

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPGE3M

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE TROCA
IÔNICA A PARTIR DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E POLITIOFENO
PARA APLICAÇÃO EM ELETRODIÁLISE**

Engenheira Vanessa de Amorim Amorim

Porto Alegre
2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
PPGE3M

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE TROCA
IÔNICA A PARTIR DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E POLITIOFENO
PARA APLICAÇÃO EM ELETRODIÁLISE**

VANESSA DE AMORIM AMORIM
ENGENHEIRA QUÍMICA

Trabalho realizado no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre
2018

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos orientadores e banca examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co-orientadora: Dra. Franciéli Müller

Banca Examinadora:

Dra. Cristiane Pontes de Oliveira

IQ/UFRGS

Dra. Marcele Arais Hocevar

UNIJUÍ

Dra. Tatiane Benvenuti

PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de mestrado especialmente à memória do meu amado pai, Gilberto Antônio da Silva Amorim.

Inspiração de amor e dedicação ao trabalho, às pessoas e principalmente à família. Toda minha admiração, orgulho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar esse trabalho, é muito emocionante poder agradecer aos amigos, colegas, professores e familiares que contribuíram cada um a seu modo para que essa dissertação se concretizasse. As palavras de apoio, os conhecimentos compartilhados e a cooperação familiar, são motivos para agradecer.

Ao professor Carlos Arthur Ferreira, o meu reconhecimento pela orientação no desenvolvimento desta dissertação e à professora Franciélli Müller pela co-orientação e apoio durante o meu mestrado.

Aos professores César Liberato Petzhold, Daniel Eduardo Weibel e Emilse Maria Agostini Martini, aos técnicos e alunos do PPGE3M e do Instituto de Química que contribuíram de alguma maneira para o meu crescimento durante este trabalho.

Agradeço ao PPGE3M e ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS e especialmente aos colegas Micheli de Souza Haack, Mauro Ricardo Silveira e Ana Kelly Cattelan pelo grande apoio. Registro meu agradecimento à Marcele Arais Hocevar e à Betina Hansen, que começaram o estudo com o politiofeno e depois compartilharam comigo a ideia de sua aplicação em membranas.

Aos laboratórios da UFRGS: LACOR, Labiomat, LAFOS, LAMOCA, Central Analítica do IQ, CMM, CNANO, LRC e Laboratório de Equipamentos Especiais do ICTA. Foi um privilégio poder frequentar esses laboratórios e utilizar seus equipamentos para a realização das caracterizações das minhas amostras, enriquecendo a minha formação como mestra.

Às alunas bolsistas de iniciação científica, minhas queridas pesquisadoras, Gislaine de Moura Bomfim, Marcela Santos de Fernandes e Alessandra Soares de Oliveira, pela amizade, incentivo e colaboração na realização dos muitos experimentos do meu mestrado. Foi ótimo trabalhar com vocês!

Ao Instituto de Química da UFRGS, onde sou servidora, fica registrada minha gratidão pelo incentivo ao estudo de todos os servidores, especialmente pelos meus chefes do Departamento de Físico-Química e Direção desse Instituto. Também é importante reconhecer e valorizar a CQTec-IQ, Comissão de Qualificação dos Técnicos do Instituto de Química, e a EDUFRGS, Escola de Desenvolvimento de Servidores da UFRGS, como ferramentas de estímulo à qualificação dos servidores da universidade.

Um agradecimento especial aos colegas que compartilharam comigo seus conhecimentos com muita dedicação, Daiani Canabarro Leite, Eduardo Henrique Rotta, Tatiane Benvenuti, Guilherme Kretzmann Belmonte e João Henrique Lindner Moura, que além de grandes amigos tornaram-se minhas referências nas suas áreas de trabalho. Agradeço também as contribuições das minhas colegas e amigas Andressa Bacalau Diprat, Fabiana Nogueira Grosser, Gabriela Negrini Wentz, Letícia Zanchet e do amigo Renan Guedes Maidana.

Pela amizade, empatia, coleguismo e pelas conversas animadas e inteligentes, deixo registrado meu agradecimento ao Rafael Marques Müller, meu grande amigo e colega de trabalho. À Flavia Bernardi, que juntamente com o Rafa, me deu todo suporte para que eu conseguisse conciliar o trabalho e o mestrado. Agradeço também à minha amiga de fé e ex-colega de trabalho Denise Bohn Kobelinsk.

