

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**UTILIZAÇÃO DE POLIANILINA EM MATRIZ DE POLÍMERO CONVENCIONAL PARA  
PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO**

Franciéli Müller

Dissertação para obtenção do título  
MESTRE EM ENGENHARIA

Porto Alegre  
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

**UTILIZAÇÃO DE POLIANILINA EM MATRIZ DE POLÍMERO CONVENCIONAL PARA  
PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
APLICAÇÃO**

Franciélli Müller  
Química Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2009

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Dr<sup>a</sup>. Alessandra Fiorini Baldissera (UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Maria Lenz (ULBRA)

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues (FEEVALE)

Prof. Dr.-Ing. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

*"Fazer o melhor que pudermos no momento atual nos coloca no melhor lugar possível no próximo momento".*

*Oprah Winfrey*

**AGRADECIMENTOS**

*A minha família, pelo  
incentivo, pelo carinho e por estarem  
sempre ao meu lado.*

## **Agradecimentos**

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Principalmente ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira pela dedicação, orientação e idealização deste trabalho.

Ao professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pelo apoio, incentivo e valiosas sugestões nos ensaios de eletrodialise.

Aos bolsistas de iniciação científica tanto Cáceres Leite da Rocha, Juliana Schramm, Maiara Pacheco Bittencourt e Vinícius Oliveira pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, sobretudo aos colegas da sala 111, Caroline, Cláudia, Cristiane, Dinha, Eliane, Jeanne, José Manoel e Mauro, pelo apoio e grande amizade. Às colegas Andresa Henrique e Marcele Arais Hocevar pela colaboração e amizade.

Aos colegas do Laboratório de Análise Térmica, Micheli, Laíse, Mateus e Ricardo.

À minha família e em especial aos meus pais, Ilário e Ivone e minhas irmãs, Carla e Ângela, por todo apoio incondicional, por todo incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu namorado Jader, por sua cumplicidade, paciência e inestimável companheirismo.

À UFRGS, PPGEM, CNPq, CAPES e FAPERGS pelo suporte técnico e financeiro.

## Trabalhos Publicados

### Congressos

- Franciélli Müller, Carlos Arthur Ferreira, Maiara Pacheco Bittencourt, Vinícius Oliveira, Marco Antônio Siqueira Rodrigues; Filme de Polianilina auto-suportado: síntese, caracterização e aplicação. Cbecimat, Porto de Galinhas, novembro 2008 (*Trabalho completo*).
- Franciélli Müller, Carlos Arthur Ferreira, Ianto Cáceres Leite da Rocha, Juliana Schramm, Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Carlos Alemàn Llanso; Síntese e caracterização de membranas com polímero convencional e polianilina para uso em eletrodialise. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Foz do Iguaçu, outubro 2009.
- Franciélli Müller, Carlos Arthur Ferreira, Juliana Schramm, Ianto Cáceres Leite da Rocha, Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Carlos Alemàn Llanso; Desenvolvimento de membranas catiônicas a partir de poliestireno de alto impacto e polianilina: Síntese, caracterização e aplicação. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Foz do Iguaçu, outubro 2009.

## Sumário

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Eletrodialise .....	4
3.1.1 Parâmetros de Controle da Eletrodialise .....	6
3.1.1.1 Número de Transporte.....	6
3.1.1.2 Extração Percentual .....	7
3.1.1.3 Resistência Elétrica do Sistema .....	7
3.1.1.4 Polarização por Concentração e Corrente limite .....	8
3.2 Membranas Poliméricas íon-seletivas .....	11
3.2.1 Classificação das membranas poliméricas íon-seletivas.....	13
3.2.1.1 Membranas Homogêneas .....	13
3.2.1.2 Membranas Heterogêneas .....	15
3.2.2 Fatores que afetam a seletividade das Membranas .....	16
3.2.3 Morfologia das Membranas .....	17
3.2.4 Membranas para Eletrodialise .....	18
3.2.4.1 Propriedades desejáveis das membranas.....	20
3.2.4.2 Vantagens dos Processos de Separação por Membranas.....	21
3.2.4.3 Aplicação dos Processos de Separação por membranas .....	22
3.2.5 Caracterização das Membranas .....	23
3.3 Polímeros Condutores .....	24
3.3.1 Polianilina (PAni) .....	26
3.3.1.1 Estrutura Química.....	26
3.3.1.2 Superioridade da PAni comparada com outros PICs [29].....	27
3.3.1.3 Síntese .....	28
3.3.1.3.1 Síntese Química .....	28
3.3.1.3.2 Síntese Eletroquímica.....	29



3.3.1.4 Caracterização da Polianilina .....	29
3.3.1.4.1 Morfologia e Estrutura .....	29
3.3.1.4.2 Espectroscopia Infravermelho .....	29
3.3.1.4.3 Espectrometria Raman .....	30
3.3.1.4.4 Comportamento Térmico .....	30
3.3.1.4.5 Condutividade Elétrica .....	30
3.4 Membranas Íon seletivas com polímeros condutores.....	31
3.4.1 Técnicas de obtenção de Membranas com PICs .....	31
3.4.1.1 Técnica eletroquímica para obtenção de membranas .....	32
3.4.1.2 Método químico de polimerização <i>in situ</i> para obtenção de membranas .....	32
3.4.1.3 Obtenção de Membranas por Mistura de PICs com Polímeros Convencionais.	33
4 EXPERIMENTAL .....	35
4.1 Materiais .....	35
4.2 Síntese da Polianilina .....	35
4.3 Preparação das Membranas .....	36
4.3.1 Método 1: Mistura Mecânica em Misturador .....	36
4.3.2 Método 2: Dissolução em Solvente .....	37
4.4 Caracterização das Membranas.....	37
4.4.1 Espectroscopia Infravermelho .....	37
4.4.2 Espectrometria Raman .....	38
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	38
4.4.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA) .....	38
4.4.5 Condutividade Elétrica .....	38
4.4.6 Morfologia .....	38
4.4.7 Absorção de água – <i>Swelling</i> .....	39
4.4.8 Capacidade de Troca Iônica .....	39
4.4.9 Eletrodialise .....	39
4.4.9.1 Curvas Corrente-potencial.....	40
4.4.9.2 Análise Química dos Metais em Solução .....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	42
5.1 Caracterização Espectroscópica dos Polímeros e das Membranas .....	42

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho .....	42
5.2 Análise Térmica .....	45
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	45
5.2.1.1 Análise Termogravimétrica das PANi's .....	45
5.2.1.2 Análise Termogravimétrica das membranas processadas por mistura mecânica .....	46
5.2.1.3 Análise Termogravimétrica das membranas processadas por dissolução em solvente .....	47
5.2.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA) .....	48
5.3 Morfologia .....	50
5.4 Condutividade Elétrica .....	52
5.5 Absorção de água ( <i>Swelling</i> ) .....	54
5.6 Capacidade de Troca Iônica .....	55
5.7 Estudo da Seletividade das Membranas .....	56
5.7.1 Curvas de Polarização .....	56
5.7.2 Extração percentual dos Cátions Metálicos .....	60
5.7.2.1 Extração de Sódio .....	61
5.7.2.2 Extração de Níquel .....	63
5.7.2.3 Extração de Cromo .....	63
5.7.3 Determinação das curvas de potencial .....	64
6 CONCLUSÕES .....	68
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	70
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## Índice de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.....	5
Figura 2 – Perfil da concentração do contra-íon nas camadas de polarização em uma membrana. ....	8
Figura 3 - Curva Corrente-potencial para uma membrana íon seletiva [16]. ....	10
Figura 4 – Esquema de polimerização para obtenção de uma membrana catiônica [].	13
Figura 5 – Etapas para obtenção de uma membrana aniônica [24]. ....	14
Figura 6 – Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon-seletiva catiônica homogênea.....	14
Figura 7 - Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon-seletiva catiônica heterogênea. ....	15
Figura 8 – Movimento de contra-íons através de membranas íon-seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas. ....	16
Figura 9 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas [21]. ....	18
Figura 10 – Representação esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica [27]. ....	19
Figura 11 – Faixa de condutividade para alguns materiais comparados com polímeros condutores []. ....	25
Figura 12 – Representação esquemática de várias aplicações para polímeros condutores, em função de suas propriedades []. ....	26
Figura 13 – Estrutura geral da PANi. ....	26
Figura 14 – Estruturas ideais da PANi []. ....	27
Figura 15 – Rede de condutividade em um PIC, onde A indica o transporte dentro da molécula, B o transporte entre as cadeias e C o transporte entre as partículas [29,63].	31
Figura 16 - Misturador Drais vista frontal (a) e interior do compartimento de mistura (b). ....	36
Figura 17– Célula de cinco compartimentos usada para eletrodialise.....	40
Figura 18 – Célula de ED de bancada de cinco compartimentos. ....	41
Figura 19 – Espectros FTIR do HIPS, da PANi/CSA e da membrana MCP.....	43

Figura 20 - Espectro Raman da PANi/CSA, membrana MCP e HIPS.....	44
Figura 21 – Termograma das PANis dopadas com CSA, DBSA e TSA (rampa de aquecimento 20°C/min e atm N <sub>2</sub> ) .....	46
Figura 22 – Termogramas das membranas MCP, MDP, MTP, e da amostra de HIPS (atm N <sub>2</sub> e rampa de aquecimento 20°C/min). .....	47
Figura 23 – Termogramas das membranas MCS, MDS, MTS e da amostra de HIPS (atm N <sub>2</sub> e rampa de aquecimento 20°C/min). .....	48
Figura 24 - Termograma de DMA das membranas produzidas por mistura mecânica (MCP, MDP e MTP) e por dissolução em solvente (MCS, MDS e MTS). .....	49
Figura 25 – Termograma de DMA das membranas produzidas por mistura mecânica (MCP, MDP e MTP) dissolução em solvente (MCS, MDS e MTS) e HIPS.....	50
Figura 26 – Micrografia da superfície das membranas (A) MTP e (B) MTS. ....	51
Figura 27 - Micrografia da seção transversal da membrana MTS. ....	52
Figura 28 – Curva de potencial da membrana MDS com solução de NaCl 0,01 M.....	57
Figura 29 – Curvas de polarização (Na <sup>+1</sup> ) com solução de NaCl 0,01 M para as membranas MCS, MDS e MTS. ....	57
Figura 30 - Curvas de polarização (Ni <sup>+2</sup> ) com solução de NiCl <sub>2</sub> 0,01 M para as membranas MCS, MDS e MTS. ....	58
Figura 31 - Curvas de polarização (Cr <sup>+3</sup> ) com solução de CrCl <sub>3</sub> 0,01 M para as membranas MCS, MDS e MTS. ....	58
Figura 32 - Curvas de polarização Na <sup>+1</sup> , Ni <sup>+2</sup> e Cr <sup>+3</sup> com soluções de NaCl, NiCl <sub>2</sub> e CrCl <sub>3</sub> 0,01 M para Membrana Comercial Selemion <sup>®</sup> CMT .....	59
Figura 33 – Extração percentual de sódio para as membranas MCS, MDS, MTS e Selemion <sup>®</sup> CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3 mA/cm <sup>2</sup> .....	62
Figura 34 - Extração percentual de sódio para as membranas MCP, MDP, MTP e Selemion <sup>®</sup> CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	62
Figura 35 - Extração percentual de níquel para as membranas MCS, MDS, MTS e Selemion <sup>®</sup> CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3 mA/cm <sup>2</sup> .....	63
Figura 36 - Extração percentual de cromo para as membranas MCS, MDS, MTS e Selemion <sup>®</sup> CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3 mA/cm <sup>2</sup> .....	64

Figura 37 – Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED nas soluções de (a)  $\text{Na}^{+1}$  (b)  $\text{Ni}^{+2}$  e (c)  $\text{Cr}^{+3}$  0,1 M com as membranas produzidas. Densidade de corrente 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . ..... 65

Figura 38 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED nas soluções de (a)  $\text{Na}^{+1}$  e (b)  $\text{Ni}^{+2}$  0,1 M com as membranas produzidas. Densidade de corrente 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ..... 66

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Processos de Separação por Membranas Comerciais [21].....	12
Tabela 2 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise .....	20
Tabela 3 - Aplicação dos Processos de Separação por Membranas [21] .....	22
Tabela 4 - Nomenclatura e características das membranas sintetizadas.....	37
Tabela 5 - Comportamento térmico das membranas MCP, MDP, MTP e HIPS.....	47
Tabela 6 - Condutividade elétrica ( $\sigma$ ) da PANi pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas sintetizadas.....	53
Tabela 7 - Relação entre absorção de água e espessura das membranas Sintetizadas e da Membrana Selemion <sup>®</sup> CMT .....	54
Tabela 8 - Capacidade de troca iônica (CTI) das membranas com PANi e da Selemion <sup>®</sup> CMT.....	55
Tabela 9 - Densidades de corrente limite correspondentes a cada membrana segundo curvas de polarização.....	60
Tabela 10 - Extração percentual ( $E_{\%}$ ) e Extração em mg/L ( $E_{mg/L}$ ) relacionando o metal permeado com a membrana utilizada. Tempo de ensaio: 240 min .....	61
Tabela 11 – Relação entre potencial (V) e extração percentual ( $E_{\%}$ ) para as membranas MDS e Selemion <sup>®</sup> CMT. Densidade de corrente 3 mA/cm <sup>2</sup> .....	66

## Lista de abreviaturas e símbolos

$\sigma$	condutividade elétrica
A	área da membrana ( $\text{cm}^2$ )
AEM	membrana aniônica
CEM	membrana catiônica
$C_f$	concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo final
$C_i$	concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo zero
CSA	ácido cânfor sulfônico
CTI	capacidade de troca iônica
CVC	curvas potencial-corrente
D	diálise
DBSA	ácido dodecil benzeno sulfônico
DMA	análise dinâmico mecânica
DTG	derivada da curva termogravimétrica
E	potencial elétrico (V)
ED	eletrodiálise
$E\%$	extração percentual
F	constante de Faraday (C/mol)
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
HIPS	poliestireno de alto impacto
I	corrente (mA)
IPNs	redes interpenetrantes
j	densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
$J_i$	fluxo da espécie i ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )
MCP	membrana Pani/CSA e HIPS em misturador mecânico
MCS	membrana Pani/CSA e HIPS em solução
MDP	membrana Pani/DBSA e HIPS em misturador mecânico
MDS	membrana Pani/DBSA e HIPS em solução
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MF	microfiltração

MTP	membrana Pani/TSA e HIPS em misturador mecânico
MTS	membrana Pani/TSA e HIPS em solução
n	número de pares de membranas
NF	nanofiltração
$N_m$	número de elétrons do monômero envolvidos na reação
$n_m$	número de moles do monômero
$N_{ox}$	número de elétrons do oxidante envolvidos na reação
$n_{ox}$	número de moles do agente oxidante
OI	osmose inversa
PAni	polianilina
PB	polibutadieno
PICs	polímeros intrinsecamente condutores
PE	polietileno
PG	permeação de gases
<i>p</i> -TSA	ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico
PV	pervaporação
PVC	poli(cloreto de vinila)
$R_a$	resistência aparente do sistema (ohm)
TGA	análise termogravimétrica
$t_i$	número de transporte da espécie <i>i</i>
$T^s$	tempo da amostragem (s)
UF	ultrafiltração
V	volume do compartimento (L)
$z_i$	valência da espécie <i>i</i>



## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo produzir diferentes membranas utilizando polímero convencional (poliestireno de alto impacto – HIPS) e polímero condutor (polianilinas – PANi's) dopadas com diferentes ácidos orgânicos (ácidos cânfor sulfônico, dodecil benzeno sulfônico e *p*-tolueno sulfônico) para aplicação em eletrodialise. Dois métodos de processamento de membranas com HIPS e PANi foram testados: mistura mecânica em misturador e dissolução em solvente. As membranas foram caracterizadas através de espectroscopia infravermelho (FTIR), espectrometria Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico mecânica (DMA), condutividade elétrica, quantidade de água absorvida e capacidade de troca iônica (CTI). Para análise do transporte iônico através das membranas HIPS e PANi foi utilizado uma célula de bancada com cinco compartimentos. Os ensaios de eletrodialise foram realizados com as membranas sintetizadas para determinação do seu desempenho no transporte dos íons  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ . Uma membrana catiônica comercial Selemion<sup>®</sup> CMT foi usada como comparação. As membranas apresentaram resultados mais expressivos de permeabilidade para sódio, dentre os íons analisados, quando comparadas com a membrana comercial Selemion<sup>®</sup> CMT.

## Abstract

The aim of this work is to produce different membranes using conventional polymer (high impact polystyrene - HIPS) and conducting polymers (polyaniline - PANi) doped with different organic acids for use in electrodialysis. Two methods of processing of the membranes with HIPS and PANi were tested: mechanical mixture in blender and dissolution in solvent. The membranes were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), electrical conductivity, swelling and ion exchange capacity (IEC). For analysis of ion transport through membranes HIPS and PANi a five-compartment cell was used. The electrodialysis tests were performed with membranes synthesized for determination of their performance in the transport of ions in  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  and  $\text{Cr}^{+3}$ . A commercial cationic membrane Selemion<sup>®</sup> CMT was used as comparison. The membranes showed the most significant permeability to sodium, among the ionic species, when compared with the commercial membrane Selemion<sup>®</sup> CMT.

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação dos recursos hídricos tem crescido nas últimas décadas. Atividades industriais têm levado a utilização de metais pesados que vem contaminando o solo e águas naturais. Dentre as diferentes fontes de contaminação da água, uma das mais importantes é a indústria de galvanoplastia, pois as mesmas geram um considerável volume de efluentes contendo altas concentrações de íons metálicos.

Nas últimas décadas, técnicas de separação usando membranas têm sido estudadas para o tratamento da água para abastecimento público e mais recentemente, para o tratamento de efluentes industriais. A utilização de técnicas para separação de espécies iônicas e não iônicas que utilizam membranas encontra-se em ampla expansão. Dentre os processos de separação por membranas os mais utilizados são eletrodialise, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa [1].

Nos últimos anos, os processos de separação por membranas, como exemplo a eletrodialise (ED), a qual emprega membranas íon-seletivas, vem ocupando um espaço bastante significativo com relação ao tratamento de efluentes contendo íons metálicos. A importância tecnológica destes processos conduz a inúmeros estudos como uma atrativa alternativa às unidades convencionais de operação para o transporte, separação e concentração destes íons.

O avanço da técnica de eletrodialise está sendo ocasionado pelo desenvolvimento de novas membranas íon seletivas e de modificações nas membranas comerciais disponíveis, com a finalidade de melhorar suas propriedades de transporte.

Polímeros condutores tornaram-se uma nova classe de polímeros usados para produção de membranas. Estes possuem algumas diferenças relacionadas aos polímeros convencionais, tais como condução elétrica quando estão no estado dopado. Todavia, estes polímeros não apresentam boas propriedades mecânicas, sendo necessário o uso de polímero convencional, como poliestireno de alto impacto, para a

formação das membranas [2].

A possibilidade de fabricar membranas para eletrodialise usando tal polímero, associada com polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos pode se tornar uma alternativa para substituir as membranas existentes no mercado, tornando o processo de eletrodialise mais acessível e viável às indústrias locais.

Nesse sentido, esta dissertação se propôs a estudar alguns assuntos relevantes para o desenvolvimento de membranas, tais como: eletrodialise e seus parâmetros de controle, polímeros condutores (em especial a polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos), membranas poliméricas íon seletivas e membranas com polímeros condutores, dando ênfase às técnicas utilizadas em seus processamentos e na sua caracterização. Com relação ao procedimento experimental, serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada ao longo da realização do trabalho, sendo também especificados os equipamentos utilizados na caracterização dos polímeros e das membranas, bem como os empregados para os ensaios de eletrodialise. Na seqüência serão apresentados os resultados, as conclusões gerais destes e sugestões para trabalhos futuros.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho é a síntese e a caracterização de membranas catiônicas para aplicação em eletrodialise.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos são os que seguem.

- Obter membranas a partir de polímero convencional (poliestireno de alto impacto – HIPS) e polímero condutor (polianilina - dopada com diferentes ácidos orgânicos), com características adequadas para utilização em eletrodialise.
- Realizar ensaios de eletrodialise para diferentes soluções sintéticas de sódio, níquel e cromo, utilizando as membranas produzidas, comparando os resultados com a membrana comercial Selemion<sup>®</sup> CMT.
- Caracterizar e avaliar as membranas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica aborda conceitos, definições, classificações e tipos de membranas utilizadas em eletrodialise. Estão descritos ainda o mecanismo de condução de íons em membranas poliméricas, os tipos de polímeros utilizados, as técnicas e os métodos de análise das membranas.

#### 3.1 Eletrodialise

A eletrodialise é um processo de separação por membranas no qual espécies iônicas em solução são transportadas, através de membranas íon-seletivas e sob influência de um campo elétrico, permitindo transformar uma solução eletrolítica em duas outras, uma mais concentrada e uma mais diluída que a concentração original [3,4]. Embora seu princípio seja conhecido há mais de 100 anos, seu desenvolvimento como processo industrial ocorreu somente a partir dos anos 50, com o desenvolvimento de membranas íon-seletivas estáveis, de baixa resistência elétrica e com uma alta seletividade. Atualmente representa um dos mais importantes métodos de separação por membranas para dessalinização de água salobra e água do mar.

A eletrodialise é também aplicada na desmineralização de ácidos orgânicos e açúcares, separação de proteínas e aminoácidos, concentração de ácidos minerais, preparação de soluções isotônicas, estabilização do vinho e tratamento de efluentes industriais [5,6].

Na eletrodialise as membranas são dispostas alternadamente entre dois eletrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), posicionados nas extremidades do sistema. As membranas são separadas uma das outras por espaçadores que formam compartimentos através dos quais as soluções possam circular. Este conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos denomina-se de "stack". Se uma solução contendo espécies iônicas é introduzida nestes compartimentos e um campo elétrico é

estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions migram em direção ao cátodo e os ânions, em direção ao ânodo.

Como as membranas possuem a capacidade de serem permeáveis a um tipo de íon e excluírem outro, os cátions passam pelas membranas catiônicas, mas são retidos pelas membranas aniônicas. Do mesmo modo, os ânions passam pelas membranas aniônicas, e são retidos pelas membranas catiônicas. Assim haverá um aumento na concentração dos íons em alguns compartimentos (compartimentos de concentração) enquanto em outros haverá uma diminuição na concentração (compartimentos de diluição) conforme Figura 1 [7].

