text{KMnO}_4^-$  constitui um sistema não estequiométrico com a presença ao menos de

ions  $\text{Mn}^{2+}$ , que devem estar tanto incorporados no volume do sólido como adsorvidos em sua superfície. A sua fórmula portanto seria expressa mais corretamente por  $\text{MnO}_x$  onde  $x < 2$ . Será adotada entretanto a representação  $\text{MnO}_2$ , devendo ficar implícito que o valor 2 é uma aproximação.

A complexidade deste sistema vai além de sua estequiometria não definida, o que fica claro quando se considera também a presença de água e de cátions e ânions estranhos na sua estrutura.

#### 5.4. $\text{MnO}_2$ sintético hidratado

A elucidação da morfologia e da estrutura dos dióxidos de manganês naturais revelou-se como um tópico de grandes dificuldades, devido à complexidade já observada em formas cristalinas como consta da seção anterior. Entretanto, em vista da importância deste material em uma série de aplicações, uma grande atenção foi dada ao estudo de óxidos de manganês preparados sinteticamente sob condições controladas como pode-se verificar nas referências 28, 29, 31, 38, 47, 48.

O  $\text{MnO}_2$  sintético preparado pela redução de soluções de  $\text{KMnO}_4$  pode ser chamado de  $\text{MnO}_2$  hidratado (hidrous  $\text{MnO}_2$  [47]) devido ao grande conteúdo de água quimicamente ligada que o mesmo contém. Ele é raramente estequiométrico e pode ser considerado como uma molécula gigante formada por cadeias poliméricas de  $\text{MnO}_2$  [48] sendo em geral amorfo.

Pode-se distinguir ao menos dois tipos de água no  $\text{MnO}_2$  hidratado: água fisicamente adsorvida e água quimicamente associada. Esta água está contida na estrutura porosa do  $\text{MnO}_2$  em vários estados de associação; as cadeias poliméricas podem ser clivadas

e hidrolisadas resultando grupos hidroxila.



O óxido resultante pode assim ser considerado como um tipo de hidro-gel.

Os  $\text{MnO}_2$  hidratados sintetizados pela maior parte dos métodos existentes são em geral muito pouco cristalinos, isto é, possuem um grau de ordem muito baixo. Apesar de os dados de raio X não permitirem uma caracterização definida destes materiais, os difratogramas em alguns casos sugerem que as preparações tem alguma relação com o  $\rho\text{MnO}_2$  [47,49].

Os óxidos de manganês formados pela oxidação de  $\text{Mn}^{2+}$ , pela redução de  $\text{MnO}_4^-$  ou pela decomposição de complexos solúveis de  $\text{Mn}^{3+}$  são algumas vezes de natureza coloidal formando dispersões que são estáveis por longos períodos de tempo [49] e que tem capacidade de absorver uma grande quantidade de metais aquosos [32].

#### 5.5. Presença e remoção de água, no $\text{MnO}_2$ hidratado

A natureza da água combinada com vários dióxidos de manganês tem sido alvo de muitos estudos na literatura [29 e 50-53] em especial devido à constatação de que na cela seca de Leclanché [30] o  $\text{MnO}_2$  com alto conteúdo de água é mais eficiente como despolarizante.

O estado da água no  $\text{MnO}_2$  é determinado pela intensidade da ligação da molécula de água à estrutura do óxido. De acordo com Glemser [citado na ref. 50] a maior proporção da água no  $\text{MnO}_2$  hi-

dratado corresponde à água fracamente ligada. Sasaki [citado na ref. 50] concluiu que a água removida abaixo de  $110^{\circ}\text{C}$  corresponde à água fisicamente adsorvida enquanto que a perda de massa entre  $110^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de decomposição representa a água combinada com o óxido. Vosburg [30] propôs que na estrutura do  $\text{MnO}_2$  alguns íons óxido são substituídos por  $\text{OH}^-$ .

A molécula de água na estrutura do  $\text{MnO}_2$  pode estar presente como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$  segundo a descrição de Glemser que estabeleceu definitivamente a presença de grupos  $\text{OH}^-$  no  $\text{MnO}_2$  através de análise termodiferencial e de medidas de ressonância magnética de próton.

Foote et al. [54] verificaram que a adsorção superficial de água só é significativamente reduzida quando a temperatura do óxido é elevada acima da temperatura de decomposição; Sasaki [citado na ref. 50] mostrou que a quantidade de água readsorvida pelo óxido decresce gradualmente com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tvarusko [50] determinou o conteúdo de água de amostras naturais e sintéticas de  $\text{MnO}_2$  hidratado e verificou que a água total variava de 1% (para o  $\beta\text{MnO}_2$  cristalino) a 20% para os  $\text{MnO}_2$  hidratados sintéticos e que o grau de readsorção de vapor de água depende da temperatura de secagem e decresce com o aumento de temperatura.

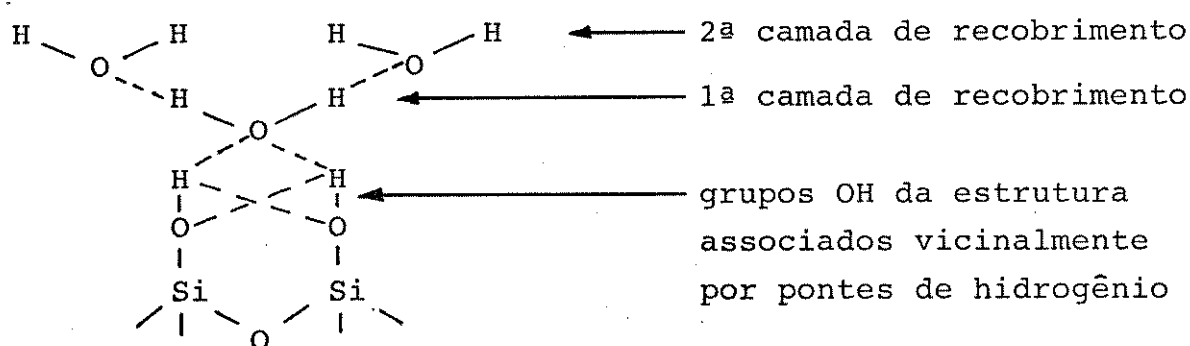
Lee et al. [52] estudaram a energética de dessorção de água de amostra de  $\gamma\text{MnO}_2$  sintético obtido por eletrodeposição utilizando uma técnica termogravimétrica designada por TPD (temperature program desorption) em uma faixa de 20 a  $450^{\circ}\text{C}$ . A análise dos produtos de dessorção por espectroscopia de massa, durante o tratamento térmico do óxido indica que a água é o principal produto

removido até  $260^{\circ}\text{C}$  juntamente com algum dióxido de carbono e traços de nitrogênio. Acima desta temperatura passa a haver liberação de oxigênio, que passa a ser o principal produto acima de  $400^{\circ}\text{C}$ .

As curvas TPD indicam a existência de três tipos de água designadas por I, II e III.

O tipo I é observado como um ombro a  $120^{\circ}\text{C}$  e é associado à remoção reversível de água molecular. O tipo II apresenta um máximo a  $200^{\circ}\text{C}$ , é irreversível e possui dois componentes atribuídos a reações de dehidroxilação (oxidação) e ao esvaziamento de microporos; o tipo III é atribuído à remoção de oxigênio e envolve provavelmente a remoção de grupos OH da estrutura e de oxigênio adsorvido quimicamente na superfície, apresentando um máximo a  $350^{\circ}\text{C}$ .

Lee observou que certas moléculas de água adsorvidas fisicamente estão ligadas a grupos OH da estrutura do óxido através de pontes de hidrogênio de maneira equivalente à que foi verificada por Hair [55] para o  $\text{SiO}_2$ . A conformação da água adsorvida no  $\text{SiO}_2$  pode ser visualizada como:



Foi verificado [48] que a água ligada quimicamente ao  $\text{MnO}$  hidratado ainda permanece em sua estrutura mesmo a temperaturas altas e que o espectro IV de amostras aquecidas a aproximadamente  $700^{\circ}\text{C}$  possui as bandas de absorção correspondentes à

água quimicamente ligada.

#### 5.6. Sorção de íons metálicos de meios aquosos

Os óxidos de manganês hidratados especialmente quando recentemente preparados adsorvem uma grande variedade de cátions a partir de soluções com a simultânea liberação de íons hidrogênio, o que faz com que o seu papel na remoção de íons de metais aquosos, especialmente de metais pesados, seja o objetivo de estudos contínuos em muitas áreas de pesquisa. Determinou-se [33] que a concentração de Co, Zn e de outros metais pesados de importância na agricultura é bastante elevada nos óxidos de manganês hidratados existentes nos solos. Grandes quantidades de Co, Ni, Cu e outros metais pesados ocorrem também nos nódulos de manganês existentes em depósitos submarinos [34,35,49].

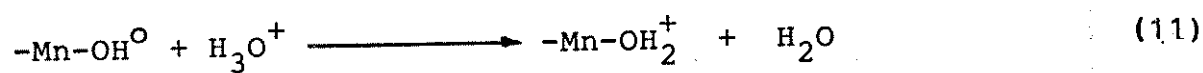
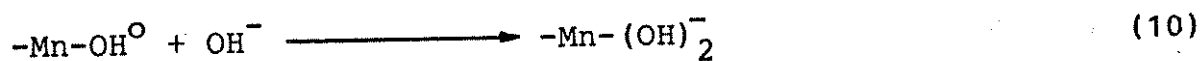
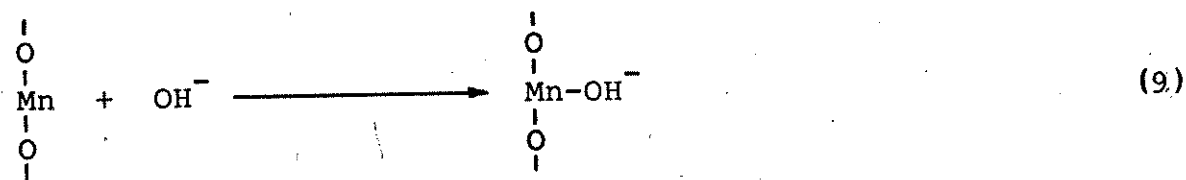
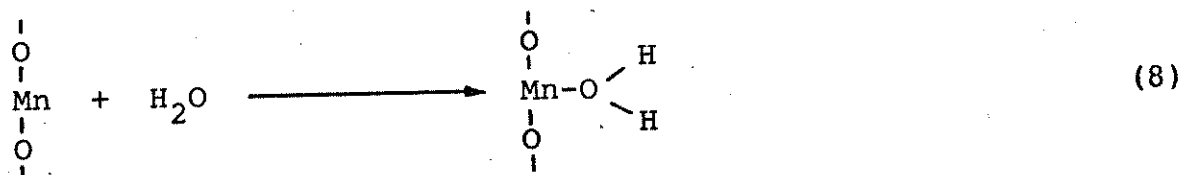
Morgan e Stumm [49] explicaram a alta capacidade de sorção de metais pelo  $\delta\text{MnO}_2$  como o resultado da formação de complexos de superfície ou de troca iônica. Eles sugeriram que íons metálicos fortemente hidrolizáveis podem ser sorvidos em maior extensão do que íons metálicos fracamente hidrolizáveis.

A natureza da dupla camada elétrica que separa o óxido metálico da solução aquosa tem sido estudada para vários óxidos metálicos [47]. A variação do potencial elétrico através da interface óxido-solução pode ser vista como o resultado da transferência de íons determinantes de potencial através da mesma.

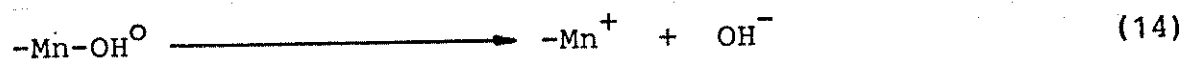
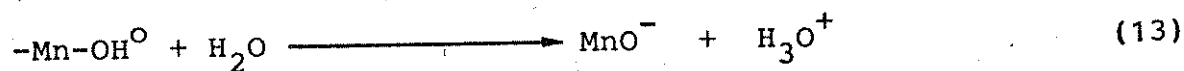
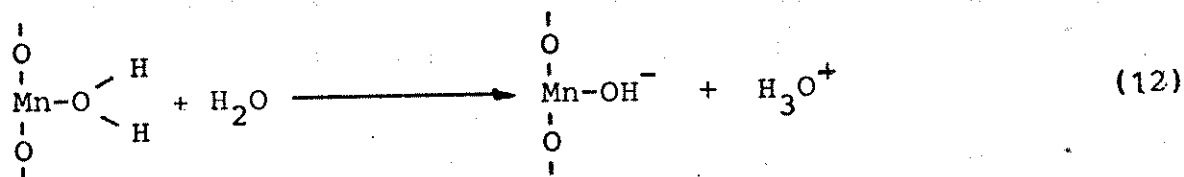
A geração de carga na interface óxido-solução pode ser o resultado tanto da adsorção de íons  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ou de moléculas de água da solução como da dissociação de grupos superficiais através de reações ácido-base gerando sítios positivos ou negativos.



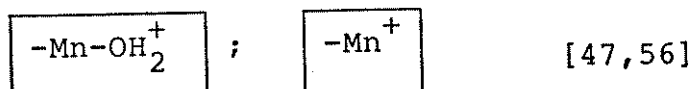
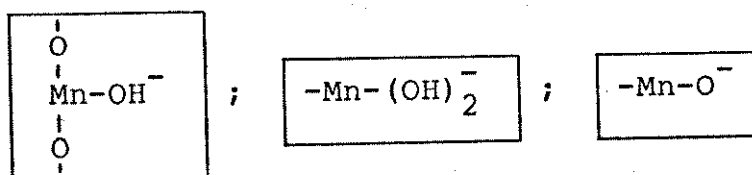
### hidratação da superfície



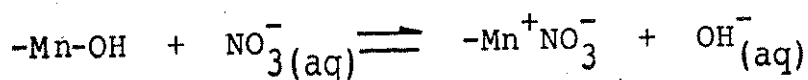
### dissociação dos grupos superficiais



Portanto, no processo global de hidratação e dissociação podem ser gerados os seguintes sítios carregados.



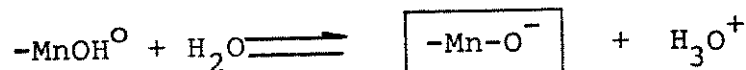
Os sítios carregados que se formam podem adsorver cations e ânions do eletrólito eletrostaticamente (como contra-ions) através de reações de troca iônica, como as que estão representadas abaixo



Observou-se [47] que os íons hidrogênio e hidroxila desempenham um papel decisivo na determinação do sinal e da magnitude da carga superficial e são portanto os íons determinantes do potencial para a superfície. Como consequência os óxidos metálicos podem ser caracterizados pelo pH da solução para o qual a carga superficial é zero. Este pH é um parâmetro conveniente para caracterizar a natureza anfótera do óxido metálico e é referido como pH (PCZ) (PCZ = ponto de carga zero). Para um pH abaixo do pH (PCZ) a carga superficial é positiva e para um pH acima do pH (PCZ) a carga superficial é negativa. Além disso o pH (PCZ) é útil para predizer a natureza das reações na superfície.

Morgan e Stumm [49] determinaram que o pH (PCZ) do  $\text{MnO}_2$  hidratado varia de 1,5 a 2,7 enquanto que o valor encontrado por Murray [47] é de aproximadamente 2,25. Estes valores baixos para o pH (PCZ) implicam em que o  $\text{MnO}_2$  é um ácido mais forte que a maioria dos outros óxidos metálicos.

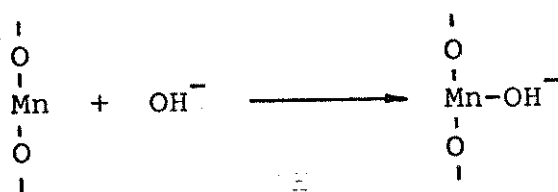
A localização exata do pH (PCZ) vai depender da acidez relativa dos grupos superficiais. Isto é, considerando-se a sequência de reações abaixo



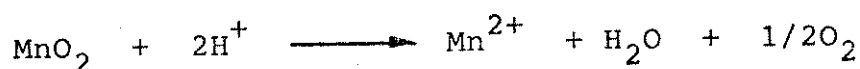
O pH (PCZ) irá corresponder a um valor de pH para o qual um número igual de  $-\text{Mn}-\text{OH}_2^+$  e  $-\text{Mn}-\text{O}^-$  estão presentes, isto é quando a carga superficial resultante é zero. Assim abaixo do pH (PCZ) o grupo predominante é  $-\text{Mn}-\text{OH}_2^+$  ou  $-\text{Mn}^+$  resultante da reação



e a carga superficial é positiva. Acima do pH (PCZ) o grupo predominante é  $-\text{MnO}^-$  ou  $\text{Mn}-(\text{OH})_2^-$  ou ainda  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{Mn}-\text{OH}^- \\ | \\ \text{O} \\ | \end{array}$  resultante das reações



O modelo de adsorção reversível de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  pelo dióxido de manganês hidratado torna-se mais complicado para valores de pH inferiores a 3,5. Abaixo deste valor, dados termodinâmicos da literatura [37] para o manganês mostram que o  $\text{MnO}_2$  se torna instável com relação à oxidação de água, o que sugere que pode haver redução do  $\text{MnO}_2$  pela água com liberação de  $\text{Mn}^{2+}$  segundo a reação

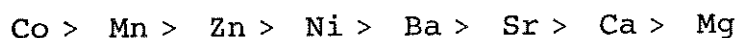


que é bastante lenta.

Assim, em valores de pH de 2 a 3, é possível que pequenas quantidades de  $Mn^{2+}$  sejam liberadas e readsorvidas especificamente pela superfície negativa, atuando desta forma como um outro íon determinante do potencial.

Resultados de determinação de densidade de carga superficial indicam que o  $MnO_2$  tem uma carga superficial muito superior que a do  $SiO_2$ . Uma possível explicação para isso é o fato de que o  $Mn^{2+}$  pode estar agindo como íon determinante do potencial em pHs abaixo de 3,5 [47]. Pode-se ressaltar ainda que a grande adsorção específica de metais pelo  $MnO_2$  hidratado sugere que a sua química de superfície é mais similar a do  $TiO_2$  do que à do  $SiO_3$ . Apesar de o  $MnO_2$  hidratado e o  $SiO_2$  possuírem pH (PCZ) similares, as suas características químicas de superfície são muito diferentes [36].

Os íons de metais de transição são muito mais fortemente adsorvidos pelo  $MnO_2$  hidratado do que os íons de metais alcalinos terrosos, quando se faz a comparação a iguais concentrações. A ordem de seletividade observada por Murray [36] foi:



O grau de adsorção foi também relacionado à reversibilidade da adsorção.  $Na^+$  e  $K^+$  são os íons que adsorvem mais fracamente sobre  $MnO_2$  e suas isotermas de adsorção são completamente reversíveis com a diminuição do pH. Os íons de metais alcalinos terrosos são adsorvidos em maior extensão que os íons de metais alcalinos e também exibem um pequeno grau de irreversibilidade, que se reflete no fato de eles apresentarem alguma adsorção específica no pH (PCZ). Esta adsorção específica aumenta de Mg para Ba.

Os íons de metais pesados são os que mostram a maior afinidade pelo  $\text{MnO}_2$  hidratado. Eles também mostram o maior grau de irreversibilidade na adsorção e os maiores potenciais de adsorção específica, que são determinados pela quantidade de metal que é adsorvido pela superfície do óxido na ausência de qualquer atração eletrostática, no pH (PCZ) [36].

#### 5.7. Determinação da capacidade de troca iônica do $\text{MnO}_2$ frente ao íon $\text{Zn}^{2+}$

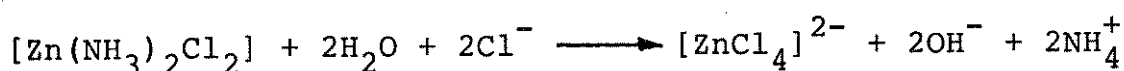
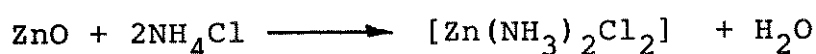
Como já foi mencionado, o  $\text{MnO}_2$  (e outros óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) tem a capacidade de adsorver íons metálicos quando é colocado em contato com soluções de sais destes íons. Quando  $\text{MnO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  em pó são agitados com soluções de sais de zinco, íons  $\text{Zn}^{2+}$  são adsorvidos enquanto íons  $\text{H}^+$  são liberados. A razão molar de  $\text{H}^+$  liberado para  $\text{Zn}^{++}$  adsorvido depende do material e da condição da superfície, porém a razão é frequentemente próxima de um número inteiro (1, 2 ou 3). No caso do  $\text{MnO}_2$  o valor é próximo de 2 e no caso da sílica é próximo de 3 [57]. A reação de adsorção, neste caso, é um tipo de reação de troca iônica na qual a superfície hidratada do óxido atua como um agente quelante bidentado ou tridentado.

A adsorção de cátions pelo  $\text{MnO}_2$  hidratado depende da concentração do cátion e do pH da solução que contém este cátion. Portanto, estas condições devem ser mantidas constantes para que se possa determinar as capacidades relativas de troca iônica do  $\text{MnO}_2$ .

Kozawa [58] verificou que soluções de  $\text{ZnO}$  0,005-1 M em  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5-2 M tem um pH próximo de 7 e além disso tem uma grande ação tamponante. Desta forma estas soluções podem ser utilizadas

para se determinar a adsorção de íon zinco pelo  $\text{MnO}_2$  em um pH constante próximo de 7.

Na solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnO}$ , o complexo de  $\text{Zn}^{++}$  predominante é  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  [58]. As reações que descrevem a formação e dissociação deste complexo (sem considerar espécies intermediárias) são:



Os íons  $\text{H}^+$  liberados na adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  a partir do complexo  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  são neutralizados pelas hidroxilas resultantes da conversão de  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  a  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ .

Verificou-se [59] que apesar de o íon  $\text{NH}_4^+$  sofrer reação de troca iônica com o  $\text{MnO}_2$ , na adsorção competitiva o  $\text{Zn}^{2+}$  (divalente) tem uma afinidade bastante superior que o  $\text{NH}_4^+$  (monovalente) pelos sítios de adsorção do  $\text{MnO}_2$  e que mesmo nas soluções empregadas onde a concentração de  $\text{NH}_4^+$  é muito maior que a concentração de  $\text{Zn}^{++}$ , a contribuição do íon  $\text{NH}_4^+$  não precisa ser considerada.

#### 5.8. Relação entre capacidade de troca iônica e área superficial do $\text{MnO}_2$

Kozawa [58] mediu a área superficial de várias amostras de  $\text{MnO}_2$  incluindo  $\text{MnO}_2$  eletrolítico aquecido a várias temperaturas, pelo método BET [60], utilizando adsorção de  $\text{N}_2$  na temperatura do  $\text{N}_2$  líquido e verificou que estas áreas eram proporcionais à quantidade de  $\text{Zn}^{2+}$  adsorvido por estas amostras a partir de soluções de  $\text{ZnO}/\text{NH}_4\text{Cl}$ . Portanto a área superficial pode ser determina-

da medindo-se o decréscimo na concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  de uma solução que ficou em contato com o óxido, por simples titulação com EDTA.

A relação entre a área superficial e a quantidade de  $\text{Zn}^{2+}$  adsorvido pelas amostras mencionadas, a partir de uma solução de  $\text{ZnO}$  0,1 M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M está mostrada na figura 4.

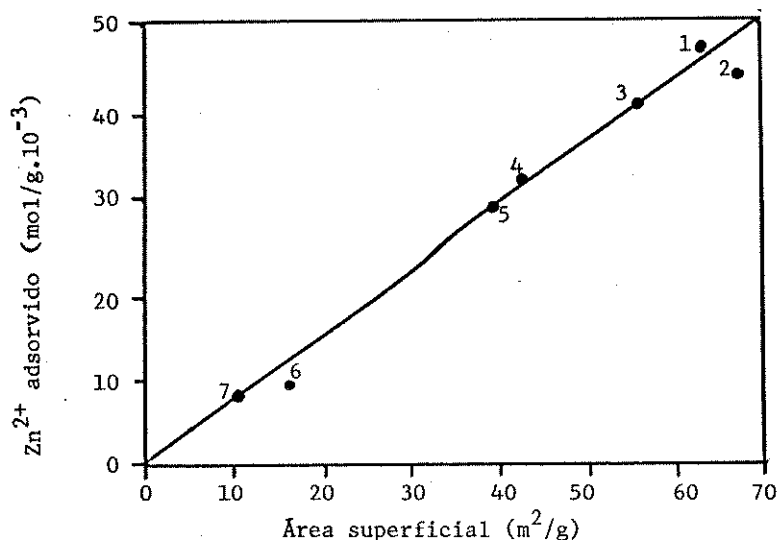


Figura 4. Relação entre a área superficial medida pelo método BET e a adsorção de  $\text{Zn}^{++}$  a partir de uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M,  $\text{ZnO}$  0,1 M.

1,  $\text{MnO}_2$  eletrolítico; 2, nº 1 aquecido a  $165^\circ\text{C}$ ; 3, nº 1 aquecido a  $320^\circ\text{C}$ ; 4, nº 1 aquecido a  $450^\circ\text{C}$ ; 5, minério natural; 6, pirolusita natural; 7,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  preparado a partir do aquecimento de  $\text{MnO}_2$  eletrolítico a  $650^\circ\text{C}$  por h[58].

Observa-se que apesar da variedade de amostras há uma boa proporcionalidade entre os valores de adsorção de zinco e os valores de área. Esta proporcionalidade permite calcular que, nestas condições, a adsorção de  $1 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{Zn}^{++}$  corresponde a  $140 \text{ m}^2$  de superfície de  $\text{MnO}_2$  com um desvio médio relativo de 6%.

As soluções de  $\text{ZnO}$  0,1 M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M são adequadas para avaliar a capacidade de troca iônica do  $\text{MnO}_2$  quando se trabalha

com quantidades de 1 a 3 g de Óxido. Para medir a adsorção de  $\text{Zn}^{++}$  em quantidades bem menores de Óxido (15-50 mg), é recomendado [61] o uso de uma solução de zinco mais diluída ( $\text{ZnO}$  0,005 M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5 M; pH aproximado = 7,2). Este micrométodo apresenta os mesmos resultados e um desvio da mesma ordem de grandeza do método acima. Neste caso, a adsorção de  $1 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{Zn}^{2+}$  corresponde a  $100 \text{ m}^2$  de superfície de  $\text{MnO}_2$ .

Este método para a determinação da área superficial do  $\text{MnO}_2$  através da adsorção de íon zinco é denominado método ZIA (zinc ion adsorption) [57].

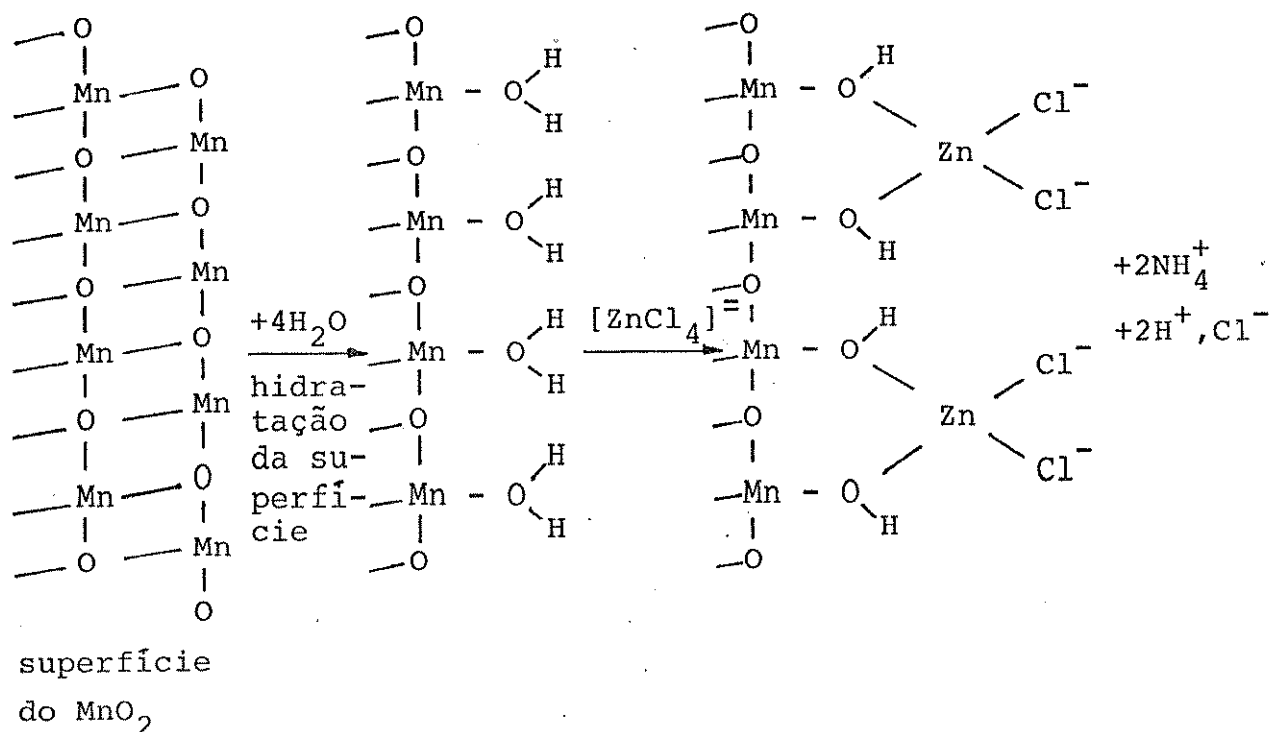
A figura 4 mostra também que tanto a área superficial como a adsorção de zinco diminuem com o aumento da temperatura de aquecimento do  $\text{MnO}_2$ . Como foi dito anteriormente, o tratamento térmico do  $\text{MnO}_2$  leva à formação de óxidos inferiores na sua superfície. Portanto a causa da diminuição da quantidade de zinco adsorvido, com o aquecimento poderia ser atribuída à soma de dois fatores; diminuição da área superficial e mudança do estado de oxidação da superfície de  $\text{MnO}_2$ . O primeiro fator parece entretanto predominar, uma vez que os pontos para o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e para o  $\text{MnO}_2$  aquecido a  $450^\circ\text{C}$ , que contém uma quantidade considerável de óxidos inferiores na sua superfície caem sobre a linha reta da figura.