Minha gratidão a toda a minha família, que é inspiradora e a quem sempre recorro quando mais preciso: minha mãe e meus irmãos, Maria Margarete de Amorim Amorim, Marcos Daniel Amorim de Amorim e Rafael Amorim de Amorim e minhas cunhadas Patrícia Porto e Wanessa Mendes de Araújo Amorim. Agradeço também todo empenho que meu pai Gilberto Antônio da Silva Amorim dedicou em vida, juntamente com a minha mãe, para a nossa educação e todos os ensinamentos e experiências de vida compartilhadas em família.

Agradeço também à Miriam Rosane da Silva Coruja, a minha vó emprestada Maria Edi da Silva Coruja, às pretinhas Antônia Coruja da Costa e

Alícia Coruja da Costa e seus pais Vanessa Coruja de Aguiar e Alexandre da Costa por toda a assistência e carinho dedicados a nós.

Por fim, segue meu agradecimento especial ao meu marido Dorival Cardoso de Aguiar Junior pelo amor, cumplicidade, compreensão e parceria que vem desde o Ensino Médio. À nossa filha Giovana Amorim de Aguiar, meu pacotinho de fofura, que me acompanha nos estudos desde a graduação enquanto estava na barriga da mamãe. Todo meu amor e agradecimento a vocês dois.

Sem vocês a conclusão deste trabalho não seria possível. Muito obrigada por estarem sempre presentes, alegrando os meus dias!!

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

1. 22º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 6-10 de novembro, 2016, Natal, Brasil.
MEMBRANAS ANIÔNICAS HETEROGÊNEAS DESENVOLVIDAS A PARTIR DE RESINA DE TROCA IÔNICA E MATRIZ DE POLISULFONA PARA APLICAÇÃO EM ELETRODIÁLISE.
Amorim, V.A.; Müller, F.; Meneguzzi, L.O.; Hocevar, M.A.; Hansen, B.; Ferreira, C.A.
2. 22º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 6-10 de novembro, 2016, Natal, Brasil.
FUNCIONALIZAÇÃO DE POLISULFONA PARA DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA ÂNION SELETIVA: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.
Amorim, V.A.; Müller, F.; Meneguzzi, L.O.; Bomfim, G.M.; Hocevar, M.A.; Hansen, B.; Ferreira, C.A.
3. 22º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 6-10 de novembro, 2016, Natal, Brasil.
MEMBRANA ÍON SELETIVA: ESTUDO DA INSERÇÃO DE POLITIOFENO EM MATRIZ DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO).
Hocevar, M.A.; Müller, F.; Hansen, B.; Amorim, V.A.; Meneguzzi, L.O.; Ferreira, C.A.
4. 22º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 6-10 de novembro, 2016, Natal, Brasil.
MEMBRANAS PARA ELETRODIÁLISE DESENVOLVIDAS A PARTIR DE BLENDS DE PS E SEBS COM PANI EM SOLUÇÃO.
Hocevar, M.A.; Hansen, B.; Müller, F.; Amorim, V.A.; Ferreira, C.A.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
LISTA DE TRABALHOS GERADOS	VIII
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLO	XVI
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XX
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3 REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1 MEMBRANAS.....	5
3.1.1 Membranas íon seletivas	6
3.1.2 Características das membranas íon seletivas para eletrodialise	8
3.1.3 Classificação das membranas poliméricas íon seletivas	10
3.1.3.1 Classificação das membranas quanto à morfologia.....	10
3.1.3.2 Classificação das membranas quanto à distribuição das cargas...	11
3.1.3.2.1 Membranas Homogêneas.....	11
3.1.3.2.2 Membranas Heterogêneas	13
3.1.4 Transporte iônico em membranas homogêneas e heterogêneas	14
3.2 Polímero Condutor.....	15
3.2.1.1 Polítiofeno	16
3.2.1.2 Polimerização em Emulsão	17
3.2.1.3 Síntese de politiofeno por polimerização em emulsão.....	19
3.2.2 Poli(álcool vinílico)	20
3.2.3 Produção de membranas por misturas de polímeros intrinsecamente condutores - PICs - com polímeros convencionais.....	22
3.3 ELETRODIÁLISE	23
3.3.1 Reações eletroquímicas dos eletrodos	25