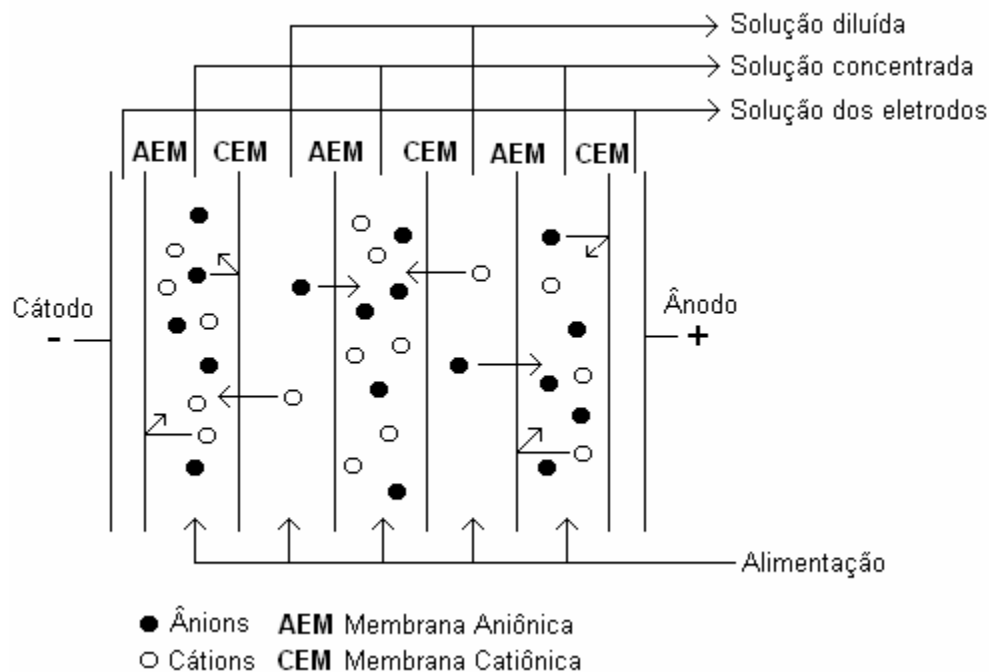


Figura 1 – Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.

Uma vantagem significativa desta técnica, comum a outros processos de separação por membrana, é o consumo relativamente baixo de energia requerido [8]. Quando aplicada ao tratamento de efluentes industriais, a eletrodialise apresenta a vantagem de possibilitar a reutilização e recuperação de água e das substâncias químicas presentes [9].

### 3.1.1 Parâmetros de Controle da Eletrodialise

A condutividade iônica, a concentração e pH do eletrólito, a corrente elétrica e potencial aplicado, são parâmetros básicos do controle de um sistema de eletrodialise. Entretanto para garantir a viabilidade técnica e um eficiente uso do processo de eletrodialise é fundamental conhecer o comportamento eletroquímico das membranas íon-seletivas como sua estabilidade, condutividade e seletividade. Deve-se também respeitar algumas condições específicas dos processos eletroquímicos como polarização por concentração e a densidade de corrente limite.

Os principais parâmetros de avaliação do processo de eletrodialise são número de transporte, extração percentual e resistência elétrica do sistema. Através destes parâmetros pode-se determinar qual membrana é mais adequada e qual é a densidade de corrente limite máxima que pode ser utilizada para uma determinada aplicação.

#### 3.1.1.1 Número de Transporte

O número de transporte é utilizado como parâmetro para eletrodialise para muitos autores [10,11]. O número de transporte é a determinação da transferência iônica de diferentes íons através das membranas e é calculada utilizando a equação 1.

$$t_i = \frac{z_i \cdot J_i \cdot F \cdot 1000}{j} \quad (1)$$

Onde:  $t_i$  é o número de transporte da espécie  $i$ ;  $z_i$  é a valência da espécie  $i$ ;  $J_i$  é o fluxo da espécie  $i$  (mol/cm<sup>2</sup>.s);  $F$  é a constante de Faraday (C/mol) e  $j$  é a densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>).

O valor do fluxo da espécie  $i$  pode ser calculado pela equação 2.

$$J_i = \frac{V(C_i^s - C_i^o)}{A \cdot T^s} \quad (2)$$



Onde:  $V$  é o volume do compartimento (L),  $C_i^s$  é a concentração da espécie  $i$  no tempo  $t^s$  (mol/L);  $C_i^o$  é a concentração inicial da espécie  $i$  (mol/L);  $A$  é a área da membrana ( $\text{cm}^2$ ); e  $t^s$  é o tempo da amostragem (s).

### 3.1.1.2 Extração Percentual

Expressa percentualmente quanto de massa do íon em questão foi transferido do diluído para o concentrado, conforme equação 3 [2,12].

$$E_p \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde:  $E_p$  é a extração percentual (%);  $C_i$  é a concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo zero e  $C_f$  é a concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo final.

### 3.1.1.3 Resistência Elétrica do Sistema

A resistência elétrica do sistema pode ser conhecida através da determinação de sua resistência aparente, incluindo-se as resistências da membrana e da solução. A resistência da membrana varia de acordo com a natureza do polímero e do processo utilizado para sua fabricação. Ela é dependente da espessura da membrana e será tanto menor quanto mais hidrofílica for a membrana.

A resistência da solução varia se a mesma for ou não agitada, e é inversamente proporcional à concentração. A resistência aparente inclui as resistências associadas aos eletrodos e as sobrevoltagens das reações que ocorrem nos eletrodos e é dada pela equação 4 [13].

$$R_a = \frac{EA}{nI} \quad (4)$$

Onde:  $R_a$  é a resistência aparente do sistema (ohm);  $E$  é a diferença de potencial entre os dois eletrodos (V);  $A$  é a área das membranas ( $\text{cm}^2$ );  $n$  é o número de pares de membranas e  $I$  a densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

### 3.1.1.4 Polarização por Concentração e Corrente limite

Em um processo de eletrodialise deseja-se se operar a densidades de corrente abaixo da corrente limite, com o objetivo de adquirir o máximo fluxo de íon por unidade de área da membrana. Porém, os níveis de operação são restringidos pela polarização por concentração [14]. Esta polarização ocorre devido a diferença do número de transporte dos íons na membrana e na solução, podendo ser descrita assumindo camadas limites de difusão próximas a superfície da membrana, conforme pode ser observado na Figura 2 [5,14].

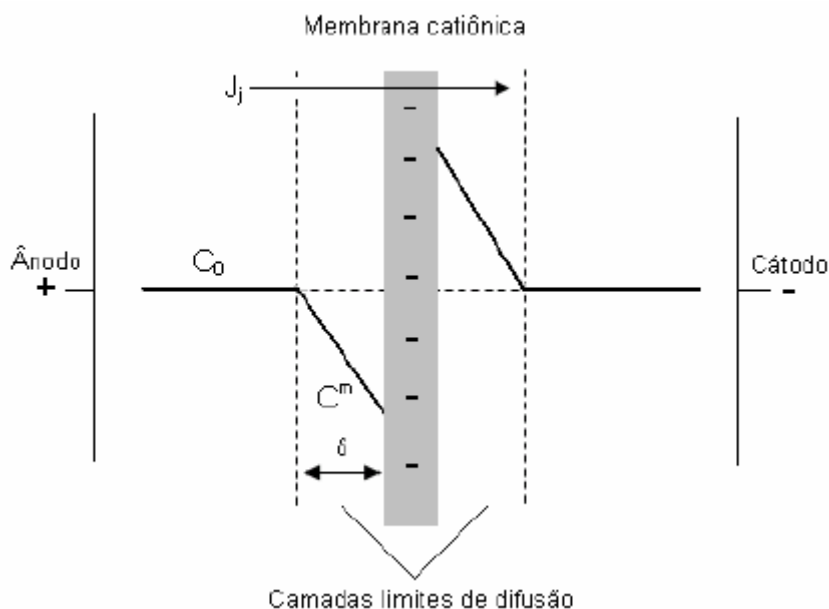


Figura 2 – Perfil da concentração do contra-íon nas camadas de polarização em uma membrana.

( $J_j$  é o fluxo do contra-íon através da membrana,  $C_0$  é a concentração do sal no seio da solução,  $C^m$  é a concentração do sal na superfície da membrana,  $\delta$  é a espessura da camada limite).

No seio da solução cátions e ânions carregam quantidades aproximadamente iguais de corrente. Já na membrana, devido à exclusão dos co-íons, a corrente é quase que exclusivamente carregada pelos contra-íons. Este comportamento leva a um transporte iônico na membrana muito maior que na solução. Com isso, gradientes de

concentração são formados em regiões adjacentes a membrana, denominadas camadas limite de difusão.

Se uma corrente elétrica excessivamente alta for aplicada, a concentração de íons na camada estagnante próxima à membrana cai a zero. Da mesma forma, no outro lado da membrana, vai ocorrer um acúmulo de íons, uma vez que estes chegarão a uma taxa maior do que conseguem difundir para o seio da solução.

Quando esta situação for atingida, o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons até a membrana através da camada estagnante. O valor da corrente em que isso ocorre é denominado corrente limite. A corrente limite é denominada, portanto, como o primeiro valor de corrente no qual o processo passa a ser limitado por difusão [15].

Se na eletrodialise a densidade de corrente limite é excedida, a eficiência do processo diminuirá drasticamente devido a um aumento na resistência elétrica da solução. Além disso, efeitos como a dissociação da água em íons  $H^+$  e  $OH^-$  podem ocorrer, causando mudança no pH das soluções na superfície das membranas, causando problemas operacionais adicionais como “scaling” (depósito de hidróxidos metálicos na superfície das membranas). Caso as membranas não sejam resistentes o suficiente a ambientes ácidos ou alcalinos, também pode ocorrer a degradação das mesmas.

Uma das maneiras de se obter o valor desta corrente limite é através das curvas de polarização, ou curvas potencial-corrente (CVC) [16]. A densidade de corrente limite é determinada a partir do método que relaciona a densidade de corrente aplicada,  $i$ , com o potencial da membrana obtido [5,17]. Quando uma membrana íon-seletiva é colocada entre duas soluções eletrolíticas, a resposta da densidade de corrente em função do potencial da membrana, representada esquematicamente na Figura 3, é composta por três regiões distintas que permitem identificar a ocorrência de polarização por concentração e determinar o valor da densidade de corrente limite.

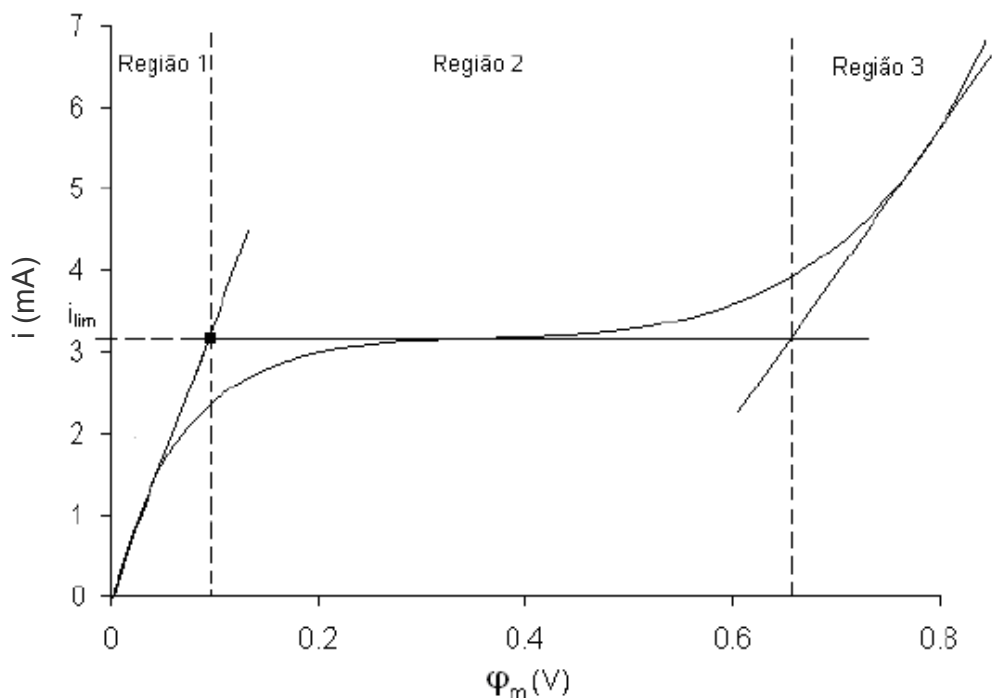


Figura 3 - Curva Corrente-potencial para uma membrana íon seletiva [16].

Região 1 - Caracterizada por uma região quase ôhmica da densidade de corrente com relação ao potencial da membrana. Este comportamento corresponde a um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução.

Região 2 – Caracterizada por um patamar correspondendo a densidade de corrente limite onde é produzido um aumento brusco do potencial da membrana, como consequência da polarização pelo transporte de massa: a concentração das espécies iônicas que atravessam a membrana atinge valores próximos a zero na superfície da membrana, ao diminuir bruscamente através da camada limite de difusão.

Região 3 – Caracterizada por um novo aumento da densidade de corrente, a qual pode ser atribuída a distintos fenômenos que acompanham a polarização por concentração: (1) dissociação da água; (2) movimentação dos íons; (3) convecção gravitacional; (4) eletro-convecção [15,18].

As curvas normalmente são obtidas em uma célula de eletrodialise composta por uma membrana íon seletiva separando dois compartimentos contendo soluções em estudo. Os ensaios consistem de um aumento escalonado da densidade de corrente

registrando o potencial da membrana correspondente a cada 2 minutos num período de estabilização do sistema, de maneira a se obter as curvas, ponto a ponto. O potencial da membrana é medido entre dois eletrodos de referência dispostos próximo a superfície da membrana.

### **3.2 Membranas Poliméricas íon-seletivas**

De um modo geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. O fluxo do material através da membrana é favorecido pela variação de força motriz, variação de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura.

Membranas poliméricas apresentam diversas aplicações que estão relacionadas às características inerentes do material utilizado na sua fabricação. Tanto os materiais poliméricos como os procedimentos utilizados na produção das membranas conduzem ao desenvolvimento de materiais com propriedades específicas.

Mesmo com o atual desenvolvimento da indústria de polímeros, existem poucos polímeros comerciais que podem ser utilizados eficientemente como membranas nas suas diversas aplicações, havendo a necessidade, na maioria das vezes, de se modificar e/ou de se combinar polímeros para que o material se torne mais adequado ao seu papel como membrana [19].

Entre as formas de se misturar polímeros para a confecção de membranas, destacam-se as blendas, as redes interpenetrantes (IPNs) e a copolimerização. Tais misturas objetivam a formação de polímeros contendo grupos iônicos, denominados ionômeros, que apresentam importância fundamental no desenvolvimento de membranas com características especiais.

Os procedimentos complementares para a produção de membranas poliméricas compreendem geralmente reações de funcionalização dos polímeros, de modo a incluir grupos funcionais que propiciem sua utilização como membrana [20]. Os principais

processos de separação por membranas com aplicação industriais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Processos de Separação por Membranas Comerciais [21]

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que Permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	$\Delta P$ (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão	Água e sólidos dissolvidos	Clarificação de vinhos e cervejas; Concentração de células; Oxigenação de sangue Bioreatores a membrana
Ultrafiltração (UF)	$\Delta P$ (1 - 7 atm)	Colóides e Macromoléculas	Água (Solvente); Sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento / concentração de proteínas;
Nanofiltração (NF)	$\Delta P$ (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar. Média 500<MM<2000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas;
Osmose Inversa (OI)	$\Delta P$ (15 - 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (Solvente)	Dessalinização/desmineralização de águas; Concentração de suco de frutas;
Diálise (D)	$\Delta C$	Moléculas de massa molar >5000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; rim artificial; Recuperação de NaOH
Eletrodíálise (ED)	$\Delta E$	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração soluções salinas; Purificação de águas
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; Separação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ; Fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Pressão de ar	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de alcoóis; Eliminação de VOC da água

### 3.2.1 Classificação das membranas poliméricas íon-seletivas

Em função de sua composição e procedimento de preparação, as membranas poliméricas íon-seletivas para eletrodialise dividem-se em dois grupos, as membranas homogêneas e as heterogêneas [22,23].

#### 3.2.1.1 Membranas Homogêneas

As membranas íon-seletivas homogêneas para eletrodialise podem ser produzidas tanto pela polimerização de monômeros funcionalizados, como pela funcionalização de um polímero. No segundo caso, a introdução de grupos funcionais pode ser feita diretamente no filme polimérico, ou então no polímero sólido, o qual é posteriormente dissolvido em um solvente e processado na forma de filme.

Se a membrana é preparada a partir de um monômero, estireno ou divinilbenzeno são materiais mais comumente utilizados. Na obtenção de membrana catiônica, a polimerização dos monômeros é seguida de uma etapa de sulfonação, conforme representado na Figura 4.

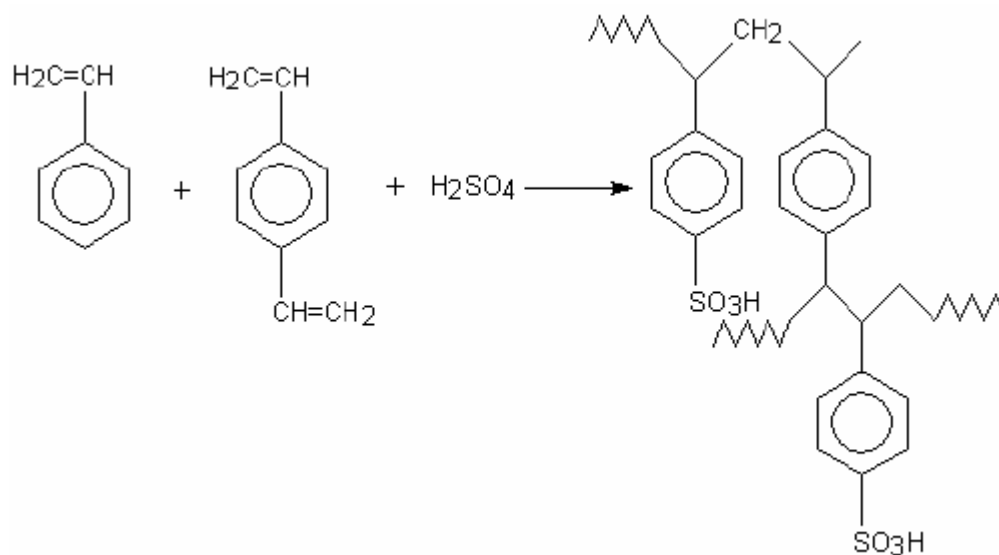


Figura 4 – Esquema de polimerização para obtenção de uma membrana catiônica [24].

Normalmente, apresentam melhores propriedades mecânicas e condutoras do que as heterogêneas, devido a uma melhor distribuição dos grupos funcionais carregados.

Nas membranas aniônicas os grupos funcionais são introduzidos a partir de uma etapa de cloro-metilação seguida de uma etapa de aminação quaternária, conforme a Figura 5.

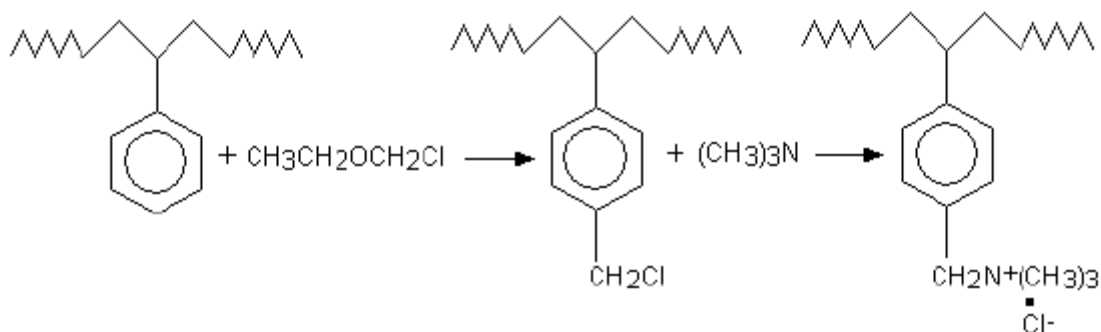


Figura 5 – Etapas para obtenção de uma membrana aniônica [24].

Nas membranas homogêneas, os grupos funcionais de troca iônica são fixos diretamente na estrutura do polímero base e desta forma estão distribuídos de uma maneira mais ou menos uniforme em todo o material (Figura 6), conferindo a estas boas propriedades eletroquímicas com alta seletividade e baixa resistência elétrica [5,25].

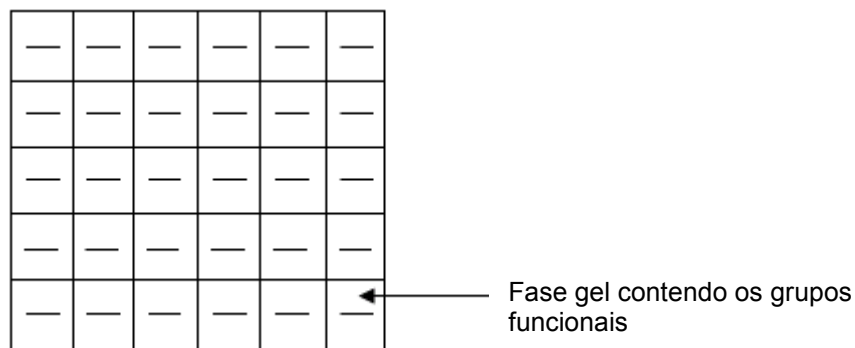


Figura 6 – Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana ion-seletiva catiônica homogênea.



### 3.2.1.2 Membranas Heterogêneas

São preparadas pela mistura de uma resina de troca iônica, com uma matriz polimérica adequada como polietileno, poli(cloreto de viníla) ou polímeros fluorados [26,27]

Esta mistura pode ser feita pela fusão ou compressão a quente da resina em um filme formando uma matriz polimérica inerte ou pela dissolução das partículas da resina de troca iônica e do polímero em um solvente apropriado, que após sua evaporação propicia a formação de um filme (Figura 7). No entanto, as membranas heterogêneas podem apresentar algumas deficiências em suas propriedades quando comparadas às membranas homogêneas [5,25].

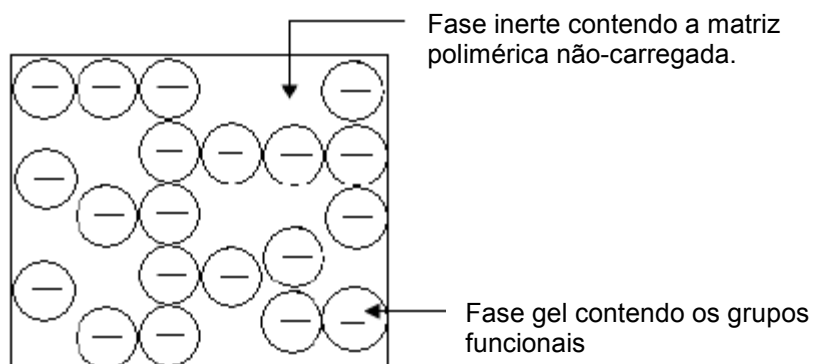


Figura 7 - Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon-seletiva catiônica heterogênea.