Assim, após a hidratação da superfície, tanto a concentração de sítios adsorvedores como a afinidade destes sítios pelo íon metálico parecem ser as mesmas para todas as amostras, não dependendo da natureza ou do estado de oxidação das mesmas. Portanto a quantidade de zinco adsorvido deve ser função apenas da área superficial do Óxido.

Com base em uma série de fatos experimentais, Kozawa propôs o seguinte mecanismo para a reação de troca iônica na su-



perfície do  $\text{MnO}_2$ :



## 6. Ordem a curta e a longa distância e o estado amorfo

Uma substância pura pode se encontrar em três tipos de fase: gasosa, líquida e cristalina. O critério para definir a fase de uma substância não leva em conta as suas propriedades externas, mas sim o grau de ordenamento das moléculas ou átomos que a constituem. O estado gasoso corresponde à fase mais desordenada da matéria. A fase cristalina é caracterizada por um ordenamento tridimensional de longa distância de seus átomos de moléculas. Ordem a longa distância é a ordem observada a distâncias centenas e milhares de vezes maiores que a dimensão das moléculas e pode existir em uma, duas ou três dimensões. Uma cadeia molecular polimérica ideal na qual uma mesma unidade se repete regularmente é um exemplo de ordem a longa distância em uma dimensão. Um cristal ideal é uma estrutura que possui ordem a longa distância, em três

dimensões.

A fase líquida é caracterizada pela ausência de uma rede cristalina e é frequentemente denominada de amorfa. O estado amorfo possui entretanto ordem a curta distância, isto é, um ordenamento numa escala de distância da ordem da dimensão molecular, o que significa que na vizinhança de uma dada molécula os seus vizinhos podem estar em uma ordem definida, mas a pequenas distâncias desta molécula a ordem não mais existe.

Ordem a curta distância pode ser detectada em líquidos por raio-X e se manifesta como flutuações de densidade e formação de "clusters" ordenados de moléculas associadas [63].

#### Polímeros

Ao contrário do que se acreditava até recentemente, polímeros amorfos não são sistemas de macromoléculas entrelaçadas de maneira caótica mas apresentam um grau definido de ordem estrutural. Podemos considerar que substâncias poliméricas amorfas possuem regiões de ordem a curta distância nas quais as moléculas são paralelas umas às outras e formam feixes relativamente longos [2,62,63,64].

O modelo de empacotamento de macromoléculas ou de segmentos de macromoléculas formando estes feixes pode ser relacionado com os difratogramas de raio X de muitos polímeros amorfos [62]. Estes feixes de cadeias ordenadas paralelamente formam o que se pode chamar de microdomínios cristalinos no material amorfo. Além destes domínios um polímero não cristalino possui também regiões verdadeiramente amorfas, que são formadas principalmente por terminações de cadeias, partes de macromoléculas pertencentes a cadeias entrelaçadas e macromoléculas de menor tamanho ou oligôme-

ros.

Considerando estes componentes básicos na estrutura de um polímero não cristalino (microdomínios cristalinos, cadeias entrelaçadas e regiões verdadeiramente amorfas) pode-se considerar um modelo para a estrutura de um polímero amorfo conforme está representado na figura 5.

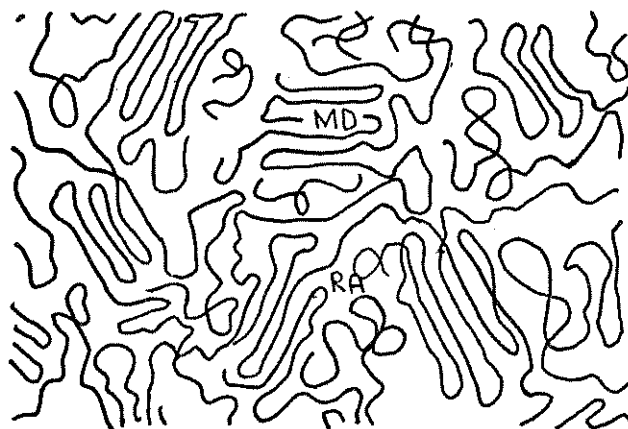


Figura 5. Modelo de um polímero amorfo. MD - microdomínio ordenado; RA - região verdadeiramente amorfa [62].

Feixes orientados em polímeros podem formar estruturas mais complexas como cristais e esferulitas visíveis ao microscópio óptico [64]. Os polímeros desta forma não possuem frequentemente a estrutura simples que lhes é formalmente atribuída, mas ao contrário, são sistemas muito complexos que contêm tanto moléculas individuais como estruturas supramoleculares de diferentes graus de complexidade.

#### Outros sólidos

Considerações análogas às que foram feitas para polímeros amorfos podem também ser feitas quanto aos demais sólidos amorfos com relação à ordem a curta e a longa distância. Podemos dizer

que nenhum sólido existe em uma estrutura totalmente desordenada e que os materiais amorfos exibem sempre um alto grau de ordem a curta distância [65].

O contraste entre fase cristalina e amorfa pode ser visualizado no caso de um dos vidros mais simples ( $B_2O_3$ ) no qual cada átomo pequeno de boro se aloja entre três átomos maiores de oxigênio desenvolvendo uma estrutura não cristalina contínua de átomos fortemente ligados nos quais pode-se identificar ordem apenas a curtas distâncias (figura 6a), enquanto que no material cristalino existe ordem a longas distâncias (figura 6b).

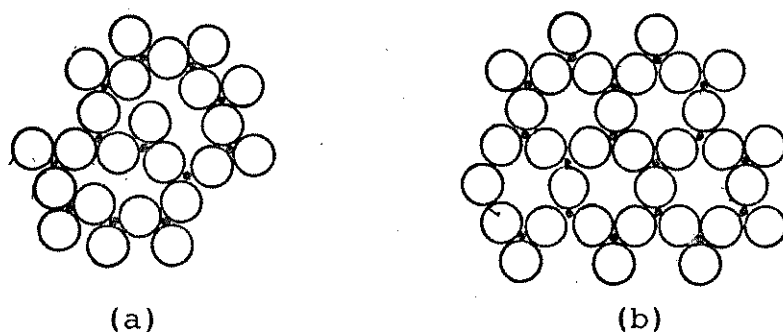


Figura 6. Estrutura de  $B_2O_3$ . O vidro (a) tem ordem apenas a curta distâncias. O cristal (b) tem ordem a curta e a longa distância [66].

Como exemplo do estudo de uma classe de materiais de grande importância tecnológica que são os semicondutores amorfos, medidas de difração de raio X e de difração de elétrons mostram que no silício e no germânio amorfos a distribuição dos vizinhos mais próximos de um determinado átomo é quase que exatamente a mesma dos cristais correspondentes, por outro lado, além de aproximadamente 15 vizinhos mais próximos a distribuição de átomos já não é mais uniforme [65].

De fato, o conceito de amorfos vem sofrendo uma contí-

nua transformação nos últimos anos, o que se deve principalmente à evolução de técnicas que permitem o estudo da ordem a curta distância em sólidos como EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Neste sentido, a caracterização de materiais amorfos como os óxidos de manganês ou os óxidos de ferro deve ser encarada como um tema sujeito a profundas reformulações na medida, em que materiais que até há pouco eram considerados como completamente desordenados e mal-comportados possam passar a ser vistos como sendo compostos por uma associação de diferentes microdomínios com algum grau de organização, principalmente a curta distância [67].

## 7. Morfogênese e porosidade

A inclusão de alguns conceitos sobre a formação ou a gênese de estruturas em sistemas tem o objetivo de fornecer bases para a discussão da morfologia dos óxidos suportados de acordo com as características que estes exibem.

Os materiais amorfos, apesar de seu caráter de desorganização a nível de estruturas cristalinas, podem ser caracterizados pela sua morfologia a nível macroscópico ou mesmo a nível microscópico.

Com relação às características espaciais de um sólido amorfo podemos considerar a existência dos seguintes elementos morfológicos: partículas; poros ou canais; diferentes camadas; micro e macrodomínios com diferentes propriedades; topografias de superfície; vazios ou bolhas; estruturas celulares ou esponjosas e outros. As dimensões destes elementos podem variar de microscópicas (algumas dezenas de Å) a macroscópicas (acima de 200 nm) e os mesmos podem existir em várias escalas no mesmo material, o

que acontecerá necessariamente se a geometria do material for fractal [68].

Do ponto de vista macroscópico podemos ainda definir dois tipos de estrutura:

- (a) estruturas de equilíbrio
- (b) estruturas dissipativas

Estruturas de equilíbrio podem ser formadas e mantidas através de transformações reversíveis nas quais não há desvios apreciáveis da situação de equilíbrio no sentido termodinâmico. Um cristal é um exemplo típico de uma estrutura de equilíbrio.

Estruturas dissipativas ocupam uma posição completamente diferente. Elas são formadas e mantidas através do efeito da troca de energia e matéria em condições de não equilíbrio [69,70].

Qualquer teoria que inclua a possibilidade de uma nova organização de matéria fora das condições de equilíbrio, tem que considerar o problema das flutuações cujo principal ponto é o seguinte:

Uma nova estrutura é sempre o resultado de uma instabilidade. Ela se origina de uma flutuação.

Enquanto que uma flutuação é sempre seguida de uma resposta que traz o sistema de volta ao estado não perturbado, na formação de uma nova estrutura acontece o contrário, a flutuação é amplificada.

A relação entre estabilidade, flutuações e organização pode ser compreendida através da análise de alguns fenômenos macroscópicos como os que ocorrem na hidrodinâmica e na convecção [69]. Um exemplo é o da formação de celas de Bernard, que ocorre quando uma camada horizontal do líquido aquecido a partir de baixo passa a um estado de convecção interna após atingir um gradiente

de temperatura crítico, tendo como resultado a formação de estruturas cooperativas ordenadas [69,71,72].

A formação de figuras celulares na secagem de filmes de tinta [72] e na superfície de polímeros durante a dissolução [73] são também exemplos de estruturas criadas por processos dissipativos.

Em nossa análise estaremos interessados em algumas características morfológicas do óxido suportado entre as quais se destaca sua porosidade. A compreensão da origem ou do mecanismo de formação de poros está dentro do que podemos chamar de morfogênese e pode ser encarada como um ponto de grande dificuldade em vista da ausência de estudos neste sentido.

A existência de porosidade é um fato comum em uma vasta gama de sólidos e pode desempenhar um papel fundamental nos fenômenos de adsorção e na determinação das propriedades de sólidos de grande área superficial. Embora a porosidade de sólidos seja objeto de atenção em muitos trabalhos esta atenção é em geral centrada nas relações entre porosidade e propriedades e na classificação e dimensionamento dos poros.

Na literatura a formação de poros em sólidos é relacionada apenas a uns poucos mecanismos conhecidos segundo os quais ela pode se dar pela união de partículas primárias formando agregados ou aglomerados que deixam espaços vazios entre as partículas, como no caso de sílica gel, óxido férrico e geis de alumina; pela remoção de parte do sólido original por dissolução ou evaporação preferencial como na preparação de níquel poroso por tratamento de ligas de Ni-Al com soda cáustica para remoção do alumínio e por decomposição térmica do tipo



exemplificada pela produção de cal viva por calcinação de calcário [74].

Outros sistemas podem ainda desenvolver porosidade através de mecanismos diferentes como no caso da preparação de membranas assimétricas de acetato de celulose para osmossedimentação e ultracentrifugação [75,76] onde uma estrutura microporosa composta de células abertas é formada através de um mecanismo que envolve como uma das etapas a difusão de solventes para dentro e para fora da membrana.

Os sistemas de poros de sólidos são de tipos bastante diferentes. Os poros individuais podem variar muito tanto um tamanho como em formato em um mesmo sólido e entre um sólido e outro. Um parâmetro útil para muitos propósitos é a largura dos poros, que pode ser o diâmetro de um poro cilíndrico ou a distância entre os lados de um poro achatado. Uma classificação conveniente de poros de acordo com sua largura média foi oficialmente adotada pela IUPAC [77] e está resumida na tabela abaixo.

Tabela 1 - Classificação de poros de acordo com sua largura

|            | Largura                                              |
|------------|------------------------------------------------------|
| Microporos | menos que $\sim 20 \text{ \AA}$ (2 nm)               |
| Mesoporos  | entre $\sim 20$ e $\sim 500 \text{ \AA}$ (2 e 50 nm) |
| Macroporos | mais que $\sim 500 \text{ \AA}$ (50 nm)              |

É importante enfatizar que um sólido pode apresentar uma faixa larga e contínua de tamanhos de poros indo dos macroporos através dos mesoporos até os microporos e aos poros subatômicos. A analogia desta gama de poros com o contínuo de comprimentos de on-



da do espectro eletromagnético é conveniente e serve de lembrança do risco de se assumir inconscientemente que a natureza arranhou os tamanhos de poros nos sólidos de tal forma a satisfazer um particular método de instrumento de análise. (\*)

Como um exemplo de interesse neste caso, Cahoon [44] determinou o espectro de poros do  $\text{MnO}_2$  obtido eletroliticamente (figura 7), utilizando um método que permite calcular a distribuição de volume e de área dos poros a partir de isotermas de dessorção de  $\text{N}_2$ .

O gráfico de barras na figura 7 fornece a distribuição de poros na amostra na faixa de 20-600 Å de diâmetro enquanto que a curva representa o volume cumulativo dos poros presentes. Observa-se nesta amostra que a maioria dos poros se encontra abaixo de 400 Å, existindo uma população alta de poros na faixa de 40 a 50 Å.

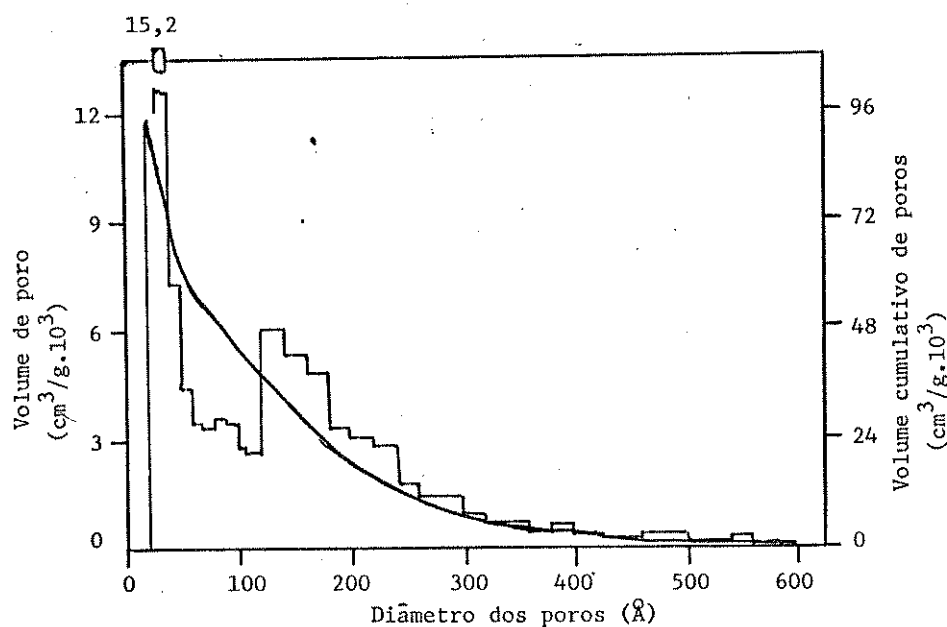


Figura 7. Espectro de poros do  $\text{MnO}_2$  eletrolítico [41].

(\*) O contínuo de porosidade pode decorrer da natureza fractal do material.

## 8. Compósitos polímero-MnO<sub>2</sub> - possíveis aplicações

Além do aspecto da modificação da superfície dos polímeros como aumento de sua energia livre superficial, sistemas polímero-óxido representam associações de materiais que reúnem uma série de propriedades interessantes dos óxidos às vantagens de utilização dos polímeros sintéticos.

Como a impregnação dos polímeros com óxido pode ser feita de uma maneira simples, através da imersão do polímero na solução oxidante, é possível em princípio se obter materiais poliméricos das mais variadas formas (filmes, tubos, fibras, espumas, etc.) impregnados com óxido, o que permite que o sistema possa ser adequado a vários tipos de aplicação.

Podemos considerar as seguintes possibilidades de aplicação do sistema polímero-MnO<sub>2</sub>:

Na catálise da oxidação de CO a CO<sub>2</sub> e da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A alta atividade do MnO<sub>2</sub> como catalisador destas reações é bem conhecida, sendo que além do dióxido, muitos outros óxidos de manganês não-estequiométricos, que possuem fórmula MnO<sub>x</sub> (onde  $2 > x > 1,5$ ) são também catalisadores ativos. Sabe-se ainda que a atividade catalítica destes óxidos aumenta pela adição de outros óxidos, como CuO, NiO, CoO<sub>3</sub> ou Ag<sub>2</sub>O [29].

Como o CO é um gás altamente tóxico lançado na atmosfera pela descarga de motores a combustão e por efluentes industriais, fica evidente a importância da possibilidade de utilização do sistema polímero-MnO<sub>2</sub> em dispositivos de filtragem com objetivo de eliminar ou de reduzir o CO lançado na atmosfera.

Neste sentido, foi verificado neste laboratório [22] que

compósitos do tipo PTFE-MnO<sub>2</sub>-CuO e PTFE-MnO<sub>2</sub> podem apresentar uma taxa de conversão de CO a CO<sub>2</sub> de 100%, o que equivale à atividade do MnO<sub>2</sub> em pó isolado. Esta mesma equivalência foi verificada na decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por MnO<sub>2</sub> suportado em PEBD e em PEAD.

A atividade peroxidásica do MnO<sub>2</sub> suportado gera a possibilidade de utilização deste sistema para a oxidação de matéria orgânica no tratamento de água [78], o que poderia se conseguir fazendo-se a água com matéria orgânica mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entrar em contato com peças de plástico impregnadas com MnO<sub>2</sub>, onde a matéria orgânica seria oxidada pelo oxigênio nascente resultante da reação



Como adsorvedor de íons metálicos aquosos

A capacidade do MnO<sub>2</sub> hidratado em adsorver íons metálicos de soluções aquosas, especialmente íons de metais pesados já foi ressaltada anteriormente. Esta capacidade lhe confere um papel especial no controle de íons metálicos na água do mar e em águas doces. Como as reações de adsorção no MnO<sub>2</sub> são em sua maior parte reações de troca iônica que podem ser revertidas pela diminuição do pH, o MnO<sub>2</sub> suportado em polímeros poderia ser utilizado na purificação de água por remoção de íons de metais pesados e em seguida ter regenerada sua capacidade adsorvedora por tratamento ácido. Como exemplo, um método existente para a remoção de íons Mn<sup>2+</sup> de águas consiste na adsorção deste íon em filtros de carvão sulfonado recobertos com MnO<sub>2</sub> e obtidos por tratamento do carvão com solução de KMnO<sub>4</sub> 1,2 a 3%. Neste caso o sistema adsorvedor é regenerado por tratamento com solução de KMnO<sub>4</sub> 0,25%.

Como adsorvedores de radiação solar

Superfícies de polietileno impregnadas com  $\text{MnO}_2$  apresentam alta absortividade de radiação visível e baixa emissividade de energia na região do IV afastado, o que lhes confere características desejáveis a um bom absorvedor de radiação.

Resultados deste laboratório mostram que é possível substituir polietileno negro (com carga coloidal de carvão) por polietileno impregnado com  $\text{MnO}_2$  com vantagens de desempenho em coletores solares.

Na melhoria das propriedades de adesão de juntas poliméricas

Foi também verificado neste laboratório [25] que a deposição de  $\text{MnO}_2$  em PEBD produz juntas adesivas com epoxi cuja qualidade varia de ótima a regular enquanto que em polietileno não tratado não é possível a obtenção de juntas adesivas úteis.

Outra possível utilidade da deposição de óxidos em polímeros consiste na redução de cargas estáticas acumuladas na superfície, que é um requisito para muitas embalagens de componentes eletrônicos. Além disso, o próprio sistema polímero-óxido pode também ser útil como material de eletro-eletrônica, em dois casos: primeiro, por ser o óxido um semicondutor; segundo, devido à sua propriedade de adsorção de hidrogênio gasoso, o que possibilita a utilização deste sistema na proteção de cabos de fibras ópticas [25].

## 9. Espalhamento de raio X de pequeno ângulo

Se uma amostra tem uma estrutura não periódica ou se seu retículo foi suficientemente perturbado, os diagramas de difração de raio X não serão limitados a pontos, manchas ou linhas, mas conterão regiões mais ou menos extensas de espalhamento.

Foi observado experimentalmente [79] que certas amostras apresentam um espalhamento contínuo intenso a ângulos menores que os de cerca de  $2^\circ$  sem que sejam produzidos os efeitos de difração do tipo usualmente encontrado nos diagramas de raios-X comuns. Isto foi primeiramente observado para certas variedades de carvão finamente dividido e várias outras substâncias tendo todas em comum a característica de se apresentarem como finas partículas de tamanho submicroscópico. Mais tarde foi reconhecido que o espalhamento contínuo na vizinhança do feixe direto está relacionado com a existência de matéria na forma de pequenas partículas, ou, de forma mais geral, com a existência de heterogeneidades na matéria tendo estas heterogeneidades a dimensão de algumas dezenas a algumas centenas de vezes o comprimento de onda do raio X.

Para descrever qualitativamente o espalhamento central devido à presença de pequenas partículas pode-se considerar uma partícula banhada por um feixe de raio X. Quando a direção de espalhamento é a mesma da radiação incidente os raios espalhados estão todos em fase e conforme o ângulo de espalhamento aumenta, a diferença de fase entre as várias ondas espalhadas também aumenta. A amplitude da onda espalhada resultante portanto diminui com o aumento do ângulo devido ao aumento da interferência destrutiva.

A amplitude é igual a zero quando o número de ondas com fases entre 0 e  $\pi$  é igual ao número de ondas com fases entre  $\pi$  e

$2\pi$ , o que ocorre para um ângulo de espalhamento da ordem de  $2\theta = \lambda/D$  onde  $D$  é a dimensão média das partículas.

Portanto a determinação do ângulo  $2\theta$  para o qual a amplitude da onda espalhada é zero permite obter a dimensão média,  $D$ , das partículas.

O método é aplicável apenas para partículas cujos tamanhos se situam em certos limites. Se  $D$  é muito grande o espalhamento é limitado a ângulos muito pequenos que podem ser inacessíveis ao experimento, e se  $D$  é muito pequeno, da ordem de alguns comprimentos de onda, o espalhamento é muito fraco para ser observável.

Considerações mais detalhadas mostram ainda, que o espalhamento em torno de um centro é praticamente independente da ordem a curta distância dos átomos dependendo apenas da forma exterior e das dimensões da partícula.

#### Lei de Guinier

Guinier [79] mostrou que para um sistema monodisperso diluído no qual as partículas assumem todas as orientações possíveis com igual probabilidade a intensidade do raio X espalhado pode ser descrita por uma série de potências como:

$$I(S) = \{I(0) 1 - 1/3 S^2 R^2 + \dots\}$$

A magnitude de  $S$  é dada por  $(4\pi \sin\theta)/\lambda$  onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento.  $I(0)$  é a intensidade da radiação espalhada a um ângulo zero, a qual é proporcional ao número total de elétrons do sistema irradiado e  $R$  é o raio de giração eletrônico, que é a raiz quadrada média das

distâncias de todos os elétrons a um centro de gravidade eletrônico da partícula.

$$R = \left( \frac{\sum_K f_K r_K^2}{\sum_K f_K} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$f_K$  é o fator de espalhamento do  $K$ ésimo elétron que está a uma distância  $r_K$  a partir do centro eletrônico de gravidade.

Em forma aproximada a equação (1) pode ser escrita na forma

$$I(S) = I(0) \exp(-1/3S^2R^2) \quad (3)$$

que na forma logarítmica se torna

$$\log_e I(S) = \log_e I(0) - 1/3S^2R^2 \quad (4)$$

Quando a lei de Guinier é obedecida por um sistema real a equação (4) estabelece que um gráfico de  $\log I(S)$  versus  $S^2$  será linear dentro de uma grande faixa angular com uma interseção igual a  $\log I(0)$  e uma inclinação igual a  $-1/3R^2$  (figura 8).

A lei de Guinier é mais rigorosamente obedecida dentro de uma faixa angular grande por sistemas monodispersos de partículas grandes. Entretanto, deve-se enfatizar que mesmo quando o gráfico logarítmico passa a se desviar da linearidade com o aumento do ângulo em consequência do afastamento da forma esférica ou da monodispersidade do sistema, a inclinação limite para  $S$  próximo de zero é ainda relacionada ao raio médio de giração das partícu-

las por esta lei fundamental.

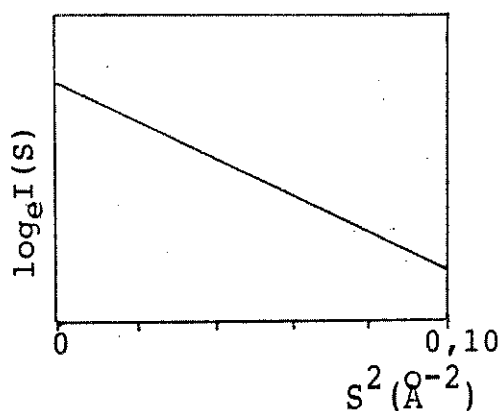


Figura 8. Curva de  $\log_e I(S)$  versus  $S^2$  de acordo com a lei de Guinier

#### O princípio de reciprocidade de Rabinet

A causa do espalhamento de raio X de pequeno ângulo é a diferença de densidade eletrônica entre a partícula e o meio que a rodeia. O espalhamento de pequeno ângulo se torna zero se as partículas tiverem uma densidade eletrônica igual a do meio, mesmo que eles tenham estruturas eletrônicas muito diferentes.

Assim, dois objetos complementares, como está representado na figura 9, nos quais os buracos de um correspondem às partes sólidas do outro fornecem exatamente o mesmo diagrama de espalhamento na região acessível ao experimento.

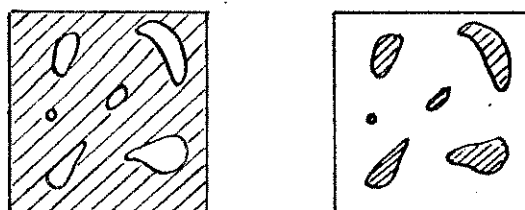


Figura 9. Estrutura de 2 objetos complementares.



Desta forma, em associação com outras técnicas, o espalhamento de pequeno ângulo pode ser um método conveniente para caracterizar a porosidade de um material, uma vez que pelo princípio da reciprocidade um conjunto de cavidades pode ser detectado tão bem quanto um conjunto de partículas.

#### 10. Espectroscopia IV de reflexão

O exame da superfície de polímeros por espectroscopia IV é feito frequentemente por métodos de reflexão. Na técnica ATR a radiação IV é refletida internamente na interface entre um prisma e a amostra sob investigação (figura 10a). Durante a reflexão a radiação penetra em certa profundidade na amostra e nos comprimentos de onda em que ocorre absorção pela amostra o feixe é atenuado. Este tipo de montagem é chamado assim de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros em pequenas profundidades de amostragem são pouco intensos pela técnica de ATR. A intensidade espectral pode entretanto ser aumentada aumentando-se o número de reflexões através do arranjo da figura 10b. Este arranjo é denominado de reflexão interna múltipla (MIR) e o número de reflexões normalmente fornecido pelos acessórios disponíveis é de 9, 13, 17 e 25, com ângulos de incidência fixos ou variáveis.

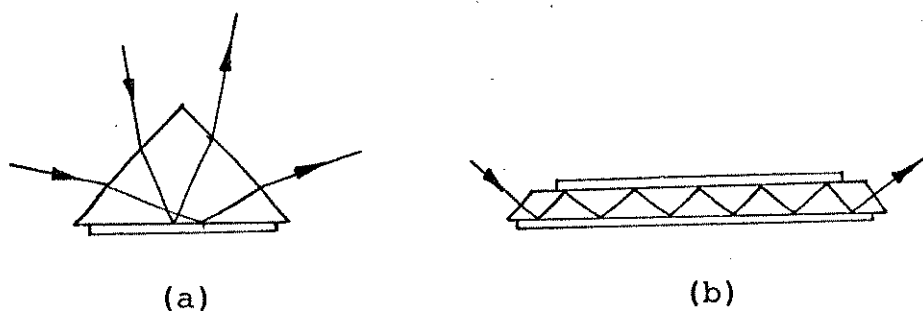


Figura 10. Princípios da reflexão total atenuada (ATR), (a) e da reflexão interna múltipla (MIR), (b).

Harrick (citado na ref. 80) desenvolveu a seguinte relação para a profundidade efetiva de penetração da radiação na amostra (isto é, a profundidade de amostragem da técnica).

$$d_p = \frac{\lambda_o}{2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \quad (5)$$

onde  $d_p$  é definido como a distância abaixo da superfície na qual a amplitude do campo elétrico da radiação incidente é atenuada a um valor igual a  $1/e$  de seu valor inicial,  $\theta$  é o ângulo de incidência entre o feixe de IV e o plano da superfície,  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do prisma e da amostra respectivamente, e  $\lambda_o$  é o comprimento de onda da radiação.

A profundidade de amostragem diminui (ou a sensibilidade superficial aumenta) com a diminuição de  $\lambda_o$ , o aumento de  $\theta$  e a diminuição de  $n_1$ , porém ao mesmo tempo a intensidade espectral também diminui.

Os prismas de reflexão usualmente empregados são os denominados KRS-5 (cristal de TlBr-TlI,  $n_1 = 2,4$ ) e os de Ge ( $n_1 = 4,0$ ).

Como exemplo, a profundidade de amostragem no PEBD ( $n_1 = 1,515$ ) utilizando-se o prisma KRS-5 com  $\theta = 45^\circ$  e  $\lambda = 1723 \text{ cm}^{-1}$  (correspondente à absorção de carbonila de grupos cetônicos é igual a  $1,21 \text{ }\mu\text{m}$ . Se o ângulo  $\theta$  for  $60^\circ$  esta profundidade de amostragem passa a ser igual a  $0,65 \text{ }\mu\text{m}$  [80].