3.3.2 Fenômenos da eletrodialise.....	27
3.2.1 Transporte de Massa.....	28
3.3.2.1.1 Transferência iônica.....	29
3.3.2.1.2 Transferência do solvente.....	30
3.3.2.2 Fouling e Scaling nas membranas.....	30
3.3.2.3 Polarização por Concentração.....	32
3.3.3 Parâmetros de avaliação e controle da eletrodialise.....	33
3.3.3.1 Extração Percentual.....	34
3.3.3.2 Densidade de Corrente Limite.....	34
4 EXPERIMENTAL.....	36
4.1 MATERIAIS.....	36
4.2 SÍNTESE DO POLÍMERO.....	36
4.3 SÍNTESE DAS MEMBRANAS.....	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLITIOFENO.....	40
4.4.1 Viscosidade Intrínseca.....	40
4.4.2 Massa Específica.....	41
4.4.3 Condutividade.....	41
4.4.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	42
4.4.5 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	42
4.4.6 Rendimento por Gravimetria.....	43
4.4.7 Teor de Sólidos por Gravimetria.....	44
4.4.8 Potencial Zeta (ZP).....	45
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	46
4.5.1 Absorção de água (Swelling).....	46
4.5.2 Capacidade de Troca Iônica – CTI.....	46
4.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS.....	47
4.5.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	49
4.5.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	49
4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
4.5.7 Perfilometria Óptica.....	50
4.5.8 Ângulo de Contato em Água (<i>WCA – Water Contact Angle</i>).....	50
4.5.9 Propriedades mecânicas.....	52

4.6 APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS EM ELETRODIÁLISE	52
4.6.1 Ensaio em célula de bancada	52
4.6.2 Determinação da Densidade de Corrente Limite	54
4.6.3 Percentual de Extração iônica	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLITIOFENO.....	56
5.1.1 Potencial Zeta (ZP)	58
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	58
5.2.1 Capacidade de troca iônica, Absorção de água e Condutividade.....	58
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	63
5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	66
5.2.4 Análises das Superfícies das Membranas	68
5.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
5.2.4.2 Perfilometria Óptica	71
5.2.5 Ângulo de Contato em Água (<i>WCA – Water Contact Angle</i>)	74
5.2.6 Propriedades Mecânicas	76
5.3 DESEMPENHO DAS MEMBRANAS EM ELETRODIÁLISE	76
5.3.1 Densidade de Corrente Limite	76
5.3.2 Extração Percentual de Íons.....	78
5.3.3 Determinação das curvas de potencial	81
5.3.4 Comparação dos resultados com estudos anteriores	83
6 CONCLUSÃO	85
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8 REFERÊNCIAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma membrana íon seletiva catiônica [18].	7
Figura 2 - Classificação das membranas quanto às suas morfologias [10].	11
Figura 3 - Esquema de reação de sulfonação para obtenção de membrana catiônica homogênea. (A) produção de acetilsulfato e (B) sulfonação do poliestireno [26].	12
Figura 4 - Etapas das reações de clorometilação e aminação quaternária para obtenção de membrana aniônica homogênea [27].	13
Figura 5 - Distribuição conceitual dos grupos funcionais em membranas íon seletivas catiônicas (A) homogênea e (B) heterogênea [27].	14
Figura 6 - Vista transversal do movimento dos contra-íons através das membranas íon seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas [27].	15
Figura 7 - Faixa de condutividades possíveis de um polímero condutor [34].	16
Figura 8 - Estrutura geral do politiofeno	16
Figura 9 - Tipos de derivados do politiofeno (a) derivados 3-substituídos e (b) derivados 3- e 4-substituídos.	17
Figura 10 - Esquema representativo da polimerização em emulsão	18
Figura 11 - Ilustração esquemática da polimerização do tiofeno em emulsão: a) mecanismo de obtenção de nanopartículas de poliotiofeno via polimerização oxidativa catalisada por FeCl_3 e b) Mecanismo da reação de obtenção do politiofeno através da polimerização [40].	20
Figura 12 - Estrutura molecular do PVA.	20
Figura 13 - Estrutura molecular do glutaraldeído.	22
Figura 14 - Representação esquemática de um sistema de eletrodialise.	24
Figura 15 - Diagrama esquemático do perfil de concentração do contra-íon no compartimento diluído e concentrado [12].	32
Figura 16 - Curva característica de Va/i versus $1/i$ para determinação da densidade de corrente limite em uma célula de ED.	35