Para que ocorra transporte iônico através da membrana é necessário que a fase condutora forme um caminho condutor de um lado a outro da membrana. Em uma membrana heterogênea, isso nem sempre ocorre, pois domínios do polímero polieletrólito podem estar muito disperso na matriz polimérica, dificultando o contato entre os mesmos. Assim, o transporte iônico através destas membranas (Figura 8) pode ser dificultado e a resistência elétrica aumentada [24].

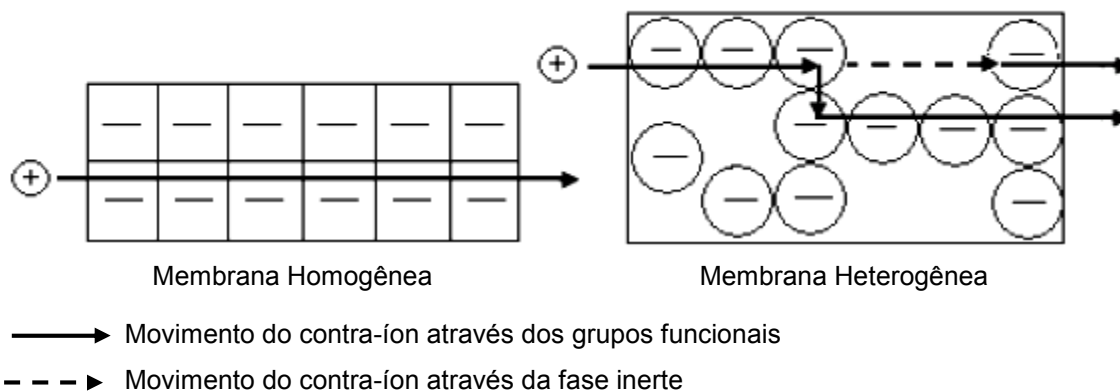
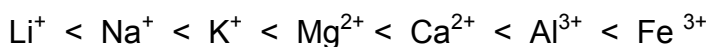


Figura 8 – Movimento de contra-íons através de membranas ion-seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas.

A afinidade da resina pelos vários cátions tem influência importante na eficiência do processo, pois é mais difícil deslocar um íon que tem alta afinidade pela resina do que um íon que tem baixa afinidade [28]. Os íons que possuem maior afinidade pela membrana, passarão com maior dificuldade através da mesma.

A afinidade das resinas catiônicas com cátions segue a seguinte ordem:



A afinidade das resinas aniônicas com ânions é:



### 3.2.2 Fatores que afetam a seletividade das Membranas

A transferência de íons através da membrana é afetada por vários fatores, dentre eles a afinidade entre os íons e os grupos de troca da membrana, que está diretamente relacionada à constante de dissociação dos grupos e à valência dos íons. Alguns outros fatores que afetam a seletividade estão relacionados abaixo [27,29]:

- Concentração de grupos de troca;
- Valência dos íons;

- Raio iônico, para íons de mesma valência;
- Concentração do eletrólito;
- Hidrofobicidade da membrana;
- Grau de reticulação;
- Morfologia

### **3.2.3 Morfologia das Membranas**

As membranas sintéticas, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características físicas e químicas mais variadas. Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias.

De uma maneira geral, as membranas podem ser classificadas em densas ou porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. A Figura 9 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

Tanto as membranas densas como as membranas porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, podendo ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

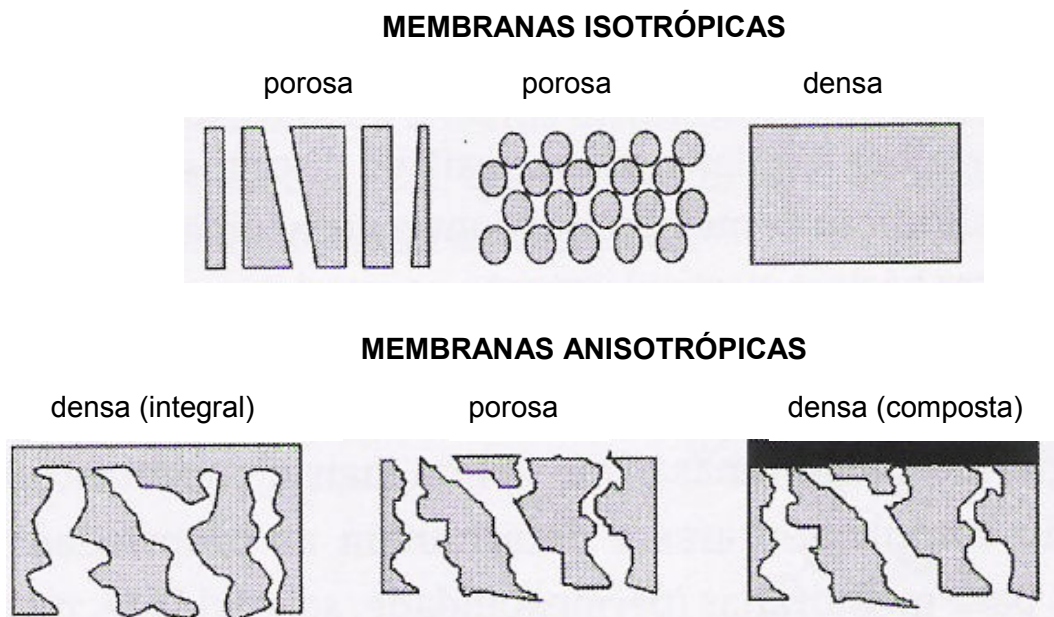


Figura 9 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas [21].

As membranas anisotrópicas caracterizam-se por uma região superior muito fina ( $\approx 1\mu\text{m}$ ), com ou sem poros, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Para membranas porosas, características como distribuição de tamanho dos poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas ou compactas, as características físico-químicas do polímero utilizado bem como a espessura do filme polimérico são parâmetros importantes [21,30].

### 3.2.4 Membranas para Eletrodialise

Um dos componentes principais de um sistema de eletrodialise são as membranas íon-seletivas. Estas membranas são sistemas sólidos eletro carregados química ou fisicamente através da fixação das cargas em matrizes poliméricas por reação de reticulação em polímeros não funcionalizados. Apresentam poros de tamanho de nível molecular, de modo a não permitir um fluxo significativo de água,

onde no interior destes poros encontram-se grupos funcionais positivos (tipicamente grupos amônio quaternários) como  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{RNH}_2^+$ ,  $\text{R}_2\text{NH}^+$ ,  $\text{R}_3\text{P}^+$  e  $\text{R}_2\text{S}^+$ , ou negativos (tipicamente grupos sulfonato) como  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{2-}$  e  $\text{SeO}_3^-$ , ligados à matriz polimérica (Figura 10).

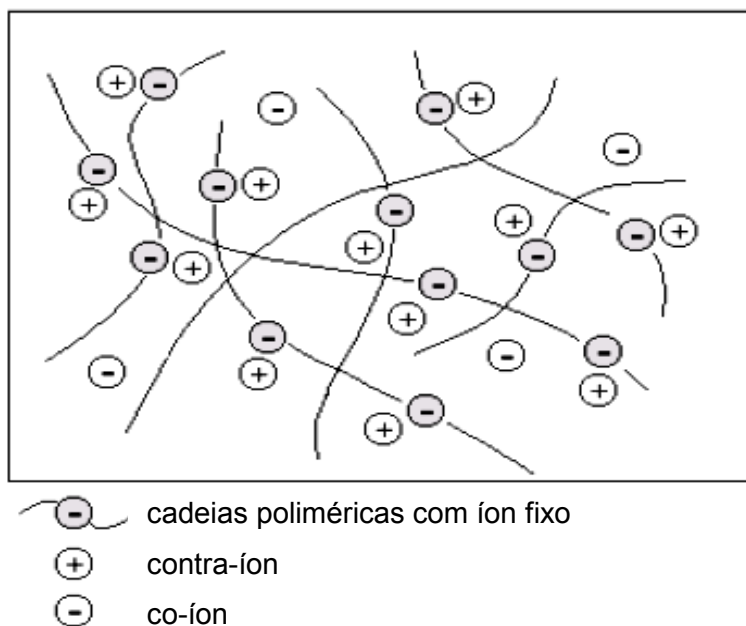


Figura 10 – Representação esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica [27].

Estes grupos fazem com que as paredes internas dos poros da membrana apresentem cargas elétricas, de modo que ocorra uma interação eletrostática entre estas cargas fixas e os íons que estão na solução.

Se os grupos funcionais ligados à membrana forem negativos, será favorecida a migração de cátions através dos canais ou *clusters*, e a membrana será catiônica. Por outro lado, se os grupos funcionais forem positivos, será favorecida a migração de ânions e a membrana será aniônica (Tabela 2).

Tabela 2 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise

Membrana	Carga da Membrana	Íons permeados	Íons retidos
Aniônica	positiva	ânions	cátions
Catiônica	negativa	cátions	ânions

Na solução, a corrente elétrica é transportada por cátions e ânions, porém na membrana, devido às repulsões eletrostáticas, esta corrente será transportada exclusivamente pelos cátions em uma membrana catiônica e pelos ânions em uma membrana aniônica.

Além de permitir a passagem dos íons por migração, a membrana deve ser hidraulicamente permeável à água, permitindo apenas a passagem dos íons acompanhados pela água de suas camadas de hidratação [29,31].

#### 3.2.4.1 Propriedades desejáveis das membranas

As propriedades das membranas íon-seletivas dependem da matriz polimérica e da concentração das cargas fixas. A matriz polimérica determina a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana e o tipo e a concentração das cargas fixas determinam a permosseletividade e a resistência elétrica, mas podem também afetar as propriedades mecânicas da membrana.

De uma maneira geral, as propriedades mais desejadas para as membranas íon-seletivas utilizadas em eletrodialise são:

- *Alta permosseletividade:* Uma membrana íon-seletiva deve ser altamente permeável aos contra-íons, mas deve ser impermeável aos co-íons [32]. Permosseletividade refere-se à capacidade que a membrana possui em deixar passar alguns íons mais facilmente que outros.
- *Baixa resistência elétrica:* Quanto menor a resistência elétrica a passagem de íons, menor é o consumo de energia do processo de eletrodialise.

- *Alta estabilidade mecânica e dimensional:* A caracterização mecânica das membranas íon-seletivas inclui a determinação da espessura, inchamento, estabilidade dimensional, tensão de deformação e permeabilidade hidráulica. A capacidade de inchamento da membrana determina não somente a estabilidade dimensional, mas também afeta a seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. O inchamento da membrana depende da natureza do material polimérico, da capacidade de troca iônica e da densidade de ligações cruzadas. Medidas de permeabilidade hidráulica fornecem informações sobre o transporte de componentes através da membrana, tendo a pressão hidrostática como força motriz. A presença de micro furos em uma membrana íon-seletiva não somente aumenta a permeabilidade hidráulica, mas invalida sua aplicação [27,33].

- *Elevada resistência química:* idealmente as membranas devem ser estáveis a diversos produtos químicos na faixa mais ampla possível de pH, e na presença de agentes oxidantes.

- *Baixa difusão de água:* A estrutura morfológica da membrana não deve permitir a passagem de água por difusão.

As propriedades das membranas íon-seletivas são de difícil otimização, pois os parâmetros que determinam as diferentes propriedades geralmente têm efeitos opostos, ou seja, um alto grau de reticulação aumenta a resistência mecânica, mas também aumenta a resistência elétrica. Uma alta concentração de grupos de troca iônica na matriz polimérica baixa a resistência elétrica, porém ocorre diminuição na estabilidade mecânica [26,27].

#### 3.2.4.2 Vantagens dos Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas atingiram o *status* comercial devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia:

- *Economia de Energia:* Na grande maioria dos processos, a separação é promovida sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido, são processos energeticamente favoráveis.
- *Seletividade:* Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação. Processos combinados, envolvendo processos clássicos e com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa de separação.
- *Simplicidade de Operação e escalonamento:* Normalmente os processos por separação com membranas são simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membranas da mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensivo em mão-de-obra.

### 3.2.4.3 Aplicação dos Processos de Separação por membranas

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, na área médica, biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais e municipais. Na Tabela 3 são apresentados exemplos de aplicações de processos com membranas.

Tabela 3 - Aplicação dos Processos de Separação por Membranas [21]

Área	Aplicações
Química	Quebra do azeótropo benzeno/hexano; Recuperação de H <sub>2</sub> – Síntese da amônia Fracionamento CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ; Fracionamento do ar.
Biotecnologia e Farmacêutica	Separação de substâncias termolábeis; Desidratação de etanol; Purificação de enzimas; Fracionamento de proteínas;



Tabela 3 – (continuação)

Área	Aplicações
Alimentícia e Bebidas	Concentração de leite; Concentração do soro de queijo; Concentração de suco de frutas; Clarificação e desalcalização de vinhos e cervejas.
Tratamento de Águas	Dessalinização de águas; Eliminação de traços de orgânicos; Tratamento de esgotos municipais; Desmineralização de águas para caldeiras;
Tratamento de Resíduos Industriais	Separação água/óleo; Recuperação de índigo e PVA – Têxtil; Recuperação de íons metálicos; Recuperação de proteínas; Tratamento de águas – Papel e celulose.
Medicina	Rim artificial – Hemodiálise; Pulmão artificial – Oxigenadores; Ar enriquecido com oxigênio; Esterilização de soluções injetáveis.

### 3.2.5 Caracterização das Membranas

As membranas íon-seletivas utilizadas em eletrodialise podem ser classificadas conforme suas propriedades mecânicas e elétricas, sua seletividade e estabilidade química.

A caracterização mecânica de uma membrana inclui a determinação de espessura, inchamento por absorção de água ou “*swelling*”, estabilidade dimensional, resistência a tração e permeabilidade hidráulica [33,34].

A capacidade de inchamento de uma membrana determina, não somente a estrutura dimensional, mas afeta a sua seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. O “*swelling*” de uma membrana depende da natureza do material polimérico e da densidade de ligações cruzadas. O mesmo é expresso pela diferença de massa entre a membrana seca e úmida.

A capacidade de troca iônica (CTI) de uma membrana também é um teste bastante utilizado, sendo esta determinada pela massa equivalente da membrana. No caso de uma membrana catiônica, representa a massa da mesma seca na forma ácida necessária para neutralizar um equivalente de base. Experimentalmente a CTI é determinada pela titulação dos íons fixados nas cargas  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  com NaOH e HCl respectivamente [35].

A análise termogravimétrica (TGA) tem sido fundamental na avaliação da estabilidade térmica das membranas. Análises espectroscópicas, tais como Infravermelho e Raman, permitem avaliar a natureza química dos polímeros, bem como acompanhar as reações de funcionalização e obtenção das membranas.

### 3.3 Polímeros Condutores

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) têm atraído especial interesse devido a sua importância científica e potencialidade de uso em aplicações tecnológicas [36,37].

PCIs são intrinsecamente condutores na natureza, devido à presença de um sistema eletrônico conjugado  $\pi$  em sua estrutura, que permite a geração e propagação de portadores de carga [38]. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são duplas alternadas formando uma ressonância com deslocalização dos elétrons da ligação  $\pi$ , que podem saltar livremente quando são gerados sítios livres na molécula do polímero [39].

Entre os principais polímeros condutores encontram-se o politiofeno, polifenileno, polipirrol e polianilina e seus derivados. A polianilina tem se destacado entre os polímeros condutores devido à sua elevada estabilidade química a temperatura ambiente, fácil polimerização e baixo custo [40].

Possuem baixa energia de transição óptica, baixa ionização e uma elevada afinidade de potencial eletrônico. Um elevado nível de condutividade (perto dos

materiais metálicos) (Figura 11) pode ser alcançado através de oxidação-redução, bem como pela dopagem com um dopante adequado.

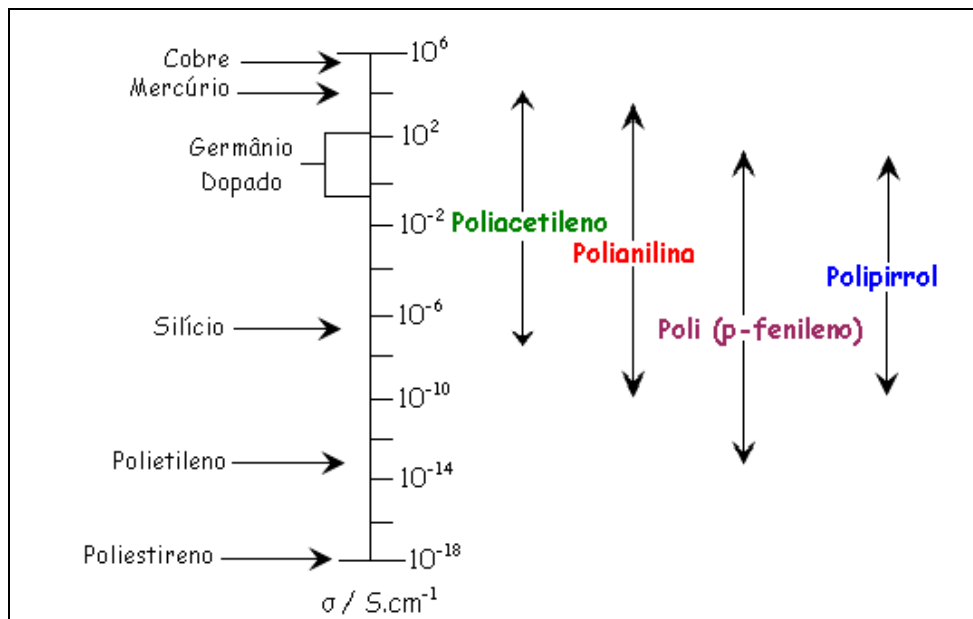


Figura 11 – Faixa de condutividade para alguns materiais comparados com polímeros condutores [41].

Entre as aplicações de maior importância de destacam: baterias recarregáveis [42,43], sensores químicos e biosensores [44] proteção contra corrosão [45,46], diodos emissores de luz [47], dispositivos eletrônicos e janelas inteligentes [48] e membranas íon-seletivas [49] (Figura 12).

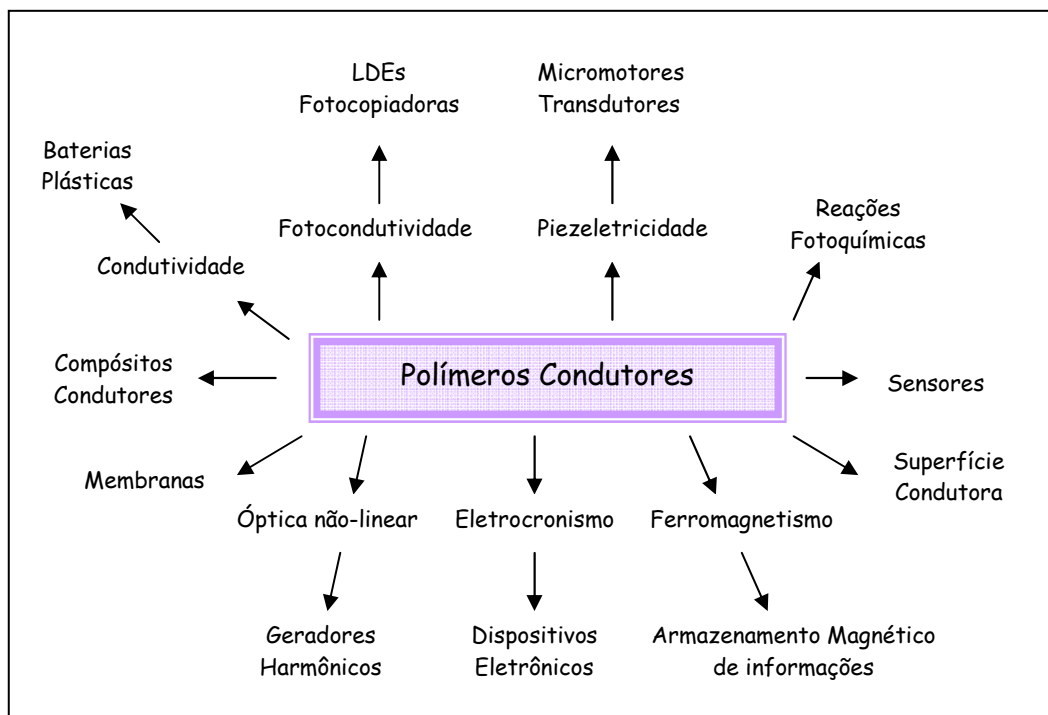


Figura 12 – Representação esquemática de várias aplicações para polímeros condutores, em função de suas propriedades [50].

### 3.3.1 Polianilina (PAni)

#### 3.3.1.1 Estrutura Química

A PAni é um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições “para” por átomos de nitrogênio. A polianilina possui a seguinte fórmula estrutural geral, apresentando  $xy$  unidades repetitivas reduzidas e  $x(1-y)$  unidades repetitivas oxidadas.

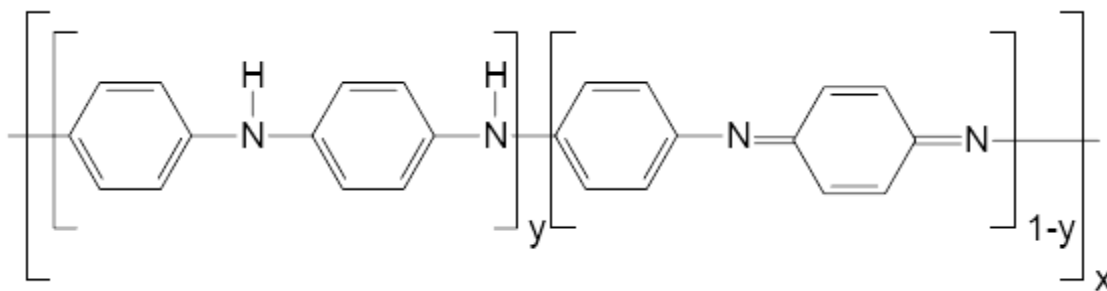


Figura 13 – Estrutura geral da PAni.

A PANi pode se apresentar no estado oxidado ou reduzido, sob uma forma protonada ou não protonada (o estado de protonação do polímero depende da acidez do meio). Apenas a forma oxidada e protonada, conhecida como esmeraldina, é condutora [51].