A espectroscopia IV de reflexão é um método qualitativo conveniente para a identificação de certos tipos de grupos funcionais na superfície. Ela é particularmente útil no estudo da química de superfície do polietileno uma vez que o polímero por si só é transparente em regiões de grande interesse na caracterização

de grupos funcionais orgânicos polares.

## 11. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi a caracterização de óxidos de manganês (IV) suportados em filmes de polietileno, envolvendo a análise dos seguintes aspectos:

- formação e adesão do óxido sobre o polímero
- morfologia dos óxidos suportados
- comportamento dos óxidos frente à adsorção de íon zinco
- influência da natureza do substrato, da composição da solução precursora ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$ ), da secagem e do envelhecimento sobre as características do óxido, e a obtenção de subsídios para o estabelecimento da correlação entre as propriedades físico-químicas (morfológicas e estruturais) e as propriedades funcionais (adesão, adsorção) dos óxidos.

## II- PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

### 1. Materiais e reagentes

- Filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) de 100  $\mu$ m de espessura, sem aditivos, obtido por sopro (Poliiolefinas-SP).
- Filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) de 100  $\mu$ m de espessura, sem aditivos, obtido por sopro (Poliiolefinas-SP).
- Polietilenotereftalato (PET) fibroso (produto técnico para estofados)
- Ácido clorídrico conc. pa. (Merck)
- Ácido sulfúrico conc. pa. (Merck)
- Água bidestilada (Destilador Quimis - 321-28)
- Carbonato de sódio pa. (Reagen)
- Cloreto de amônia pa. (Ecibra)
- Cloreto de sódio pa. (Chemie test)
- EDTA - Sal dissódico - pa. (Queel)
- Hidróxido de amônia pa. (Merck)
- Hidróxido de sódio pa. (Grupo Química)
- Negro de Eriocromo T. (Merck)
- Óxido de zinco pa. (Merck)
- Permanganato de potássio pa. (Carlo Erba)

### 2. Equipamentos

- Pipetador automático - 100 ml (Cacil)
- Agitador magnético com chapa de aquecimento (Fisatom)
- Agitador mecânico (Fisatom)
- pH-metro (Micronal B-274)

- Eletrodo combinado de vidro (Metrohm EA-121)
- Banho termostaticado (Biomatic)
- Estufa (Fanen - 315 - SE)
- Espectrofotômetro UV - Visível (Micronal - B- 382)
- Cubetas de vidro (Hellma - 181-OS-1.001)
- Espectrofotômetro IV (Shimadzu - IR - 408)
- Acessório para refletância interna múltipla (Jasco-mod. ATR-6)
- Balança analítica (Mettler - HR-54)
- Difratorômetro de raio X (Phillips - PW-1140), Instituto de Física - UNICAMP
- Microscópio eletrônico de varredura (Jeol-JSM-25-SII), empregando-se metalização a ouro, Instituto Brasileiro do Café, Campinas.
- Analisador termogravimétrico (Perkin Elmer DSC-2), (25-800°C).

A identidade dos filmes de polietileno foi estabelecida por espectroscopia IV, determinação do ponto de fusão e densidade. A cristalinidade do PEBD e do PEAD utilizados é de 57% e 80% respectivamente e foi determinada anteriormente [22] por difração de raio X.

A identidade do PET foi estabelecida por espectroscopia IV por Mariette S. Baggio.

### 3. Obtenção de $MnO_2$ suportado em filmes de polietileno

A impregnação dos filmes de polietileno com óxido de manganês foi obtida através da seguinte sequência de operações: os filmes foram cortados em pedaços de 30 x 40 mm e separados em conjuntos de dez peças. Cada peça foi lavada com detergente, enxaguada com água destilada e etanol, enxugada com papel absorvente e

seca em estufa a  $65^{\circ}\text{C}$  por uma hora. As amostras foram então pesadas e imersas em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M ou  $\text{HNO}_3$  0,2 M), previamente acondicionada em tubos de vidro de 80 ml (raio = 3,2 cm) e termostatizada em banho de água a  $80^{\circ}\text{C}$ .

Para manter os filmes imersos na solução oxidante, os mesmos foram transpassados por hastes de vidro com pontas apropriadas para a fixação dos filmes, conforme está representado na figura 1.

Durante os períodos de imersão a temperatura da solução foi mantida constante a  $80^{\circ}\text{C}$ .

A solução foi agitada de 5 em 5 minutos nos primeiros 30 minutos permanecendo o restante do tempo sem agitação. Após o tempo de impregnação desejado, os filmes foram removidos da solução oxidante, lavados com água destilada e limpos gentilmente com papel absorvente para remover apenas o óxido pouco aderente.

Os filmes impregnados foram então secos em estufa por uma hora a  $65^{\circ}\text{C}$  e pesados determinando-se assim a massa de óxido depositada.

A concentração dos reagentes e a temperatura de impregnação dos polímeros foram fixadas nos valores acima para todos os casos. Estes valores foram escolhidos com base em trabalhos anteriores deste laboratório [20,21] nos quais estas condições foram otimizadas para a obtenção de maiores massas de óxido aderido firmemente aos polímeros.

As massas de  $\text{MnO}_2$  depositadas em filmes de PEBD e de PEAD segundo este procedimento estão apresentadas nas tabelas que se seguem. Estas massas estão expressas em  $\text{mg}/\text{cm}^2$  considerando-se a área geométrica total de um conjunto de 10 filmes  $30 \times 40$  mm com  $\sim 0,12$  mm de espessura como sendo igual a  $10.24 \text{ cm}^2 = 240 \text{ cm}^2$ .

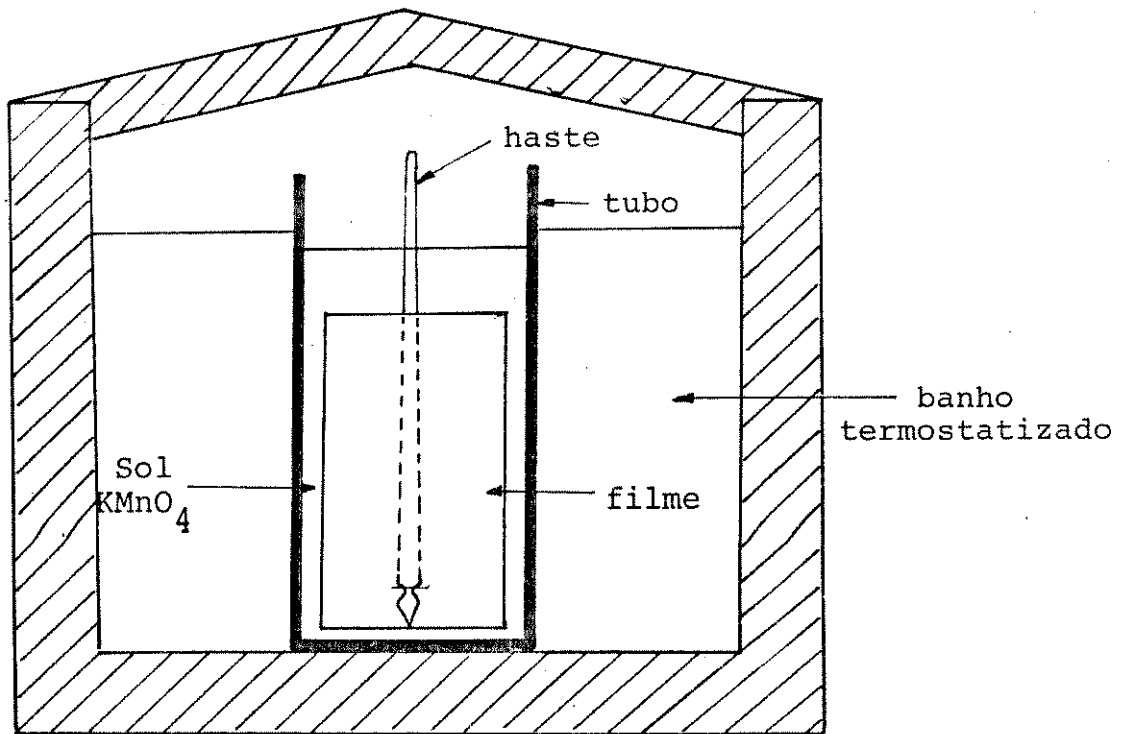


Figura 11. Esquema da montagem para impregnação de filmes.

Tabela 2. Aumento de massa de filmes de PEBD imersos em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 1 hora a  $80^\circ\text{C}$

|            | massa inicial<br>(g) | massa final<br>(g) | aumento de<br>massa (%) | massa de<br>$\text{MnO}_2$<br>( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) |
|------------|----------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Conjunto 1 | 1,18127              | 1,20076            | 1,65                    | 0,081                                                     |
| Conjunto 2 | 1,10225              | 1,12330            | 1,91                    | 0,089                                                     |
| Conjunto 3 | 1,27293              | 1,29440            | 1,69                    | 0,089                                                     |
| Conjunto 4 | 1,15570              | 1,17540            | 1,70                    | 0,082                                                     |
| Conjunto 5 | 1,28982              | 1,30955            | 1,53                    | 0,082                                                     |
| Conjunto 6 | 1,35665              | 1,37336            | 1,23                    | 0,070                                                     |

Massa média de  $\text{MnO}_2$  depositado em 1 hora =  $0,082 \pm 0,007 \text{ mg}/\text{cm}^2$

Tabela 3. Aumento de massa de filmes de PEBD imersos em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 2 horas a  $80^\circ\text{C}$

|                                                                                                | massa inicial<br>(g) | massa final<br>(g) | aumento de<br>massa (%) | massa de<br>$\text{MnO}_2$<br>( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Conjunto 7                                                                                     | 1,32882              | 1,35412            | 1,90                    | 0,105                                                     |
| Conjunto 8                                                                                     | 1,26028              | 1,29236            | 2,55                    | 0,141                                                     |
| Conjunto 9                                                                                     | 1,37343              | 1,40720            | 2,46                    | 0,140                                                     |
| Conjunto 10                                                                                    | 1,37164              | 1,39704            | 1,85                    | 0,106                                                     |
| Conjunto 11                                                                                    | 1,34586              | 1,37486            | 2,15                    | 0,121                                                     |
| Massa média de $\text{MnO}_2$ depositado em 2 horas = $0,123 \pm 0,015 \text{ mg}/\text{cm}^2$ |                      |                    |                         |                                                           |

Tabela 4. Aumento de massa de filmes de PEBD imersos em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 3,5 horas a  $80^\circ\text{C}$

|                                                                                                  | massa inicial<br>(g) | massa final<br>(g) | aumento de<br>massa (%) | massa de<br>$\text{MnO}_2$<br>( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Conjunto 12                                                                                      | 1,22944              | 1,28705            | 4,69                    | 0,240                                                     |
| Conjunto 13                                                                                      | 1,22655              | 1,28230            | 4,55                    | 0,232                                                     |
| Conjunto 14                                                                                      | 1,21700              | 1,24825            | 2,56                    | 0,130                                                     |
| Conjunto 15                                                                                      | 1,22969              | 1,26039            | 2,49                    | 0,128                                                     |
| Massa média de $\text{MnO}_2$ depositada em 3,5 horas = $0,182 \pm 0,054 \text{ mg}/\text{cm}^2$ |                      |                    |                         |                                                           |

Para avaliar a reprodutibilidade das impregnações a tabela 5 reúne os desvios médios relativos das massas de óxido depositadas em diferentes conjuntos de PEBD impregnados nas mesmas condições em solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Tabela 5. Reprodutibilidade das impregnações de PEBD em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  com relação à massa de óxido depositada

| tempo de imersão | desvio médio relativo (%) | conjuntos |
|------------------|---------------------------|-----------|
| 1 hora           | 8,8                       | 1 a 6     |
| 2 horas          | 11,9                      | 7 a 11    |
| 3,5 horas        | 29,4                      | 12 a 15   |

$$\text{desvio médio relativo} = \sum \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \cdot 100$$

onde:  $x_i$  = massa de óxido depositada em cada conjunto

$\bar{x}$  = massa de óxido média depositada em cada tempo de imersão

Tabela 6. Aumento de massa de filmes de PEBD imersos em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M/ $\text{HNO}_3$  0,2 M por 2, 3 e 4 horas a 80°C

|                        | massa inicial (g) | massa final (g) | aumento de massa (%) | massa de $\text{MnO}_2$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) |
|------------------------|-------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------------------------|
| Conjunto 16<br>2 horas | 2,04929           | 2,08190         | 1,59                 | 0,136                                               |
| Conjunto 17<br>3 horas | 1,8934            | 1,93923         | 2,42                 | 0,191                                               |
| Conjunto 18<br>4 horas | 1,21113           | 1.23800         | 2,22                 | 0,187                                               |

Obs.: Em geral, o depósito de óxido obtido em tempos de impregnação superiores a 3 horas resulta em um recobrimento irregular da superfície dos filmes caracterizado por um maior ou menor grau de desprendimento do óxido, conforme o tipo de amostra e as condições de obtenção. Por essa razão, do conjunto de 10 filmes impregnados

por 4 horas foram descartados 4 filmes que apresentaram um maior grau de irregularidade no depósito e assim as massas para o conjunto 18 são menores.

Tabela 7. Aumento de massa de filmes de PEAD imersos em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 1, 2 e 3 horas a  $80^\circ\text{C}$

|                          | massa inicial<br>(g) | massa final<br>(g) | aumento de<br>massa (%) | massa de<br>$\text{MnO}_2$<br>( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) |
|--------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Conjunto 19<br>1 hora    | 1,14483              | 1,15775            | 1,13                    | 0,054                                                     |
| Conjunto 20<br>2 horas   | 1,14949              | 1,17030            | 1,81                    | 0,087                                                     |
| Conjunto 21<br>3,5 horas | 1,14515              | 1,17506            | 2,58                    | 0,125                                                     |

#### 4. Obtenção de $\text{MnO}_2$ suportado em polietileno terelatalato (PET) fibroso

Para a impregnação de PET fibroso foram cortados pedaços de 30 x 40 x 15 mm do material e para cada tempo de impregnação foram utilizadas três amostras. As amostras não foram previamente lavadas com detergente, água e etanol como no caso dos filmes de polietileno, tendo sido diretamente secas em estufa e pesadas para em seguida serem imersas na solução oxidante. A partir desta etapa o procedimento de impregnação foi análogo ao utilizado para os filmes de polietileno.

Devido à menor resistência mecânica deste material e também à sua menor resistência química frente à solução oxidante, em relação ao polietileno, foram utilizados tempos de impregnação menores, sendo estes de 30 minutos, 1 e 2 horas.

Os resultados obtidos em termos da massa de óxido depositada são os seguintes:

Tabela 8. Aumento de massa de PET fibroso imerso em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 30 minutos a  $80^\circ\text{C}$

|           | massa inicial<br>(g) | massa final<br>(g) | aumento de<br>massa (%) |
|-----------|----------------------|--------------------|-------------------------|
| Amostra 1 | 0,13605              | 0,14204            | 4,40                    |
| Amostra 2 | 0,12490              | 0,13059            | 4,56                    |
| Amostra 3 | 0,13497              | 0,14074            | 4,28                    |

aumento de massa médio =  $4,41 \pm 0,1\%$

Tabela 9. Aumento de massa de PET fibroso imerso em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 1 hora a  $80^\circ\text{C}$

|           | massa inicial<br>(g) | massa final<br>(g) | aumento de<br>massa (%) |
|-----------|----------------------|--------------------|-------------------------|
| Amostra 4 | 0,12500              | 0,13426            | 7,41                    |
| Amostra 5 | 0,12488              | 0,13327            | 6,72                    |
| Amostra 6 | 0,12209              | 0,13053            | 6,91                    |

aumento de massa médio =  $7,01 \pm 0,26\%$

Tabela 10. Aumento de massa de PET fibroso imerso em solução de  $\text{KMnO}_4$  0,2 M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M por 2 horas a  $80^\circ\text{C}$

|           | massa inicial<br>(g) | massa final<br>(g) | aumento de<br>massa (%) |
|-----------|----------------------|--------------------|-------------------------|
| Amostra 7 | 0,13272              | 0,14831            | 11,75                   |
| Amostra 8 | 0,12006              | 0,13446            | 11,99                   |
| Amostra 9 | 0,11814              | 0,13190            | 11,81                   |

aumento de massa médio =  $11,81 \pm 0,08\%$

As massas de óxido depositadas nestes materiais em função do tempo de impregnação estão representadas nas figuras que se seguem.

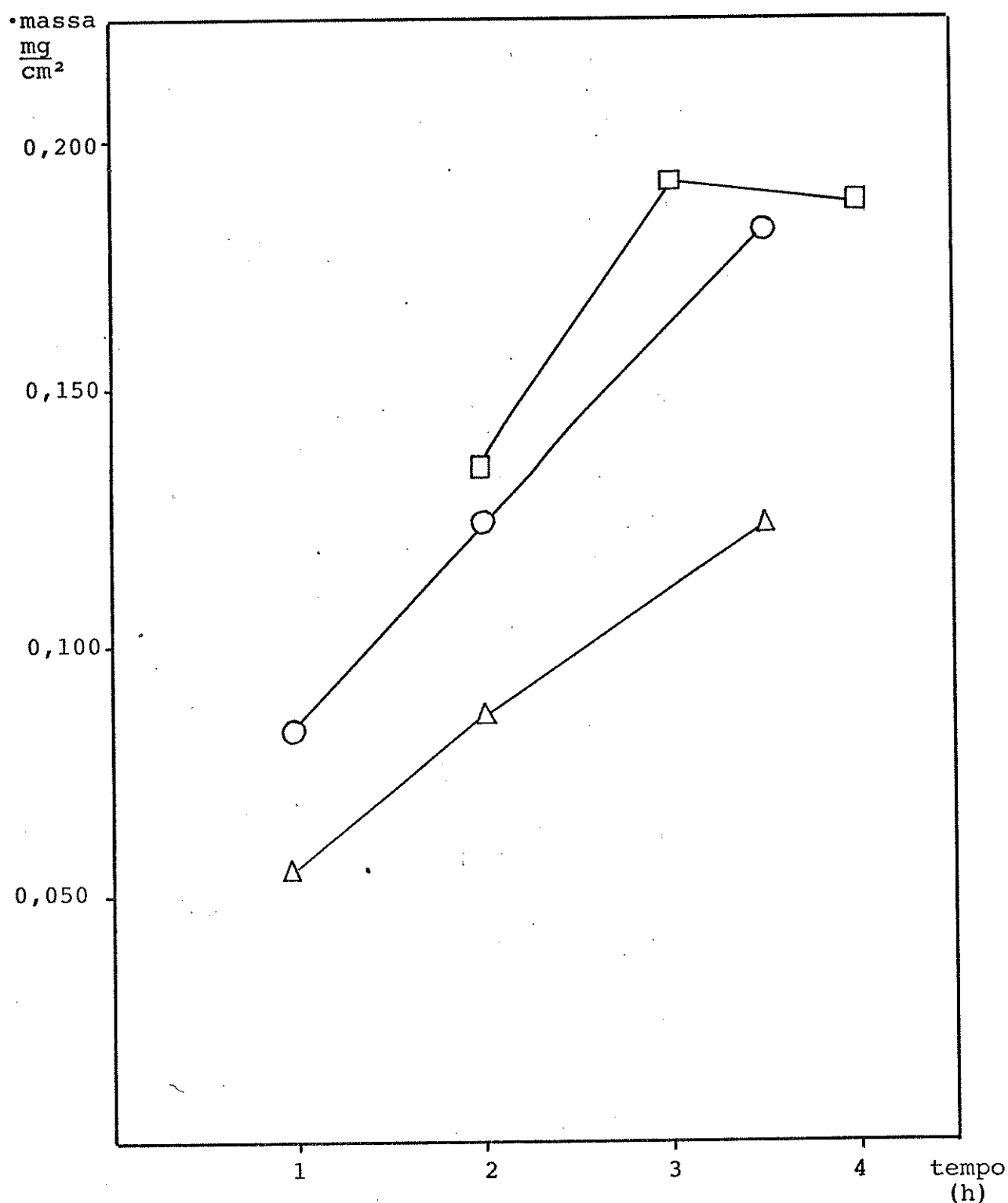


Figura 12. Massa de  $\text{MnO}_2$  depositada em filmes de polietileno em função do tempo de impregnação.

( $\square$ ) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$

( $\circ$ ) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

( $\triangle$ ) filmes de PEAD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

(As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos).

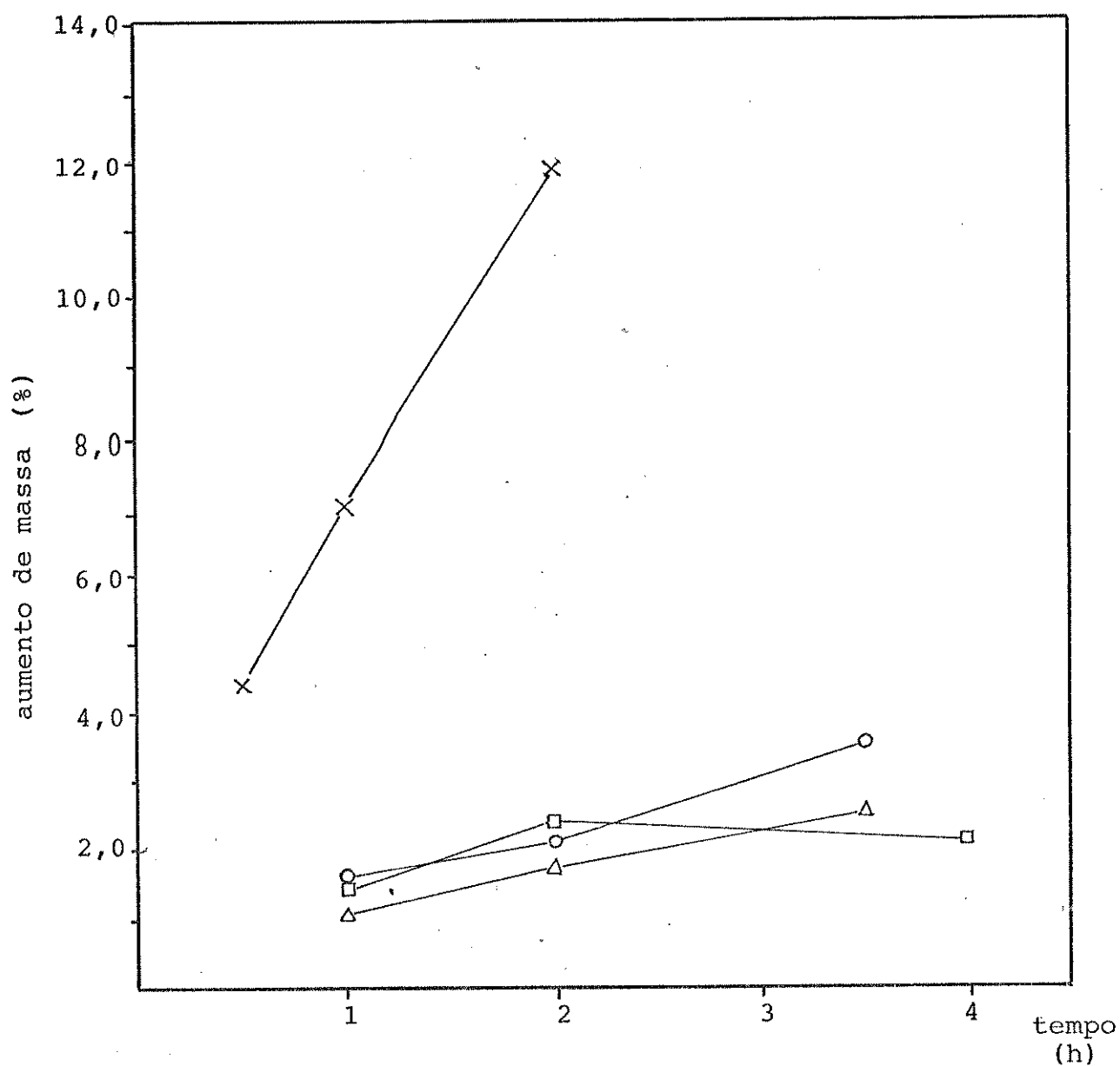


Figura 13. Aumento de massa em função do tempo de impregnação:

(X) celulose acetilada impregnada com  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$

(□) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$

(O) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

(Δ) filmes de PEAD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

(As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos).

##### 5. Determinação da capacidade de adsorção de íon zinco pelo $\text{MnO}_2$ suportado

Seguindo a metodologia estabelecida por Kozawa [57,58] para a determinação da capacidade de adsorção de íon zinco pelo  $\text{MnO}_2$  em pó, foram determinadas as capacidades de adsorção de  $\text{Zn}^{++}$  pelo  $\text{MnO}_2$  suportado em PE e em PET fibroso.

Como as massas depositadas em cada conjunto de trabalho variavam de 13 a 57 mg para o PE e de 6 a 14 mg para o PET fibroso, a solução de zinco utilizada para a adsorção, segundo a recomendação de Kozawa, foi  $\text{ZnO}$  0,005 M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5 M. Para esta solução o consumo de zinco pelas massas de óxido envolvidas variou de 30 a 40% da quantidade de zinco posta em contato com o óxido.

Para a reação de troca iônica cada filme dos conjuntos de 10 filmes de PE foi cortado em 6 tiras de 5 x 40 mm e o conjunto todo foi colocado em um tubo de ensaio (20 ml) com tampa rosqueável juntamente com 10 ml de solução de zinco ( $\text{Zn}^{++}$  0,005 M e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5 M), sendo em seguida agitado nesta solução por 15 horas à temperatura ambiente. Decorridas as 15 horas realizou-se a titulação da solução de zinco após a reação de troca iônica, bem como da solução de  $\text{Zn}^{++}$  original, utilizando-se para tal uma solução padrão de EDTA 0,01 M.

O mesmo procedimento foi utilizado para o PET fibroso sendo que os três pedaços de material de cada conjunto puderam ser introduzidos em cada tubo sem a necessidade de serem cortados em pedaços menores.

Para a agitação dos tubos foi utilizado um agitador elétrico giratório conforme o esquema a seguir:

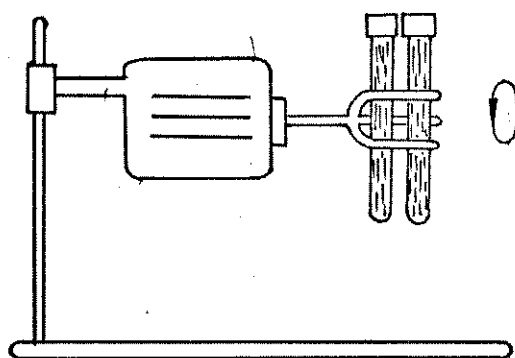


Figura 14. Esquema da montagem para a agitação dos tubos durante a reação de troca iônica.

#### Preparação dos reagentes

##### a) Solução de zinco ( $\text{ZnO}$ 0,005 M e $\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,5 M)

26,8 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foram dissolvidas em ~900 ml de água bidestilada a 45-50°C e o volume foi completado até 1000 ml. A solução obtida foi aquecida até 50-55°C e foram adicionados 0,40 g de  $\text{ZnO}$ . Esta dispersão foi mantida sob agitação a 60-65°C por 30 minutos para a dissolução de  $\text{ZnO}$ . A solução resultante foi então deixada esfriar e transferida para um frasco com tampa, onde ficou armazenada por uma noite. O precipitado formado após este período foi removido por filtração.

##### b) Solução de EDTA 0,010 M

Esta solução foi preparada a partir do ácido purificado. 10 g de EDTA (sal dissódico) foram dissolvidos em água bidestilada. Após a dissolução foi feita uma adição lenta (gota a gota) de



HCl à solução até a precipitação total do ácido correspondente. O ácido precipitado foi separado por filtração em funil analítico, lavado com água bidestilada, transferido para um pesa filtro e seco em estufa por 8 horas a  $110^{\circ}\text{C}$ . Após a secagem, 3,562 g de ácido foram pesados em um balão volumétrico de 1000 ml, dissolvidos em 300 ml de água bidestilada e neutralizados com 1,53 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Completou-se o volume para 1000 ml e a solução foi imediatamente transferida para um frasco de polietileno.

c) Eriocromo T

Foi preparada uma dispersão sólida 1% de Eriocromo T em NaCl.

d) Solução tampão pH 10 ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ )

34 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foram dissolvidos em 285 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (dens = 0,91 g/ml) (25%).

Titulação

Não foi possível efetuar a titulação visual da solução de zinco com EDTA usando como indicador o negro de eriocromo T devido à mudança de coloração insuficientemente nítida que ocorre próximo ao ponto de equivalência, impedindo a determinação exata do mesmo. Após muitas tentativas alterando-se o volume de solução de zinco e a quantidade de indicador, decidiu-se determinar o ponto de equivalência por titulação fotométrica. Para isso foram obtidos os espectros de absorção da solução de  $\text{Zn}^{++}$  com o indicador

antes e após o ponto de equivalência com EDTA. Os espectros foram obtidos na região de 350-880 nm e o comprimento de onda de 650 nm foi selecionado como o melhor para a titulação fotométrica nesta região. As titulações foram efetuadas utilizando-se o espectrofotômetro Micronal B 382, sem adaptação para titulação. Para tal, a titulação foi realizada em um tubo de ensaio (15 ml) adicionando-se o EDTA à solução de zinco através de uma micropipeta automática. Após cada adição o tubo foi agitado e uma fração da solução foi transferida para a cubeta do espectrofotômetro, transferida de volta para o tubo e transferida novamente para a cubeta, efetuando-se então a medida de absorbância.

A adoção de tal procedimento exigiu que os volumes de trabalho fossem os seguintes:

Volume de solução de  $\text{Zn}^{2+}$  a ser titulado após a reação de troca iônica = 2,0 ml

Volume de tampão ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) adicionado = 3,5 ml

Volume da micropipeta = 0,10 ml

As pipetas volumétricas foram calibradas e os respectivos volumes são:

Pipeta de 10 ml :  $V_{\text{cal}} = (9,964 \pm 0,004)$  ml

Pipeta de 2 ml :  $V_{\text{cal}} = (1,930 \pm 0,004)$  ml

Pipeta de 0,1 ml :  $V_{\text{cal}} = (0,1002 \pm 0,0005)$  ml

O EDTA purificado foi utilizado como padrão primário e a concentração da solução estoque preparada foi de 0,0122 M. A solução estoque de  $\text{Zn}^{2+}$  foi titulada com a solução de EDTA e teve o pH determinado para controle, obtendo-se:

Concentração da solução de  $\text{Zn}^{2+} = (5,21 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$  M, ( $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,5$  M). pH = 7,28.