Figura 17 - Estrutura molecular do tensoativo dodecil sulfato de sódio utilizado para síntese de politiofeno via polimerização em emulsão em meio aquoso. ...	37
Figura 18 - Curvas de conversão da reação de síntese do politiofeno em emulsão [40].	37
Figura 19 - Evolução da reação de polimerização em emulsão do politiofeno após (a) $t = 0$, (b) $t = 45$ min, (c) $t = 75$ min e (d) $t = 480$ min.	38
Figura 20 - Separação do politiofeno por: (a) desestabilização da emulsão com ácido, (b) filtração com bomba de vácuo em funil de Büchner e (c) lavagem da amostra.	38
Figura 21 - Imagens Digitais das membranas sintetizadas: (A) PVA/PT 1:0,15; (B) PVA/PT-GA 1:0,15; (C) PVA/PT 1:1 e (D) PVA/PT-GA 1:1.	40
Figura 22 – Sólidos não voláteis para determinação do rendimento por gravimétrica.	43
Figura 23 - Sistema utilizado para medidas de condutividade: a) configuração de montagem da célula (A) parafusos e porcas que fixam a célula, (B) blocos de Teflon®, (C) eletrodos de contato, (D) membrana polimérica; b) célula fechada e (c) circuito elétrico equivalente proposto por Müller et al. [84].	49
Figura 24 - Representação do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície sólida, plana e horizontal. γ_{SV} é a energia de superfície do sólido, γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e γ_{SL} a energia da interface sólido/líquido.	51
Figura 25 - Sistemas de eletrodialise de bancada a) três compartimentos e b) cinco compartimentos [Adaptado de 7].	53
Figura 26 - Sistema de eletrodialise para ensaio de bancada com célula de três compartimentos.	53
Figura 27 - Célula de eletrodialise ED de bancada de cinco compartimentos [69].	55
Figura 28 - Gráfico de Bode das membranas catiônicas (A) Bode módulo e Bode ângulo de fase em função do log da frequência (B) Bode módulo ampliado.	62
Figura 29 - Gráficos de Nyquist das membranas.	63
Figura 30 - Espectro FTIR do PVA e do PT.	64

Figura 31 - Espectro FTIR das amostras (a) PVA/PT 1:0,15, (b) PVA/PT-GA 1:0,15, (c) PVA/PT 1:1 e (d) PVA/PT-GA 1:1.....	65
Figura 32 - Análise termogravimétrica das amostras individuais dos polímeros PVA e PT e das amostras das membranas PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:1, PVA/PT-GA 1:0,15, PVA/PT 1:0,15.....	67
Figura 33 - Micrografias de MEV da superfície de (A) Filme de PT, (B) Emulsão de PT previamente diluído em água (C) PVA.....	69
Figura 34 - Micrografias de MEV da superfície das membranas com magnificação de 500 x (A) PVA/PT 1:0,15, (B) PVA/PT 1:1 (C) PVA/PT-GA 1:0,15 e (D) PVA/PT-GA 1:1.	70
Figura 35 - Micrografias da superfície da membrana PVA/PT-GA 1:1 após tratamento térmico de 72 h.....	71
Figura 36 - Imagens topográficas da superfície das membranas (A) PVA/PT-GA 1:1, (B) PVA/PT 1:1, (C) PVA/PT-GA 1:0,15 e 1:1 (D) PVA/PT 1:0,15. Esquerda: imagem frontal. Direita: imagem 3D.....	73
Figura 37 - Extração percentual de sódio para as membranas Selemion® CMT, PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:1, PVA/PT-GA 1:0,15 e PVA/PT 1:0,15. Eletrodialise realizada em célula de três compartimentos, com tempo de ensaio de 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	79
Figura 38 - Extração percentual de sódio para as membranas Selemion® CMT e PVA/PT-GA 1:0,15. Eletrodialise realizada em célula de cinco compartimentos, com 240 min de ensaio e densidade de corrente de 5,31 mA/cm ² para a membrana Selemion® em sistema com 16 cm ² de área de membrana.	80
Figura 39 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de remoção de Na ⁺ com as membranas sintetizadas (PVA/PT-GA 1:0,15, PVA/PT 1:0,15, PVA/PT-GA1:1 e PVA/PT 1:1) e a membrana comercial Selemion®CMT em célula de cinco compartimentos.....	81
Figura 40 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de remoção de Na ⁺ com as membrana sintetizada PVA/PT-GA 1:0,15 e a membrana comercial Selemion® CMT em célula de três compartimentos.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise [14,19, 20].....	7
Tabela 2 - Características das membranas catiônicas.....	39
Tabela 3 - Massa molar numérica média M_n , massa molar ponderal média M_w , polidispersão (M_w/M_n) e raio hidrodinâmico (Rh).....	57
Tabela 4 - Viscosidade intrínseca (η), Massa específica (ρ) e Condutividade iônica (σ).	57
Tabela 5 – Rendimento da polimerização (%) e Teor de Sólidos (%).	58
Tabela 6 - Valores de espessura, absorção de água e capacidade de troca iônica para as membranas produzidas a partir de PVA e PT com e sem glutaraldeído.....	59
Tabela 7 - Medidas de rugosidade e da área superficial obtidas por perfilometria óptica.	72
Tabela 8 - Ângulo de contato das amostras de membranas e dos polímeros PT e PVA com e sem reticulante.	75
Tabela 9 - Propriedades mecânicas obtidas para as membranas cátion seletivas.	76
Tabela 10 - Densidades de corrente limite em célula de cinco compartimentos e densidade de corrente de operação, 80% da <i>ilim</i>	77
Tabela 11 - Extração percentual ($E_{\%}$) e Extração em mg/L ($E_{mg/L}$) relacionando o tipo de célula utilizado na eletrodialise.	78
Tabela 12 - Extração percentual ($E_{\%}$) relacionado ao sódio.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLO

A	área da membrana (cm ²)
a	raio da partícula (nm)
ATR	refletância total atenuada
C_c^m	concentrações do contra-íon no compartimento concentrado na camada limite (mol/L)
C_c^s	concentrações do contra-íon no compartimento concentrado no seio da solução (mol/L)
C_f	concentração do íon no compartimento diluído no tempo final (mol/L)
C_d^m	concentrações do contra-íon no compartimento diluído na camada limite (mol/L)
C_d^s	concentrações do contra-íon no compartimento diluído no seio da solução (mol/L)
C_i	concentração do íon no compartimento diluído no tempo zero (mol/L)
C_i^0	concentração inicial da espécie i (mol/L)
C_i^s	concentração da espécie i no tempo T_s
CTI	capacidade de troca iônica (mequiv.g ⁻¹)
CVC	curvas potencial-corrente
ddp	diferença de potencial (V)
DLS	espalhamento de luz dinâmico
E	módulo de Young, potencial elétrico (V)
E%	extração percentual
E_c	eficiência de corrente
ED	eletrodialise
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
$E_{mg/L}$	extração mg/L
F	constante de Faraday (C/mol)
f(ka)	função de Henry
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier

G	aceleração da gravidade (m/s^2)
GA	Glutaraldeído
GH	grau de hidrólise
GPC	cromatografia de permeação em gel
I	corrente elétrica (A)
I	densidade de corrente (mA/cm^2)
i_{lim}	densidade de corrente limite (mA/cm^2)
K	constante do viscosímetro
L	comprimento do capilar
MEV	microscopia eletrônica de varredura
M_{APh}	massa de amostra e hidroquinona na placa de petry (g)
M_h	massa de hidroquinona (g)
M_m	massa de monômero adicionada inicialmente (g)
\bar{M}_n	massa molar numérica média (g/mol)
M_p	massa da placa de petry (g)
M_{seca}	massa seca de membrana
M_{SL}	massa total de sólidos não voláteis presentes no látex final (g)
M_{SNV}	massa de sólidos não voláteis (g)
M_{SNVi}	massa de sólidos voláteis adicionados no tempo zero (g)
$M_{úmida}$	massa úmida de membrana
\bar{M}_w	massa molar ponderal média (g/mol)
Na^+	cátion sódio
P.A.	para análise
PDI	índice de polidispersão
PICs	polímeros intrinsecamente condutores
ppm	partes por milhão
PT	Politiofeno
PVA	poli(álcool vinílico)
PZ	potencial zeta
R	resistência (Ω)
r	raio do capilar do viscosímetro de Ubbelohd (m)