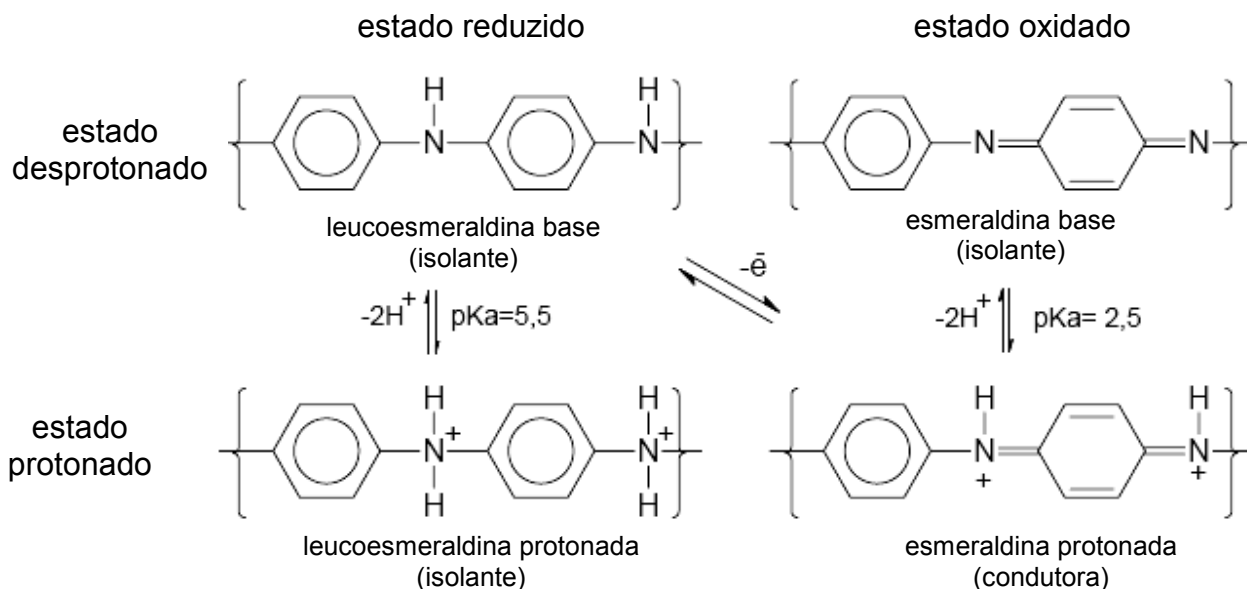


Figura 14 – Estruturas ideais da PANi [51].

### 3.3.1.2 Superioridade da PANi comparada com outros PICs [29]

- Estabilidade térmica;
- Processabilidade;
- Condutividade;
- Monômero economicamente viável;
- Facilidade de síntese;
- Propriedades modificadas com facilidade;
- Inúmeras possibilidades de aplicações.

### 3.3.1.3 Síntese

A PANi pode ser obtida por diferentes formas, onde pode-se citar a síntese química e eletroquímica, polimerização enzimática e foto-induzida entre outros métodos especiais [40].

Os métodos mais usuais de síntese são na forma de pó, utilizando-se um oxidante químico apropriado (síntese química), ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes (síntese eletroquímica) [49].

#### 3.3.1.3.1 Síntese Química

A síntese química da PANi [52,53] ocorre através da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. Os agentes oxidantes mais utilizados são o persulfato de amônio e o cloreto férrico. Os meios ácidos mais utilizados são soluções de ácidos inorgânicos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> e ácidos orgânicos como canfor sulfônico (CSA), dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e *p*-tolueno sulfônico (TSA), com pH entre 0 e 2 [41,54].

A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 a 2 mol/L, e a razão molar entre agente oxidante e monômero na síntese é expressa pelo parâmetro K (equação 5).

$$K = \frac{N_m n_m}{N_{ox} n_{ox}} \quad (5)$$

Onde:  $N_m$  é o número de elétrons do monômero envolvidos na reação,  $n_m$  é o número de moles do monômero,  $N_{ox}$  é o número de elétrons do agente oxidante envolvidos na reação e  $n_{ox}$  é o número de moles do agente oxidante.

As propriedades e o rendimento da reação de polimerização da anilina são influenciados pelo valor da constante K. Estudos anteriores demonstraram que quanto

maior o valor de K, maior a condutividade da polianilina, e menor o rendimento da reação [29].

#### 3.3.1.3.2 Síntese Eletroquímica

Na síntese eletroquímica o monômero é oxidado em uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho), em um eletrólito adequado, pela aplicação de um potencial ou de uma intensidade de corrente suficiente para produzir um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero [51]. Os métodos de eletrodeposição mais utilizados são os de corrente ou potencial controlados [49].

#### 3.3.1.4 *Caracterização da Polianilina*

##### 3.3.1.4.1 Morfologia e Estrutura

A morfologia e a estrutura da PAni dependem do método de síntese que determina a impureza e linearidade da cadeia principal do polímero, da natureza do dopante e nível de dopagem, bem como das condições de processamento do polímero [55,56].

Estudos relatam que a PAni sintetizada quimicamente apresenta morfologia granular tanto para amostras dopadas como não dopadas, sendo que o tamanho de grão apresentou-se maior para PAni dopada. Estruturas fibrilares também são apresentadas nas polianilinas, o que as tornam com maior resistência do que as estruturas granulares [49].

##### 3.3.1.4.2 Espectroscopia Infravermelho

A espectroscopia Infravermelho é muito utilizada para caracterização de polímeros condutores e convencionais, onde através desta técnica pode-se obter

informações como estado de oxidação da polianilina e interação entre o agente dopante e a cadeia polimérica [29].

#### 3.3.1.4.3 Espectrometria Raman

A espectrometria Raman, tem sido utilizada para analisar os mecanismos de polimerização da anilina, através de estados intermediários na formação do polímero e na dopagem secundária. A miscibilidade da polianilina com polímeros convencionais, como exemplo poli(metacrilato de metila), poliestireno e polietileno também pode ser verificada através desta técnica [57,58].

#### 3.3.1.4.4 Comportamento Térmico

O comportamento térmico dos polímeros condutores é de fundamental importância para seu processamento. A principal técnica utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros é a análise termogravimétrica (TGA).

A análise dinâmico mecânica (DMA) é outra técnica termoanalítica utilizada para a caracterização de polímeros convencionais e blendas com polímeros condutores. Através desta, pode-se analisar o efeito do dopante nas propriedades mecânicas das membranas, a temperatura de transição vítrea dos polímeros, e em especial os módulos de perda e de armazenamento das blendas [59,60].

#### 3.3.1.4.5 Condutividade Elétrica

A condutividade de um polímero condutor depende da condutividade intramolecular, intermolecular e interdomínios [61]. Ao trabalhar com blendas de polímeros condutores e polímeros convencionais a condutividade é sempre menor que para polímero condutor puro, pois a condutividade intermolecular e interdomínios fica prejudicada pela presença da matriz isolante entre as moléculas do polímero condutor [62].



Matveeva [63] propôs que a condutividade ocorreria devido ao salto dos portadores de cargas (polarons e bipolarons) entre as cadeias poliméricas. Neste caso três elementos contribuiriam para a mobilidade dos portadores (Figura 15): (A) o transporte ao longo da cadeia do polímero; (B) o transporte entre as cadeias adjacentes; (C) o salto dos portadores entre duas partículas do polímero.

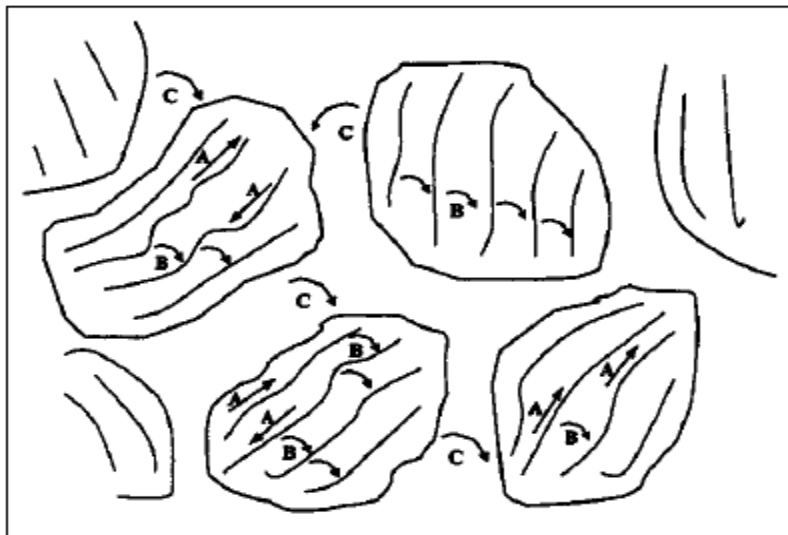


Figura 15 – Rede de condutividade em um PIC, onde A indica o transporte dentro da molécula, B o transporte entre as cadeias e C o transporte entre as partículas [29,63].

### 3.4 Membranas Íon seletivas com polímeros condutores

#### 3.4.1 Técnicas de obtenção de Membranas com PICs

Polímeros condutores vêm sendo utilizados em membranas íons seletivas por possuírem propriedades de transporte reversivelmente alteradas.

Membranas à base de polímeros condutores ainda têm sido produzidas e estudadas em laboratório. Podem-se obter membranas com polímeros condutores por técnicas eletroquímicas, de polimerização *in situ* ou mistura mecânica de polímeros condutores com polímeros convencionais.

#### 3.4.1.1 Técnica eletroquímica para obtenção de membranas

Vários métodos têm sido estudados para introduzir o transporte de espécies iônicas através de membranas contendo polímeros condutores. A síntese eletroquímica de polímeros condutores em filmes isolantes foi o primeiro método utilizado para produção de membranas.

Basicamente o eletrodo de trabalho é revestido com um polímero isolante dissolvido em um solvente eletrolítico, onde através da aplicação de um potencial ou corrente adequado, o monômero polimeriza na matriz [64].

#### 3.4.1.2 Método químico de polimerização *in situ* para obtenção de membranas

Polimerização química *in situ* consiste na síntese química do polímero sobre matrizes previamente impregnadas com a solução do monômero (ou oxidante). Pode ser realizada pela adição do monômero e agente oxidante em uma solução contendo um polímero isolante. Membranas poliméricas são obtidas pela subsequente evaporação do solvente [64].

Nicho e Hu [65] usaram este método para produzir blendas de pirrol com poli(álcool vinil) e poli(acetato de vinila). Estes autores dispersaram pirrol em uma solução contendo a matriz isolante e  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante. Após a evaporação do solvente, a membrana apresentou boa condutividade elétrica e boa miscibilidade entre o polímero condutor e a matriz isolante.

Ferreira e colaboradores [66] utilizaram a técnica de polimerização *in situ* para modificar membranas comerciais. Os autores usaram membranas SELEMION<sup>®</sup> CMT fabricadas com poli(estireno-co-divinilbenzeno) sulfonado, com tela de PVC como suporte e polimerizaram pirrol com  $\text{FeCl}_3$  como oxidante. Também polimerizaram anilina com persulfato de amônio como oxidante.

### 3.4.1.3 Obtenção de Membranas por Mistura de PICs com Polímeros Convencionais

A utilização da polianilina em membranas é dificultada devido à sua infusibilidade e pela impossibilidade de solubilizá-la no estado protonado condutor em solventes orgânicos comumente utilizados para o processamento dos polímeros convencionais.

Heeger e Colaboradores [67] representam um grande avanço nesta área com o desenvolvimento de um método de solubilização da PANi. Este método se baseia no uso de “ácidos protônicos funcionalizados” que formam um complexo com o polímero e promovem ao mesmo tempo dopagem e solubilidade para polianilina em vários solventes orgânicos. O próton do ácido reage com os nitrogênios imina da polianilina e converte a forma esmeraldina base para a forma esmeraldina sal condutora. Os grupos funcionais da polianilina protonada são compatíveis com solventes não polares e fracamente polares. Os ácidos dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e canfor sulfônico (CSA) são os mais utilizados [29].

Amado e Colaboradores [68] desenvolveram membranas de polianilina (PANi) dopada com ácido p-tolueno sulfônico (TSA) e ácido canfor sulfônico (CSA) com poliuretano (PU), e avaliaram a influência da concentração da polianilina e a natureza do dopante nas propriedades das membranas. As membranas foram utilizadas para o tratamento de soluções contendo zinco em eletrodiálise. O aumento da concentração de polianilina causa aumento na absorção de água das membranas e do transporte de zinco, devido ao aumento da concentração de grupos  $\text{SO}_3^-$ . Quanto ao tipo de ácido dopante houve pouca influência no transporte de zinco entre as membranas embora apresentassem diferenças estruturais.

A fabricação de blendas condutoras contendo polianilina para aplicação em membranas, através de mistura com polímeros convencionais tem sido amplamente estudada neste grupo de pesquisa [1,2,12,29,66,68]. Diferentes métodos de processamento foram utilizados para preparar as membranas e em seguida foram avaliados o transporte iônico e a microestrutura das membranas.

Dentre os métodos de preparação de blendas de polianilina com polímeros convencionais, encontra-se a mistura mecânica usando misturador contra rotativo ou uma extrusora dupla rosca [69]. Nestes casos o resultado de condutividade dependerá fortemente da miscibilidade e propriedades reológicas dos componentes da blenda.

A velocidade da rosca e a temperatura são algumas variáveis que podem ser ajustadas de acordo com o polímero a ser misturado. A temperatura deve ser suficientemente alta para permitir o escoamento do material, e suficientemente baixa para que não haja degradação do polímero.

A dissolução em solvente, seguido de evaporação é também outro método bastante utilizado para obtenção de blendas poliméricas. Como a solubilidade dos polímeros pode ser diferente, pode ocorrer a segregação de fases durante a evaporação do solvente.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Para a síntese da polianilina foram utilizados anilina (Nuclear),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Synth), HCl (Nuclear) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Synth). Ácido dodecil benzeno sulfônico, DBSA (Lavrex), ácido canfor sulfônico, CSA (Aldrich) e ácido p-tolueno sulfônico, *p*TSA (Vetec) foram empregados para a dopagem da polianilina esmeraldina base.

Para a fabricação das membranas foram utilizados poliestireno de alto impacto, HIPS, com teor de polibutadieno de 8,8% na matriz do polímero (Innova S.A.) e polianilina. Para a preparação das membranas em solução foi usado o solvente  $(\text{CH}_2\text{Cl}_4)$  (Synth).

Foram empregados nos ensaios de eletrodialise NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Nuclear),  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CrCl}_3$  (Vetec).

### 4.2 Síntese da Polianilina

Para a síntese da polianilina foi usado um reator de 2 L de capacidade, com agitação e resfriamento controlados. Os polímeros foram obtidos pela oxidação química da anilina, usando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como agente oxidante e HCl para acidificação do meio. A relação entre monômero e oxidante foi a mesma para todas as sínteses, com valor  $K=1,2$  (equação 5) e concentração de HCl 1M. O agente oxidante foi adicionado lentamente, mantendo a mistura reacional sob agitação durante 5 h a  $-5^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

Os polímeros obtidos foram desdopados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e redopados com ácidos orgânicos diferentes. Foram obtidas polianilinas dopadas com *p*-TSA, DBSA e CSA. A concentração de ácido dopante utilizada foi de 1 M.

### 4.3 Preparação das Membranas

As membranas foram preparadas misturando polímero convencional (HIPS) com o polímero condutor (PAni) de duas maneiras diferentes visando comparar o efeito do método de preparação das membranas.

#### 4.3.1 Método 1: Mistura Mecânica em Misturador

HIPS (8g) e PAni (2g) foram primeiramente misturados mecanicamente em um Misturador Drais modelo MH-100 (Figura 16). Após o material foi moído em um Moinho de Facas Retsch modelo SM 2000.

Para a obtenção das membranas, foram prensados os grânulos obtidos no moinho em uma prensa com aquecimento de Carver modelo C, a 160°C para evitar a decomposição da polianilina. Foi utilizado 20% de polianilina em massa.



Figura 16 - Misturador Drais vista frontal (a) e interior do compartimento de mistura (b).

### 4.3.2 Método 2: Dissolução em Solvente

HIPS e PANi na mesma quantidade do método anterior, foram misturados em 25 mL de tetracloroetileno. Após, a PANi foi dispersa na matriz polimérica de HIPS durante 30 minutos à temperatura ambiente, usando um agitador mecânico Fisaton a 1500 rpm.

As membranas foram produzidas sobre placas de vidro com um laminador para manter a espessura constante (100-150 $\mu$ m), deixando o solvente evaporar lentamente durante 24 horas à temperatura ambiente. Foram utilizados 20% de polianilina em massa.

## 4.4 Caracterização das Membranas

As membranas foram denominadas conforme o tipo de polímero base e ácido orgânico dopante, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Nomenclatura e características das membranas sintetizadas

Membrana	Polímero	Método de obtenção	Tipo de dopante
MCP	HIPS	Mistura mecânica em misturador com posterior Prensagem	CSA
MCS	HIPS	Dissolução em Solvente	CSA
MDP	HIPS	Mistura mecânica em misturador com posterior Prensagem	DBSA
MDS	HIPS	Dissolução em Solvente	DBSA
MTP	HIPS	Mistura mecânica em misturador com posterior Prensagem	TSA
MTS	HIPS	Dissolução em Solvente	TSA

### 4.4.1 Espectroscopia Infravermelho

As análises foram realizadas utilizando-se pastilha do material a ser analisado com KBr. A polianilina pura foi previamente moída e seca para a confecção das pastilhas. Foi utilizado um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

#### **4.4.2 Espectrometria Raman**

Para obtenção dos espectros Raman utilizou-se um equipamento Dilor X-Y equipado de um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier. Foram utilizadas amostras de filmes e pastilhas.

#### **4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As membranas foram analisadas usando um Analisador Termogravimétrico modelo TGA 2050 da TA Instruments, no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C sob atmosfera de N<sub>2</sub>. A taxa de aquecimento usada foi de 20°C/min para todas as amostras.

#### **4.4.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)**

As membranas foram analisadas na forma de filme, utilizando um Analisador Dinâmico Mecânico DMA 2980 da TA Instruments, em um intervalo de temperatura de -110 a 110°C. A taxa de aquecimento usada foi de 5°C/min com frequência de 1Hz.

#### **4.4.5 Condutividade Elétrica**

A condutividade foi medida usando o método padrão das quatro pontas em um equipamento Cascade Microtech CS 4-64, associado a uma fonte Keithley 2400. O método das quatro pontas é baseado na aplicação de corrente elétrica nos terminais externos, e a voltagem medida entre os terminais internos.

#### **4.4.6 Morfologia**

A superfície do filme e a seção transversal foram analisadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 20. Antes da análise as amostras foram metalizadas com ouro e para a seção transversal a membrana sofreu fratura criogênica.



#### 4.4.7 Absorção de água – *Swelling*

As membranas foram equilibradas em água deionizada em temperatura ambiente, por um período de 24 h; após a retirada do excesso de água usando papel absorvente, as membranas foram pesadas e mantidas na estufa a 80°C por um período de 12 h, e então pesadas novamente. A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença de massa entre a membrana úmida e a membrana seca. A média de absorção de água é expressa em porcentagem [27,29]

#### 4.4.8 Capacidade de Troca Iônica

As membranas foram inicialmente equilibradas em 100 mL de HCl 1 M por 72 h; após foram retiradas da solução e lavadas com água destilada, para remover o excesso de ácido. Então as membranas foram imersas em NaCl 1 M, com o objetivo de trocar os íons hidrogênio pelos íons sódio. Esta solução de NaCl foi renovada três vezes, sendo as alíquotas acumuladas para após determinar-se a quantidade de H<sup>+</sup> na solução por titulação com NaOH 0,005 N. A capacidade de troca iônica foi expressa em miliequivalentes de H<sup>+</sup> por grama de massa seca [27].

#### 4.4.9 Eletrodialise

Os ensaios foram realizados em células de bancada de cinco compartimentos, conforme esquematizados na Figura 17. Foram utilizados eletrodos de titânio platinizado como ânodo e como cátodo.

O volume utilizado em todos os compartimentos foi de 500 mL. As membranas foram imersas na solução de trabalho por 48 h para haver equilíbrio entre a membrana e a solução. Um pseudo estado estacionário foi alcançado com um pré-ensaio de eletrodialise com duração de 15 min. A membrana aniônica utilizada foi a Selemion<sup>®</sup> AMT (Asahi Glass Co.) e as membranas catiônicas foram as membranas sintetizadas (Tabela 4) e a Selemion<sup>®</sup> CMT (Asahi Glass Co.) para comparação.

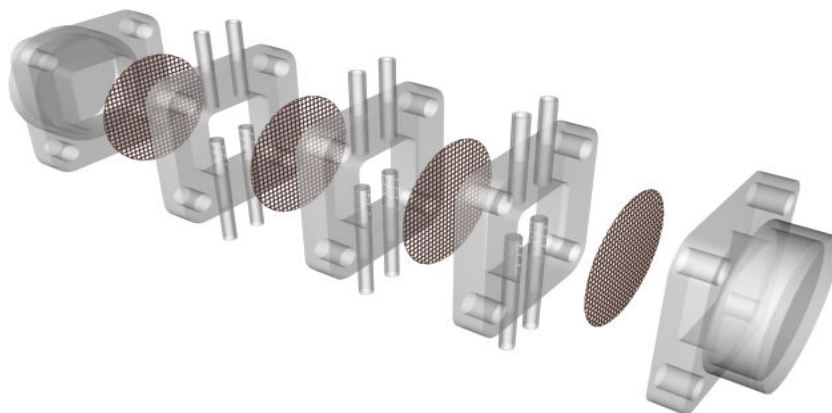


Figura 17– Célula de cinco compartimentos usada para eletrodialise.

Os ensaios foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente de 3 mA/cm<sup>2</sup> para membranas processadas em solução e 5 mA/cm<sup>2</sup> para membranas processadas em mistura mecânica, com tempo de ensaio de 240 min. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. A área das membranas utilizadas foi de 10 cm<sup>2</sup>.

As soluções utilizadas para determinação de Na<sup>+1</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Cr<sup>+3</sup> foram NaCl, NiCl<sub>2</sub> e CrCl<sub>3</sub> respectivamente, na concentração 0,1 M.

#### 4.4.9.1 *Curvas Corrente-potencial*

As curvas foram obtidas em uma célula de eletrodialise de cinco compartimentos composta por uma membrana íon seletiva separando dois compartimentos contendo soluções de um mesmo eletrólito, conforme representado nas Figuras 17 e 18.

Os ensaios consistiram de um aumento escalonado da densidade de corrente registrando o potencial da membrana correspondente a cada 2 min num período de estabilização do sistema, de maneira a obter as curvas, ponto a ponto. O potencial da membrana foi medido entre dois eletrodos de referência dispostos próximo a superfície da membrana.