Ao longo de sua utilização a solução de zinco foi titulada onze vezes com a solução padrão de EDTA para verificação da alteração da concentração com o tempo de estocagem.

Com tais volumes e concentrações o número de adições de EDTA para obtenção da curva de titulação é de aproximadamente 12. Os resultados obtidos desta forma mostraram-se adequados e muito reprodutíveis. As titulações para cada determinação de área foram feitas inicialmente em triplicata, adotando-se depois duplicatas.

A título de exemplo, a figura 15 ilustra uma das curvas de titulação obtidas com a indicação do ponto de equivalência.

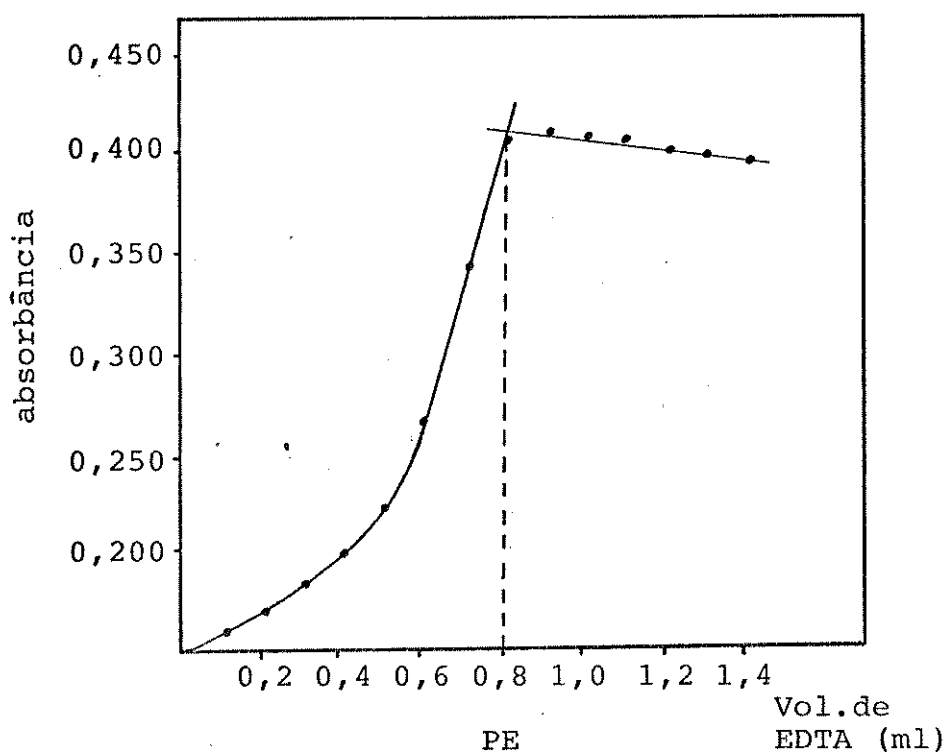


Figura 15. Curva de titulação fotométrica da solução de  $Zn^{++}$  com EDTA.

Foram efetuadas durante o trabalho 126 titulações fotométricas.

### Sensibilidade do método

O volume médio de EDTA gasto para titular a solução original de zinco é igual a 7,88 ml com um desvio médio relativo de 0,4% (determinado em uma série de 11 titulações).

A quantidade mínima de íon zinco adsorvido por 10 filmes de PE que pode ser detectada por este método, nas condições utilizadas é igual a  $1,04 \cdot 10^{-6}$  mol de  $\text{Zn}^{2+}$ .

A adsorção de  $1,04 \cdot 10^{-6}$  mol de  $\text{Zn}^{2+}$  corresponde a uma diferença de 1,9% a menos no volume de EDTA gasto na titulação, em relação ao volume médio de EDTA gasto para titular a solução original de  $\text{Zn}^{2+}$ . Esta diferença pode ser detectada pelo método gráfico de traçado da curva de titulação e é significativa frente ao desvio médio relativo de 0,4% no volume médio de EDTA gasto para titular a solução original de  $\text{Zn}^{2+}$ .

Foram determinadas capacidades de adsorção de  $\text{Zn}^{++}$  para os seguintes tipos de amostras:

- 1)  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD a partir de solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , antes da secagem do óxido
- 2)  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD a partir de solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , após a secagem do óxido
- 3)  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD a partir de solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , após a secagem e o envelhecimento do óxido
- 4)  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD a partir de solução de  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ , após a secagem do óxido
- 5)  $\text{MnO}_2$  suportado em PEAD a partir de solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , após a secagem do óxido
- 6)  $\text{MnO}_2$  suportado em PET fibroso a partir de solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  após a secagem e o envelhecimento do óxido.

As secagens mencionadas se referem aos materiais após a deposição de óxido e foram efetuadas em estufa por uma hora a  $65^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

O envelhecimento das amostras foi feito através de simples estocagem no armário à temperatura ambiente. Os filmes de polietileno (caso 3) foram envelhecidos 100 dias e o PET fibroso (caso 6) foi envelhecido por 90 dias.

As capacidades de adsorção de zinco em todos os casos foram determinadas frente a uma solução  $\text{ZnO}$   $(5,21 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5 M.

A tabela 11 reúne os valores médios (quando houve mais de uma determinação) das capacidades de adsorção de zinco e das correspondentes massas de  $\text{MnO}_2$  depositadas para todos os casos citados acima.

Tabela 11. Variação da capacidade de adsorção de íon  $Zn^{2+}$  (CAZ) e da massa de  $MnO_2$  depositado com os seguintes fatores: tempo de imersão; tipo de substrato (PEBD, PEAD e PET fibroso); meio oxidante ( $KMnO_4/H_2SO_4$  e  $KMnO_4/HNO_3$ ); secagem e envelhecimento do óxido

| tem-<br>po<br>(h) | PEBD<br>$KMnO_4/H_2SO_4$<br>antes da secagem |                                     | PEBD<br>$KMnO_4/H_2SO_4$<br>após a secagem  |                                     | PEBD<br>$KMnO_4/H_2SO_4$<br>após a secagem<br>e envelhecimento |                                     | PEBD<br>$KMnO_4/HNO_3$<br>após a secagem    |                                     | PEAD<br>$KMnO_4/H_2SO_4$<br>após a secagem  |                                     | PET fibroso<br>$KMnO_4/H_2SO_4$<br>após a secagem<br>e envelhecimento |                                     |
|-------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                   | massa <sub>2</sub><br>(mg/cm <sup>2</sup> )  | CAZ<br>(mol/g)<br>.10 <sup>-3</sup> | massa <sub>2</sub><br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | CAZ<br>(mol/g)<br>.10 <sup>-3</sup> | massa <sub>2</sub><br>(mg/cm <sup>2</sup> )                    | CAZ<br>(mol/g)<br>.10 <sup>-3</sup> | massa <sub>2</sub><br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | CAZ<br>(mol/g)<br>.10 <sup>-3</sup> | massa <sub>2</sub><br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | CAZ<br>(mol/g)<br>.10 <sup>-3</sup> | massa<br>(% de au-<br>mento)                                          | CAZ<br>(mol/g)<br>.10 <sup>-3</sup> |
| 1                 | 0,089                                        | 1,33                                | 0,078                                       | 0,86                                | 0,081                                                          | 0,51                                |                                             |                                     | 0,054                                       | 1,49                                | 30 min<br>4,4                                                         | 0,52                                |
| 2                 | 0,140                                        | 1,02                                | 0,123                                       | 0,56                                | 0,105                                                          | 0,42                                | 0,136                                       | 1,06                                | 0,087                                       | 0,84                                | 1 hora<br>7,0                                                         | 0,53                                |
| 3                 |                                              |                                     |                                             |                                     |                                                                |                                     | 0,191                                       | 0,84                                |                                             |                                     | 2 horas<br>11,8                                                       | 0,54                                |
| 3,5               | 0,232                                        | 0,62                                | 0,240                                       | 0,26                                | 0,240                                                          | 0,36                                |                                             |                                     | 0,125                                       | 0,78                                |                                                                       |                                     |
| 4                 |                                              |                                     |                                             |                                     |                                                                |                                     | 0,187                                       | 0,90                                |                                             |                                     |                                                                       |                                     |

Os desvios médios relativos na determinação da capacidade de adsorção entre diferentes conjuntos nas mesmas condições de obtenção e tratamento do material foram calculados para os dados das tabelas abaixo.

Tabela 12.  $\text{MnO}_2$  sobre PEBD a partir de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   
1 hora de imersão - antes da secagem

|              | $\text{CAZ} \cdot 10^{-3}$ (mol/g) |         |
|--------------|------------------------------------|---------|
|              | conj. 8                            | conj. 3 |
| 1ª titulação | 1,38                               | 1,28    |
| 2ª titulação | 1,39                               | 1,28    |
| média        | 1,39                               | 1,28    |

Desvio médio relativo entre as médias = 4,5%

Tabela 13.  $\text{MnO}_2$  sobre PEBD a partir de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   
1 hora de imersão - após a secagem

|              | $\text{CAZ} \cdot 10^{-3}$ (mol/g) |         |         |
|--------------|------------------------------------|---------|---------|
|              | conj. 4                            | conj. 5 | conj. 6 |
| 1ª titulação | 0,87                               | 0,87    | 0,84    |
| 2ª titulação | 0,87                               | 0,87    | 0,80    |
| média        | 0,87                               | 0,87    | 0,82    |

Desvio médio relativo entre as médias = 8,2%

Tabela 14.  $\text{MnO}_2$  sobre PEBD a partir de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$   
2 horas de imersão - após a secagem

|              | $\text{CAZ} \cdot 10^{-3} \text{ (mol/g)}$ |         |          |          |
|--------------|--------------------------------------------|---------|----------|----------|
|              | conj. 8                                    | conj. 9 | conj. 10 | conj. 11 |
| 1ª titulação | 0,41                                       | 0,59    | 0,62     | 0,61     |
| 2ª titulação | 0,44                                       | 0,59    | 0,64     | 0,61     |
| média        | 0,42                                       | 0,59    | 0,63     | 0,61     |

Desvio médio relativo entre as médias = 12,5%

Estes desvios expressam a reprodutibilidade das impregnações com relação à capacidade de adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  em tempos de imersão de 1 e 2 horas. Não foram calculados os desvios no tempo de imersão de 3,5 horas em virtude de neste tempo ocorrer desprendimento variável de óxido dos filmes.

A variação máxima na CAZ entre duas determinações em duplicata para uma mesma amostra é de 4,3%.

A variação da capacidade de adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  do  $\text{MnO}_2$  com o tempo de imersão dos polímeros na solução oxidante e com a massa de óxido depositada está representada nas figuras 16 e 17 para todos os casos da tabela 11.



CAZ.  $10^{-3}$  $\frac{\text{mol}}{\text{g}}$ 

1,42

1,07

0,71

0,36

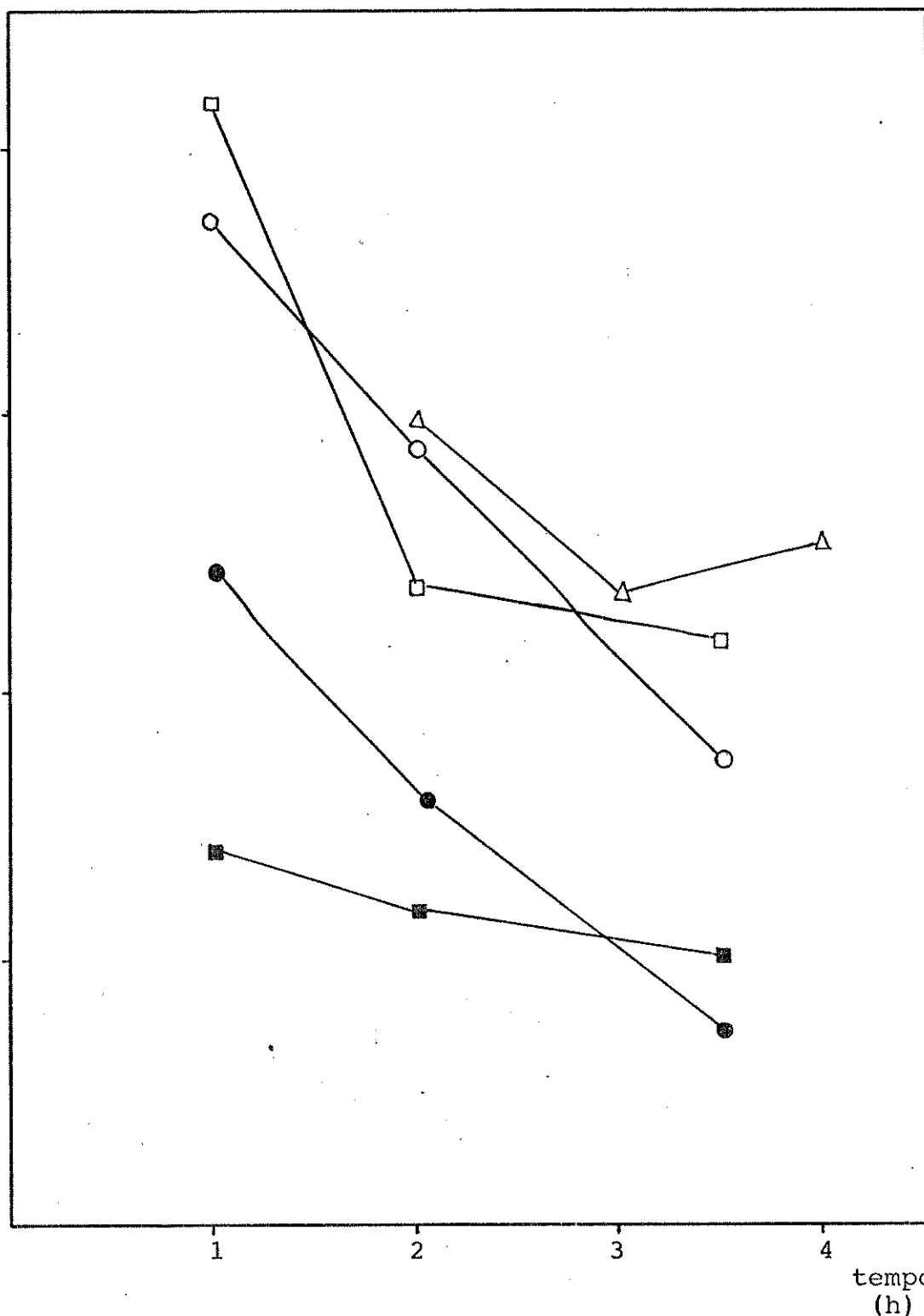


Figura 16. Capacidade de adsorção de íon zinco (CAZ) do  $\text{MnO}_2$  depositado em filmes de PEBD e PEAD em função do tempo de impregnação.

(□) filmes de PEAD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -CAZ após a secagem do óxido. (○) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -CAZ antes da secagem do óxido. (△) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ -CAZ após a secagem - (●) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  após a secagem do óxido. (■) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  e envelhecidos-CAZ após a secagem do óxido. (As linhas retas representam apenas linhas de união entre os pontos).

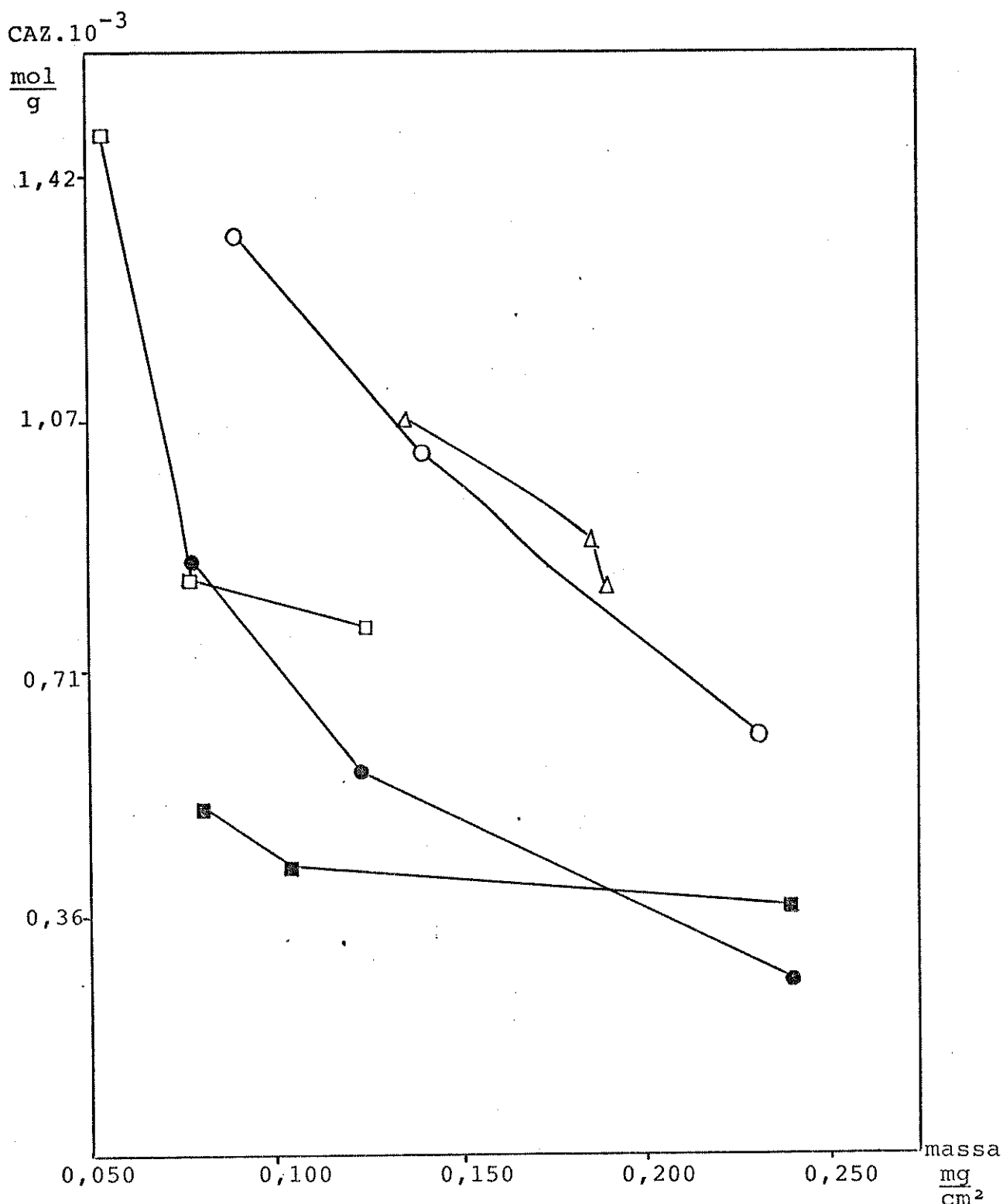


Figura 17. Capacidade de adsorção de íon zinco (CAZ) do  $\text{MnO}_2$  depositado em filmes de PEBD e PEAD em função da massa de óxido depositada.

(□) filmes de pead impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -CAZ após a secagem do óxido. (○) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{SO}_4$ -CAZ antes da secagem do óxido. (Δ) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ -CAZ após a secagem - (●) filmes de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -CAZ após a secagem do óxido. (■) filme de PEBD impregnados com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  e envelhecidos-CAZ após a secagem do óxido.

(As linhas retas representam apenas linhas de união entre

## 6. Relação entre capacidade de adsorção de íon zinco e área superficial do $\text{MnO}_2$ suportado

Considerando-se que a adsorção de  $1.10^{-3}$  mol de  $\text{Zn}^{2+}$  corresponde a  $(100 \pm 7\%) \text{ m}^2$  de área superficial de  $\text{MnO}_2$  conforme foi estabelecido por Kozawa [61] para a adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pelo  $\text{MnO}_2$  a partir de uma solução de  $\text{ZnO}$  0,005 M,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,5M e que a adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  nestas condições é proporcional à área superficial do  $\text{MnO}_2$  como também foi verificado por este autor, foram calculadas as áreas superficiais do  $\text{MnO}_2$  suportado a partir dos valores de adsorção de zinco listados na tabela 11 (\*).

### Cálculo da Área Superficial

A área superficial foi calculada através da seguinte expressão:

$$\text{área (m}^2/\text{g)} = \frac{M_{\text{EDTA}} \cdot (b-a) \cdot V_1 \cdot 1,0 \cdot 10^5}{M_{\text{ox}} \cdot 1000 \cdot V_2}$$

onde:

$V_1$  = volume de solução estoque de  $\text{Zn}^{++}$  adicionado a amostra (ml)

$V_2$  = volume da solução de  $\text{Zn}^{++}$  a ser titulada com EDTA após a troca iônica (ml)

b = volume de EDTA gasto na titulação da solução estoque de  $\text{Zn}^{++}$  (ml)

a = volume de EDTA gasto na titulação da solução de  $\text{Zn}^{++}$  após a troca iônica (ml)

(\*) vide Apêndice I

$M_{\text{ox}}$  = massa de  $\text{MnO}_2$  depositada no material (g)

$M_{\text{EDTA}}$  = molaridade do EDTA (mol/l)

$1,0 \cdot 10^5$  = valor da adsorção específica de  $\text{Zn}^{++}$  em  $\text{MnO}_2$  em  $\text{m}^2/\text{mol}$ ,  
obtido na referência [61].

Os valores de área superficial calculados desta forma estão agrupados na tabela 15 para todos os casos analisados.

Tabela 15. Área superficial de  $\text{MnO}_2$  suportado (calculada pelo método ZIA) em função de: tempo de imersão; tipos de substrato (PEBD, PEAD e PET fibroso); meio oxidante ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ ); secagem e envelhecimento do óxido

| PEBD<br>$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$<br>antes da secagem |                                   | PEBD<br>$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$<br>após a secagem |                                   | PEBD<br>$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$<br>após a secagem e<br>envelhecimento |                                   |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| tempo <sup>(1)</sup><br>(h)                                       | área<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | tempo<br>(h)                                                    | área<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | tempo<br>(h)                                                                        | área<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
| 1                                                                 | 133                               | 1                                                               | 86                                | 1                                                                                   | 51                                |
| 2                                                                 | 102                               | 2                                                               | 56                                | 2                                                                                   | 42                                |
| 3,5                                                               | 62                                | 3,5                                                             | 26                                | 3,5                                                                                 | 36                                |

| PEBD<br>$\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$<br>após a secagem |                                   | PEAD<br>$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$<br>antes da secagem |                                   | PET fibroso<br>$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$<br>após a secagem<br>e envelhecimento |                                   |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| tempo<br>(h)                                           | área<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | tempo<br>(h)                                                      | área<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | tempo<br>(h)                                                                               | área<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
| 2                                                      | 106                               | 1                                                                 | 149                               | 0,5                                                                                        | 52                                |
| 3                                                      | 84                                | 2                                                                 | 84                                | 1                                                                                          | 53                                |
| 4                                                      | 90                                | 3                                                                 | 78                                | 2                                                                                          | 54                                |

7. Determinação em branco da adsorção de íon zinco em filmes de PEBD não impregnados

Os filmes foram submetidos ao mesmo tratamento que precede a impregnação, isto é:

- Lavagem com detergente, água, etanol e água destilada
- Secagem em estufa por 1 hora a 65°C

Em seguida, os filmes foram deixados em contato com a solução de  $\text{Zn}^{++}$  segundo o método ZIA.

Como resultado, o contato com a solução de zinco com o substrato de PEBD não oxidado por um período de 15 horas de acordo com o método ZIA, não levou a alteração na concentração mostrando que em tais condições não ocorre adsorção de zinco, detectável pelo método utilizado.

8. Determinação em branco para a adsorção de íon zinco em filmes de PEBD impregnados e submetidos à posterior remoção do óxido

Este experimento foi realizado com o objetivo de avaliar se há ou não adsorção de zinco pelo substrato modificado, qual é a extensão da mesma e em que grau ela pode afetar a determinação da capacidade de adsorção de  $\text{Zn}^{++}$  do óxido suportado.

Esta determinação foi efetuada em dois conjuntos de filmes preparados separadamente de acordo com o seguinte procedimento:

Os filmes foram impregnados por 2 horas em  $\text{KMnO}_4$  0,2 M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 M a 80°C e secos por 1 hora a 65°C.

Para remoção do óxido, os filmes foram agitados com solução de HCl 3 M por um período de 24 horas à temperatura ambien-

te. Neste período a solução de HCl em contato com os filmes (100 ml) foi renovada três vezes.

Os filmes foram em seguida lavados com grande quantidade de água destilada secos com papel absorvente e colocados em contacto com a solução de zinco de acordo com o método ZIA.

A posterior titulação das soluções de zinco com EDTA 0,0122 M revelou que em ambos os conjuntos houve um consumo de zinco pelo substrato calculado em,

$$1,38 \cdot 10^{-6} \text{ mol e } 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Estes consumos correspondem respectivamente a diferenças de 2,3 a 1,9% a menos no volume médio de EDTA gasto na titulação, em relação ao volume gasto na titulação da solução original de zinco e portanto são significativos frente ao desvio médio relativo de 0,4% observado para o volume de EDTA gasto na titulação da solução original de  $\text{Zn}^{2+}$ .

As quantidades mínima e máxima de  $\text{Zn}^{2+}$  adsorvido pelo  $\text{MnO}_2$  suportado em 10 filmes de PEBD para todos os casos analisados são respectivamente:

$$2,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol e } 4,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Para estes extremos a adsorção de  $1,38 \cdot 10^{-6}$  mol de  $\text{Zn}^{++}$  representa de 6,6 a 3,4% da adsorção total de zinco pelo substrato mais o óxido.

Estas percentagens representariam a ordem de grandeza da contribuição do substrato para a adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  considerando-se os seguintes pontos: primeiro, que a remoção do  $\text{MnO}_2$  com solução

de HCl foi completa antes de se determinar a adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pelo substrato; segundo, que o substrato oxidado é capaz de adsorver íons zinco quando está recoberto com  $\text{MnO}_2$ .

#### 9. Impregnação de filmes de PEBD em tempos prolongados até o desprendimento do óxido

Como foi comentado anteriormente, impregnações efetuadas em tempos superiores a 3,5 horas resultam em geral em um depósito de óxido pouco aderente, ocorrendo o desprendimento de grande parte do mesmo. O desprendimento do óxido entretanto não ocorre de forma a expor a superfície limpa do filme, restando sobre as partes descascadas, uma fina camada de óxido mais aderente, que confere aos filmes uma coloração amarelada. Com o objetivo de caracterizar esta camada de óxido mais aderente, foram feitas impregnações em tempos prolongados até o descascamento do óxido e determinou-se a massa e a capacidade de adsorção de íon zinco para os depósitos assim obtidos.

Para controlar o descascamento dos filmes, foram impregnados, além dos 10 filmes de cada conjunto, quatro outros filmes que após 3 horas de impregnação eram removidos um a cada 30 minutos para observação. Para cada conjunto foram determinados: o incremento de massa e a capacidade de adsorção de zinco. Os resultados estão apresentados na tabela 16 juntamente com o resultado de impregnações obtidas em tempos inferiores a 3,5 horas de imersão (1 e 2 horas), para comparação. As capacidades de adsorção de zinco foram determinadas após a secagem do óxido. As impregnações foram feitas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Tabela 16. Efeito da impregnação de filmes de PEBD em solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  por tempos prolongados

| tempo de imersão (h) | massa inicial (g) | massa final (g) | massa de $\text{MnO}_2$ depositada (mg) | CAZ $(\text{mol/g}) \cdot 10^{-3}$ |
|----------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| 1                    | 1,28982           | 1,30955         | 19,69                                   | 0,86                               |
| 2                    | 1,34586           | 1,37486         | 29,04                                   | 0,56                               |
| 3,5                  | 1,38446           | 1,39089         | 6,43                                    | 1,56                               |
| 4,8                  | 1,28322           | 1,28194         | 3,12                                    | 1,01                               |

Os dados da tabela 16 estão representados na figura 18. Nas impregnações de 3,5 e 4,8 horas da tabela 16 houve despreendimento de óxido e as massas de  $\text{MnO}_2$  depositadas foram inferiores às obtidas em tempos de imersão menores.

No conjunto impregnado por 4,8 horas houve uma diminuição da massa total do conjunto após a impregnação correspondente a 0,1% da massa inicial. Considerando que o decréscimo de massa se deve à corrosão do polietileno pela solução oxidante, temos que: 0,1% = diminuição da massa de PEBD + acréscimo de massa de  $\text{MnO}_2$ .