R_a	resistência aparente do sistema (ohm)
R_h	raio hidrodinâmico (nm)
$R_{\%PT}$	rendimento percentual de poliofeno
t	tempo, tempo de escoamento (s)
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano
U_E	mobilidade eletroforética
Uv-vis	escala do espectro eletromagnético entre o ultravioleta e a luz visível
WCA	ângulo de contato em água
Z	impedância (Ω)
Z'	contribuição resistiva para a impedância (Ω)
Z''	contribuição capacitiva e indutiva para a impedância (Ω)
Δn	variação do número de mols de íons transferidos
ΔP	diferença de pressão
Δt	tempo de ensaio (s)
E	constante dielétrica
$\epsilon_{\sigma máx}$	elongação na tensão máxima (%)
P	massa específica (g/mL)
Σ	condutividade iônica (S/cm)
$\sigma_{máx}$	tensão máxima (MPa)
η	viscosidade intrínseca (mPa.s)
ζ	potencial zeta (mV)
Φ_m	potencial da membrana (V)

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias para produção de novas membranas seletivas tem impulsionado a eletrodialise como uma alternativa aos processos convencionais para tratamento de efluentes com alta carga de íons metálicos. As características finais de uma membrana funcionalizada dependem dos materiais e do modo de preparação escolhidos para sua fabricação. As blendas apresentam-se como opções promissoras para a confecção de filmes contendo grupos iônicos, os quais conferem características de íon seletividade a esses materiais. Neste estudo, foram sintetizadas membranas a partir da inserção de politiofeno (PT) em matriz de poli(álcool vinílico) (PVA) em diferentes proporções, com e sem adição de agente reticulante glutaraldeído (GA), por evaporação do solvente com posterior tratamento térmico. Desta maneira, foi possível interpretar a influência da concentração de PT e da reticulação química nas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, eletroquímicas e de transporte iônico atribuídas às membranas. O PT empregado nas blendas foi previamente sintetizado via polimerização em emulsão, sendo caracterizada a reação e suas propriedades químicas e físicas, como massa molar média, tamanhos e cargas das partículas dispersas. Já as amostras das membranas foram submetidas a ensaios de microscopia eletrônica de varredura e perfilometria óptica para avaliação de suas morfologias, enquanto que a verificação da estabilidade térmica foi obtida por análise termogravimétrica e sua estrutura química por espectroscopia de infravermelho. A condutividade iônica e capacidade de troca iônica confirmaram que as membranas com massa superior de PT e reticuladas com GA apresentaram elevado potencial de transferência de íons. Enquanto que a maior proporção de PVA conferiu melhores propriedades mecânicas ao material. Através dos ensaios de eletrodialise para verificação da extração de íons Na^+ da solução tratada, utilizando sistemas de três e cinco compartimentos, as membranas sintetizadas tiveram seus desempenhos comparados ao da membrana comercial Selemion[®] CMT. Os resultados mais promissores foram alcançados para as membranas reticuladas quimicamente e com maiores concentrações de PT.

ABSTRACT

The development of new technologies for the production of new selective membranes has propelled electrodialysis as an alternative to the conventional processes for treatment of effluents with large amounts of metallic ions. The final characteristics of a functionalized membrane depend on the materials and preparation methods chosen for its fabrication. The blends are presented as promising options for the production of films containing ionic groups, which confer characteristics of ion selectivity to these materials. In this study, membranes were synthesized from the insertion of polythiophene (PT) in a poly(vinyl alcohol) (PVA) matrix in different proportions, with and without adding a glutaraldehyde (GA) crosslinking agent, by solvent evaporation with following thermal treatment. As such, it was possible to interpret the influence of PT concentration and chemical crosslinking in the thermal, mechanical, chemical, electrochemical and ionic transportation properties attributed to the membranes. The PT employed in the blends was previously synthesized via emulsion polymerization, with the reaction and its chemical and physical properties characterized, such as mean molar mass, size and charge of the scattered particles. The membrane samples were subjected to scanning electron microscopy and optical profilometry for the evaluation of their morphologies, while the thermal stability was verified by thermogravimetric analysis and its chemical structure by infrared spectroscopy. The ionic conductivity and ion exchange capacity confirmed that the membranes with superior PT mass and crosslinked with GA presented a higher potential for ion transfer. Meanwhile, the higher proportion of PVA bestows better mechanical properties to the material. Through electrodialysis tests for the verification of the extraction of Na⁺ ions of the treated solution, using three and five compartment systems, the synthesized membranes had their performance compared to the commercial membrane Selemion® CMT. The most promising results were achieved for the crosslinked membranes with higher PT concentrations.