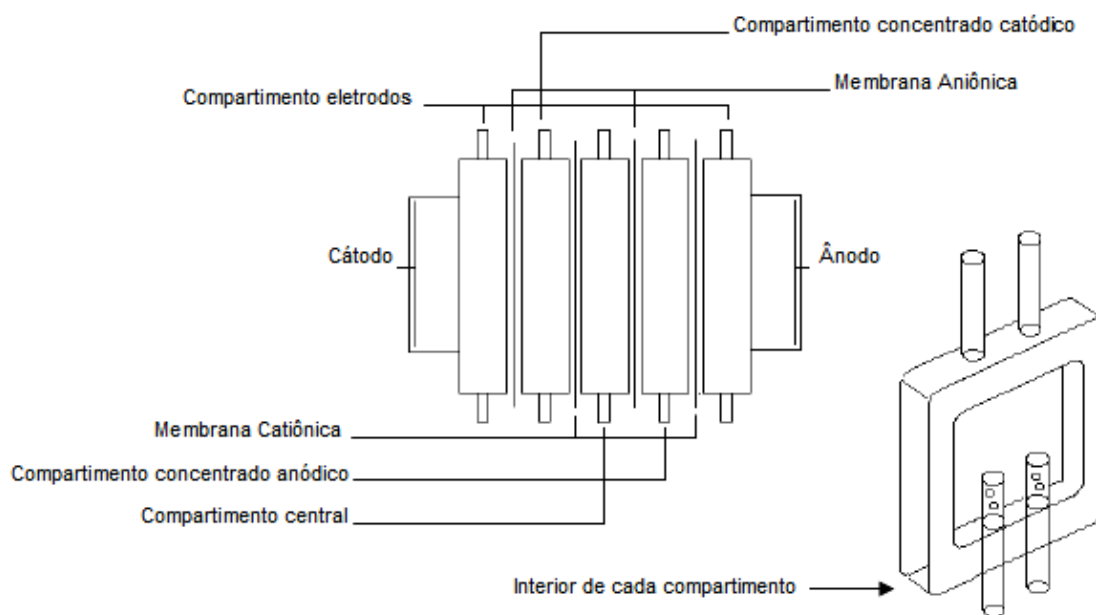


Figura 18 – Célula de ED de bancada de cinco compartimentos.

#### 4.4.9.2 Análise Química dos Metais em Solução

A concentração de sódio foi determinada por fotometria de chama, em um fotômetro de chama Digimed DM-61. A concentração de níquel foi determinada por titulometria [70]. A concentração de cromo foi determinada por absorção atômica em um Espectrofotômetro Jasco model 7800.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Espectroscópica dos Polímeros e das Membranas

A caracterização espectroscópica dos polímeros convencionais e condutores, assim como da membrana formada por estes polímeros é de fundamental importância, pois através desta ferramenta é possível verificar se os grupos  $\text{SO}_3^-$  responsáveis pelo transporte iônico estão preservados.

#### 5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

Amostra da PANi/CSA foi analisada para verificar se a mesma encontrava-se no estado dopado, bem como amostra da membrana para verificar a incorporação do HIPS. A Figura 19 apresenta o espectro da PANi/CSA, da membrana MCP e de uma amostra de HIPS.

No espectro da PANi/CSA, as bandas em  $1483\text{cm}^{-1}$  e  $1571\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento das ligações C=C das formas quinóide e benzenóide do anel aromático respectivamente. Em  $1299\text{cm}^{-1}$  observa-se a banda referente a deformação angular das ligações C-N. A dopagem da polianilina é observada nas bandas entre  $1127\text{cm}^{-1}$  e  $1139\text{cm}^{-1}$  pela formação dos polarons  $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$ , onde Q é o anel quinóide. Em  $1036\text{cm}^{-1}$  observa-se a banda correspondente às ligações S=O do ácido sulfônico utilizado como dopante. A banda observada entre  $3400\text{cm}^{-1}$  e  $3500\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao grupo imino da polianilina [71].

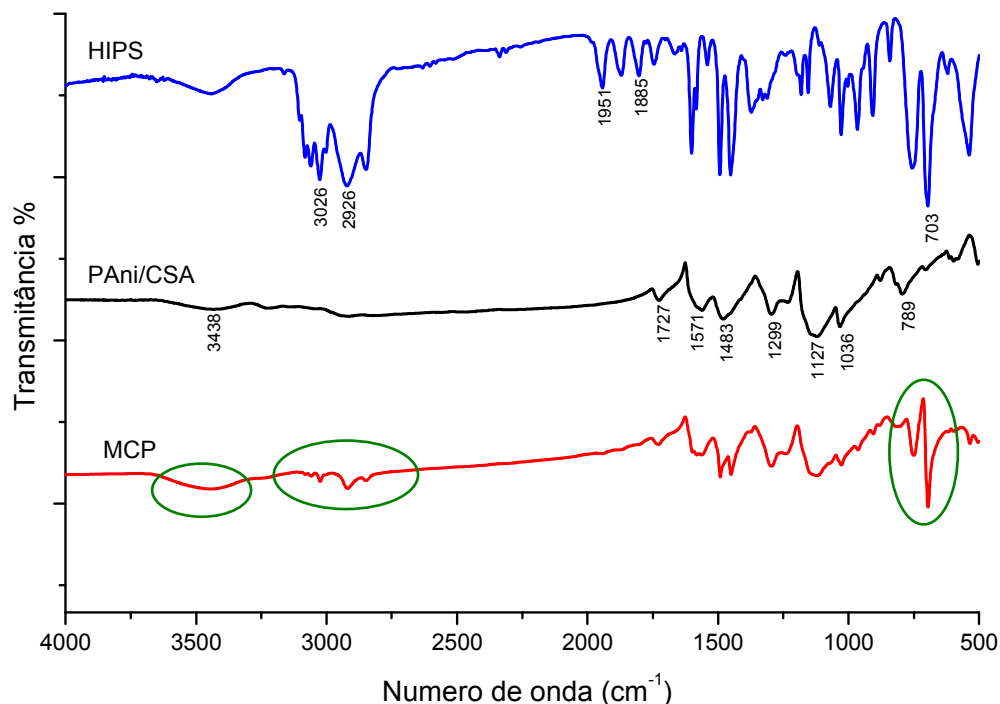


Figura 19 – Espectros FTIR do HIPS, da PANi/CSA e da membrana MCP.

Diferentes bandas foram observadas para o espectro do HIPS. As bandas em 703 cm<sup>-1</sup> e 1604 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento das ligações C-H e C=C do anel benzênico. A banda em 2926 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a deformação angular do CH<sub>3</sub> e a banda em 3026 cm<sup>-1</sup> as ligações C-H da cadeia de polibutadieno [1].

No espectro da MCP observam-se as mesmas bandas da polianilina e do HIPS, comprovando que a mistura da polianilina na matriz de poliestireno de alto impacto se deu de forma meramente física. Observam-se algumas bandas sobrepostas, como é o caso do estiramento das ligações N-H, em aproximadamente 3440 cm<sup>-1</sup> [71].

Os espectros FTIR para as membranas MDP e MTP apresentaram-se semelhantes ao acima representado.

### 5.1.2 Espectrometria Raman

A Figura 20 apresenta o espectro para a PANi/TSA, a membrana MTP e para o polímero convencional HIPS.

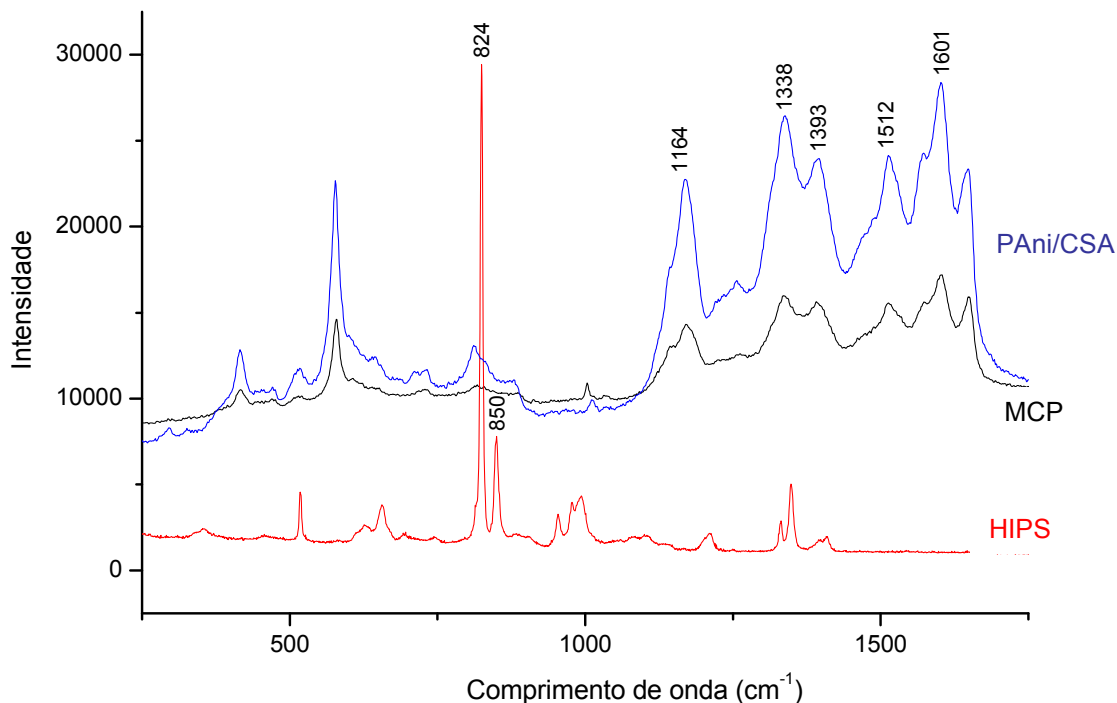


Figura 20 - Espectro Raman da PANi/CSA, membrana MCP e HIPS.

No espectro da PANi/CSA pode-se observar o pico à  $1164\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação C-H dos anéis quinóide. Em  $1338\text{ cm}^{-1}$  observa-se o pico que pode ser atribuído a formação de polarons ( $\text{C-N}^+$ ) após o processo de dopagem. Os picos em  $1512\text{ cm}^{-1}$  e  $1591\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento das ligações C=N e C=C respectivamente, ambos do anel quinóide. O pico em  $1601\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a ligação C-C do anel benzenóide [58].

Observa-se que a representação do espectro da membrana MCP é a soma do espectro do HIPS e da PANi/CSA, onde constata-se que a incorporação da Polianilina na matriz do polímero se deu de modo físico.

## 5.2 Análise Térmica

### 5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

#### 5.2.1.1 Análise Termogravimétrica das PAni's

Ensaio termogravimétrico (TGAs) foram realizados para verificar a estabilidade térmica e escolher a temperatura de mistura das PAni's utilizadas na produção de membranas.

A Figura 21 representa o comportamento térmico das PAni's dopadas com CSA, DBSA e TSA, onde podem ser observados diferentes eventos térmicos. O primeiro evento térmico pode ser observado até cerca de 100°C e foi atribuído à perda de umidade residual da síntese do polímero. Conforme a hidrofobicidade do ácido dopante este pico se desloca para maiores ou menores temperaturas.

Um segundo evento térmico pode ser observado a partir de cerca de 150°C, onde se decompõem oligômeros. Diferenças nas temperaturas de início e final do processo dizem respeito à volatilidade e à interação de cada ácido dopante com o polímero.

Outros eventos podem ser observados a partir de 300°C, onde ocorre a decomposição da cadeia polimérica da PAni e o ácido dopante. Os componentes das amostras são degradados de forma contínua, onde os componentes decompõem ao mesmo tempo e suas curvas de degradação encontram-se umas sobrepostas às outras.

As quantidades de resíduos observadas para cada PAni analisada provavelmente estão associadas a grande estabilidade da conexão dos anéis aromáticos na cadeia polimérica. Esta cadeia não se decompôs totalmente quando aquecida até a temperatura de 1000°C sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

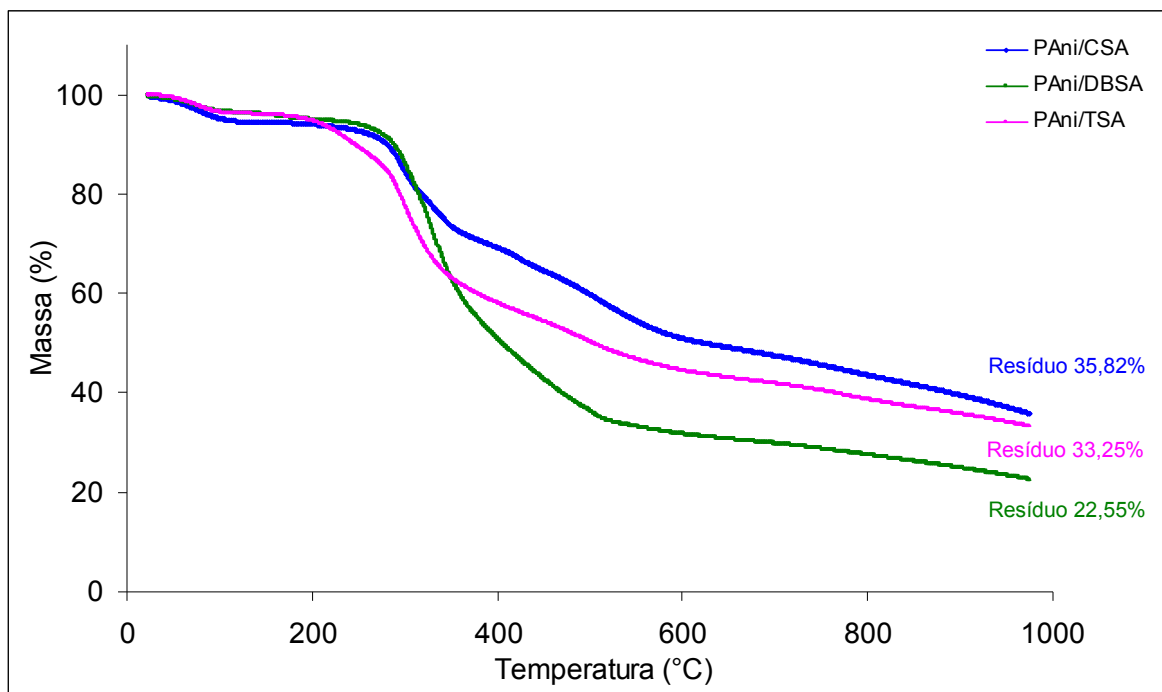


Figura 21 – Termograma das PANis dopadas com CSA, DBSA e TSA (rampa de aquecimento 20°C/min e atm N<sub>2</sub>)

### 5.2.1.2 Análise Termogravimétrica das membranas processadas por mistura mecânica

Inicialmente foram analisadas e comparadas amostra de HIPS com as membranas MCP, MDP e MTP. A partir da curva termogravimétrica da Figura 22 observa-se que o início da degradação para a amostra de HIPS ocorre em torno de 400°C. A degradação inicial da cadeia polimérica das membranas ocorre em aproximadamente 220°C, o que possibilita o processamento das membranas com HIPS/PAni para o uso em eletrodialise e em outros processos até a temperatura de 200°C.

Na Tabela 5 são apresentados os dados de DTG, indicando as temperaturas onde a velocidade de decomposição é máxima, bem como o percentual de perda de massa para cada membrana analisada e para a amostra de HIPS.



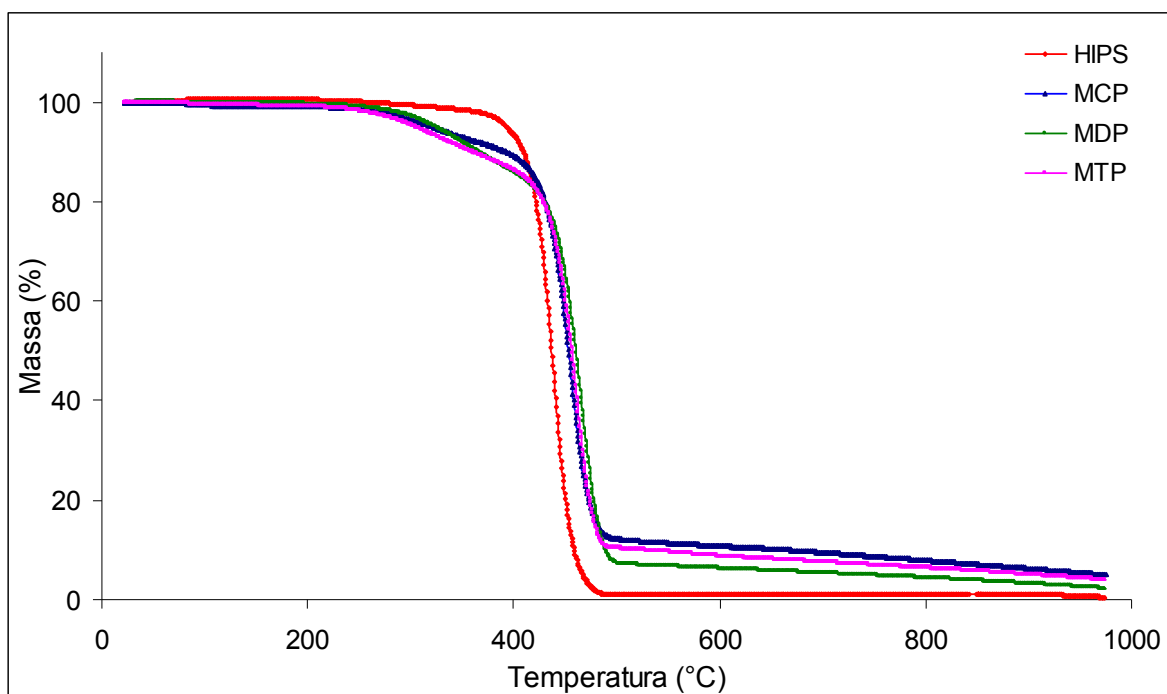


Figura 22 – Termogramas das membranas MCP, MDP, MTP, e da amostra de HIPS (atm N<sub>2</sub> e rampa de aquecimento 20°C/min).

Tabela 5 - Comportamento térmico das membranas MCP, MDP, MTP e HIPS

Membrana	Pico na DTG (°C)	Perda de Massa (%) a 1000°C
MCP	455,80	92,08
MDP	465,72	92,60
MTP	462,35	94,74
HIPS	437,81	99,07

### 5.2.1.3 Análise Termogravimétrica das membranas processadas por dissolução em solvente

Na Figura 23 observa-se que a degradação das membranas produzidas inicia-se em aproximadamente 150°C. Esta diferença com relação às membranas acima representadas é atribuída ao método de obtenção das mesmas, visto que as membranas MCS, MDS e MTS são produzidas com auxílio de solvente, e parte dele pode ter permanecido na membrana, volatilizando antes do polímero. Esta degradação

não deve ser atribuída a PANi, pois o início da degradação da mesma é em torno de 300°C.

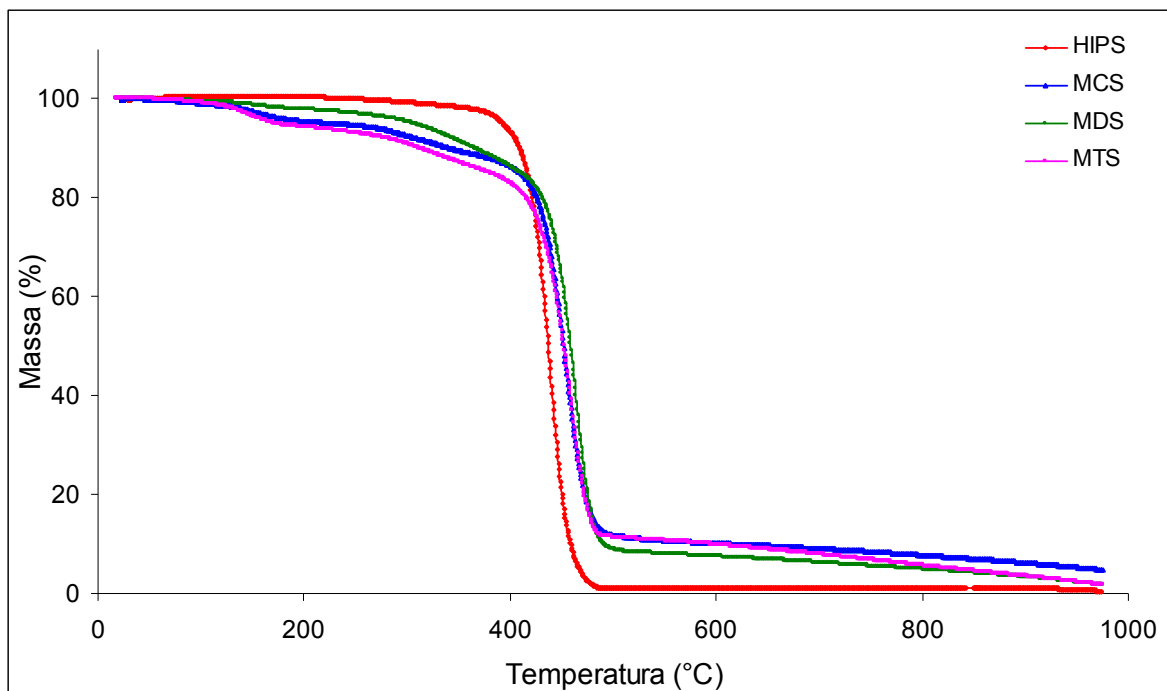


Figura 23 – Termogramas das membranas MCS, MDS, MTS e da amostra de HIPS (atm N<sub>2</sub> e rampa de aquecimento 20°C/min).

### 5.2.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A Figura 24 mostra o comportamento mecânico das membranas produzidas pelos dois diferentes métodos e do HIPS entre as temperaturas de -100 e 110° C.

O módulo de armazenamento das membranas é influenciado pelo método de processamento das mesmas, uma vez que utilizando temperatura ambiente, as membranas produzidas por dissolução em solvente apresentam módulos menores do que as membranas processadas por mistura mecânica. À temperatura ambiente as membranas MCP, MDP e MTP apresentam módulos entre 1470 MPa e 2280 MPa. Já as membranas MCS, MDS e MTS apresentam módulos entre 880 MPa e 1300 MPa.