Para determinar a diminuição de massa de PE e a massa do  $\text{MnO}_2$  aderido, os filmes foram submetidos à remoção com  $\text{HCl}$  3 M segundo o procedimento já descrito. Assim temos:

|                                   |   |                               |
|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| PE (massa inicial)                | : | 1,28322 g                     |
| PE + $\text{MnO}_2$ - PE corroido | : | 1,28194 g                     |
| PE após remoção de $\text{MnO}_2$ | : | 1,27882 g                     |
| Massa de $\text{MnO}_2$ aderido   | : | $3,12 \cdot 10^{-3}$ g        |
| Massa de PE corroido              | : | $4,4 \cdot 10^{-3}$ g = 0,34% |



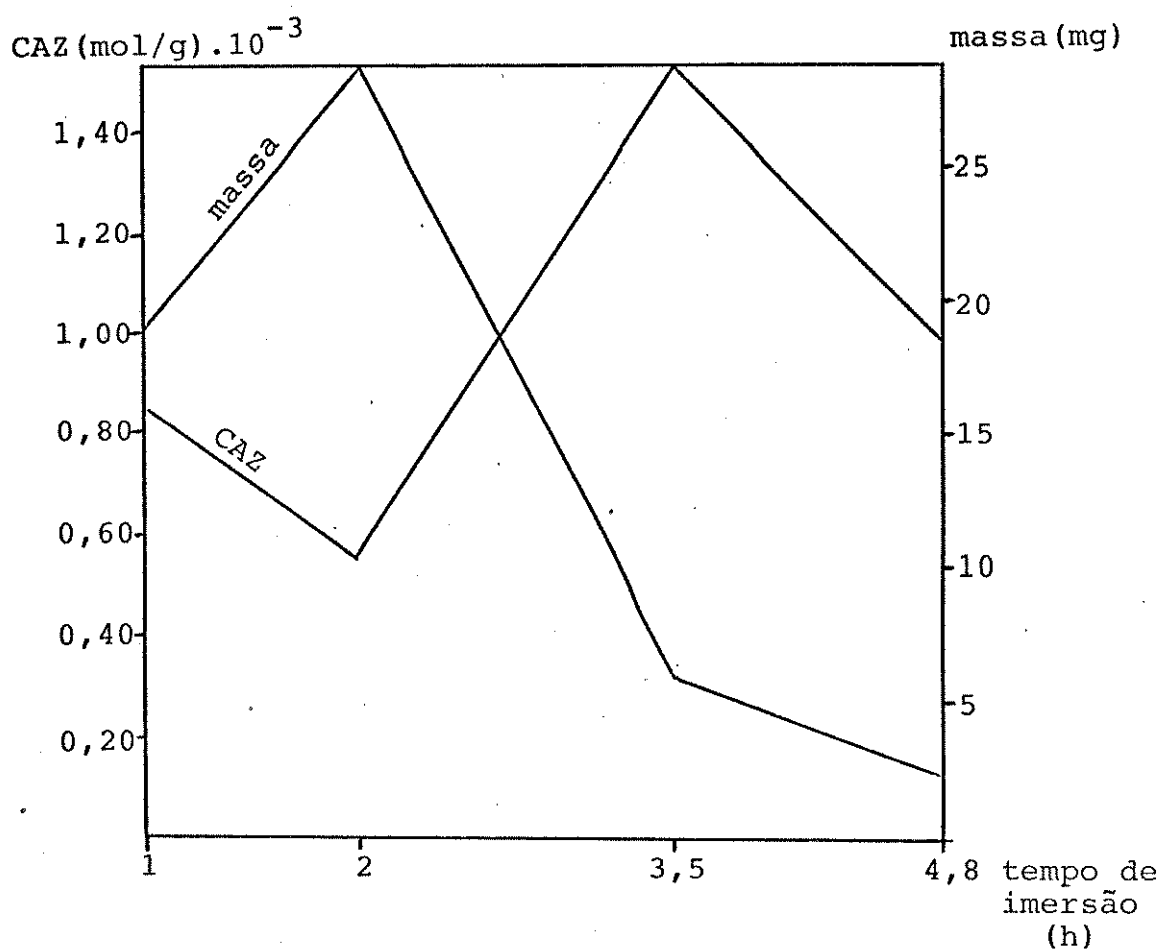


Figura 18. Variação da capacidade de adsorção de íon zinco e da massa de  $\text{MnO}_2$  depositado com o tempo de imersão: efeito da imersão em tempos prolongados.

Observa-se pela figura 18 que até o tempo de imersão de 2 horas, o aumento da espessura do depósito (aumento de massa), é acompanhado por uma diminuição da capacidade de adsorção de íon zinco e que no tempo de imersão de 3,5 horas onde houve desprendimento do depósito mais espesso de óxido, o óxido que permanece aderido ao polímero apresenta uma capacidade de adsorção de íon zinco elevada que passa a diminuir novamente com o aumento do tempo de imersão até 4,8 horas.

Pode-se sugerir por estes dados que o desprendimento do depósito em 3,5 horas expõe uma camada de óxido de área superfi-

cial bastante superior à do depósito que se desprende.

10. Medidas de espalhamento de raio X de pequeno ângulo do  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD

Foram feitas medidas de espalhamento de raio X de pequeno ângulo (SAXS) do  $\text{MnO}_2$  depositado em PEBD a partir de  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$  em tempos de imersão de 2, 3 e 4 horas.

O objetivo de um experimento de SAXS é a determinação da variação de intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da direção de espalhamento. Neste caso particular o espalhamento é circularmente simétrico em torno de um eixo coincidente como feixe incidente e apenas um parâmetro, o ângulo de espalhamento, está envolvido. Assim as medidas consistiram na determinação dos valores relativos de  $I(S)$  com  $S = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ .

Foi assumido que a amostra é suficientemente pequena para ser não absorvente.

A geometria do experimento de espalhamento de raio X está esquematizada na figura 19.

As condições das medidas foram as seguintes:

Fonte de radiação:  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) com filtro de Ni.

Potência da fonte: 40 kV

Intensidade da corrente na fonte: 20 mA

Distância entre filme e amostra: 119 mm

Faixa de ângulos da radiação espalhada analisados:  $0,2 - 2^\circ$

Tipo detecção empregada: chapa fotográfica

Tempo de exposição da amostra: ~3 horas

A faixa de dimensões detectáveis pelo método nestas condições varia de 1000 Å no limite de menor ângulo a 10 Å no limite de maior ângulo.

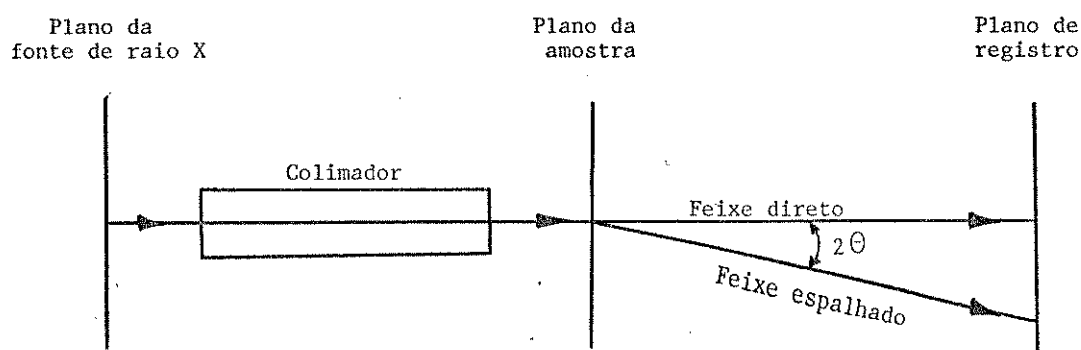


Figura 19. Geometria do experimento de espalhamento de raio X de pequeno ângulo

Os resultados em termos de raios de giração ( $R$ ) foram obtidos a partir das curvas de  $\log I(S)$  versus  $S^2$  e estão apresentados na tabela 17.

O raio de giração da PEBD sem o depósito de óxido foi também obtido e subtraído (como valor em branco) dos raios de giração do PEBD como depósito de óxido.

Este valor em branco foi de  $R = 10 \text{ Å}$ .

Tabela 17. Raio de giração de estruturas de  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD em função do tempo de imersão na solução oxidante ( $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ )

| tempo de imersão (h) | $R \text{ (Å)}$ |
|----------------------|-----------------|
| 2                    | 46,4            |
| 3                    | 31,5            |
| 4                    | 29,0            |

## 11. Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas micrografias de varredura eletrônica do  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD a partir de solução de  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ . As micrografias foram obtidas após a secagem do óxido a  $65^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Estas micrografias estão apresentadas nas figuras 20, 21 e 22.

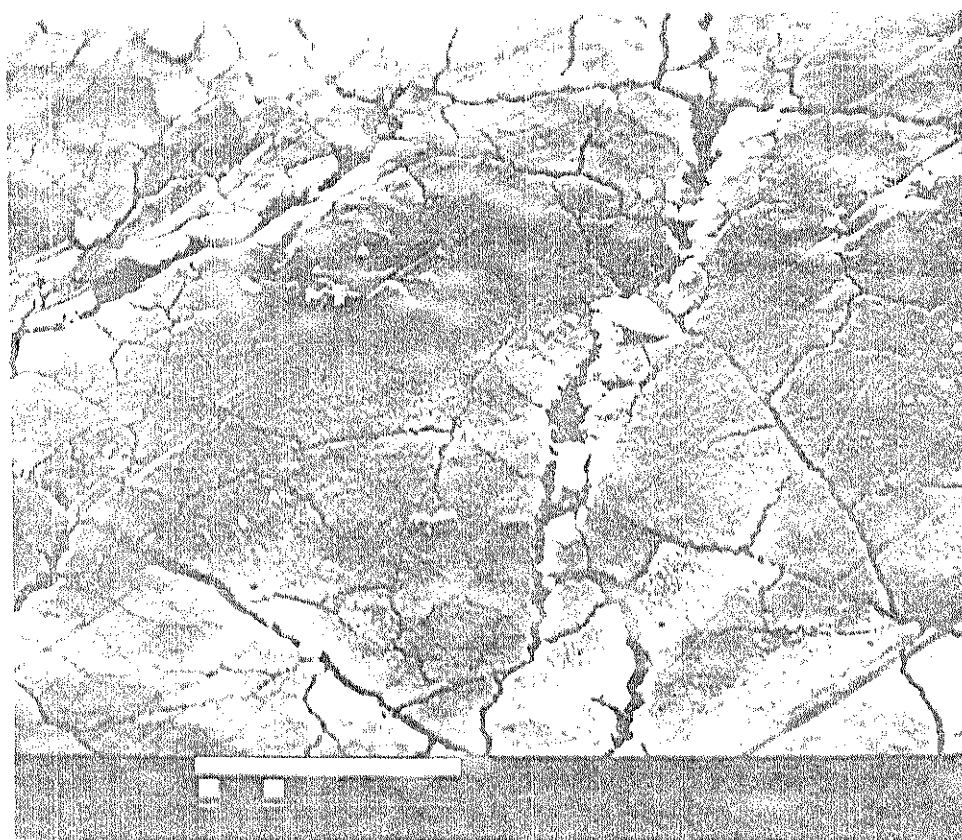


Figura 20. Micrografia de varredura eletrônica do  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD, obtido em um tempo de impregnação de 2 horas na presença de  $\text{HNO}_3$ . Aumento = 3.000 vezes. A barra no pé da figura corresponde a 10  $\mu\text{m}$ .



Figura 21. Micrografia de varredura eletrônica do  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD, obtido em um tempo de impregnação de 2 horas na presença de  $\text{HNO}_3$ . Aumento = 10.000 vezes. A barra no pé da figura corresponde a 1  $\mu\text{m}$ .

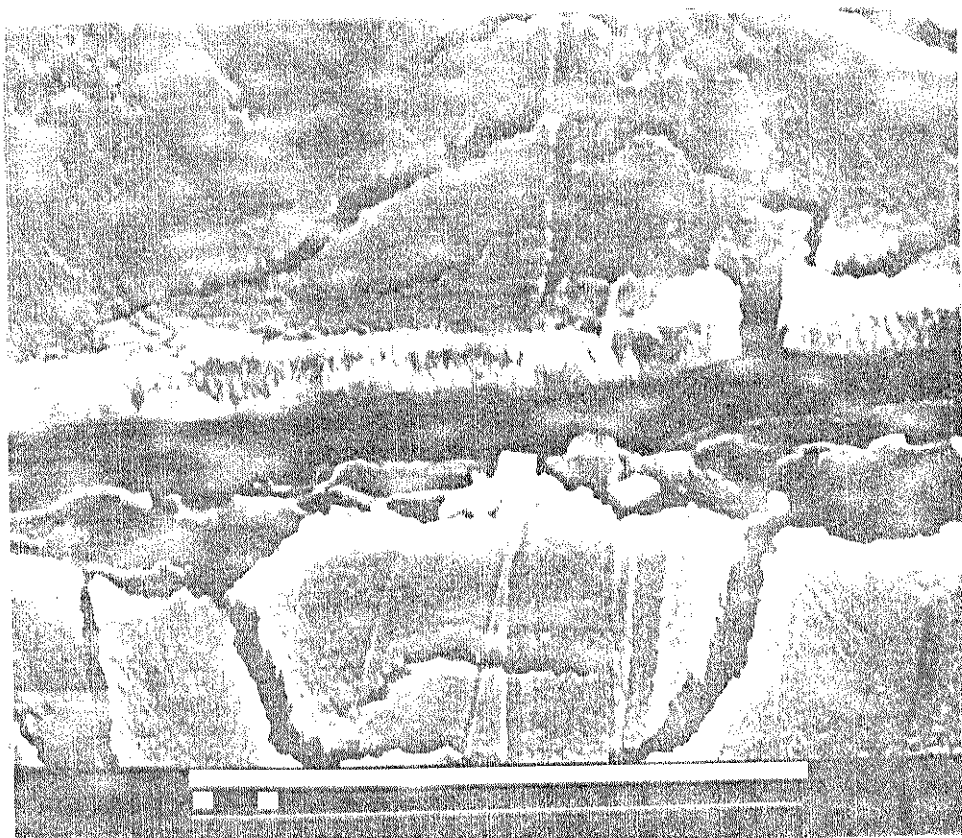


Figura 22. Micrografia de varredura eletrônica do  $\text{MnO}_2$  suportado em PEBD, obtida em um tempo de impregnação de 2 horas na presença de  $\text{HNO}_3$ . Aumento = 7.000 vezes. A barra no pé da figura corresponde a 10  $\mu\text{m}$ .

## 12. Espectrofotometria IV de transmissão e reflexão

Foram obtidos espectros dos filmes de PEBD no infravermelho ( $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ ) utilizando-se as técnicas de transmissão e reflexão interna múltipla (MIR).

Para a obtenção dos espectros de transmissão os filmes sob estudo foram simplesmente fixados no suporte convencional do instrumento. Para obtenção dos espectros de reflexão, foi utilizado o acessório Jasco modelo ATR 6 acoplado ao espectrofotômetro Shimadzu IR-408. A montagem da amostra no acessório de reflexão está esquematizada na figura abaixo.

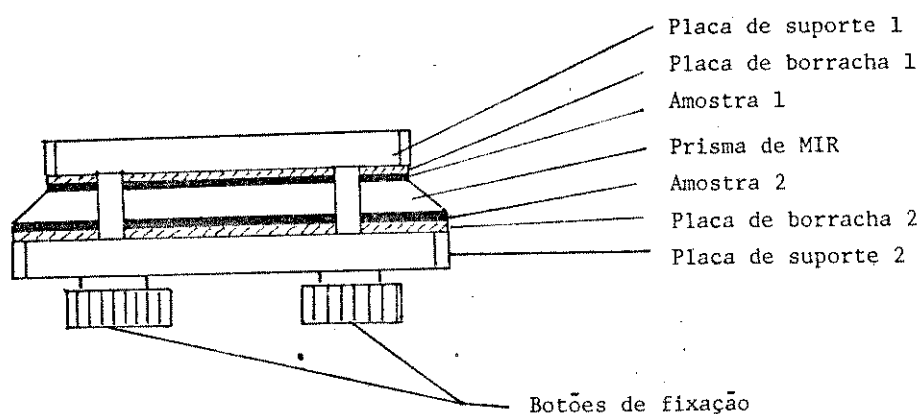


Figura 23. Fixação da amostra no acessório de MIR.

Foi utilizado um prisma KRS-5 de  $5(\text{espessura}) \times 20 \times 56\text{ mm}$  para o qual o número de reflexões internas é igual a 9 e índice de refração  $n_1 = 2,4$ .

O índice de refração do PEBD é  $n_2 = 1,515$  [80].

O ângulo de incidência entre o feixe de IV e a superfície do polímero foi igual a  $45^\circ$  em todos os espectros de reflexão. Nestas condições a profundidade de amostragem ( $dp$ ) da técnica de reflexão no polietileno variou ao longo do espectro ( $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ ) de  $0,52$  a  $3,12\text{ }\mu\text{m}$  respectivamente, de acordo com a expressão

5.

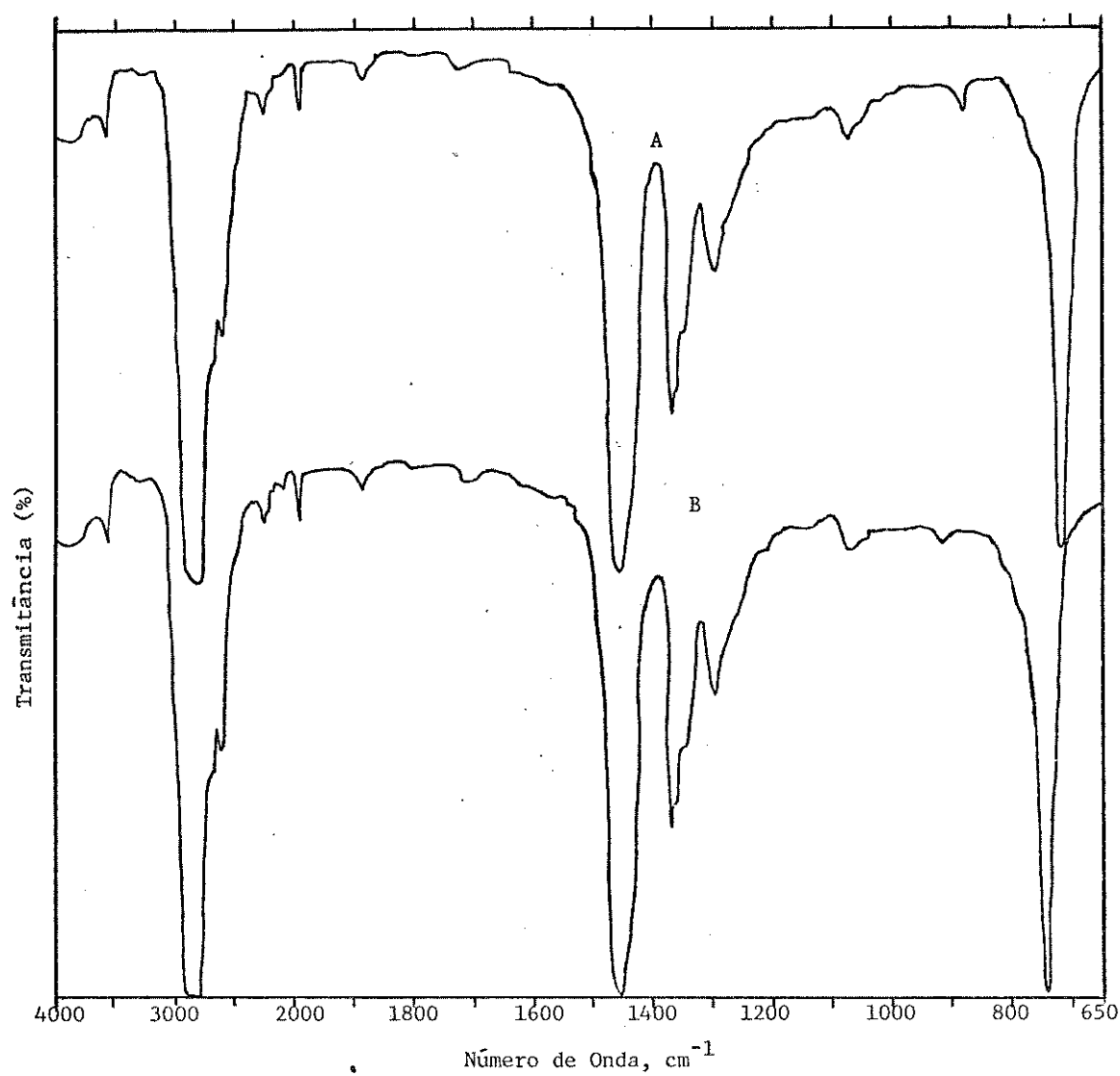


Figura 24. Espectros de transmissão no infravermelho. (A) filme de PEBD não oxidado (branco); (B) filme de PEBD oxidado com solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  por 2 horas e submetido a posterior remoção do  $\text{MnO}_2$  depositado com solução de HCl 3 M.



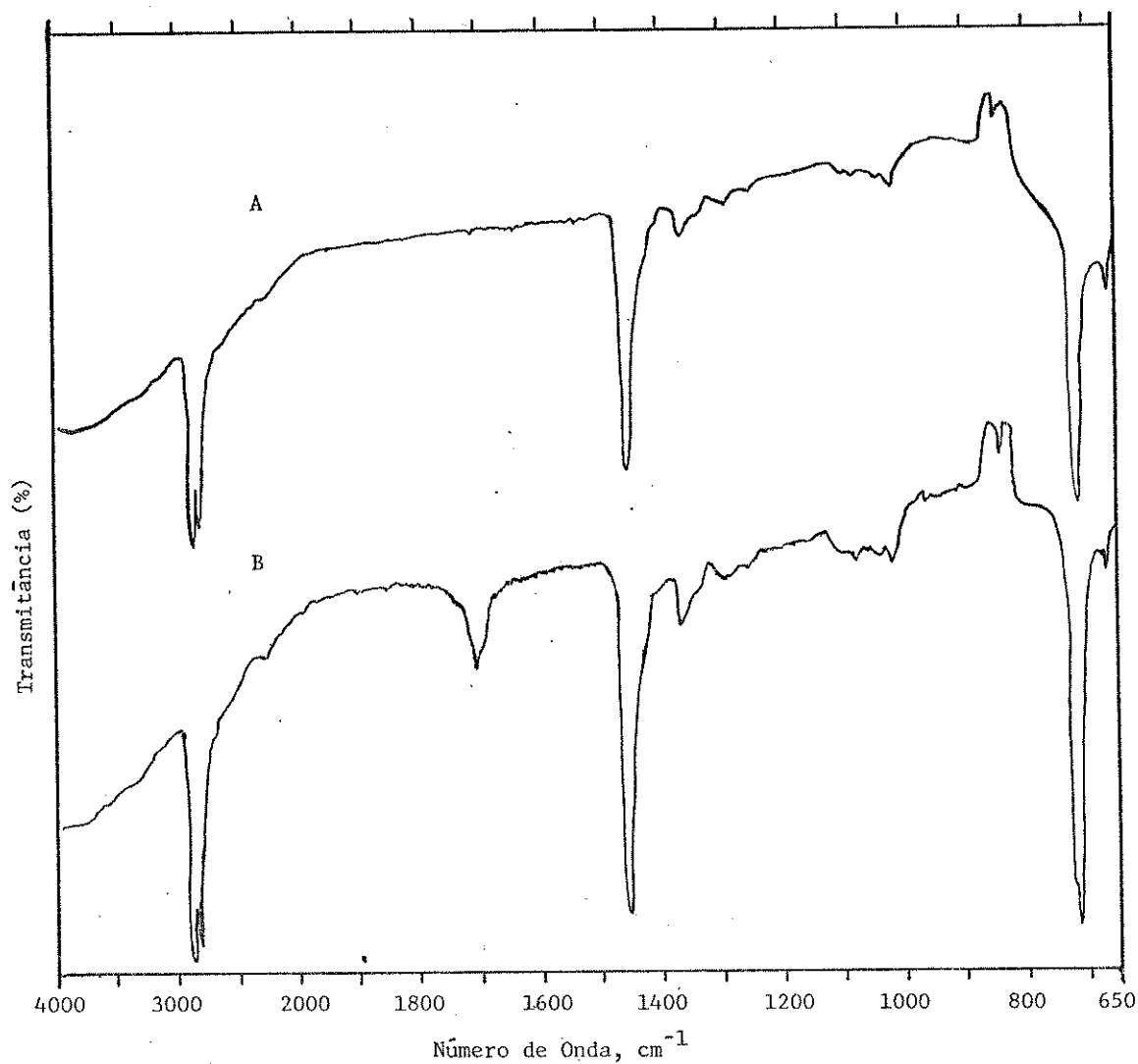


Figura 25. Espectros de reflexão no infravermelho. (A) filme de PEBD não oxidado (Branco); (B) filme de PEBD oxidado com solução de  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  por 2 horas e submetido à posterior remoção do  $\text{MnO}_2$  depositado. Ângulo de incidência  $\theta = 45^\circ$ .

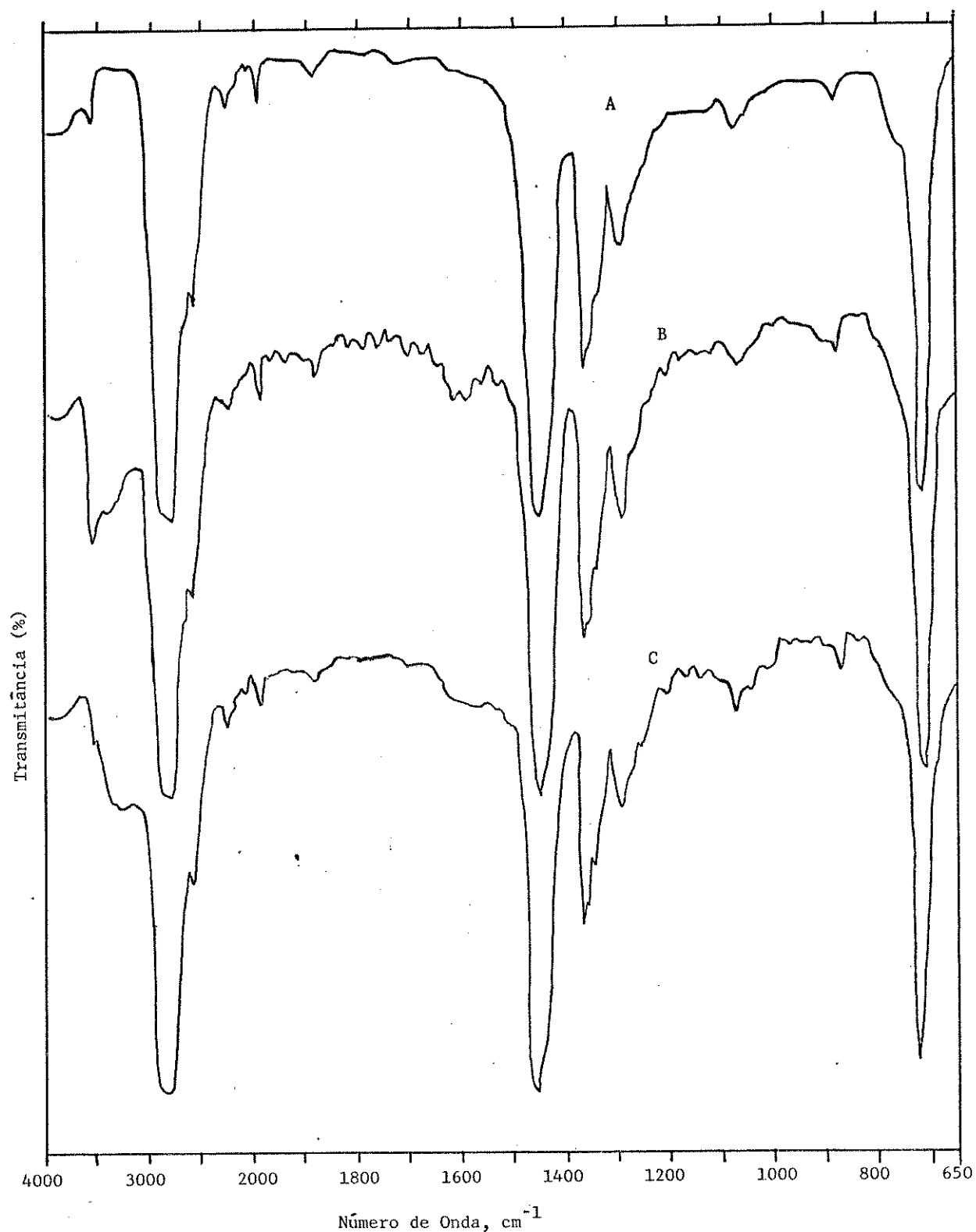


Figura 26. Espectros de transmissão no infravermelho. (A) Filme de PEBD não impregnado (branco); (B) filme de PEBD impregnado por 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Espectro antes da secagem do óxido; (C) Filme de PEBD impregnado por 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Espectro após a secagem do óxido por 1 hora a 65°C.

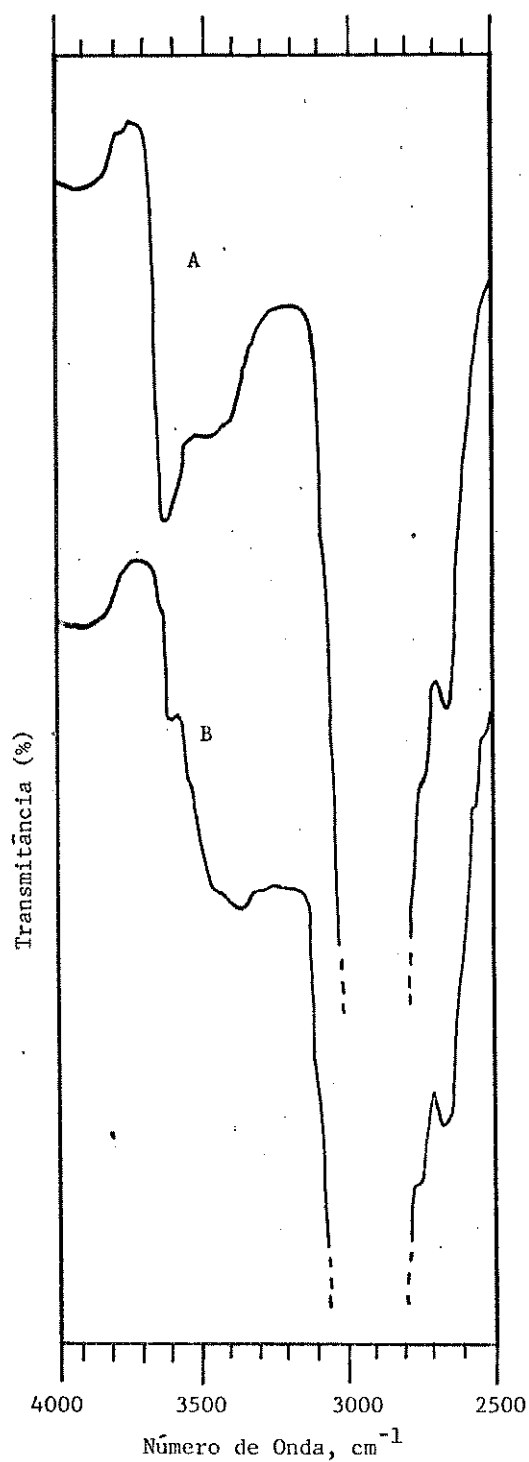


Figura 27. Espectros de transmissão no infravermelho de filmes de PEBD impregnado por 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . (A) Antes da secagem; (B) Após a secagem do óxido por 1 hora a  $65^\circ\text{C}$ .