1 INTRODUÇÃO

Associa-se, normalmente, o bem estar social ao crescimento econômico. Contudo, da maneira como o desenvolvimento está estruturado, as mudanças sociais estão ocorrendo em detrimento de impactos ambientais que comprometem de forma imensurável os recursos naturais do planeta. Em função disto, é fundamental a aplicação de medidas para mitigar e prevenir os impactos ambientais causados pela poluição. Dentro deste contexto, na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, realizada em 1972 em Estocolmo, surgiu o enfoque baseado nos princípios do desenvolvimento sustentável, que exige o uso de novas tecnologias para minimizar a geração de resíduos na fonte, além da responsabilidade perante o uso coerente dos recursos naturais.

Visando reduzir os impactos ambientais causados pela contaminação das águas por substâncias tóxicas, o lançamento de efluentes industriais é constantemente controlado para atingir padrões de concentrações iguais ou inferiores aos estabelecidos pela legislação para cada poluente. Sendo assim, é exigido das fontes o tratamento prévio dos efluentes antes do lançamento destes nos mananciais. Além disto, cada vez mais as empresas vem implementando práticas preventivas através da chamada produção mais limpa (P+L), que além de abrandar os impactos ambientais, ocasiona menores gastos econômicos devido à racionalização do uso de matérias-primas, tornando as empresas mais competitivas.

Há preocupação crescente com a preservação dos recursos hídricos, uma vez que os produtos químicos em excesso e os subprodutos das reações dispersos em água, geram efluentes com alta capacidade de contaminação e deterioração do meio ambiente, além de representar desperdício de matéria-prima que poderia ser reaproveitada. Contudo, os tratamentos convencionais normalmente utilizados para tratamentos de efluentes apresentam limitações, pois demandam alto consumo de reagentes, geram novos resíduos, não são eficientes para remoção dos poluentes emergentes e não permitem

recuperação de substâncias dos efluentes, nem o reuso da água, em alguns casos. Com isto, há cada vez mais necessidade do desenvolvimento de tecnologias limpas no Brasil, que possibilitem, por exemplo, reduzir ao máximo a contaminação dos recursos hídricos e viabilizar a produção de água em condições de reuso como opção aos processos de fim de tubo [1]. Portanto, atualmente o tratamento de efluentes é um desafio de caráter econômico e ambiental para o setor industrial do país.

Além das vantagens que o tratamento de efluentes traz à economia e ao meio ambiente, a preocupação com o abastecimento público tem promovido a busca por alternativas para obtenção de água potável em diversos locais do mundo e com isto, tem estimulado avanços nas pesquisas sobre os processos de separação por membranas para tratamento de águas. No caso do Brasil, o polígono das secas, situado na região nordeste do país, está sujeito a repetidas crises de prolongamento das estiagens devido ao perfil da distribuição pluviométrica ao longo do ano. Nestes locais, é comum construir açudes e fazer perfurações de poços artesianos com o intuito de armazenar a água superficial e aproveitar água subterrânea respectivamente, para amenizar os problemas da escassez de água [2, 3].

Porém, tanto as águas superficiais quanto as subterrâneas apresentam alta concentração de sais devido à composição das rochas e solos com os quais a água tem contato, sendo as subterrâneas mais concentradas que as superficiais [4, 5]. Na água da chuva, por exemplo, após escoamento superficial, é observado aumento da concentração salina de até quatro vezes, que após infiltração no solo pode aumentar mais de cinquenta vezes [6, 7]. Segundo a Organização Mundial de Saúde, a água que apresentar concentração de sal acima de 500 ppm é considerada salobra [8], sendo assim as águas dessas fontes necessitam passar por processo de dessalinização.

O emprego de técnicas que utilizam membranas para separação das espécies iônicas encontra-se em ampla expansão. Com isto, a eletrodialise vem ganhando destaque como processo de tratamento de águas. Esta técnica se baseia na separação de uma solução iônica por meio da aplicação de uma densidade de corrente como força motriz dos fenômenos de transferência dos

íons através das membranas seletivas, promovendo o transporte, separação e concentração destes íons. Portanto, a eletrodialise pode ser aplicada como tratamento de efluentes, tanto para seu posterior lançamento nos mananciais, como para produção de água de reuso e para reaproveitamento ou recuperação de componentes presentes nos descartes líquidos das indústrias, além de tornar potáveis águas salobras pela dessalinização das mesmas, viabilizando o abastecimento público em locais com escassez de água.