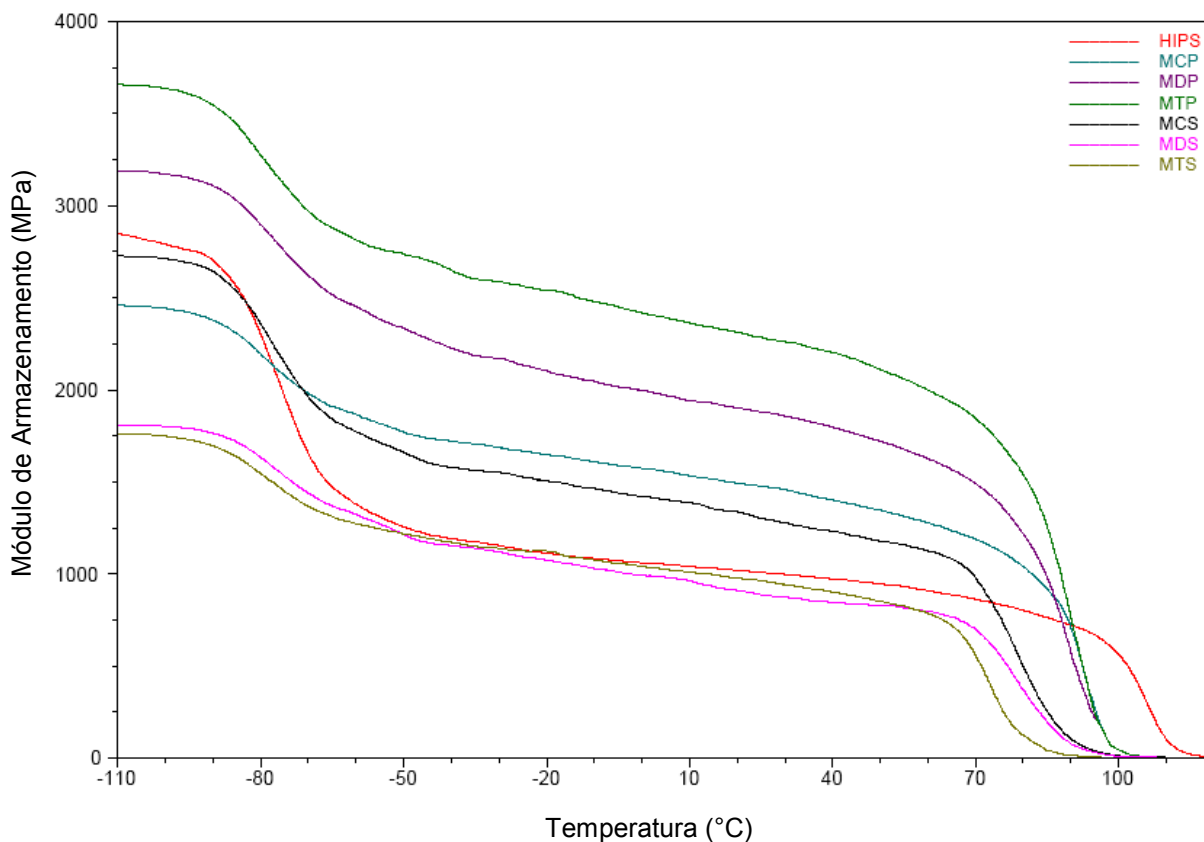


Figura 24 - Termograma de DMA das membranas produzidas por mistura mecânica (MCP, MDP e MTP) e por dissolução em solvente (MCS, MDS e MTS).

Quanto maior o módulo, maior é a resistência da membrana à deformação, sendo necessária maior energia para deformá-la, conseqüentemente maior é a resistência mecânica. Portanto, comparando-se as propriedades mecânicas das membranas analisadas, a MCP, MDP e MTP destacam-se com melhores propriedades entre as demais.

Pode-se observar na Figura 25 que as membranas apresentam patamares bem definidos, onde podem ser visualizadas as Tgs das fases polibutadieno e poliestireno nas temperaturas de aproximadamente -75°C e 108°C respectivamente. A fração de PS corresponde a fração rígida do HIPS, enquanto que a fração do PB graftizado corresponde a fração elástica.

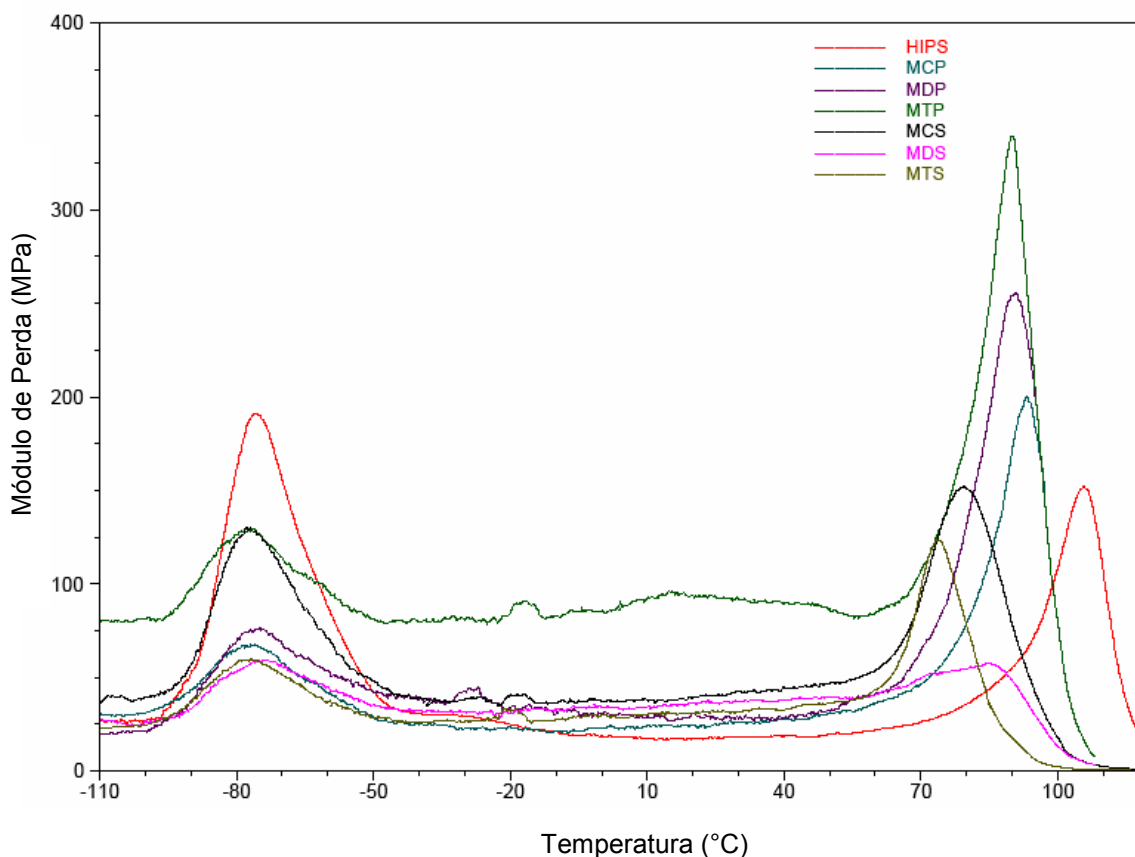


Figura 25 – Termograma de DMA das membranas produzidas por mistura mecânica (MCP, MDP e MTP) dissolução em solvente (MCS, MDS e MTS) e HIPS.

Na fração do PS, as membranas MCS, MDS e MTS apresentam uma deslocalização do pico da Tg de 108°C para aproximadamente 75-85°C. Esta diminuição do pico da fração de poliestireno deve-se ao método de processamento, ou seja, a adição de solvente para a miscibilidade da PANi na matriz polimérica HIPS. O efeito de deslocamento de Tg é influenciado pelas condições da interface [72], onde uma facilitação de movimentação molecular provoca uma maior flexibilidade destas membranas relacionadas às membranas produzidas por mistura mecânica.

### 5.3 Morfologia

A Figura 26 representa a micrografia da superfície das membranas (A) MTP e (B) MTS. Analisando-se as fotomicrografias não é possível verificar diferenças com relação a matriz polimérica, mas é possível observar que as membranas apresentam estrutura densa e compacta.

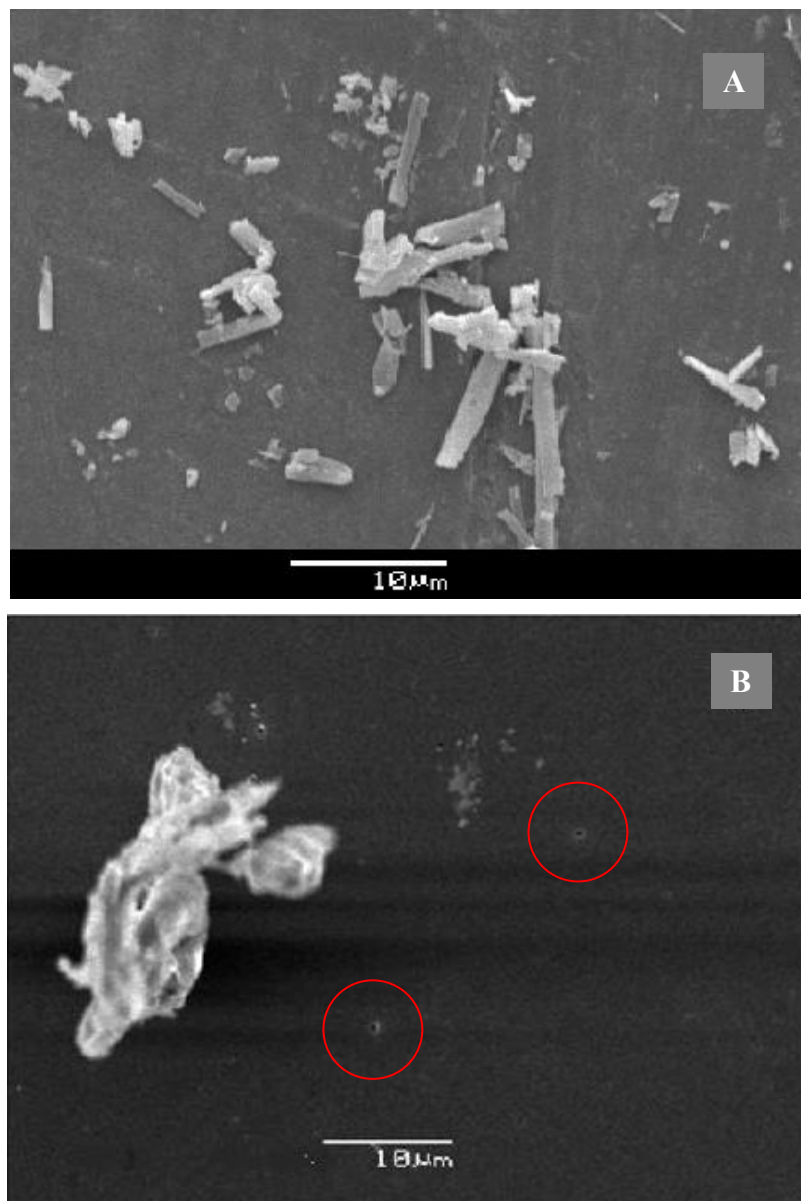


Figura 26 – Micrografia da superfície das membranas (A) MTP e (B) MTS.

Pode ser observado que o método de obtenção das membranas provocou o aparecimento de bolhas na superfície da membrana MTS, provavelmente oriundos da evaporação do solvente (Figura 26B). Estas bolhas não alteraram o volume de solução em nenhum compartimento quando da realização dos ensaios de eletrodialise.

A adição de polianilina provoca mudanças na matriz polimérica de HIPS. Tamanhos diferentes entre partículas de polianilina são observadas em ambas as Figuras devido ao processo de moagem não ter sido totalmente adequada.

Na Figura 26A também é possível observar partículas de PANi na forma de bastonetes ou fibrilas e grânulos, característicos da PANi dopada com TSA [73]. Como a membrana MTP foi processada com aquecimento a 160°C, temperatura na qual a polianilina não se degrada, podem ter ocorrido algumas mudanças no aspecto da mesma, visto que diferenças na estrutura das partículas de PANi são visualizadas nas Figuras 26A e 26B.

Na Figura 27 observa-se a micrografia da seção transversal da membrana MTS, onde podem ser observadas partículas de polianilina na matriz polimérica.

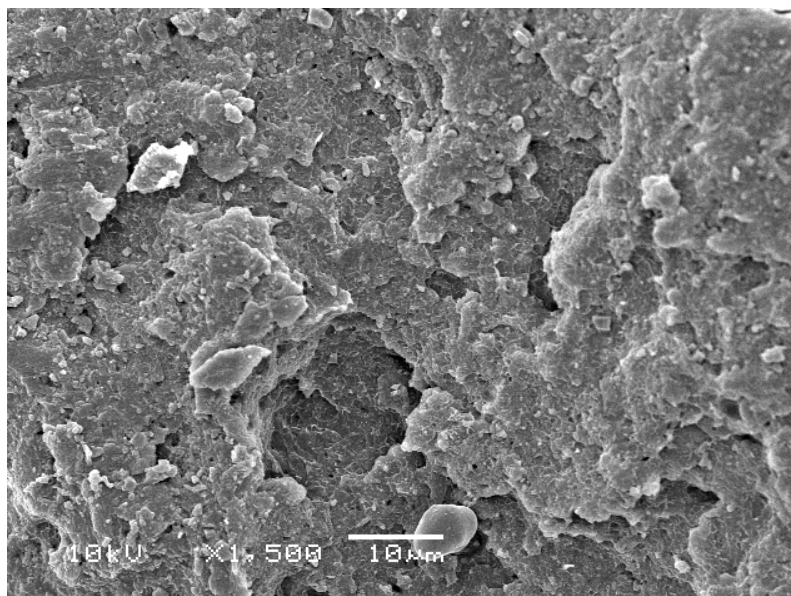


Figura 27 - Micrografia da seção transversal da membrana MTS.

## 5.4 Condutividade Elétrica

Polímeros condutores estão sendo utilizados em membranas com o objetivo de diminuir a resistência elétrica das mesmas e por consequência diminuir a resistência elétrica do sistema. A Tabela 6 apresenta a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) da PANi pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas HIPS/PANis.

Tabela 6 - Condutividade elétrica ( $\sigma$ ) da PANi pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas sintetizadas

Amostra	$\sigma$ (S/cm)
PAni/CSA	67
PAni/DBSA	46
PAni/TSA	57
MCS	7,4
MDS	2,9
MTS	1,2
MCP	$2,7 \times 10^{-6}$
MDP	$1,9 \times 10^{-6}$
MTP	$2,3 \times 10^{-6}$
HIPS	$< 10^{-10}$
Selemion <sup>®</sup> CMT	$< 10^{-10}$

A menor condutividade elétrica das membranas em relação aos polímeros condutores puros pode ser entendida pelo fato da matriz polimérica das membranas ser isolante elétrica. Verifica-se que as membranas processadas por mistura mecânica com posterior prensagem apresentam menores valores de condutividade se comparadas com as preparadas por dissolução em solvente, evidenciando a influência do método de processamento nas propriedades das membranas.

As condutividades elétricas da matriz polimérica HIPS e da membrana Selemion<sup>®</sup> CMT medidas pelo método das quatro pontas são menores que a sensibilidade do equipamento utilizado.

## 5.5 Absorção de água (*Swelling*)

A capacidade de inchamento da membrana influencia não somente na sua estabilidade dimensional, mas também na seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. Assim, a estabilidade dimensional da membrana será tanto maior quanto menor a afinidade do polímero pela água. Por outro lado, quanto maior a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons [27,29].

A Tabela 7 mostra a espessura e absorção de água determinadas para as membranas sintetizadas e para a membrana Selemion<sup>®</sup>.

Tabela 7 - Relação entre absorção de água e espessura das membranas Sintetizadas e da Membrana Selemion<sup>®</sup> CMT

Membrana	Espessura (mm)	Absorção de água (%)
MCP	0,15 - 0,20	4
MCS	0,10 - 0,15	9
MDP	0,15 - 0,20	4,1
MDS	0,10 - 0,15	6,6
MTP	0,15 - 0,20	4,6
MTS	0,10 - 0,15	11,9
Selemion <sup>®</sup> CMT	0,12	20

As membranas processadas por mistura mecânica (MCP, MDP e MTP) apresentaram menor absorção de água quando comparadas com as membranas processadas por dissolução em solvente (MCS, MDS e MTS). Dentro do grupo, observa-se que as membranas que utilizam PANi/TSA apresentaram maior inchamento, devido à maior hidrofiliçidade do ácido com relação aos demais.

Os grupamentos  $\text{SO}_3^-$  formam microdomínios ligados por canais, por onde ocorre o transporte de íons. Isso pode ser utilizado como parâmetro para as membranas com polianilina, uma vez que a matriz polimérica tem caráter hidrofóbico e os grupamentos  $\text{SO}_3^-$  do dopante da PANi tem caráter hidrofílico.



A membrana Selemion<sup>®</sup> CMT apresentaram um maior percentual de absorção de água do que as membranas sintetizadas. Mesmo possuindo espessura semelhante às demais, essa diferença pode estar relacionada ao fato de a membrana Selemion<sup>®</sup> CMT ser suportada e a um possível teor de grupos  $\text{SO}_3^-$  superior.

## 5.6 Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca iônica (CTI) de uma membrana é determinada pelo seu peso equivalente, que no caso de uma membrana catiônica, é a massa da membrana seca na forma ácida necessária para neutralizar um equivalente de base [74]. A Tabela 8 mostra a capacidade de troca iônica determinada para as membranas sintetizadas e a membrana Selemion<sup>®</sup> CMT.

Tabela 8 - Capacidade de troca iônica (CTI) das membranas com PANi e da Selemion<sup>®</sup> CMT

Membrana	Capacidade de troca iônica <sup>a</sup>
MCP	0,12
MCS	0,20
MDP	0,12
MDS	0,15
MTP	0,12
MTS	0,17
Selemion <sup>®</sup> CMT	0,80

<sup>a</sup> meq / g membrana seca

As membranas processadas por mistura mecânica (MCP, MDP e MTP) apresentam menor capacidade de troca iônica, quando comparadas com as membranas processadas em solução (MCS, MDS, MTS). Como a quantidade de PANi na matriz polimérica foi a mesma para todas as membranas sintetizadas, não houve variação significativa do número de sítios ativos  $\text{SO}_3^-$ , mantendo a CTI constante.

Os valores de CTI determinados para as membranas MCS e MTP são superiores às demais membranas, o que pode estar associado a uma maior hidrofiliabilidade da PAni/TSA e PAni/CSA, facilitando o transporte de íons.

As membranas Selemion<sup>®</sup> CMT, seletivas a cátions apresentam maior capacidade de troca iônica, como pode ser visualizado experimentalmente, quando comparadas com as membranas sintetizadas, provavelmente devido ao teor de  $\text{SO}_3^-$  presente na membrana.

## 5.7 Estudo da Seletividade das Membranas

Foram realizados ensaios de eletrodialise com o objetivo de determinar os parâmetros de funcionamento, desempenho das membranas e avaliar suas eficiências.

### 5.7.1 Curvas de Polarização

As curvas de polarização características para cada membrana analisada são representadas nas Figuras 29 a 32 e resumidas na Tabela 9. As escalas das curvas são diferentes de modo a facilitar a visualização do ponto de inflexão. Todas as membranas utilizadas têm 20% em massa de polianilina e apresentam curvas de polarização, onde se observam regiões características para cada uma delas.

Em uma primeira região, a baixas densidades de corrente, uma relação linear é obtida entre corrente e potencial. Uma segunda região começa após a densidade de corrente limite ser alcançada. Além deste ponto, uma terceira região está presente, na qual a densidade de corrente é maior que o valor limite.

Os valores das densidades de corrente limite para todas as curvas foram determinados paralelamente pelo método desenvolvido por Cowan e Brown [75], que é baseado na relação entre a voltagem total da célula e a corrente, através da construção de uma curva  $Va/i$  versus  $1/i$ . A corrente é aumentada ponto a ponto em incrementos pequenos o suficiente, de modo que valores quase estacionários de corrente e

potencial são obtidos. O valor da corrente corresponde ao ponto de inflexão da curva e é tomado como a corrente limite para o sistema, conforme representado na Figura 28.

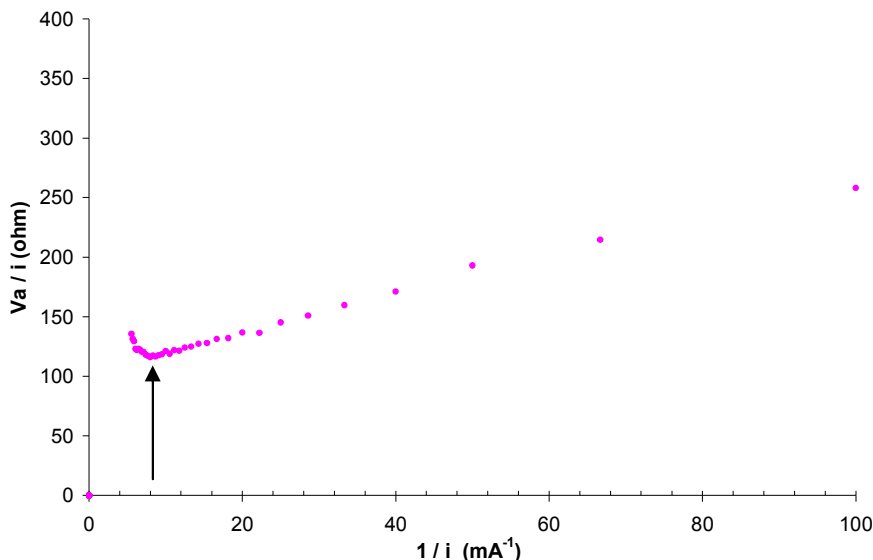


Figura 28 – Curva de potencial da membrana MDS com solução de NaCl 0,01 M.

Na Figura 29 observam-se as curvas de polarização para as membranas MCS, MDS, MTS para determinação do transporte dos íons sódio. Nota-se que a membrana MTS apresentou maior valor de densidade de corrente limite, porém maior potencial elétrico quando comparada com as demais membranas analisadas.

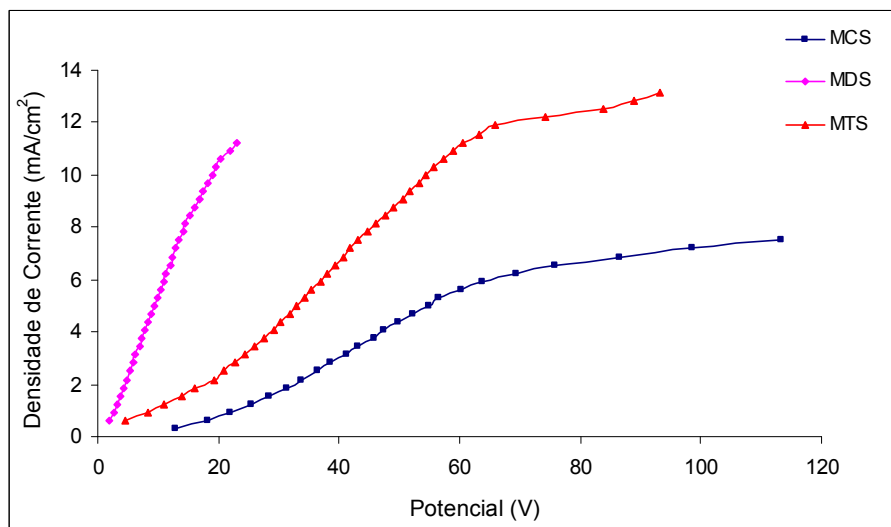


Figura 29 – Curvas de polarização ( $\text{Na}^{+1}$ ) com solução de NaCl 0,01 M para as membranas MCS, MDS e MTS.