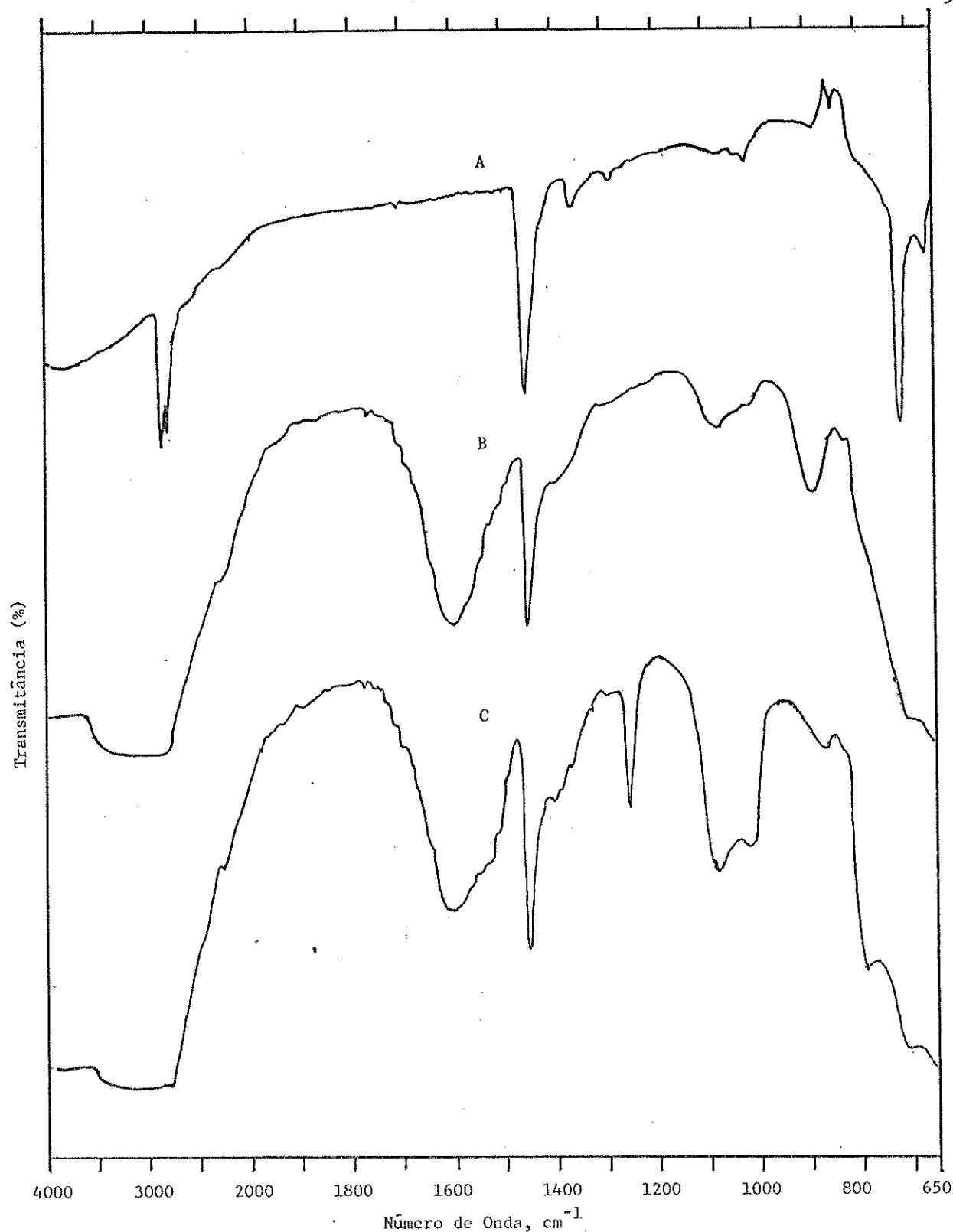


Figura 28. Espectros de reflexão no infravermelho. (A) filme de PEBD não impregnado (branco); (B) filme de PEBD impregnado por 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Espectro antes da secagem do óxido; (C) filme de PEBD impregnado por 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Espectro após a secagem do óxido. Ângulo de incidência  $\theta = 45^\circ$ .

### 13. Termogravimetria

Foram obtidos termogramas do PEBD não impregnado e do PEBD impregnado por 1 e 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  antes da secagem do óxido.

Os termogramas foram obtidos no analisador termogravimétrico Perkin Elmer DSC-2 na faixa da temperatura ambiente até  $800^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio.

A velocidade de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e a velocidade do papel foi de 10 mm/min.

As massas de material utilizadas foram as seguintes:

PEBD não impregnado : 0,951 mg

PEBD impregnado por 1 hora : 0,865 mg

PEBD impregnado por 2 horas: 0,907 mg

Os termogramas obtidos estão apresentados nas figuras 29 e 30.

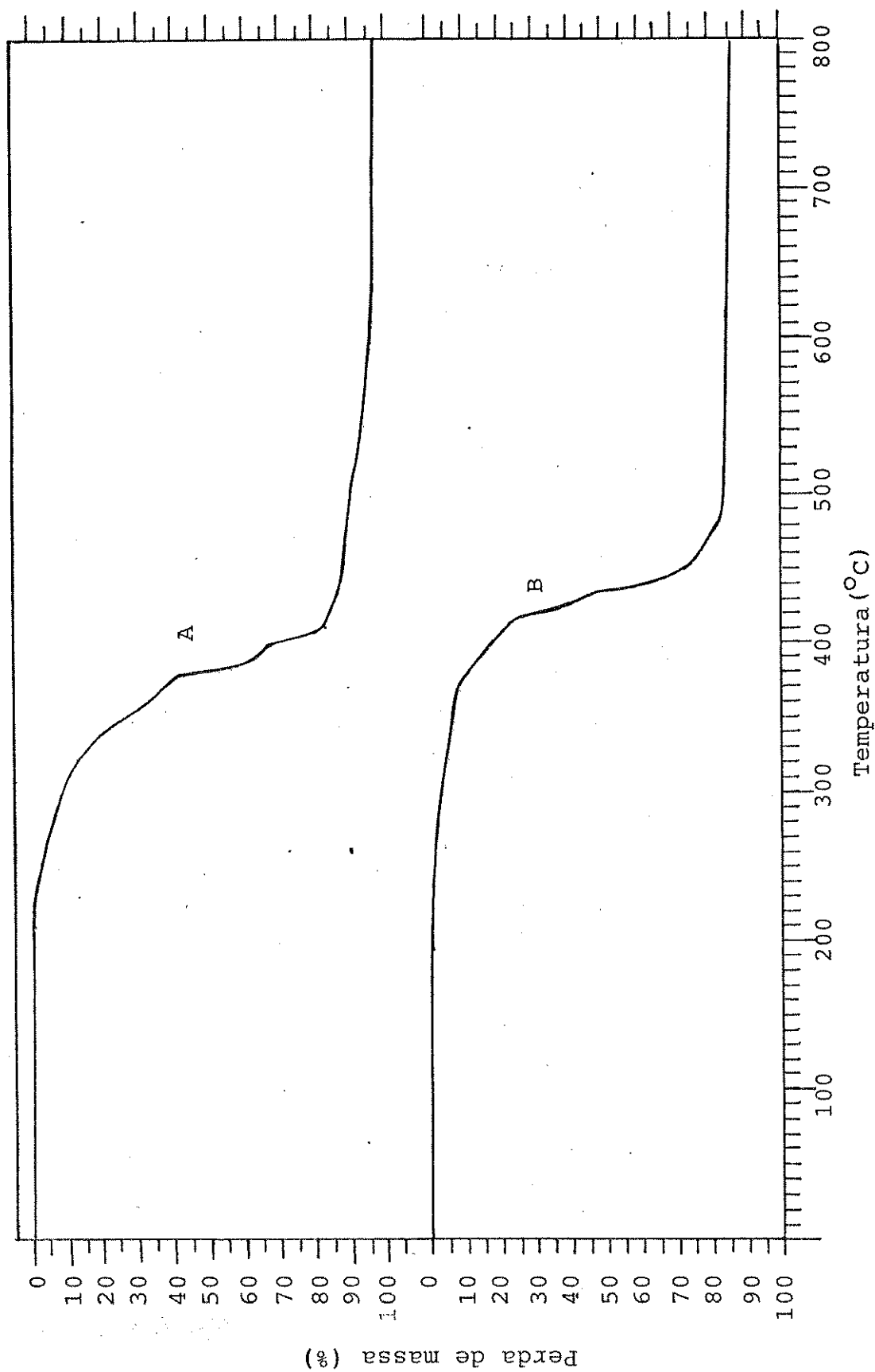


Figura 29. Termogramas: (A) Filme de PEBD não impregnado; (B) Filme de PEBD impregnado por 1 hora em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (Antes da secagem do óxido).

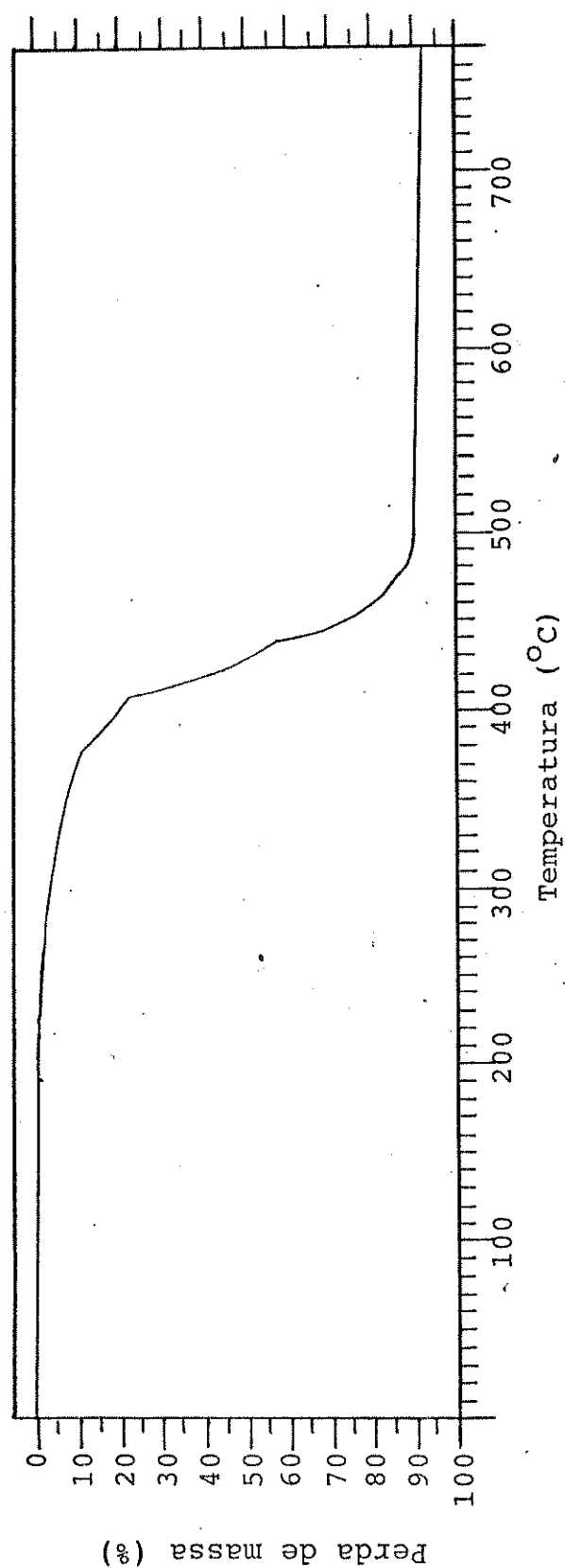
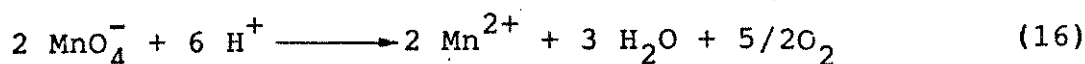
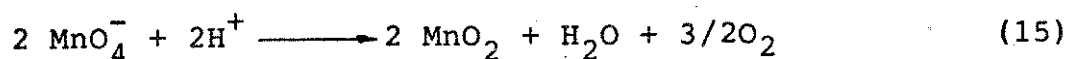


Figura 30. Termograma de filmes de PEBD impregnados por 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
(Antes da secagem do óxido).

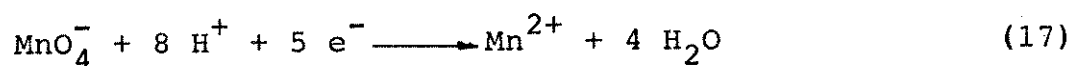
## III - DISCUSSÃO

1. Obtenção de óxido de manganês (IV) a partir da redução de permanganato em meio aquoso ácido

Soluções de  $\text{KMnO}_4$  são em geral instáveis devido à redução do  $\text{MnO}_4^-$  com formação de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) [46,81,82]. Na ausência de agentes redutores, o  $\text{MnO}_4^-$  pode reagir de acordo com as equações (15) ou (16),



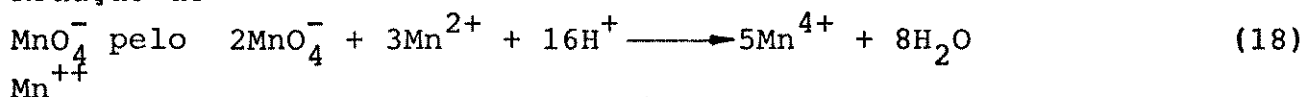
Na presença de agentes redutores o  $\text{MnO}_4^-$  pode reagir segundo a equação (17),



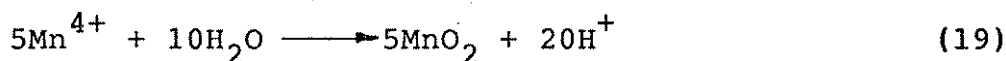
Havendo íons  $\text{Mn}^{2+}$  presentes, originários das reações 16, 17 ou de outra fonte qualquer, a formação de  $\text{MnO}_2$  pode ocorrer ainda por um outro mecanismo que envolve a redução preliminar do  $\text{MnO}_4^-$  pelos íons  $\text{Mn}^{2+}$  com formação de  $\text{Mn}^{4+}$ , o qual, na ausência de agentes redutores e em soluções fracamente ácidas, hidroliza originando  $\text{MnO}_2$  hidratado. Este mecanismo pode ser representado pelas seguintes equações:



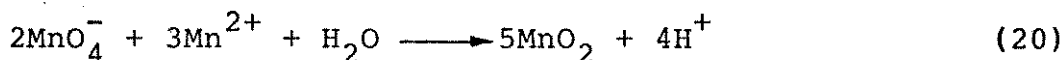
Redução do



Hidrólise dos  
íons  $\text{Mn}^{4+}$



Reação  
Global



A reação (20) é chamada reação de Guyard [81,82]. Esta reação é lenta em meio ácido sendo essencialmente instantânea em meio neutro. O método clássico de Volhard no qual  $\text{Mn}^{++}$  é titulado com  $\text{KMnO}_4$  em presença de óxido de zinco se baseia nesta reação [82].

O método de imersão dos polímeros em solução ácida de  $\text{KMnO}_4$  a quente resulta no recobrimento da superfície dos mesmos com um depósito de um derivado de manganês. A presença de manganês neste depósito foi verificada em trabalhos anteriores [20] por fluorescência de raio X. Com base nas propriedades da solução de  $\text{KMnO}_4$  descritas acima, na cor do depósito obtido, nas suas propriedades catalíticas e no seu comportamento químico frente a reagentes redutores como metabissulfito e ácido clorídrico, pode-se sugerir que o depósito é composto principalmente por óxido de manganês(IV) ( $\text{MnO}_2$ ).

No processo de obtenção deste óxido suportado nos polímeros, o meio ácido favorece portanto a ocorrência das reações (15) e (16) e desfavorece a ocorrência das reações (19) ou (20). Por outro lado, o polímero é oxidado no processo, como se discute adiante, e assim é possível que ao menos na interface polímero-solução a ocorrência das reações (16) e (17) leve a concentra-

ções locais de  $Mn^{2+}$  que possibilitem em alguma extensão a ocorrência da reação (20).

## 2. Adesão óxido-polímero

A imersão do polímero na solução ácida de  $KMnO_4$  a quente por períodos de até 3 horas nas condições já descritas resulta no recobrimento do mesmo com uma camada de óxido bastante aderente. Esta aderência não é conseguida de outras maneiras como por exemplo esfregando-se ou prensando-se o óxido sobre o polímero. Este comportamento leva às seguintes considerações sobre as causas de adesão óxido-polímero:

Para que o óxido adira ao polímero é necessário que haja interações (por exemplo, de Van der Waals ou eletrostáticas) entre ambos. Assim, há necessidade de que a distância entre óxido e polímero seja da ordem de alguns Å pois as interações de Van der Waals diminuem com o inverso da distância à sexta potência e as interações eletrostáticas com o inverso do quadrado da distância [5]. Uma vez que o polímero atua como um agente redutor do  $MnO_4^-$ , o  $MnO_2$  que se origina nesta reação estará sendo formado em íntimo contato com a superfície do polímero (in situ), o que leva a uma justaposição de superfícies que permite a ação das forças de Van der Waals. Esta é portanto a primeira causa que pode ser considerada para a adesão óxido-polímero. Nesta causa, estariam envolvidas as contribuições apolares do óxido e do polímero através de interações dispersivas que resultam em forças de atração.

A geração in situ do óxido pode permitir ainda a ação de forças eletrostáticas entre sítios carregados do polímero e do óxido. No pH da reação, o  $MnO_2$  hidratado está abaixo do seu  $pH(PCZ)$

e portanto sua carga resultante é positiva ao passo que a superfície do polímero apresenta grupamentos negativos resultantes da oxidação, notadamente grupos carboxila [10,11]. Assim, é possível que interações entre sítios  $-Mn^{+}$  e  $-COOH$ , por exemplo, contribuam também para a adesão.

Por fim uma terceira causa para a adesão óxido-polímero pode ser atribuída ao fato de o óxido gerado ser parcialmente ocluído pelo material não cristalino da superfície do plástico, resultando em uma forte retenção de origem mecânica. Em favor desta causa há o fato de o polietileno ser estruturalmente heterogêneo e de sua superfície ser constituída essencialmente de material não cristalino [14], isto é, de material de baixa densidade, que possui uma grande concentração de espaços entre as cadeias. Além disso, a  $80^{\circ}C$ , a mobilidade das cadeias poliméricas está bastante aumentada o que permite uma maior difusão da solução precursora para o interior do polímero. A formação do óxido nos espaços entre as cadeias bem como em cavidades de maiores dimensões resulta assim em pontos de ancoragem do mesmo na estrutura do polímero.

Com base nas causas acima pode-ser concluir que o método de imersão na solução ácida de permanganato a quente cumpre os requisitos para que o  $MnO_2$  formado na interface polímero-solução adira ao plástico.

Para explicar o aumento da espessura da camada de óxido com o tempo de imersão, pode-se desenvolver ainda o seguinte raciocínio:

A redução do  $MnO_4^{-}$  junto à superfície do polietileno é favorecida em parte pelo fornecimento de elétrons pelo polímero e o óxido assim gerado pode ficar ligado ao sítio que se oxidou. Ao mesmo tempo o óxido pode ser gerado pela reação (15) e aderir ao

polímero por forças de Van der Waals. O processo global deve levar à formação de uma camada inicial de óxido com o recobrimento de toda ou da maior parte da superfície polimérica em contato com a solução oxidante. Como resultado, após a formação desta camada a superfície polimérica deve ficar protegida em sua maior parte de oxidações posteriores. O óxido que se deposita em seguida sobre esta primeira camada deve fazê-lo essencialmente por meio da reação (15), que não envolve a oxidação do polietileno.

Neste ponto, deve-se considerar uma característica importante da redução do  $\text{MnO}_4^-$ , que é o fato de o  $\text{MnO}_2$  formado atuar como catalisador da própria redução do  $\text{MnO}_4^-$ . As reações (15) e (20) portanto são definidas como reações autocatalíticas [81,82]. Assim, a redução da solução de  $\text{MnO}_4^-$  ocorrerá em maior extensão sobre a superfície que já contém um depósito de óxido e o resultado desta preferência é o aumento da quantidade de óxido sobre o polímero após a formação da primeira camada.

Pode-se portanto separar a deposição de  $\text{MnO}_2$  sobre o polímero em dois processos: um primeiro no qual o fator que favorece o depósito é a oxidação da matriz polimérica; e um segundo no qual o fator de favorecimento do depósito é a própria pré-existência de um depósito inicial, ou seja, deve-se à ação catalítica do  $\text{MnO}_2$  já formado sobre a subsequente redução do  $\text{MnO}_4^-$ .

O efeito catalítico do  $\text{MnO}_2$  é provavelmente um efeito puramente de superfície. O  $\text{MnO}_2$  deve agir como núcleo para a produção subsequente de dióxido pela redução do  $\text{MnO}_4^-$ . No pH empregado o  $\text{MnO}_2$  formado possui a sua superfície carregada positivamente e desta forma deve adsorver os ânions  $\text{MnO}_4^-$ . A redução é favorecida na superfície porque a formação bidimensional de uma nova fase é energeticamente mais favorável do que a formação inicial de um nú-

cleo em fase homogênea, que é um processo tridimensional [5,81].

### 3. Massas de óxido suportado obtidas

O aumento da massa de óxido depositada com o tempo de imersão dos polímeros na solução oxidante está representado nas figuras 12 e 13. Observa-se que o aumento de massa é quase linear com o tempo de impregnação, para tempos de até 3,5 h. Além disso, as figuras permitem analisar a influência de dois fatores sobre a massa de óxido depositada: o meio oxidante e o substrato.

Com relação ao efeito do meio oxidante, observa-se que as massas de  $\text{MnO}_2$  obtidas na presença de  $\text{HNO}_3$  são superiores às massas obtidas na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para um mesmo tempo de imersão. Além disso, pode-se sugerir pela análise da figura 12 que a velocidade de deposição é também maior na presença de  $\text{HNO}_3$ . O decréscimo de massa que se observa nesta figura, no tempo de 4,5 h na presença de  $\text{HNO}_3$ , é o resultado do desprendimento de parte do óxido que em geral ocorre em tempos de imersão superiores a 3,5 horas, tanto na presença de  $\text{HNO}_3$  como na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este desprendimento é variável e de difícil controle e será discutido adiante.

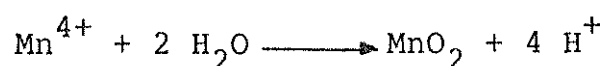
Da literatura sabe-se que o  $\text{MnO}_2$  obtido na presença de ácido sulfúrico ou nítrico apresenta diferentes propriedades, ao menos no que diz respeito à sua atividade catalítica na oxidação de CO [22,29] e que diferentes estruturas aparecem quando o óxido é preparado a partir de soluções contendo diferentes tipos de íons [27]. Sabe-se também que o  $\text{MnO}_2$  depositado em poliolefinas na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$  em diferentes tempos de impregnação não apresenta nenhum pico no difratograma de raio X com exceção

do pico do substrato [23], sendo caracterizado como essencialmente amorfo. Este sistema amorfo deve se constituir de cadeias ou redes poliméricas de  $\text{MnO}_2$  dispostas de modo desordenado e contendo grande quantidade de água química e fisicamente ligadas, como já foi mencionado. Assim, a influência dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  não pode ser atribuída a alterações estruturais do óxido, mas pode ser atribuída à adsorção dos mesmos sobre as cadeias poliméricas de  $\text{MnO}_2$  (lembrando-se que o óxido é obtido abaixo do pH(PCZ) e está portanto carregado positivamente podendo adsorver ânions).

A adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{NO}_3^-$  sobre o óxido, deve alterar de formas diferentes o processo de deposição a partir da redução do  $\text{MnO}_4^-$  na superfície. Embora uma interpretação mais detalhada do efeito dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  sobre a deposição do óxido seja difícil devido à complexidade do sistema e do próprio processo de deposição, pode-se considerar as seguintes informações da literatura: primeira, de que a formação de  $\text{MnO}_2$  por redução do  $\text{MnO}_4^-$  é retardada pela presença de ânions que formam complexos com o íon  $\text{Mn}^{3+}$  [81]; segunda, de que o íon  $\text{Mn}^{3+}$  pode ser um produto da redução do  $\text{MnO}_4^-$ , participando do equilíbrio:



no qual os íons  $\text{Mn}^{2+}$  podem se hidrolizar para formar o  $\text{MnO}_2$  através da reação de Guyard



terceiro, de que o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  forma um complexo instável como  $\text{Mn}^{3+}$  representado por  $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$  e que a formação deste complexo é

responsável pela redução da velocidade de formação de  $\text{MnO}_2$  pela reação de Guyard [81].

Assim, mesmo admitindo-se que a reação de Guyard seja responsável apenas em escala muito pequena pela deposição de  $\text{MnO}_2$ , a redução da sua contribuição pela complexação dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  pode ser um dos fatores responsáveis pelas menores massas de óxido obtidas na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Com relação ao efeito do substrato sobre a quantidade de óxido depositado, observa-se pela figura 12 que as massas de óxido depositadas em PEBD são maiores que as massas depositadas em PEAD, para um mesmo tempo de imersão no mesmo meio oxidante. Este resultado pode ser atribuído inicialmente aos diferentes graus de cristalinidade dos polímeros. Quanto menor o grau de cristalinidade, maior é o seu volume livre e em função disso é possível uma maior difusão da solução precursora do óxido para o interior do material e portanto uma maior quantidade de óxido pode ficar ocluída no polímero. Embora este fenômeno deva se limitar a uma região superficial do polímero ele deve ocorrer em maior extensão no PEBD que é menos cristalino.

Assim, a massa de óxido incorporada no início do processo é maior no caso do PEBD. Entretanto, observa-se que além desta diferença inicial de massa, a velocidade de deposição do óxido é também maior no caso do PEBD, uma vez que as diferenças de massa aumentam com o tempo de deposição.

Foi considerado anteriormente que a deposição do óxido deve envolver dois processos caracterizados pela deposição inicial de óxido sobre a superfície polimérica formando uma primeira camada de recobrimento e pela continuidade da deposição agora sobre uma superfície de óxido e não mais de polímero. Este processo pode

originar camadas com diferentes características, como será discutido adiante, porém as diferentes velocidades de deposição do óxido sobre PEBD e PEAD, sugerem que a influência do substrato sobre a deposição se propaga pela estrutura do óxido além da primeira camada.

A causa desta influência pode estar relacionada ao fato de os óxidos obtidos sobre materiais menos cristalinos e mecanicamente menos rígidos como o PEBD, estarem sujeitos a uma situação de maior plasticidade, que resultaria em uma maior mobilidade das cadeias de óxido permitindo assim uma maior difusão da solução precursora para o seu interior, e portanto um maior grau de deposição. No caso do PEAD, o óxido suportado estaria sujeito a uma situação de menor mobilidade e a difusão da solução para o seu interior deve ser também menor.

A figura 13 relaciona a porcentagem de aumento de massa com o tempo de impregnação para os filmes de polietileno e para o PET fibroso. Observa-se que para o PET a massa depositada bem como o aumento de massa com o tempo de imersão é bastante superior ao que ocorre nos filmes de polietileno. Este fato é atribuído à maior área superficial do PET uma vez que se trata de um material fibroso.

A impregnação de PET fibroso foi realizada já que por ser um material fibroso, ele é tecnicamente interessante, uma vez que pode suportar uma maior quantidade de óxido por unidade de massa de polímero. Porém, o óxido obtido neste material praticamente não apresenta atividade catalítica na oxidação de CO e o estudo deste sistema foi limitado apenas a algumas determinações de massa e de área superficial do óxido suportado.



#### 4. Fotomicrografias de varredura eletrônica do óxido suportado: O modelo de gel poroso

As figuras 20 a 22 apresentam micrografias do óxido suportado em PEBD e obtido em tempos de imersão de 2 horas na presença de  $\text{HNO}_3$ .

As micrografias revelam vários aspectos interessantes do óxido, sendo necessário analisar cada um destes aspectos em detalhe para que se possa posteriormente relacioná-los com outras características do óxido.

O primeiro aspecto que se ressalta é o de que o óxido seco suportado tem a forma de um gel com muitas rachaduras. Este fato sugere que durante a imersão, o depósito deve originar uma camada contínua que recobre toda a superfície do polímero. É possível que no início da imersão o depósito seja descontínuo porém com o aumento do tempo de imersão a deposição deve se estender por toda a superfície do polímero.

O ponto mais importante nesta primeira análise é o de o óxido se apresentar como um gel e portanto de não se apresentar na forma de partículas. Assim, qualquer interpretação que envolva a formação ou sinterização de partículas pode ser imediatamente afastada neste caso.

As fotos foram obtidas após a secagem do óxido e as rachaduras observadas são provavelmente o resultado da contração do depósito com a remoção de água.

O segundo aspecto que se ressalta é o de que o gel é extremamente poroso.

Os poros podem ser observados em quase toda a superfície do óxido nas figuras 20 e 21 e visualmente aparentam ter uma

distribuição relativamente estreita de diâmetros. As micrografias da figura 21 e 22 mostram uma visão inclinada (aproximadamente  $45^{\circ}$ ) do material e permitem observar o perfil da camada de óxido através das rachaduras. Estas visões mostram que os poros são pontos de abertura de canais que atravessam a maior parte da camada de óxido conferindo à mesma uma aparência esponjosa.

As micrografias das figuras 20 e 21 permitem estimar o diâmetro médio dos poros por comparação com as barras no pé da figura, que representam a escala de dimensões em  $\mu\text{m}$ . Através desta comparação podemos estimar o diâmetro médio dos poros em torno de  $0,1 \mu\text{m}$ . Esta dimensão classifica estes poros como macroporos segundo a classificação adotada pela IUPAC [77].

A porosidade do óxido é uma característica morfológica importante e a sua origem pode estar ligada a aspectos fundamentais do sistema em estudo.