Já na Figura 30 observa-se para a solução de  $\text{Ni}^{+2}$  uma diminuição considerável na densidade de corrente limite, quando comparadas com as demais soluções. Uma relação mais linear entre corrente e potencial pode ser observada para a membrana MDS em uma primeira região.

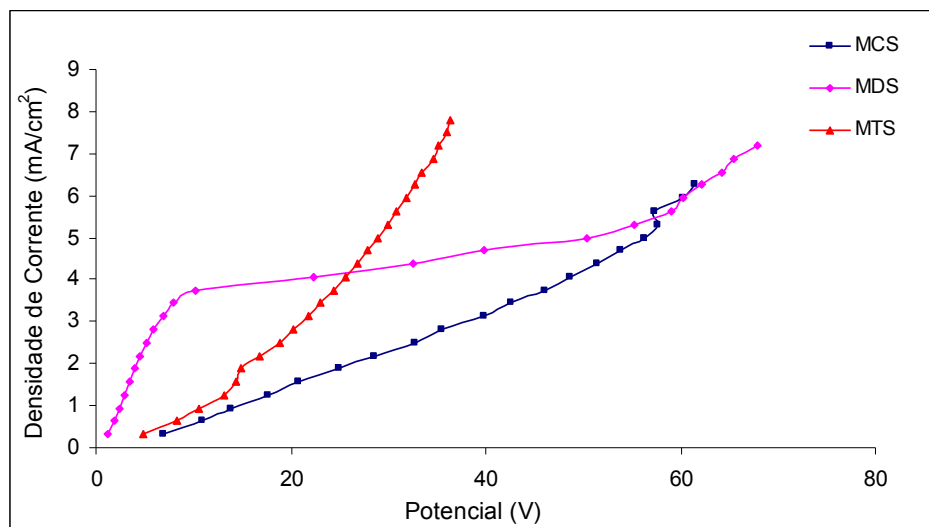


Figura 30 - Curvas de polarização ( $\text{Ni}^{+2}$ ) com solução de  $\text{NiCl}_2$  0,01 M para as membranas MCS, MDS e MTS.

Para solução de  $\text{Cr}^{+3}$  (Figura 31) podem ser observados potenciais elétricos mais elevados bem como densidades de corrente. A membrana MCS apresentou o menor valor de densidade, porém maior potencial.

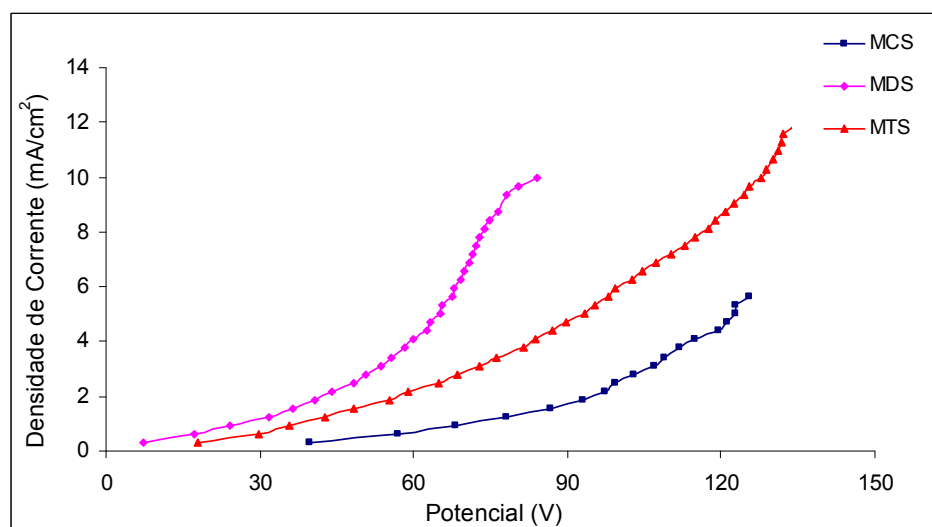


Figura 31 - Curvas de polarização ( $\text{Cr}^{+3}$ ) com solução de  $\text{CrCl}_3$  0,01 M para as membranas MCS, MDS e MTS.

As curvas de polarização para a membrana Selemion<sup>®</sup> CMT representadas na Figura 32 apresentaram valores de potenciais mais reduzidos, quando comparados com as membranas MCS, MDS e MTS.

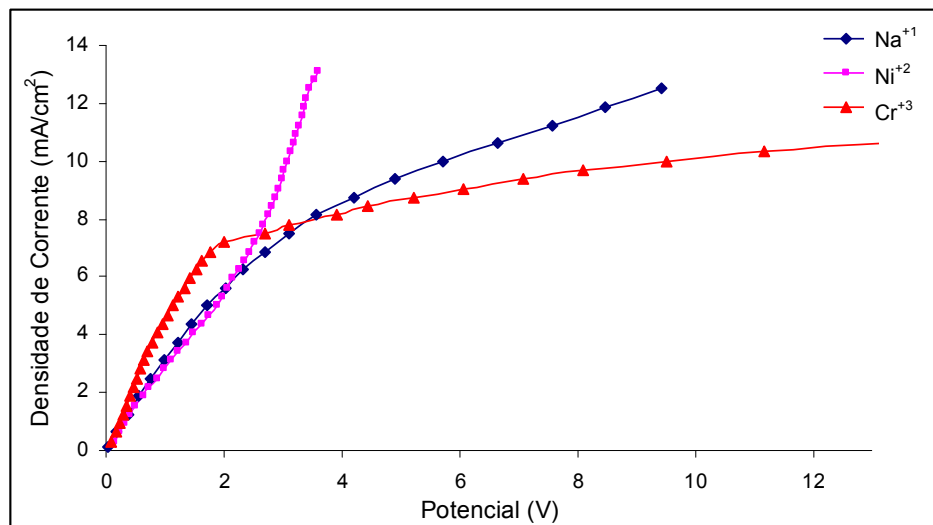


Figura 32 - Curvas de polarização Na<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cr<sup>3+</sup> com soluções de NaCl, NiCl<sub>2</sub> e CrCl<sub>3</sub> 0,01 M para Membrana Comercial Selemion<sup>®</sup> CMT.

A Tabela 9 apresenta os valores de densidades de corrente limite (mA/cm<sup>2</sup>) para cada membrana analisada segundo curvas de polarização obtidas em soluções contendo diferentes íons metálicos.

Os valores das densidades de corrente limite que não puderam ser visualizadas através das curvas de corrente potencial foram obtidos através do gráfico representado anteriormente na Figura 28, para cada membrana e solução analisada.

A densidade de corrente limite utilizada para os ensaios de eletrodialise com as membranas MCS, MDS, MTS e Selemion<sup>®</sup> CMT foi baseada em aproximadamente 70% da corrente limite mínima encontrada para os íons metálicos analisados, ou seja, 3 mA/cm<sup>2</sup>.

O mesmo valor de densidade de corrente limite foi utilizado em todos os ensaios para comparação do transporte de íons entre as membranas. As curvas de polarização para as membranas MCP, MDP e MTP (obtidas por mistura mecânica) não puderam ser realizadas, pois potencial e corrente ultrapassaram os limites das fontes. Contudo,

estipulou-se uma densidade de corrente padrão para a realização dos ensaios de 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Tabela 9 - Densidades de corrente limite correspondentes a cada membrana segundo curvas de polarização

<i>Membrana</i>	<i>Densidade de Corrente Limite mA/cm<sup>2</sup></i>	<i>Metal</i>
MCS	5,62	Na <sup>+1</sup>
MCS	4,68	Ni <sup>+2</sup>
MCS	4,69	Cr <sup>+3</sup>
MDS	8,43	Na <sup>+1</sup>
MDS	3,13	Ni <sup>+2</sup>
MDS	9,38	Cr <sup>+3</sup>
MTS	11,56	Na <sup>+1</sup>
MTS	3,12	Ni <sup>+2</sup>
MTS	10	Cr <sup>+3</sup>
Selemion <sup>®</sup> CMT	5	Na <sup>+1</sup>
Selemion <sup>®</sup> CMT	5,62	Ni <sup>+2</sup>
Selemion <sup>®</sup> CMT	7,19	Cr <sup>+3</sup>

### 5.7.2 Extração percentual dos Cátions Metálicos

A quantidade de cátions que passou pelo compartimento intermediário para o compartimento catódico é expressa pela extração percentual, que aumenta com o tempo de eletrodialise.

Durante os ensaios de eletrodialise foram analisados íons mono, bi e trivalentes de sódio, níquel e cromo respectivamente, sendo a extração percentual dos mesmos relacionados na Tabela 10.

Pode-se então visualizar que para as membranas produzidas pelo método de dissolução em solvente, a membrana MTS apresentou a mais alta extração de sódio. Já para níquel pode ser observado que o transporte mais efetivo ocorreu com a membrana MCS. Para íons cromo a extração foi mais significativa com a membrana MDS.

Tabela 10 - Extração percentual ( $E_{\%}$ ) e Extração em mg/L ( $E_{\text{mg/L}}$ ) relacionando o metal permeado com a membrana utilizada. Tempo de ensaio: 240 min

Membrana	$E_{\%} \text{Na}^{+1}$	$E_{\text{mg/L}} \text{Na}^{+1}$	$E_{\%} \text{Ni}^{+2}$	$E_{\text{mg/L}} \text{Ni}^{+2}$	$E_{\%} \text{Cr}^{+3}$	$E_{\text{mg/L}} \text{Cr}^{+3}$
MCS <sup>a</sup>	0,3	5	2,6	60	5,1	10
MDS <sup>a</sup>	1,4	10	0,8	20	7,0	15
MTS <sup>a</sup>	3,2	30	1	20	2,4	5
MCP <sup>b</sup>	10,4	90	15,4	500	*	*
MDP <sup>b</sup>	10,2	100	*	*	*	*
MTP <sup>b</sup>	5,6	50	*	*	*	*
Selemion <sup>®</sup> CMT <sup>a</sup>	5,4	50	3,6	90	21,9	45
Selemion <sup>®</sup> CMT <sup>b</sup>	10,4	100	20,4	700	28,6	22,5

\* Ensaio não realizado devido a elevada Resistência Elétrica da Membrana.

<sup>a</sup> Densidade de Corrente: 3 mA/cm<sup>2</sup> com área da membrana de 10 cm<sup>2</sup>

<sup>b</sup> Densidade de Corrente: 5 mA/cm<sup>2</sup> com área da membrana de 10 cm<sup>2</sup>

As extrações percentuais para as membranas MCS, MDS e MTS acima representadas foram inferiores aos valores obtidos para a membrana comercial Selemion<sup>®</sup> CMT, através do qual pode ser representada a eficiência das membranas produzidas para a extração dos íons analisados.

Para as membranas produzidas pelo método de mistura mecânica, a MCP apresentou extração percentual de sódio tão efetiva quanto a membrana comercial Selemion<sup>®</sup> CMT.

### 5.7.2.1 Extração de Sódio

Na extração de sódio (Figura 33) foi verificada a influência do ácido dopante da polianilina e o método de obtenção da membrana no transporte iônico. O sódio difere dos outros metais por não apresentar precipitação na membrana, o que causa *fouling* ou *scaling*, que é a formação de depósitos na superfície da mesma [76].

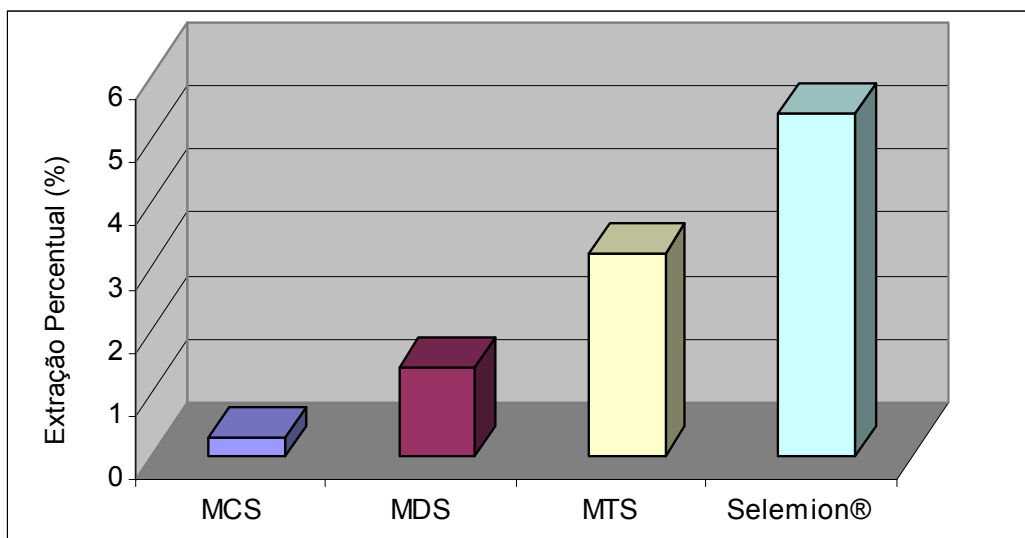


Figura 33 – Extração percentual de sódio para as membranas MCS, MDS, MTS e Selemion® CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3 mA/cm<sup>2</sup>.

As membranas foram comparadas entre si conforme o método de processamento. Com isso pode ser observado que pelo método de dissolução em solvente, a MTS apresentou uma extração de sódio mais expressiva. A membrana comercial Selemion® CMT apresentou a maior extração percentual dentre as membranas analisadas.

Já para o método de mistura mecânica (Figura 34) as membranas MCP e MDP apresentaram extração de Na<sup>+</sup> semelhante a da membrana comercial Selemion® CMT.

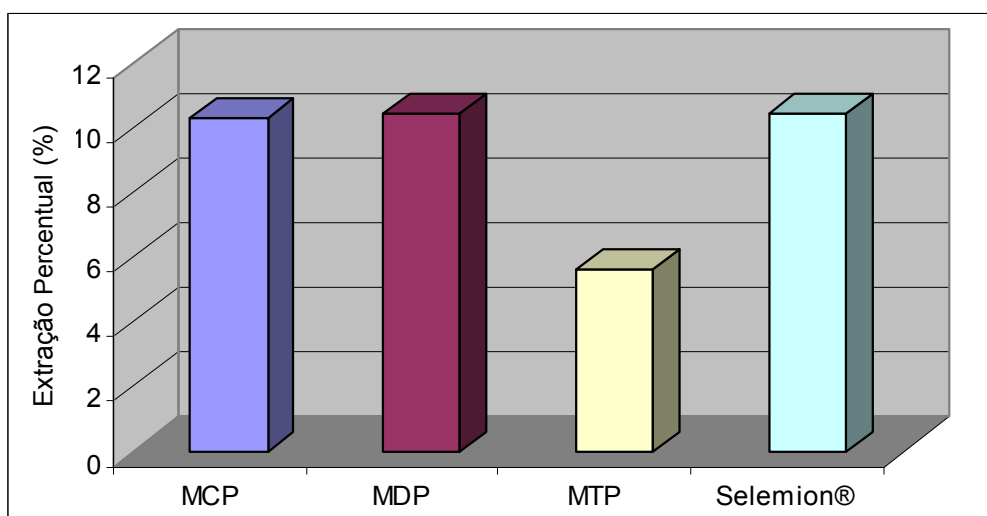


Figura 34 - Extração percentual de sódio para as membranas MCP, MDP, MTP e Selemion® CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 5 mA/cm<sup>2</sup>.



### 5.7.2.2 Extração de Níquel

De acordo com os dados obtidos nos ensaios, pode-se observar que a extração dos íons níquel (Figura 35) foi mais relevante com a membrana MCS.

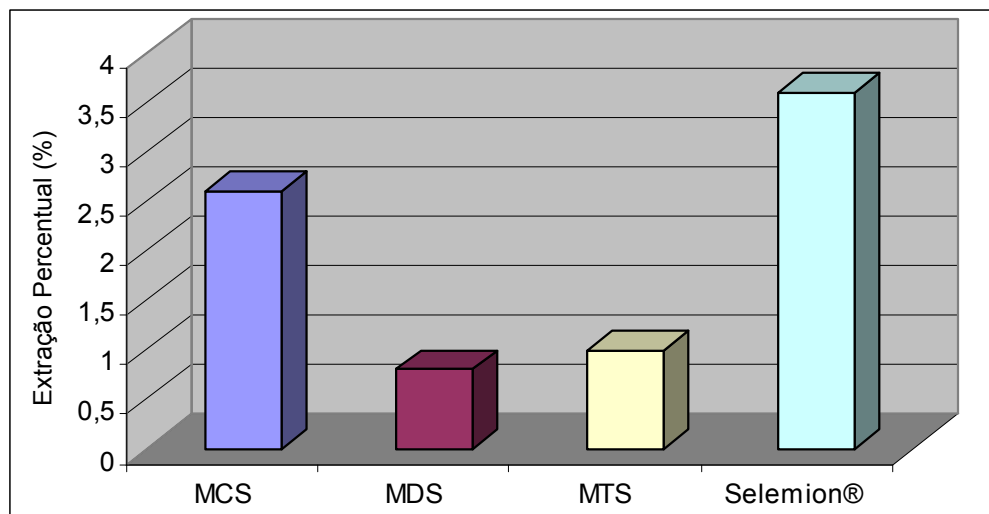


Figura 35 - Extração percentual de níquel para as membranas MCS, MDS, MTS e Selemion® CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3 mA/cm<sup>2</sup>.

Ao utilizar DBSA como contra-íon existe um forte impedimento estérico, principalmente do grupo dodecil (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) que não permite que os meros da PAni consigam se aproximar uns dos outros, sendo mais difícil a formação dos canais preferenciais para o transporte iônico, diferente dos outros ácidos.

Ensaio com as membranas MDP e MTP não puderam ser realizados, provavelmente devido a baixa condutividade elétrica das membranas, o que dificultava a passagem de íons, ocasionando elevação excessiva do potencial durante a eletrodialise. Isso se deve ao método de processamento, como pode ser observado na Tabela 6 pelo menor valor de condutividade apresentado por estas membranas.

### 5.7.2.3 Extração de Cromo

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos para a extração dos íons trivalentes de cromo.

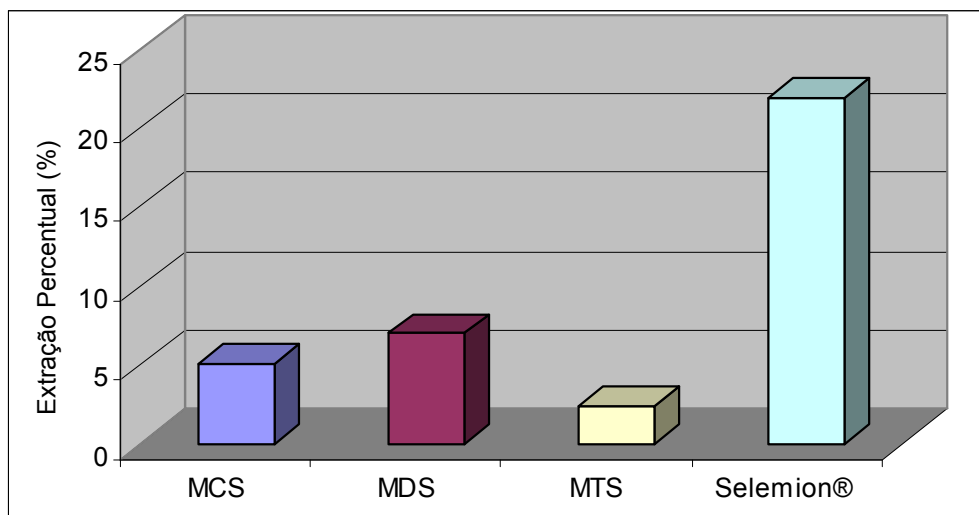


Figura 36 - Extração percentual de cromo para as membranas MCS, MDS, MTS e Selemion® CMT. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3 mA/cm<sup>2</sup>.

As membranas apresentaram uma extração reduzida para íons Cr<sup>3+</sup> quando comparadas com a membrana Selemion® CMT. Com isso pode ser observado que o comportamento apresentado pelas membranas para cátions trivalentes não foi o mais expressivo se comparado com a membrana comercial.

Ao se analisar de forma geral, devem ser considerados alguns aspectos importantes quanto ao tipo de ácido dopante utilizado, ou seja, TSA e DBSA são ácidos aromáticos e CSA é um ácido cíclico.

### 5.7.3 Determinação das curvas de potencial

A Figura 37 demonstra a variação do potencial elétrico para as membranas processadas pelo método de dissolução em solvente em comparação com a membrana comercial Selemion® CMT, para todas as soluções analisadas. As mesmas condições foram mantidas em todos os ensaios: a intensidade de corrente foi de 3 mA/cm<sup>2</sup>. O tempo de ensaio para todas as análises foi de 240 min. As membranas ficaram em solução antes do ensaio por 24 h.

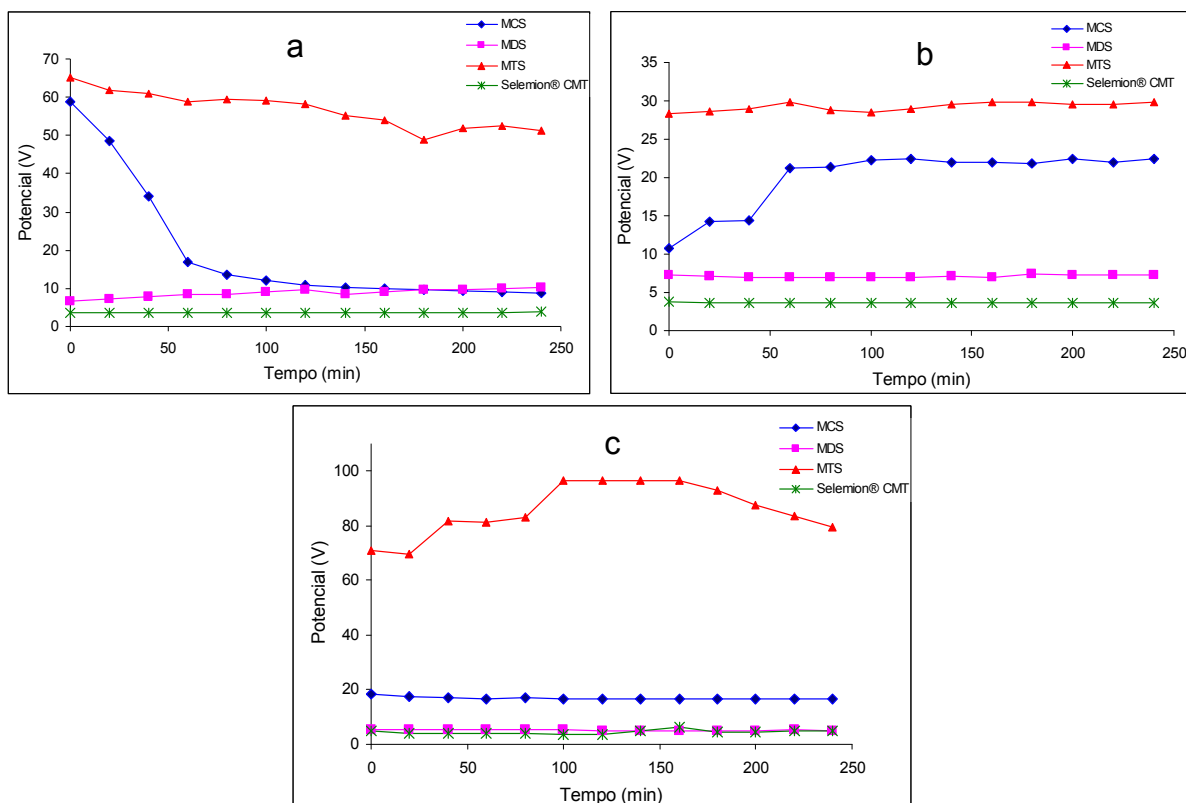


Figura 37 – Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED nas soluções de (a) Na<sup>+</sup> (b) Ni<sup>2+</sup> e (c) Cr<sup>3+</sup> 0,1 M com as membranas produzidas. Densidade de corrente 3 mA/cm<sup>2</sup>.