Os poros observados nas micrografias do  $\text{MnO}_2$  suportado não podem ter sua formação atribuída a qualquer processo que envolva a existência de partículas. Também não podem ser atribuídos à remoção ou dissolução de parte do óxido durante alguma etapa da deposição pois não há condições para que ocorram dissoluções apreciáveis do óxido no seu meio de formação e nem razões para admitir regiões diferenciadas que se dissolvam preferencialmente. Além disso, processos desse tipo originariam um sistema poroso desordenado composto de cavidades e canais aleatoriamente distribuídos. O que as micrografias mostram entretanto, é a existência de um sistema poroso orientado, composto de canais paralelos entre si e perpendiculares à superfície do polímero, que se abrem em sua maior parte para a superfície. A formação deste sistema poroso sugere a ação de um elemento diretor que induz um tipo de orientação espa-

cial ou de estruturação da camada.

Ao introduzir alguns conceitos sobre morfogênese foram mencionadas as diferenças entre ordem estática no equilíbrio e ordem dinâmica inerente a sistemas abertos fora da situação de equilíbrio e chamados sistemas dissipativos, nos quais ocorrem processos de auto-organização no espaço e no tempo.

A orientação das celas de Benard (que são estruturas dissipativas) numa camada de líquido sob aquecimento pode permitir alguma analogia com a orientação dos canais que formam os poros do óxido, sugerindo a ação de algum processo dissipativo na formação dos mesmos. Não é possível entretanto elaborar um modelo que atribua a formação dos poros a um processo dissipativo, devido não só à complexidade do sistema em si, mas à necessidade de este processo estar associado a uma circulação da massa de óxido da camada, o que é improvável uma vez que o óxido é formado por cadeias poliméricas de  $\text{MnO}_2$  associadas entre si por pontos de reticulação onde não se pode admitir situações de fluidez.

É possível entretanto elaborar um mecanismo para a formação dos poros observados se for considerado que esta formação está associada a condensação da camada de óxido. Para isso é necessário considerar um modelo no qual o óxido seja visualizado como sendo composto de cadeias poliméricas de  $\text{MnO}_2$ .

Este modelo é o utilizado para descrever a estrutura de outros óxidos amorfos bastante conhecidos como os geis de sílica e os óxidos de ferro bem como de outros sistemas poliméricos inorgânicos como os polifosfatos.

De acordo com este modelo as cadeias de  $\text{MnO}_2$  devem ser bastante ramificadas e devem estar associadas umas as outras em certa extensão por ligações Mn-O e por pontes de hidrogênio entre

grupos hidroxilas resultantes da associação química do óxido com a água. O óxido deve estar associado também fisicamente à água e pode conter uma quantidade apreciável de solução em espaços entre as cadeias. Em conjunto com a aparência do depósito revelada nas micrografias e com o fato de ele ser amorfo, estas considerações levam a concluir que o depósito de óxido é um gel no estágio inicial de sua formação. Neste estágio, as cadeias poliméricas de  $\text{MnO}_2$  devem possuir uma mobilidade resultante da ação da água ou da solução como plastificante do depósito. Isto é, a presença de solução entre as cadeias pode causar um decréscimo na barreira energética de movimentação das mesmas devido à diminuição da viscosidade do sistema e à blindagem dos grupos polares do óxido.

Pode-se assumir ainda que no estágio inicial de formação do depósito o número de contatos ou de associações entre as cadeias não corresponde ao estado de condensação máxima da estrutura, isto é, que o sistema não está ainda em equilíbrio quando o gel é formado e que o sistema caminha para o equilíbrio através do estabelecimento de ligações entre as cadeias. O número destes contatos ou ligações aumenta, assim, como resultado do rearranjo das cadeias devido ao seu movimento térmico e em consequência deve haver uma diminuição do volume da camada que se comprime expulsando de si uma certa quantidade de solução.

Este fenômeno seria análogo ao que ocorre em sistemas que possuem estruturas de coagulação e que é denominado sinérese [83]. A sinérese é frequentemente observada em géis de substâncias macromoleculares recentemente preparadas e é um fenômeno muito importante na Medicina, na Biologia e em processo tecnológicos [83].

Pode-se considerar duas implicações num processo de con-

tração da camada de óxido por reticulação: uma é a expulsão ou drenagem de parte da solução para fora da massa de óxido e outra é o surgimento de uma tensão mecânica em toda a camada de óxido devido ao seu rearranjo estrutural no sentido de se contrair. Estas duas implicações são logicamente simultâneas porém elas podem ser analisadas separadamente.

A tensão mecânica originada pela condensação do óxido irá se distribuir por todo o volume da camada e em consequência a camada sofrerá uma deformação que pode ser uniforme ou não uniforme.

Tensões na direção perpendicular à superfície levarão a uma redução da espessura da camada e tensões na direção paralela à superfície poderiam atuar no sentido de abertura de espaços na estrutura de óxido. Os espaços que intuitivamente se pode imaginar que se abririam num processo como este são rachaduras ou fendas, porém, pode-se considerar também, que estes espaços se abririam na forma de canais cilíndricos e originariam assim os poros observados nas micrografias do óxido.

Com relação a esta hipótese pode-se fazer ainda as seguintes considerações: primeiro, sabe-se que muitos géis naturais e sintéticos são anisotrópicos devido às condições de sua formação. No caso do  $MnO_2$ , a formação da camada se dá por um processo de deposição e portanto o seu crescimento ocorre na direção perpendicular à superfície o que pode induzir uma orientação no crescimento das cadeias gerando uma anisotropia na camada de óxido. Esta anisotropia por sua vez poderia favorecer a abertura de espaços orientados também perpendicularmente à superfície. Segundo, a contração do óxido deve ser acompanhada pela drenagem de solução para fora da camada. Isto significa que durante a abertura de

espaços há um fluxo de solução através da camada, cuja orientação resultante é perpendicular à superfície. Desta forma, é possível que haja também uma contribuição deste fluxo para a orientação perpendicular dos canais bem como para o fato de os canais serem abertos para a superfície. Terceiro, através das micrografias pode-se concluir que a abertura de rachaduras na camada de óxido ocorre numa etapa posterior à de formação de poros, uma vez que as rachaduras mostram em suas paredes o perfil dos canais que constituem os poros, o que não ocorreria se as mesmas se formassem primeiro. Assim, é mais provável que as rachaduras se formem em estágios finais de secagem do óxido, durante os quais haveria uma contração mais acentuada da camada em consequência da remoção de água e que os poros se formem pela contração da camada durante o período de imersão na solução.

Portanto, de acordo com estas considerações, é possível que a abertura de macroporos seja resultante da policondensação do óxido associada à drenagem de solução para fora da camada e à anisotropia do material gerada pelo processo de deposição.

A reticulação ou associação entre as cadeias de  $\text{MnO}_2$  no processo de condensação do depósito pode resultar em regiões de ordenamento na estrutura do óxido o que implicaria em algum grau de cristalinidade. O  $\text{MnO}_2$  suportado em polímeros não apresenta entretanto, picos no difratograma de raio X como foi verificado em trabalhos anteriores[23], sendo caracterizado como amorfo. Apesar disso, é possível que na estrutura do óxido existam micro-regiões cristalinas ou de ordem a curta distância, correspondentes a uma ou a mais de uma forma cristalina de maneira semelhante ao que ocorre com muitos óxidos de manganês naturais e sintéticos, dificultando ou impedindo a sua identificação por difração de raio X.

A micrografia da figura 22 revela ainda um terceiro aspecto importante. Esta micrografia fornece uma vista em ângulo do perfil da camada através de uma rachadura. Observa-se que na borda da rachadura a camada de óxido está afastada da superfície do substrato e curvada para cima, indicando possivelmente o início de um processo de desprendimento do óxido. O detalhe mais interessante porém, é que a superfície do substrato aparece recoberta por uma outra camada de óxido na forma de uma película cuja espessura é algumas dezenas de vezes menor que a da camada superior. Esta película se estende por toda a superfície do substrato exposta pela camada superior e apresenta também rachaduras em vários pontos. Nestas rachaduras a película parece se comportar de forma análoga à camada superior separando-se do polímero e curvando-se para cima em suas bordas.

As duas camadas de óxido mostram uma interface de separação nítida, o que sugere que suas características estruturais são bastante diferentes.

Este resultado é uma evidência em favor da hipótese de que a deposição do óxido envolve dois processos distintos caracterizados pela deposição inicial de óxido sobre a superfície polimérica e pela continuidade da deposição sobre uma superfície de óxido, gerando regiões de diferentes características.

A separação física do depósito de óxido em duas camadas distintas deve decorrer da contração do mesmo por reticulação e por secagem, o que pode ser compreendido da seguinte forma: No início da deposição a superfície polimérica é oxidada e o  $\text{MnO}_2$  gerado in situ adere ao polímero por forças de Van der Waals, por ligações químicas com os sítios oxidados e por oclusão mecânica. Pode-se dizer portanto, que uma característica essencial deste pri-

meiro depósito é o fato de ele estar ligado física, química e mecanicamente ao polímero de uma forma direta. Sobre ele continua a ocorrer a deposição do óxido com o espessamento da camada. Este óxido entretanto não estabelece mais associações diretas com o polímero, a partir do momento em que a superfície polimérica é totalmente recoberta.

Se, como foi considerado, após a formação do óxido o sistema não se encontra ainda em equilíbrio e as cadeias se reticulam levando à contração do depósito, é fácil perceber que o óxido que está diretamente ligado ao polímero estará sujeito a um grau de contração diferente do que está sujeito o óxido que se deposita sobre esta primeira camada.

Por razões mecânicas o óxido ligado ao polímero terá uma maior resistência às tensões de contração, na medida em que a mobilidade e a reticulação de cadeias implique no rompimento de associações polímero-óxido.

Esta resistência à contração deve diminuir em camadas de óxido mais afastadas da interface polímero-óxido. Pode-se portanto definir uma região interfacial na qual o óxido se comporta de maneira diferente, com relação à contração, que o resto do óxido. O resultado disto será o surgimento de uma tensão mecânica nesta interface devido à contração do depósito, e em consequência desta tensão o depósito deve se separar em duas camadas como se observa nas fotos.

Na figura 20 pode-se observar que o óxido seco desenvolve uma intrincada rede de rachaduras. Apesar de as rachaduras na superfície de materiais sugerirem uma formação aleatória em muitos casos elas na realidade se desenvolvem sistematicamente de acordo com certas regras [84].



Podemos considerar que quando um sólido é colocado sob uma tensão de estiramento, suas ligações moleculares resistem à elongação. A razão entre a elongação e o comprimento inicial da ligação pode ser chamada de distensão. Se a distensão é menor que 1% as ligações podem ser vistas como molas unindo as moléculas. Se a tensão é removida o sólido retoma seu comprimento inicial conforme as molas se contraem. Sob uma grande tensão um sólido dúctil sofre primeiro uma deformação e depois se quebra. Um sólido rígido se quebra imediatamente sem deformação.

O mecanismo de quebra ocorre por meio de rachaduras que se formam e depois se estendem através do sólido.

De acordo com o modelo que consideramos, a tensão a que a camada de óxido é submetida primeiramente é a tensão resultante da condensação da estrutura por rearranjo e reticulação das cadeias. Nesta etapa a plasticidade do óxido é grande e as cadeias possuem uma mobilidade que permite que a contração se dê às custas da abertura de espaços cilíndricos como foi discutido.

Após esta etapa de condensação a estrutura do óxido se torna mais rígida pois diminui a quantidade de solvente entre as cadeias e aumenta o número de pontos de reticulação da estrutura. Nesta situação processos posteriores de contração devem levar à formação de rachaduras.

Pode-se considerar ao menos duas causas para as rachaduras observadas: A primeira, que é a causa mais provável, se deve à remoção de água da estrutura do óxido por secagem.

A contração do óxido por secagem pode envolver também em algum grau, um aumento na reticulação da estrutura, porém, a força de contração predominante deve resultar da tensão superficial da água entre os poros e cavidade do material.

Assim como outras amostras de  $\text{MnO}_2$  sintético [41] o  $\text{MnO}_2$  suportado deve apresentar um espectro contínuo de tamanhos de poros e cavidades que na formação do óxido estão preenchidos por solução. Conforme a água é removida por secagem, a superfície da água remanescente nestes espaços se torna côncava e passa a puxar as paredes dos poros e cavidades no sentido de aproximá-las (pressão capilar) o que provoca uma contração da estrutura do óxido como está representado na figura 31.

Uma consequência interessante deste mecanismo é que se a evaporação é rápida a parte superior da camada se contrai mais



Figura 31. Representação esquemática da contração de uma estrutura porosa (vista em corte) provocada pela remoção progressiva de água.

depressa que a parte inferior e a tensão resultante na camada força suas bordas a se curvarem para cima. De fato este é o resultado observado na micrografia da figura 22 tanto na camada superior como na película inferior, o que permite sugerir que a contração de ambas as camadas está associada à secagem do óxido. Uma representação deste fenômeno se encontra na figura 32.

Uma segunda causa que pode contribuir para a formação de rachaduras se deve à diferença de propriedades mecânicas e térmicas entre o substrato e o óxido.

A flexibilidade do substrato é provavelmente maior que

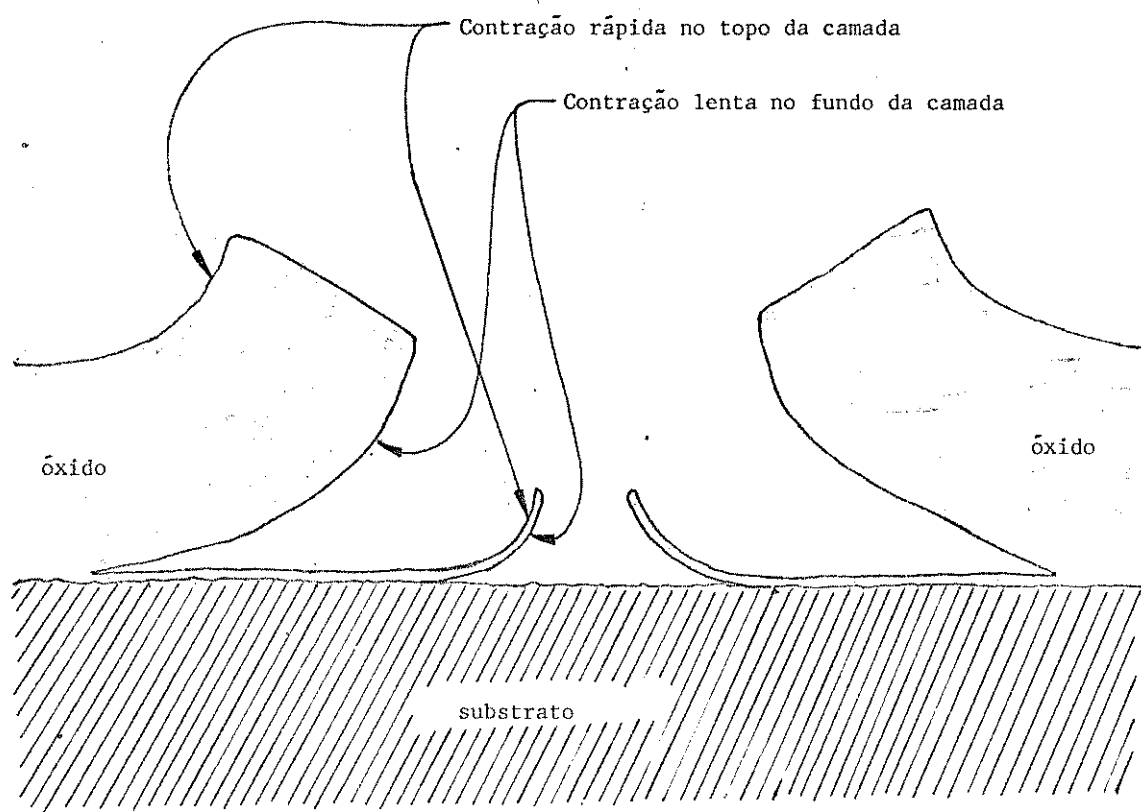


Figura 32. Vista em perfil do depósito de óxido mostrando a contração e a curvatura das camadas nas bordas de uma rachadura.

a do óxido e portanto quando o sistema é flexionado podem surgir tensões na camada de óxido, ocasionando rachaduras. Entretanto, como a espessura da camada é muito pequena (da ordem de  $1\ \mu\text{m}$ ), este efeito deve ter uma contribuição mínima.

Tensões mecânicas podem surgir também por ciclos térmicos dependendo dos coeficientes de dilatação dos dois materiais: polietileno e óxido.

##### 5. Relação entre capacidade de adsorção de íon zinco e área superficial do $\text{MnO}_2$ suportado

Os dados obtidos por Kozawa e reproduzidos na figura 4 mostram que a adsorção de íon zinco pelo  $\text{MnO}_2$  é diretamente proporcional à área superficial do óxido medida pelo método BET e que aparentemente é muito pouco afetada pelo estado de oxidação da superfície, uma vez que para amostras de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{MnO}_2$  aquecido a  $450^\circ\text{C}$ , a relação entre área superficial e quantidade de íon zinco adsorvido é a mesma das demais amostras de  $\text{MnO}_2$  natural ou sintético, aquecidas ou não.

Com base nestes resultados é razoável considerar que no caso dos óxidos de manganês suportados o principal fator que determina a capacidade de adsorção de íon zinco pelo óxido é também a sua área superficial.

Esta consideração tem duas implicações: primeira, que após o atingimento de um estado de equilíbrio na hidratação da superfície do óxido tanto a concentração de sítios adsorvedores como a afinidade destes sítios pelo íon zinco, independem da natureza ou do estado de oxidação das amostras de  $\text{MnO}_2$ ; segunda, que a adsorção de íon zinco se limita à superfície do óxido, isto é, que não ocorrem fenômenos de difusão de íon zinco no volume do óxido (pelo menos em quantidades apreciáveis).

Estas implicações podem ser consideradas válidas com base nos dados de Kozawa e no fato de a adsorção de íons metálicos pelo  $\text{MnO}_2$  em todos os casos citados na literatura ocorrer de acordo com um mecanismo de troca iônica, reversível pelo abaixamento do pH (com uma possível exceção para o íon  $\text{Mn}^{2+}$  [85]).

Desta forma pode-se tratar as variações na capacidade de

adsorção de íon zinco representadas na figura 16 como variações de área superficial.

Portanto o primeiro fato evidenciado nesta figura é o de que a área superficial do óxido diminui com o aumento do tempo de imersão. Este fato se verifica para todos os casos com exceção dos filmes de PEBD impregnados na presença de  $\text{HNO}_3$  por 4 horas onde o aumento da área superficial está relacionado ao desprendimento da camada superior de óxido e é discutido adiante.

Com relação aos demais fatores observa-se que a área superficial é em geral maior para o óxido obtido sobre PEAD e na presença de  $\text{HNO}_3$  do que para os óxidos obtidos sobre PEBD e na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e que tanto a secagem como o envelhecimento do óxido levam à diminuição de sua área superficial.

Estes resultados podem ser observados também na tabela 15.

A influência destes fatores sobre a área pode ser analisada se forem considerados também os dados de espalhamento de raio X de baixo ângulo do óxido, apresentados na tabela 17. Estes dados revelam que o raio de giração médio das estruturas detectadas pela técnica diminui de dimensão com o aumento do tempo de imersão. Uma vez que a área superficial também diminui com o aumento do tempo de imersão, a diminuição do raio de giração deve estar associada à diminuição de área.

De acordo como princípio da reciprocidade de Rabinet [79], a variação da densidade eletrônica responsável pelo espalhamento de raio X por uma amostra pode corresponder à existência de vazios (poros ou bolhas) no material. Este deve portanto ser o caso para o  $\text{MnO}_2$  suportado uma vez que a sua morfologia não envolve a existência de partículas e que a diminuição do raio de giração

de poros ou bolhas na estrutura do óxido levaria a uma diminuição de sua área superficial que é o que se observa neste caso.

O raio de giração é uma grandeza média para uma distribuição gaussiana de dimensões. Nas condições em que foi efetuada a medida de espalhamento de raio X, a faixa de amostragem em termos de dimensões detectáveis varia de 10 a 1000 Å. Portanto os valores de raio de giração de 29,0; 31,5 e 46,4 Å representam dimensões médias de uma distribuição gaussiana de dimensões nesta faixa de amostragem. Estas dimensões são portanto muito inferiores às dimensões dos poros observados nas micrografias, que são da ordem de 1000 Å.

Assim, estas duas técnicas permitem observar a porosidade do material porém em faixas de diferentes ordens de grandeza. Com relação a este aspecto há dois pontos a serem considerados: primeiro, o de que o  $\text{MnO}_2$  deve conter um espectro contínuo de tamanhos de poro com uma determinada distribuição. Os poros observados nas micrografias estão no extremo superior deste contínuo podendo ser classificados de macroporos segundo a classificação da IUPAC. Abaixo da faixa de 30 a 50 Å existem provavelmente poros de dimensões menores de acordo com uma dada distribuição; segundo, os poros detectados pelas micrografias devem ter uma origem diferente da dos poros detectados pelo espalhamento de raio X de baixo ângulo.

A origem dos macroporos pode ser atribuída à condensação da camada de óxido na forma de gel como foi considerado anteriormente. Os poros de 30 a 50 Å e os que se situam abaixo desta faixa devem se originar entretanto durante o próprio processo de deposição e correspondem a espaços na estrutura do gel que durante a sua formação estão preenchidos por solução. Estes espaços conferem uma

grande energia livre superficial ao óxido. Assim a condensação da camada de óxido deve ocorrer às custas do fechamento e/ou da redução do raio destes microporos e conseqüentemente leva a uma diminuição da energia livre superficial do óxido, o que é termodinamicamente favorável.

De acordo com o modelo considerado até aqui, a condensação da camada de óxido com redução e/ou fechamento de microporos, conduz ao mesmo tempo à abertura de macroporos e numa etapa posterior à abertura de rachaduras. O saldo de um processo como este é porém uma redução muito grande da área superficial pois a soma da área superficial das microestruturas é muito superior à soma da área das macroestruturas, para um volume total de poros constante.

Pode-se dizer assim, que o aparecimento dos macroporos é o resultado do desaparecimento de microporos. Este fenômeno é exatamente análogo ao da sinterização ou coalescência de partículas pequenas originando partículas grandes e tendo como resultado a redução da área superficial, que é um fenômeno perfeitamente conhecido no aquecimento de sólidos e na coalescência de partículas coloidais.

Este modelo explica a diminuição da área superficial e do raio de giração com o aumento do tempo de imersão e a diminuição da área superficial por secagem e envelhecimento do óxido, uma vez que todas estas etapas devem envolver a condensação da camada de óxido com redução e/ou fechamento de microporos.

Pode-se analisar ainda a influência de dois fatores sobre a área superficial: a do substrato (PEAD e PEBD) e a do meio oxidante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$ ).

Com relação ao substrato, observa-se que a área superficial do  $\text{MnO}_2$  obtido sobre PEAD é superior à área do  $\text{MnO}_2$  obtido

sobre PEBD.

Se for considerado que o óxido obtido sobre um substrato mecanicamente mais rígido apresenta uma menor plasticidade, o que é razoável se se considerar que a mobilidade das cadeias do substrato pode favorecer a mobilidade das cadeias do óxido, o  $\text{MnO}_2$  obtido sobre PEAD terá uma menor plasticidade e portanto a sua condensação deverá ocorrer em menor extensão em relação ao  $\text{MnO}_2$  obtido sobre PEBD. A consequência desta diferença será portanto uma menor redução na área do  $\text{MnO}_2$  obtido sobre PEAD.

Com relação à influência do meio oxidante, verifica-se que a área do óxido obtido na presença de  $\text{HNO}_3$  é superior à área do óxido obtido na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este fato pode estar associado à adsorção dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  sobre as cadeias de  $\text{MnO}_2$  e à maneira como esta adsorção influencia a condensação da camada. A adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$ , provavelmente mais intensa pela maior carga, pode introduzir um fator repulsivo que dificulta a coalescência de poros.

#### 6. Desprendimento da camada de óxido durante a imersão

A separação do depósito de óxido em duas camadas como foi discutido na seção 4 com base na evidência da figura 22, pode ser considerada como o início de um processo de desprendimento da camada de óxido mais espessa, provocado pelas tensões mecânicas que se originam na policondensação do depósito. Estas tensões devem se intensificar com o aumento da espessura do depósito durante o tempo de imersão, atingindo uma situação limite na qual há uma separação extensa entre o óxido diretamente ligado ao polímero e o óxido que se deposita sobre esta primeira camada, levando ao



desprendimento da camada mais espessa de óxido. Este desprendimento ocorre a partir de tempos de imersão de 3,5 horas.

A figura 18 mostra que a camada que se mantém aderida ao polímero após o desprendimento da camada mais espessa de óxido (no tempo de 3,5 horas) apresenta uma elevada capacidade de adsorção de íon zinco. Como o óxido ligado diretamente ao polímero deve se condensar em menor extensão devido à sua menor plasticidade, a sua área superficial deve ser maior que a área da camada mais espessa que se desprende e esta deve ser a razão de sua elevada capacidade de adsorção de íon zinco.

Observa-se além disso na figura 18 que a continuidade da imersão após o desprendimento do óxido resulta em uma redução da capacidade de adsorção de zinco do óxido que permanece aderido. Este fato é atribuído à diminuição da área superficial deste óxido em consequência da deposição de mais óxido nos espaços entre as cadeias de  $\text{MnO}_2$  que compõem a primeira camada.

É importante notar também que após o desprendimento do óxido, a continuidade da imersão dos filmes na solução oxidante não leva à formação de um novo depósito espesso aderente como o que se forma inicialmente. Isto foi verificado para um tempo de imersão de até 4,8 horas.

Verifica-se ainda na tabela 16 que no tempo de imersão de 4,8 horas houve uma diminuição da massa do conjunto o que indica que o polímero foi corroído pela solução oxidante.

Após o desprendimento da camada mais espessa o contato do polímero com a solução deve aumentar através da permeação da solução pela estrutura da primeira camada e das rachaduras que podem existir na mesma contribuindo para a oxidação e corrosão do polímero.

## 7. Oxidação do polietileno

A oxidação da superfície do polietileno em decorrência do processo de deposição de óxido é evidenciada por dois tipos de resultados: adsorção de zinco após a remoção do óxido depositado e espectros de reflexão no infravermelho.

Como já foi verificado por vários autores a exposição do polietileno a soluções oxidantes como  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  [10] ou  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  [11,80] resulta na conversão de grupos metileno superficiais a grupos oxigenados envolvendo vários derivados carbonílicos.

Os derivados carbonílicos possuem absorções fortes no IV em frequências nas quais o polietileno é transparente e portanto podem ser monitorados por espectrofotometria IV. Portanto, a principal alteração espectral resultante da oxidação do polietileno deve ser observada na região de  $1700\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$ , na qual ocorre a absorção dos grupos carbonila.

Antes de se analisar as alterações espectrais deve-se entretanto fazer as seguintes considerações: primeira, com o uso de um reagente oxidante polar (solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a oxidação do polietileno será limitada a uma estreita região superficial. Segunda, de acordo com a literatura [11,80,86] a banda que surge na região de  $1724\text{ cm}^{-1}$  como resultado da oxidação do polietileno por vários métodos é em geral composta por um número de bandas superpostas na qual os principais componentes se devem aos grupos aldeído ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ), cetona ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), éster carboxílico ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) e ácido carboxílico ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ).

As figuras 24 e 25 mostram os espectros de transmissão e reflexão do PEBD antes da oxidação (branco) e após a oxidação por 2 horas e posterior remoção do  $\text{MnO}_2$  depositado por tratamento

com HCl. Fixando-se a atenção na banda que ocorre a  $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ , correspondente aos grupos carbonila, observa-se que nos espectros de transmissão esta banda é distinguível como uma banda muito fraca tanto na amostra oxidada como na amostra não oxidada. Porém nos espectros de reflexão das mesmas amostras esta banda, que é praticamente indistinguível no espectro da amostra não oxidada, aparece como uma banda relativamente intensa no espectro da amostra oxidada evidenciando a formação de grupos carbonila na superfície da amostra.

A comparação entre os espectros de reflexão e transmissão mostra a capacidade da técnica de reflexão em ressaltar os grupamentos superficiais não diferenciados na técnica de transmissão.

Além da banda em  $1710\text{ cm}^{-1}$  que surge no espectro de reflexão da figura 25 não há mais alterações espectrais tanto nos espectros de reflexão como nos espectros de transmissão das figuras 24 e 25 que possam ser consideradas como resultantes da oxidação do polímero.

De acordo com a literatura a atribuição mais segura que pode ser feita para a banda composta que surge na região de  $1724\text{ cm}^{-1}$  é a dos grupos ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) uma vez que o tratamento do polietileno oxidado com álcalis leva ao desaparecimento do máximo a  $1710$  e ao aparecimento de uma nova banda a  $\sim 1613\text{ cm}^{-1}$ , o que é totalmente compatível com a formação de um sal de ácido carboxílico. Este fato foi verificado posteriormente neste laboratório [87] por tratamento do polietileno oxidado com solução de KOH alcoólica, podendo-se considerar portanto que o principal grupamento responsável pela banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$  é o grupo  $-\text{COOH}$ .

A profundidade de amostragem da técnica de reflexão em

$1710\text{ cm}^{-1}$  é de  $1,22\text{ }\mu\text{m}$ , usando cristal de KRS-5 e ângulo de incidência de  $45^\circ$ .

O segundo resultado que evidencia a oxidação da superfície do polietileno é a adsorção de íon zinco pelo polímero após a sua impregnação por 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  e posterior remoção do óxido depositado por tratamento com  $\text{HCl}$ .

Se for considerada a hipótese de a remoção do  $\text{MnO}_2$  pelo tratamento com  $\text{HCl}$  3 M por 24 horas nas condições descritas anteriormente, não ter sido completa e de parte do  $\text{MnO}_2$  ocluído pelo polímero não ter tido acesso à solução ácida nestas condições, é razoável considerar também que este mesmo  $\text{MnO}_2$  não teve acesso à solução de íon zinco no período de contato de 17 horas à temperatura ambiente e que portanto a adsorção de íon zinco verificada se deve apenas aos sítios adsorvedores originados na superfície do polímero pela oxidação.

Se os sítios responsáveis pela adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  forem os grupos  $-\text{COOH}$  evidenciados nos espectros IV de reflexão pode-se considerar duas hipóteses: primeira, a de que cada íon  $\text{Zn}^{2+}$  se associa a um grupo  $-\text{COO}^-$ ; segunda, a de que cada íon  $\text{Zn}^{2+}$  se associa a dois grupos  $-\text{COO}^-$ .