O potencial elétrico do sistema aumentou com o tempo de ensaio para as membranas MCS (Solução de Ni<sup>2+</sup>) e MTS (Solução de Cr<sup>3+</sup>). Este aumento ocorre na medida em que a solução inicial vai se exaurindo dos seus íons correspondentes, devido a migração para o compartimento catódico, ocasionando um aumento no potencial elétrico necessário para manter a intensidade da corrente em 3 mA/cm<sup>2</sup>. Para as demais membranas produzidas e para a membrana Selemion<sup>®</sup> CMT este comportamento não foi observado, provavelmente por apresentarem melhor estabilidade.

O potencial elétrico do sistema utilizando a membranas MCS para a solução de Na<sup>+</sup> diminuiu nos primeiros minutos de ensaio. Isto pode ser atribuído ao fato de a membrana não ter atingido o equilíbrio com a solução, sendo necessário um tempo adicional para que inicie a migração através da mesma. A membrana MTS apresenta potencial mais elevado que as demais provavelmente por apresentar condutividade elétrica inferior às outras membranas sintetizadas (Tabela 6).

O potencial desenvolvido pela membrana MDS em todas as soluções foi o que se encontrou mais próximo da Selemion® CMT, conforme representado na Tabela 11.

Tabela 11 – Relação entre potencial (V) e extração percentual (E%) para as membranas MDS e Selemion® CMT. Densidade de corrente 3 mA/cm<sup>2</sup>

Membrana	Potencial (V)			Extração Percentual (E%)		
	Na <sup>+1</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Na <sup>+1</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>
MDS	7	7	7	1,4	0,8	7,0
Selemion® CMT	4	4	7	5,4	3,6	21,9

Para os ensaios realizados com membranas processadas pelo método de mistura mecânica (Figura 38), a intensidade de corrente utilizada foi de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Manteve-se o tempo de ensaio em 240 min e o mesmo tempo de imersão em solução antes do ensaio.

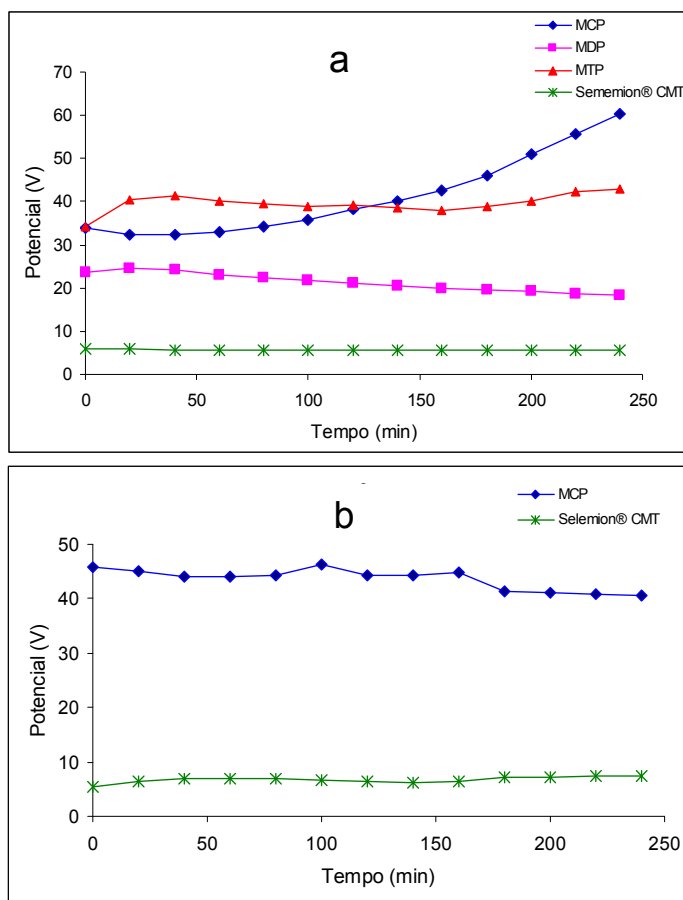


Figura 38 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED nas soluções de (a) Na<sup>+1</sup> e (b) Ni<sup>+2</sup> 0,1 M com as membranas produzidas. Densidade de corrente 5 mA/cm<sup>2</sup>.

O potencial elétrico durante os ensaios de eletrodialise nas soluções analisadas parece ser influenciado pela valência dos íons e pelo método de processamento utilizado.

Observam-se potenciais elétricos mais elevados que os potenciais medidos nos ensaios utilizando membranas produzidas por dissolução em solvente. Este fato pode estar relacionado à baixa condutividade elétrica apresentada por estas membranas (Tabela 6), visto que alguns ensaios nem puderam ser realizados, conforme demonstrado na Tabela 10.

O potencial elétrico nos ensaios de eletrodialise utilizando a membrana Selemion<sup>®</sup> CMT, usada em comparação, manteve-se constante e num valor próximo a 4 V para todos os ensaios realizados, independente da solução utilizada.

## 6 CONCLUSÕES

A utilização de polímeros condutores, especificamente a polianilina na produção de membranas para utilização em eletrodialise foi estudada e comprovada neste trabalho.

Os resultados de análise térmica demonstram que o método de processamento influencia nas propriedades das membranas, onde constatou-se que as processadas por mistura mecânica MCP, MDP e MTP apresentam maior estabilidade do que as membranas produzidas por dissolução em solvente MCS, MDS e MTS.

O ensaio de DMA mostrou claramente que a adição da PAni com os diferentes ácidos dopantes provoca uma acentuada diminuição das Tgs do HIPS, em especial a fração do PS do material. Esta diminuição de Tg é mais significativa nas membranas preparadas por dissolução em solvente, provavelmente em razão da presença de moléculas de solvente na membrana.

Valores superiores de módulo de armazenamento foram obtidos com as membranas preparadas por mistura mecânica.

Diferenças na condutividade elétrica também foram verificadas através dos ácidos dopantes e pelo método de processamento. A condutividade das membranas MCP, MDP e MTP produzidas por mistura mecânica apresentou valores inferiores às membranas produzidas por dissolução em solvente.

Através da medida de propriedades físico-químicas como absorção de água e capacidade de troca iônica (CTI), observou-se a influência do ácido dopante da polianilina nas propriedades de transporte através da membrana, uma vez que os grupos  $\text{SO}_3^-$  são os responsáveis pelo transporte iônico.

As membranas produzidas por dissolução em solvente apresentaram maior absorção de água e capacidade de troca iônica em relação às membranas produzidas por mistura mecânica, destacando-se as membranas em que foram utilizados TSA e

CSA como dopantes da PANi. Devido a uma maior hidrofiliabilidade destes ácidos, a permeabilidade dos íons foi facilitada.

As membranas que utilizam a PANi dopada com DBSA apresentaram menor reprodutibilidade nos ensaios de eletrodialise, provavelmente devido ao impedimento estérico do ácido dopante. Somente a MDP apresentou extração similar a membrana comercial Selemion<sup>®</sup> CMT.

Os ensaios de eletrodialise utilizando as membranas produzidas apresentaram melhores resultados de transporte iônico nas soluções de sódio, sendo os resultados comparáveis aos ensaios realizados com a membrana Selemion<sup>®</sup> CMT. Observou-se transporte diferenciado para cada membrana, provavelmente devido ao tipo de ácido, método de processamento utilizado e íon permeado, visto que foram analisados cátions mono, bi e trivalentes.

Contudo, dentre os parâmetros analisados, observou-se uma reprodutibilidade e estabilidade de extrações percentuais superiores para membranas produzidas por dissolução em solvente, quando comparadas com as membranas processadas por mistura mecânica,

O potencial elétrico do sistema durante os ensaios de eletrodialise foi sempre mais elevado quando se utilizou as membranas com PANi do que quando a membrana catiônica era a Selemion<sup>®</sup> CMT. Este resultado mostrou que a membrana comercial apresenta processo de troca iônica facilitado em comparação às membranas produzidas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a eficiência das membranas frente a outros cátions metálicos, a fim de comprovar a eficiência da seletividade entre íons mono, bi e trivalentes.
- Preparar membranas de composição química similar as membranas comerciais, mais eficientes para o processo de eletrodialise.
- Verificar o efeito da adição de polímeros condutores nas membranas similares as comerciais.
- Avaliar as propriedades das membranas de composição similar as comerciais.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1 AMADO, F. D. R.; RODRIGUES, M. A. S.; BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A. The effect of production method on the properties of high impact polystyrene and polyaniline membranes. **Journal of Membrane Science**, 330 (2009), 227-232.

2 AMADO, F. D. R.; GONDRAN, E.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A. Synthesis and characterization of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, 234 (2004), 139-145.

3 ROWE, D. R.; ABDEL-MAGID, I. M. Handbook of wastewater reclamation and reuse. New York: CRC Press, Inc., 1995, 550p.

4 GENDERS, J. D.; WEINBERG, N. L. Electrochemistry for a cleaner environment. New York: The electrosynthesis Company Inc., 1992, 422p.

5 NOBEL, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separation Technology – Principles and Application. Amsterdam: Elsevier, 1995, 718p.

6 SHAPOSHNIK, V. A.; KESORE, K. An early history of electrodialysis with permeselective membranes. **Journal of Membrane Science**, 136 (1997), 35-39.

7 BOUCHER, M.; TURCOTTE, N.; GUILLEMETTE, V.; LANTAGNE, G.; CHAPOLOT, A.; POURCELLY, G.; SANDEAUX, R.; GAVACH, C. Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes. **Hydrometallurgy**, 45 (1997), 137-160.

8 SUNDSTROM, D. W.; KLEI, H. Wastewater Treatment, Praticce Hall, 1979.

9 AUDINOS, R. Liquid waste concentration by electrodialysis. In: LI, N.N CALO, J. M. (Ed.) **Separation and Purification Technology**. Marcel Dekker, (1992) Cap. 8, p.229-301.

- 
- 10 CHOI, Y. J.; PARK, J. M.; YEON, K. H.; MOONS, S. H. Electrochemical characterization of poly(vinyl alcohol) / formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 250 (2005), 295-304.
- 11 CIFUENTES, L.; GARCÍA, L.; ARRIAGADA, P.; CASAS, J.M. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Fe}$  solutions. **Separation and Purification Technology**, 68 (2009), 105-108.
- 12 RODRIGUES, M. A. S.; GONDRAN E.; KORZENOWSKI, C.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Evaluation of changes on ion-selective membranes in contact with zinc-cyanide complexes. **Journal of Membrane Science**, 279 (2006), 140-147.
- 13 GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Use of electrosialysis to remove heavy metals from water. **Separation Science and Technology**, 23 (1998) 2231-2268.
- 14 KROL, J. J.; WESSLING, M.; STRATHMANN, H. Concentration polarization with monopolar ion-exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. **Journal of Membrane Science**, 162 (1999) 145-154.
- 15 TAKY, M.; POURCELLY, G.; LEBON, F.; GAVACH, C. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and ion exchange membrane: Part I. Ion transfer with cation exchange membrane. **Journal Electroanalytical Chemistry**, 336 (1992) 171-194.
- 16 ARSLAN, G.; TOR, A.; CENGELÖGLU, Y.; ERSOZ, M. Facilitated transport of Cr(III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent. **Journal of Hazardous Materials**, 165 (2009) 729-735.
- 17 TANAKA, Y. Concentration polarization ion-exchange membrane electrodialysis – the events arising in a flowing solution in a desalting cell. **Journal of Membrane Science**, 216 (2003) 149-164.
- 18 MISHCHUK, N. A. Perspectives of the electrodialysis intensification. *Desalination*, 117 (1998) 283-296.
- 19 JÖRISSEN, L.; et al. New Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Journal of Power Sources**, 105 (2002) 267-273.

---

20 KERRES, J. A. Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells. **Journal of Membrane Science**, 185 (2001) 3-27.

21 HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas – COPPE/UFRGS (2005) Cap. 1, p. 9-23.

22 EINSLA, B. R.; et al. Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells II. Membrane properties and fuel cell performance. **Journal of Membrane Science**, 255 (2005) 141-148.

23 VYAS, P. V.; SHAH, B. G.; TRIVEDI, G. S.; RAY, P.; ADHIKARY S. K.; RANGARAJAN, R. Studies on heterogeneous cation-exchange membrane. **Reactive & Functional Polymers**, 44 (2001) 101-110.

24 MARDER, L. Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2007) UFRGS.

25 XU, T. Ion-exchange membranes: state of their development and perspective. **Journal of Membrane Science**, 136 (1997) 35-39.

26 NAYLOR, T. dev., Polymer Membranes – Materials, Structures and Separation Performance. The Smart Chemical Company (1996).

27 STRATMANN, H. Electrodialysis and related processes, in R.D. Noble and S. Stern (Ed), Membrane Separations Technology – Principles and Applications, Elsevier, New York, NY, (1995) 213-281.

28 TOOPER, E. B.; WIRTH, L. F., Ion exchange resins, in F. C. Nachod and J. Schubert (Ed), Ion exchange Technology, Academic Press Inc., New York, NY, (1956) 7-26.

29 AMADO, F. D. R. Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2006) UFRGS.

---

30 FELL, C. J. D. Membrane technology: has the promise been fulfilled? **Membrane Quarterly**, 18 (2003) 5-10.

31 RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. Membrane processes Cap. 11: Electrodialysis John Wiley & Sons (1989) 333-362.

32 SATA, T.; FUNAKOSHI, T.; AKAI, K. Preparation and transport properties os composite membranes composed of cation-exchange membranes and polypyrrole. **Macromolecules**, 29 (1996) 4029-4035.

33 NAGARALE, R. K.; GOHIL, G. S.; SHAHI, V. K. Recent developments on ion – exchange membranes and electromembranes processes. **Advances in Colloid and Interface Science**, 119 (2006) 97-130.

34 CHAABANE, L.; BULVESTRE, G.; INNOCENT, C.; POURCELLY, G.; AUCLAIR, B. Physicochemical characterization of ion-exchange membranes in water–methanol mixtures. **European Polymer Journal**, 42 (2006) 1403-1416.

35 GODINO, M.P.; BARRAGÁN, V. M.; IZQUIERDO , M. A.; VILLALUENGA, J. P. G.; SEOANE, B.; RUIZ-BAUZÁ, C. Study of the activation energy for transport of water and methanol through a Nafion membrane. **Chemical Engineering Journal**, 152 (2009) 20-25.

36 SHIRAKAW, H.; LOUIS, E.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers – Halogen Derivates of Polyacetylene, ((CH)<sub>X</sub>). **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, 16 (1977) 578-580.

37 SALAMIFAR, E.; AYATOLLAHI, M.; MOUSAVI, M. F. Ion transport and degradation studies of a polyaniline-modified electrode using SECM. **Electrochemical Acta**, 54 (2009) 4638-4646.

38 UNSWORTH, J.; LUNN, B. A.; INNIS, P. C.; JIN, Z.; KAYNAK, A.; BOOTH, N. G. Technical review: conducting polymer electronics. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, 3 (1992) 380–95.

---

39 BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity. **Synthetic Metals**, 156 (2006) 1148–54.

40 BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHAA, N. K.; LEEB, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, 34 (2009) 783–810.

41 FREITAS, P. S. Síntese da Polianilina em Escala Piloto e seu Processamento. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Campinas (2000) UNICAMP.

42 STILWELL, D. E.; PARK, S. M. Electrochemistry of Conductive Polymers II – Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline. **Journal Electrochemical Society**, 135 (1988) 2254-2262.

43 STILWELL, D. E.; PARK, S. M. Electrochemistry of Conductive Polymers VI – Electrochemical Studies on Polyaniline Degradation. **Journal Electrochemical Society**, 135 (1988) 2497-2502.

44 SHIM, Y. B.; PARK, J. H. Humidity sensor using chemically synthesized poly (1,5 diaminonaphthalene) doped with carbon. **Journal Electrochemical Society**, 147 (2000) 2576-2592.

45 MENEGUZZI, A.; PHAM, M. C.; FERREIRA, C. A.; LACROIX, J. C.; AEIYACH, S.; LACAZE, P. C. Electroactive poly(aromatic amine) films deposited on mild steel. **Synthetic Metals**, 102 (1999) 1390-1391.

46 ARMELIN, E.; MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A.; ALEMÁN, C. Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion. **Surface and Coatings Technology**, In Press, Accepted Manuscript, Available online 16 June 2009.

47 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. **Applied Physics Letters**, 51 (1987) 913-915.

---

48 DE PAOLI, M. A.; NOGUEIRA, A. F.; MACHADO, D. A.; LONGO, C. All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances. ***Electrochemical Acta***, 46 (2001) 42-43.

49 MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e Propriedades. ***Química Nova***, 19 (1996) 388-399.

50 MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. ***Química Nova***, 23 (2000) 204-215.

51 GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. ***Synthetic Metals***, 36 (1990) 139-182.

52 JAYAKANNAN, M.; ANILKUMAR, P.; SANJU, A. Synthesis and characterization of new azobenzenesulfonicacids doped conducting polyaniline. ***European Polymer Journal***, 42 (2006) 2623-2631.

53 PRASANNAN, A.; SOMANATHAN, N.; HONG, P-D; CHUANG, W-T. Studies on polyaniline–polypyrrole copolymer micro emulsions. ***Materials Chemistry and Physics***, 116 (2009) 406-414.

54 MOHAMAD, M. A.; ZAKI, E. A. Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films. ***European Polymer Journal***, 44 (2008) 3741-3747.

55 ROICHMAN, Y.; TITELMAN, G. I.; SILVERSTEIN, M. S.; SIEGMANN A.; NARKIS, M. Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene. ***Synthetic Metals***, 98 (1999) 201-209.

56 SUN, Q.; DENG, Yulin. Morphology studies of polyaniline lengthy nanofibers formed via dimers copolymerization approach. ***European Polymer Journal***, 44 (2008) 3402-3408.

57 SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A. Polyaniline conformation studies in conductive blends using resonance Raman spectroscopy. ***Synthetic Metals***, 119 (2001) 331-332.

---

58 BERNARD, M-C.; GOFF, A. H-L. Raman spectroscopy for the study of polyaniline. **Synthetic Metals**, 85 (1997) 1145-1146.

59 RODRIGUES, P. C.; MURARO, M.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P.; ABBATE, M.; SCHEREINER, W. H.; GOMES, M. A. B. Polyaniline/lignin blends: thermal analysis and XPS. **European Polymer Journal**, 37 (2001) 2217-2223.

60 PROKE, J.; STEJSKAL, J. Polyaniline prepared in the presence of various acids: 2. Thermal stability of conductivity. **Polymer Degradation and Stability**, 86 (2004) 187-195.

61 MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: Where are we headed? **Synthetic Metals**, 84 (1997) 27-34.

62 DALAS, E.; SAKKOPOULOS, S.; VITORATOS, E. Thermal degradation of the electrical conductivity in polyaniline and polypyrrole composites. **Synthetic Metals**, 114 (2000) 365-368.

63 MATVEEVA, E. S. Residual water as a factor influence the electrical properties of polyaniline: The role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network. **Synthetic Metals**, 79 (1996) 127-139.

64 DE PAOLI, M-A; GAZOTTI, W. Conductive Polymer Blends: Preparation, properties and applications. **Macromolecular Symposia**, 189 (2002) 83-103.

65 NICHU, M. E.; HU, H. Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 63 (2002) 423-435.

66 FERREIRA, C. A.; SCHERER, R.; BERNARDES, A. M.; FORTE, M. M. C.; FERREIRA, J. Z. Preparation and physical characterization of a sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) and polypyrrole composite membrane. **Materials Chemistry and Physics**, 71 (2001) 131-136.

67 IKKALA, O. T.; LAAKSO, J.; VÄKIPARTA, K.; VIRTANEN, E.; RUOHONEN, H.; JÄRVINEN, H.; TAKA, T.; PASSINIEM, P. I.; ÖSTERHOLM, J. E.; CAO, Y.; ANDREATTA, A.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. Counter-ion induced processibility of polyaniline: Conducting melt processible polymer blends. **Synthetic Metals**, 69 (1995) 97-100.

---

68 AMADO, F. D. R.; RODRIGUES L. F. Jr.; RODRIGUES, M. A. S.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; FERREIRA, C. A. Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electro dialysis. **Desalination**, 186 (2005) 199-206.

69 MARTINS, C. M.; DE PAOLI, M. A. Antistatic thermoplastic blend of polyaniline and polystyrene prepared in a double-screw extruder. **European Polymer Journal**, 41 (2005) 2867-2873.

70 VOGEL, A. I. Vogel's Textbook of qualitative chemical analysis. Longman Scientific and Technical, Harlow, (1989).

71 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley Ed; New York, 1991.

72 CANEVAROLO, S. V. Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. Editora Artliber, São Paulo, 2007.

73 WAN, M. The influence of polymerization method and temperature on the absorption spectra and morphology of polyaniline. **Synthetic Metals**, 31 (1989) 51-59.

74 HSU, W. Y.; GIERKE T. D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes, **Journal of Membrane Science**, 13 (1983) 307-326.

75 MIYOSHI, H.; KATAOKA, T. Estimation of the limiting current density in electro dialysis with both spacer and space. **Separation Science and Technology**, 24 (1989) 507-515.

76 BOOSTER, J. L.; VAN, S. A.; REUTER, M. A. Opposing scaling and fouling during electro dialysis of sodium fluoride solution in a membrane cell reactor. **Hydrometallurgy**, 73 (2004) 177-187.