A quantidade de zinco adsorvido pelos dois conjuntos de filmes de  $270\text{ cm}^2$  de área cada um foi de  $1,04 \cdot 10^{-6}$  e  $1,38 \cdot 10^{-6}$  mol respectivamente. De acordo com a primeira hipótese isto significa que a densidade de grupos  $-\text{COOH}$  na superfície do polietileno oxidado por 2 horas está na faixa de  $2,6$  a  $3,5 \cdot 10^{15}$  grupos/ $\text{cm}^2$  de área geométrica.

Estes valores permitem uma comparação com os valores encontrados por Rasmussen et al. [11] para o polietileno oxidado com ácido crômico ( $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a  $72^\circ\text{C}$ . Estes autores verificaram

por medidas de fluorescência que a densidade máxima de grupos -COOH na superfície do polietileno oxidado por estes reagentes é de  $2,5 \cdot 10^{15}$  grupos/cm<sup>2</sup> de área geométrica, atingida para um tempo de oxidação de 20 minutos, e também que esta densidade aumenta com o aumento da temperatura de oxidação.

Ainda segundo estes autores, a densidade de empacotamento máximo de unidades de ácido esteárico orientadas em uma monocamada sobre uma superfície plana é de  $5 \cdot 10^{14}$  moléculas/cm<sup>2</sup>. Portanto os valores de 2,6 a  $3,5 \cdot 10^{15}$  grupos/cm<sup>2</sup> levam à conclusão de que a superfície do polietileno não pode ser visualizada como uma superfície plana. Com relação a este aspecto, sabe-se que a oxidação do polietileno ocorre preferencialmente nas regiões amorfas do polímero [10], e que a superfície do polietileno oxidado é normalmente bastante rugosa. Desta forma, até que se possa determinar a área real dos filmes oxidados e elucidar o tipo de associação do íon  $Zn^{2+}$  com os sítios adsorvedores, não é possível calcular a densidade de sítios adsorvedores na superfície do polietileno oxidado, com precisão maior do que a aqui fornecida ( $2,6-3,5 \cdot 10^{15}$  grupos/cm<sup>2</sup>).

#### 8. Secagem do óxido: informações obtidas dos espectros no IV

Na figura 26 pode-se comparar os espectros de transmissão no IV do polietileno (PEBD) não impregnado e do polietileno impregnado, antes e após a secagem do óxido por 1 hora a 65°C.

Entre os espectros de polietileno não impregnado(A) e do polietileno como depósito de óxido antes da secagem(B) as únicas alterações espectrais consideráveis são as intensificações das bandas de absorção OH da água nas regiões de 3700-3200 cm<sup>-1</sup> (vi-

bração fundamental de estiramento O-H) e de  $1650-1550\text{ cm}^{-1}$  (vibração fundamental de deformação O-H) devido à água presente no  $\text{MnO}_2$  hidratado.

Com a secagem do óxido por 1 hora a  $65^\circ\text{C}$  o que se observa entre os espectros B e C é em primeiro lugar a diminuição de intensidade das bandas de absorção O-H nas duas regiões acima mencionadas e em segundo lugar uma alteração pronunciada no formato da banda de estiramento O-H em  $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ . Esta alteração está mostrada em detalhe na figura 27. Como se pode observar nesta figura a banda em  $3700-3200\text{ cm}^{-1}$  possui dois componentes: uma banda estreita com um máximo em  $3580\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga com um máximo em  $3350\text{ cm}^{-1}$ .

Como foi dito anteriormente a água presente no  $\text{MnO}_2$  hidratado pode se encontrar em vários estados de associação, tendo sido identificadas de acordo com a literatura, a presença de pelo menos dois tipos de água neste óxido, podendo estas envolver diferentes graus de associação por pontes de hidrogênio.

A formação de pontes de hidrogênio entre grupos -OH resulta em um deslocamento das bandas de absorção no IV para regiões de maior comprimento de onda. A molécula de água livre (na forma de vapor) pode ser vista como constituída por dois osciladores O-H acoplados e a molécula de água na forma líquida como uma molécula perturbada por pontes de hidrogênio formadas com mais uma, duas, três, ou quatro outras moléculas. As associações por pontes de hidrogênio levam a uma variação na constante de força de ligação O-H e como resultado a frequência de absorção da ligação se desloca para valores mais baixos (comprimentos de onda mais altos). Devido à possibilidade de formação de diferentes complexos de associação polimérica entre as moléculas de água, um segundo resultado é o

alargamento das bandas [88]. A banda estreita em  $3580\text{ cm}^{-1}$  e a banda larga com um máximo em  $3350\text{ cm}^{-1}$  nos espectros B e C da figura 27 podem ser atribuídas à presença de água no  $\text{MnO}_2$  em diferentes graus de associação, sendo que a primeira deve corresponder à presença de água pouco associada (uma ou duas associações) enquanto que a segunda (larga) deve corresponder à água em maior grau de associação [89].

De acordo com estas atribuições e alteração que ocorre no formado da banda de estiramento O-H ( $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ) com a secagem do óxido (figura 27 A e B) corresponde à remoção em maior escala de água pouco associada uma vez que, como pode se observar, a redução na intensidade da banda em  $3580\text{ cm}^{-1}$  (correspondente à água pouco associada) é maior que a redução da banda em  $3350\text{ cm}^{-1}$  (correspondente à água associada em grande extensão).

O efeito da secagem sobre os espectros de reflexão destas mesmas amostras está apresentado na figura 28. Entre os espectros do polietileno não impregnado (A) e do polietileno com o depósito de óxido antes da secagem (B), as diferenças espectrais observáveis são o aparecimento das bandas largas em  $3600\text{--}3000$  e  $1680\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  correspondentes respectivamente às vibrações fundamentais de estiramento e de deformação O-H da água e de bandas nas regiões de  $1550\text{--}1500$ ;  $1100\text{--}1000$ ;  $860\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ .

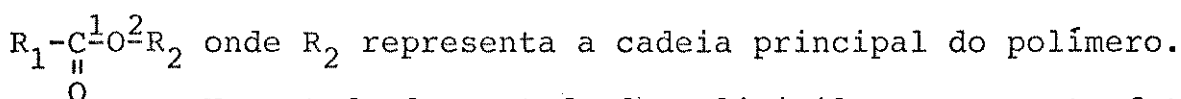
Com o aquecimento do óxido por 1 h a  $65^\circ\text{C}$  observa-se as seguintes alterações espectrais (figura 28 C): redução de intensidade das bandas a  $3600\text{--}300$  e  $1680\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ; intensificação das bandas na região de  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  com definição de dois máximos em  $1080$  e  $1015\text{ cm}^{-1}$ ; aparecimento de uma banda estreita em  $1255\text{ cm}^{-1}$ ; redução de intensidade da banda em  $940\text{--}860$  e aparecimento de uma banda estreita em  $790\text{ cm}^{-1}$ .

A redução de intensidade das bandas em 3600-3000 e 1680-1550  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à remoção de água por secagem. Como na técnica de reflexão a profundidade de amostragem se limita à região superficial da amostra as bandas características da camada de óxido são intensas e uma vez que o óxido possui uma grande quantidade de água associada, as bandas nas regiões de 3600-300 e 1680-1550  $\text{cm}^{-1}$  são dominantes e largas não sendo possível identificar diferentes formas de associação da água na região de 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda larga que se inicia em  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros (B) e (C) pode ser atribuída à absorção da ligação Mn-O [48].

Os quatro ombros na região de 1550-1500  $\text{cm}^{-1}$  não diminuem de intensidade com a secagem do óxido e podem se dever à presença de diferentes tipos de grupos OH. De acordo com Narita e Okabe [48] o espectro do  $\text{MnO}_2$  hidratado apresenta uma banda em 1510  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à vibração de deformação de grupos OH ligados a átomos de Mn.

As bandas na região de 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  devem estar associadas à presença de ligações C-O [90,91]. No espectro do polietileno não oxidado (figura 28 A) as bandas nesta região são muito fracas apresentando um máximo em  $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro da amostra oxidada (figura 28 B) observa-se um aumento de intensidade das bandas nesta região e com a secagem da amostra a intensidade destas bandas aumenta bastante ao mesmo tempo em que há o aparecimento de uma banda estreita em 1255  $\text{cm}^{-1}$  (figura 28 C). Através destes resultados pode-se sugerir que estas bandas estejam associadas à oxidação do polietileno. Uma das hipóteses que pode ser considerada é a da formação de grupamentos oxigenados do tipo



No estudo do acetado de polivinila por espectrofotome-



tria IV, Elliot et al. [90] reportaram a presença de uma banda estreita em  $1240\text{ cm}^{-1}$  e de uma banda larga com dois máximos na região de  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com estes autores a banda em  $1240\text{ cm}^{-1}$  está associada com a ligação 1 do grupamento acima, enquanto que as bandas na região de  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  correspondem à ligação 2.

A formação dos grupamentos oxigenados que originam estas bandas pode se dever à oxidação do polietileno pelo oxigênio atmosférico catalisada pelo  $\text{MnO}_2$  do depósito. A avaliação desta oxidação pela análise da banda de estiramento  $\text{C=O}$  em  $1710\text{ cm}^{-1}$  não é possível neste caso devido à mesma estar superposta à banda larga de deformação  $\text{O-H}$  nesta região.

Outras hipóteses para a origem das bandas em  $1255$  e  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  bem como para as demais alterações espectrais observadas podem incluir ainda a adsorção de  $\text{CO}_2$  atmosférico e formação de carbonatos [91,92] e vibrações do grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  presente no óxido. Estas hipóteses não puderam ser analisadas de forma conclusiva neste trabalho e deverão ser estudadas em maior detalhe em trabalhos posteriores.

## 9. Termogramas

As figuras 29 e 30 apresentam os termogramas do PEBD sem óxido e do PEBD impregnado por 1 e 2 horas em  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  antes da secagem. Observa-se que nos três casos a decomposição do polietileno se inicia próximo a  $200^\circ\text{C}$  e que até esta temperatura não há variação de massa observável pelos termogramas. Desta forma não foi possível analisar o processo de secagem do óxido por termogravimetria.

Ao comparar o termograma do polietileno sem óxido (figura 29A) com o termograma do polietileno com óxido (figura 29B) e (figura 30) verifica-se que tanto a velocidade inicial de decomposição como as temperaturas de decomposição na região de maior perda de massa são menores no polietileno sem óxido (figura 29A) podendo-se sugerir que o depósito de óxido aumenta a estabilidade térmica do polietileno reduzindo a velocidade de decomposição.

Observa-se também que os resíduos da decomposição são maiores no caso dos filmes impregnados embora o resíduo do filme impregnado por 2 horas (que tem uma massa de  $\text{MnO}_2$  maior) seja menor que o resíduo do filme impregnado por 1 hora (que tem uma massa de óxido menor). Estes fatos bem como a presença das inflexões observadas nas regiões de maior perda de massa nos três casos não foram ainda suficientemente explorados para permitir interpretações mais detalhadas.

## IV- CONCLUSÕES

A adesão do óxido ao polímero deve envolver a ação de forças de Van der Waals devido a geração "in situ" do óxido, a oclusão do óxido pelo material não cristalino da superfície do polímero (retenção mecânica) e possivelmente a interação eletrostática atrativa entre sítios carregados do óxido e sítios oxidados da superfície do polímero.

O substrato (PEBD ou PEAD) tem influência sobre as características do óxido suportado e esta influência se propaga pela estrutura do óxido conferindo ao mesmo propriedades específicas. Este fato é evidenciado pelas diferenças na massa depositada e na área superficial dos óxidos obtidos nas mesmas condições, mas em diferentes substratos.

Massas maiores de óxido são obtidas sobre o polímero menos cristalino (PEBD) e devem estar associadas a maior volume livre deste polímero permitindo uma maior difusão da solução precursora do óxido para o interior do material. Este fato é uma evidência em favor da retenção mecânica como uma das causas de adesão óxido-polímero.

O meio de oxidação ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$ ) tem influência sobre a massa e sobre a área superficial dos óxidos suportados e esta influência deve estar associada à adsorção dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  sobre as cadeias poliméricas de  $\text{MnO}_2$ , sendo que na presença de  $\text{HNO}_3$  a massa e a área superficial dos óxidos suportados é superior à dos óxidos obtidos na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A primeira camada de óxido que se deposita sobre os polímeros tem características diferentes do óxido que se deposita sobre esta primeira camada. As evidências deste fato são as gran-

des áreas superficiais da primeira camada determinadas após o desprendimento das camadas superiores de menor área superficial e as micrografias de varredura eletrônica que mostram a separação do depósito de óxido em duas camadas distintas após a secagem.

O óxido seco é amorfo e tem a forma de um gel macroporoso com muitas rachaduras o que é evidenciado também pelas micrografias.

A abertura dos macroporos pode ser o resultado de reações de policondensação do depósito com a simultânea diminuição do raio de giração de microporos.

As rachaduras se formam em uma etapa posterior à da abertura de macroporos uma vez que as paredes das rachaduras mostram o perfil dos canais que formam os macroporos.

A área superficial do óxido diminui com o tempo de impregnação, com a secagem e com o envelhecimento e é maior para os óxidos obtidos na presença de  $\text{HNO}_3$  e sobre PEAD do que para os óxidos obtidos na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e sobre PEBD. A diminuição da área superficial com estes fatores pode ser atribuída à contração do depósito associada a reações de policondensação. Esta constatação foi verificada através da diminuição do raio de giração de microporos por medidas de espalhamento de raio X de baixo ângulo.

O processo de deposição provoca uma corrosão e uma modificação química da superfície do polietileno. A corrosão é evidenciada pela diminuição de massa em tempos de oxidação prolongados. A modificação química é evidenciada pelo aparecimento de uma banda no IV de reflexão do polímero após a remoção do óxido, que é atribuída ao grupo ácido carboxílico.

Os espectros de transmissão do polietileno com o depósito de óxido permitem identificar a presença de água no óxido em dois

estados diferentes de associação.

A secagem do óxido a  $65^{\circ}\text{C}$  por 1 hora provoca alterações espectrais que correspondem à remoção em maior escala da água em menor grau de associação.

## V- REFERÊNCIAS

- [1] BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E.H., editors. Polymer Handbook. 2 ed.. New York. John Wiley and Sons, 1975.
- [2] SAUNDERS, K.J., Organic Polymer Chemistry. 1<sup>st</sup> ed.. London. Chapman and Hall, 1973.
- [3] Modern Plastics International. 15 , nº 11 , 1986. p. 8.
- [4] Anuário da Indústria Química Brasileira. Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados. 1985. p. 194-196.
- [5] ADAMSON, A.W., Physical Chemistry of Surfaces. 3 ed.. New York. John Wiley and Sons, 1976.
- [6] ZISMAN, W.A.. In: Adhesion and Bonding. BIKALES, N.M., (editor). New York. Wiley Interscience, 1971.
- [7] YAMAKAWA, S. & YAMAMOTO, F.. Surface Modification of Polyethylene by Radiation-Induced Grafting for Adhesive Bonding. Journal of Applied Polymer Science, 25: 25-39, 1980.
- [8] SHARPE, L.H. & SCHONHORN, H., in: Contact angle, wettability and Adhesion. GOULD, R.F., editor, Advanced Chemistry Series, nº 43, American Chemical Society. Washington, D.C., 1964.
- [9] De BRUYNE, N.A.. How Glue Sticks. Nature, 10: 262-266, 1957.
- [10] ERIKSON, J.C. et alii. Characterization of  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4^-$  Oxidized Polyethylene Surfaces by Means of ESCA and  $^{45}\text{Ca}^{2+}$  Adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 100: 381-392, 1984.

- [11] RASMUSSEN, J.R. et alii. Introduction, Modification, and Characterization of Functional Groups on the Surface of Low Density Polyethylene Film. Journal of the American Chemical Society, 99: 4736-4745, 1977.
- [12] GARDELLA, J.A. et alii. Surface spectroscopic studies of polymer surfaces and interfaces: Poly(tetramethyl-p-silphenylenesiloxane). Journal of the American Chemical Society, 105: 4536-4541, 1983.
- [13] BRENNAN, M. & LERCHENTAL, C.H.H.. Mechanochemistry and adhesion: improved strength of polymeric joints. Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 35: 535-543, 1979.
- [14] SCHONHORN, H. & HANSEN, R.H.. A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. Journal of Polymer Science, B4: 203-209 (1966).
- [15] SCREIBER, H.P. et alii. Acid-Base. Considerations of Surface Interactions in Polymer Systems; Control by Microwave Plasma Treatment. in "Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces" Vol 2. MITTAL, K.L., editor. New York. Plenum Press, 1983.
- [16] GALEMBECK, F.. Surface Modification on Teflon: Contact-angle Measurements. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 15: 107 (1977).
- [17] GALEMBECK, F. et alii, Investigation of the interaction of certain low energy liquids with polytetrafluoroethylene and polyethylene and its implications in the contamination of polymeric surfaces. In: Surface Contamination, MITTAL, K.L., editor. New York. Plenum Press, 1979, p. 57-71.

- [18] GALEMBECK, F. et alii, An EPR and Mossbauer Study of Ultrafine Iron(III) Oxide Particles in Polytetrafluoroethylene (PTFE), Physic State Solid, 60: 63 (1980).
- [19] BAUNHARDT-NETO, R. Modificação Superficial de Polímeros. Tese de Mestrado. IQ-USP, 1980.
- [20] BAUNHARDT-NETO, R. et alii. Polytetrafluoroethylene Surface Modification by Impregnation with Iron and Manganese Oxides. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 19: 819 (1981).
- [21] COSTA, A.C., Modificação de Superfície de Poliolefinas. Tese de Mestrado - Campinas, 1982.
- [22] RUBIRA, A.F. & GALEMBECK, F.. Surface modification of Polyolefins and Fluorocarbons: Catalytic Activity of the Modified Polymers. IV Japan-Brazil Symposium on Science and Technology, Vol I: 341-48 (1984).
- [23] RUBIRA, A.F. et alii. Polyethylene and Polypropylene Surface Modification by Impregnation with Manganese(IV) Oxide. Colloids and Surfaces, 15: 63-73 (1985).
- [24] RUBIRA, A.F. et alii. Polymer-Supported  $MnO_2$ . Properties of a Polymer Metal Oxide Surface Composite. 4th International Meeting on Polymer Science and Technology, 373-379 (1985).
- [25] COSTA, R.A. et alii. Adesão de polietileno: Pré-tratamento com permanganato de potássio. Anais do 2º Encontro sobre materiais na indústria eletrônica e de telecomunicações. CPqD/Telebrás-Campinas-SP, 1986. p. 21-36.
- [26] KEMMETT, R.D.W., Manganese. In: BAILAR JR. J.C. (editor). Comprehensive Inorganic Chemistry. New York, Pergamon Press,



1<sup>st</sup> ed., 1973, V.3, p. 798-805.

- [27] WELLS, A.F. Structural Inorganic Chemistry. London, Clarendon Press, 5<sup>th</sup> ed., 1984, p. 553-557.
- [28] WADSLEY, A.D. & WALKLEY, B.A.. The structure and reactivity of the oxides of manganese. Review of Pure and Applied Chemistry, 1: 203-218, 1951.
- [29] KANUNGO, S.B.. Physicochemical properties of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MnO}_2\text{-CuO}$  and their relationship with the catalytic activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition and CO oxidation. Journal of Catalysis, 58: 419-435, 1979.
- [30] VOSBURGH, W.C.. The manganese dioxide electrode. Journal of the Electrochemical Society, 106: 839-845, 1959.
- [31] MAXWELL, K.H. & THIRSK, H.R.. Structural properties and the relative electrode potentials of synthetic manganese dioxides. Part II. The characterization and the relative electrode potentials of the  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -oxides. Journal of the Chemical Society: 4054-40-67, 1955.
- [32] MURRAY, D.J. et alii. The adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide. Advanced Chemical Series, 79: 74-81, 1968.
- [33] LOGANATHAN, P. & BURAU, R.G.. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37: 1277-1292, 1973.
- [34] GOLDBERG, E.D.. Marine geochemistry 1. Chemical scavengers of the sea. Journal of Geology, 62: 249-265, 1954.
- [35] KRAUSKOPF, K.B.. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea-water. Geochimica et Cosmo-

chimica Acta, 9: 1-32b, 1956.

- [36] MURRAY, J.W.. The interaction of metal ions at the manganese dioxide - solution interface. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39: 505-519, 1975.
- [37] PASCAL, P.. Nouveau Traité de Chimie Minérale. Masson et C<sup>ie</sup> Éditeurs, 1960, Tome XVI, p. 1009-1024.
- [38] BUTLER, G. & THIRSK, H.R.. Structural properties of synthetically prepared manganese dioxides. Journal of the Electrochemical Society, 100: 297-301, 1953.
- [39] HEISE, G.W. & CAHOON, N.C.. Dry cells of the Leclanché type, 1902-1952 - A review, Journal of the Electrochemical Society, 99: 179-187 C, 1952.
- [40] DUVAL, C.. Inorganic Thermogravimetric Analysis. London, Elsevier Publishing Company, 1963. p. 313-321.
- [41] KOZAWA, A. The potential of the manganese dioxide electrode and the surface composition of the oxide. Journal of the Electrochemical Society, 106: 79-82, 1959.
- [42] RUBIRA, A.F., Compósitos polímeros-óxidos metálicos: caracterização e atividade catalítica. Tese de Doutorado, em preparo.
- [43] OKU, M. & HIROKAWA, K.. X-Ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 7: 465-473, 1975.
- [44] CAHOON, N.C. & KORVER, M.P.. The influence of the active surface on the cathodic reduction of MnO<sub>2</sub>. Journal of the Electrochemical Society, 109: 1-6, 1962.

- [45] KRISHNAN, K.S. & BANERJEE, S.. The magnetic anisotropy of manganite crystal in relation to its structure. Transactions of the Faraday Society, 35: 385-387, 1939.
- [46] ALEXANDER, E.A. & TOMPKINS, F.C.. Kinetics of the oxidation of organic compounds by potassium permanganate. I. Cyclic compounds -2:6 dinitrophenol. Transactions of the Faraday Society, 35: 1157-1165, 1939.
- [47] MURRAY, J.. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 46: 357-371, 1974.
- [48] NARITA, E. & OKABE, T.. The formation and some properties of hydrous manganese(IV) oxide. Bulletin of Chemical Society of Japan, 53: 525-532, 1980.
- [49] MORGAN, J. & STUMM, W.. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. Journal of Colloid Science, 19: 347-359, 1964.
- [50] TVARUSKO, A.. Investigation of manganese dioxides. I. Water content. Journal of the Electrochemical Society, 111: 125-131, 1964.
- [51] AMLIE, R.F. & TVARUSKO, A.. Investigation of manganese dioxides. II. Surface area and water content. Journal of the Electrochemical Society, 111: 496-501, 1964.
- [52] LEE, J.A. et alii. Energetics of water desorption from a -manganese dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 42: 372-380, 1972.
- [53] KAWAI, Y. et alii. Heats of immersion of manganese nodule, manganese dioxide and manganese-iron oxide. Journal of Colloid and Interface Science, 88: 47-54, 1982.

- [54] FOOTE, H.W. & DIXON, J.K.. The adsorption of water and benzene vapors by manganese dioxide. Journal of the American Chemical Society, 52: 2170-2179 (1930).
- [55] HAIR, M.L. & HERTL, W.. Adsorption on hydroxylated silica surfaces. Journal of Physical Chemistry, 73: 4269-4276, 1969.
- [56] TAMURA, H. et alii. Acid-base properties of  $MnO_2$  with and without heat treatment. Separata do artigo a ser publicado.
- [57] KOZAWA, A.. Determination of surface area by the zinc-ion adsorption method (ZIA method). In: KORDESCH, K.V. (editor). Batteries, manganese dioxide. New York, Marcel Dekker, Inc., 1<sup>st</sup> ed., 1974. V.1, cap. 3, p. 491-501.
- [58] KOZAWA, A.. On a ion-exchange property of manganese dioxide. Journal of the Electrochemical Society, 106: 552-556, 1959.
- [59] JOHNSON, R.S. & VOSBURG, C.. The reproducibility of the manganese dioxide electrode and the change of electrode potencial with pH. Journal of the Electrochemical Society, 106: 317-322, 1952.
- [60] BRUNAUER, S. et alii. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60: 309-319, 1938.
- [61] KOZAWA, A. & VOSBURG, W.C.. The relation of the conditions of electrodeposition of manganese dioxide to the discharge characteristics. Journal of the Electrochemical Society, 105: 59-63, 1958.
- [62] TAGER, A.. Physical Chemistry of Polymers. Moscow, MIR Publishers, 2<sup>nd</sup> ed., 1978.

- [63] CIARDELLI, F. & GIUSTI, P. (editors). Structural Order in Polymers. New York, Pergamon Press, 1980.
- [64] BLACKADDER, D.A.. Some Aspects of Basic Polymer Science. London, Adlard & Son Ltd. 1975.
- [65] ADLER, D.. Amorphous Semiconductors. Cleveland, CRC Press. 1981. p. 1-6.
- [66] VAN VLACK. Princípios de Ciência dos Materiais. São Paulo, Edgard Blucher Ltda. 1964. p. 72-75.
- [67] ALVES, Oswaldo Luiz. Comunicação pessoal.
- [68] MANDELBROT, B.B.. The Fractal Geometry of Nature. New York. W.H. Freeman and Company. 3<sup>rd</sup> ed. 1983.
- [69] GLANSDORFF, P. & PRIGOGINE, I.. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. London, Wiley-Interscience. 2<sup>nd</sup> ed., 1974.
- [70] TURING, A.M.. The chemical bases of morphogenesis. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 237B: 37-72, 1952.
- [71] VOLKENSHTEIN, M.V.. Biophysics. Moscow, Mir Publishers, 1983. Cap. 9, 15, 16, 17.
- [72] VELARD, M.G. & NORMAND, C.. Convection. Scientific American, 243: 92-108, 1980.
- [73] TKACZYK, S. et alii. On the development of cellular structure on the surface of polybutadiene during dissolution. Journal of Crystal Growth, 72: 639-642, 1985.
- [74] GREGG, S.J. & SING, K.S.W.. Adsorption, Surface Area and Porosity. London, Academic Press. 1982.

- [75] URAGAMI, T. et alii. Studies on synthesis and permeability of special polymer membranes: 38. formation mechanism of finger-like cavities in membranes from cellulose nitrate and single solvent. Polymer, 23: 999-1004, 1982.
- [76] NUNES, S.P. & GALEMBECK, F. Cellulose acetate membranes for osmosedimentation: Performance and morphological dependence on preparation conditions. Polymer, 27: 937-943, 1986.
- [77] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, appendix 2, pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure and Applied Chemistry, 31: 578, 1972.
- [78] BORTOLINI, O. et alii. Metal-catalyzed oxidation of organic substrates by peroxides. Some consideration on the reaction mechanisms. Em: HEMERES, A., J.J.E. (editor). Atualidades de Físico-Química Orgânica. Rio de Janeiro, Terceira Conferência de Físico-Química Orgânica, 1984, p. 47-77.
- [79] GUINIER, A. & FOURNET, G.. Small-Angle Scattering of X-Rays. London, John Wiley & Sons, 1955.
- [80] BRIGGS, D.. Chemical analysis of polymer surfaces. In: BREWIS, D.M. (editor). Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals. London. Applied Science Publishers, 1<sup>st</sup> ed., 1982. Cap. 3, p. 83-91.
- [81] TOMPKINS, F.C.. The kinetics of the reaction between manganous and permanganate ions. Transactions of the Faraday Society, 38: 131-139, 1942.
- [82] BASSETT, J. et alii. Vogel Análise Inorgânica Quantitativa. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S.A., 1981. p. 261.

- [83] VOYUTSKY, S.. Colloid Chemistry. Moscow, Mir publishers.  
1<sup>st</sup> ed. 1978.
- [84] WALKER, J. Scientific American, 255: 178-186, 1986.
- [85] BUSER, W. & GRAF, P.. Ionen- und isotonenaustauschreaktionen an mangandiosyden und manganiten. Helvetica Chimica Acta, 92: 810-829, 1955.
- [86] HASLAM, J. et alii. Identification and analysis of Plastics. London, Heyden. 1<sup>st</sup> ed. 1970. p. 378.
- [87] COSTA, R.A.. Polietileno pré-tratado para adesão, caracterização das superfícies tratadas e obtenção de juntas adesivas. Tese de Mestrado, em preparo.
- [88] SUTHERLAND, G.B.B.M.. The investigation of Hydrogen bonds by means of infra-red absorption spectra. Physical Review, 49: 889-895, 1936.
- [89] BUENO, W.A.. Ligação de hidrogênio. São Paulo, Edusp/Mc Graw-Hill. 1978
- [90] ELLIOTT, A. et alii. Polarized infra-red radiation as an aid to the structural analysis of long-chain polymers. Journal of Chemical Physics, 16: 877-886, 1948.
- [91] DYER, J.R. Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos. São Paulo. Editora Edgard Blucher Ltda. 1977.
- [92] BALTANAS, M.A. et alii. An spectroscopic study of the adsorption and surface reactions of oxygen on supported manganese oxides. Journal of Catalysis, 88: 362-373. 1984.

## APÊNDICE I

O método mais universal para a determinação de áreas superficiais foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller (método BET) [60]. A variação experimental do mesmo denominada método dinâmico se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diferentes pressões na temperatura do nitrogênio líquido, necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material em estudo. Com a retirada do nitrogênio líquido a amostra se aquece e o nitrogênio é dessorvido. A adsorção e dessorção são registradas sob a forma de picos de sinal contrário, sendo que o pico de dessorção é utilizado no cálculo da área superficial.

Entretanto ao se aplicar o método BET aos óxidos suportados em polímeros, observou-se a ocorrência de picos de adsorção e dessorção com componentes negativos o que tornou impossível a determinação da área superficial destes materiais. Tais componentes foram atribuídos à dessorção de outros gases pelo polímero durante a sorção de  $N_2$  e a correspondente sorção de outros gases durante a dessorção de  $N_2$ .

Frente a este resultado não foi possível estabelecer a relação entre área superficial determinada pelo método BET e a quantidade de íon zinco adsorvido pelos óxidos suportados, tendo-se utilizado a relação encontrada por Kozawa [61] para o  $MnO_2$  em pó.