O desenvolvimento da técnica de eletrodialise está diretamente relacionado aos avanços de novas tecnologias envolvendo membranas, visando à melhoria de suas propriedades de transporte. Contudo, a aplicação da eletrodialise em grande escala para tratamento de efluentes é recente, além disto, ainda não há fabricação de membranas com essa finalidade no Brasil, fazendo que o alto custo de importação torne o processo oneroso. Estas limitações se enquadram como motivação aos estudos desta área para substituição das membranas disponíveis no mercado o que tornará a eletrodialise mais acessível e viável às indústrias locais.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de materiais capazes de combinar alta condutividade iônica e durabilidade, boa resistência mecânica, permeabilidade reduzida e promover produção otimizada tornou-se um dos maiores desafios no campo de novos materiais poliméricos para aplicações em eletrodialise [9].

Nesse sentido, a proposta desta dissertação reside no estudo de assuntos relativos ao desenvolvimento da tecnologia de membranas de troca iônica para aplicação em eletrodialise. Para isto, membranas sintetizadas a partir da introdução de PT em matriz de PVA foram estudadas através da avaliação de seus desempenhos no processo de eletrodialise e caracterização de suas propriedades físico-químicas, mecânicas e elétricas.

Sobre os procedimentos experimentais serão apresentados os materiais, as metodologias e os equipamentos empregados para as sínteses do PT e das membranas, bem como para as suas caracterizações e aplicação em eletrodialise. Por último, serão apresentados os resultados, as interpretações destes e sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é o desenvolvimento, caracterização e avaliação do desempenho de membranas poliméricas catiônicas, a partir de PVA e PT, para aplicação no tratamento de soluções contendo cátions, utilizando o processo de eletrodialise.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, apresenta-se:

- Sintetizar politiofeno via polimerização em emulsão;
- Avaliar as características da reação de polimerização em emulsão (rendimento e conversão por gravimetria), do látex contendo politiofeno (condutividade, pH, massa específica e viscosidade) e do politiofeno propriamente dito (massa molar, tamanho e carga de partícula, propriedade térmica por TGA e química por FTIR) e do filme seco formado após evaporação do solvente (morfologia e molhabilidade);
- Desenvolver membranas seletivas a cátions, a partir da inserção de PT em matriz de PVA envolvendo duas proporções diferentes desses polímeros, com e sem reticulante GA;
- Caracterizar as membranas em relação às suas propriedades químicas, térmicas, elétricas, mecânicas e morfológicas através de ensaios como FTIR, TGA, CTI, AA, EIS, Perfilometria Óptica, WCA, Ensaio Mecânico e MEV;
- Avaliar a densidade de corrente limite, as curvas de polarização e desempenho das membranas em eletrodialise.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O referencial teórico deste trabalho trata sobre a tecnologia das membranas, descrevendo algumas definições, características, classificações, bem como alguns tipos de polímeros que podem ser empregados nas suas sínteses e os seus métodos de análises. Além disto, trata brevemente sobre algumas características dos polímeros componentes das membranas estudadas nesta dissertação. E aborda sobre a eletrodialise e os fatores que influenciam este processo, como os parâmetros de controle e avaliação, os fenômenos envolvidos na aplicação desta técnica e as suas limitações.

3.1 MEMBRANAS

Membranas são estruturas que separam duas soluções com características diferentes, apresentando tipicamente o aspecto de filmes que barram o fluxo de algumas espécies e permitem a passagem de outras.

Aprimoramentos das tecnologias que abrangem o desenvolvimento de membranas, como as aplicações de novos materiais, podem estimular ainda mais o uso da eletrodialise como ferramenta de separação, aumentando sua competitividade. São destaques dentre as várias modalidades de membranas fabricadas, as desenvolvidas principalmente para os processos de osmose inversa, eletrodialise, diálise, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, células de combustível, permeação de gases e pervaporação [10].

Há alguns anos ocorreu um significativo crescimento do uso industrial de processos de separação por membranas, seja para separar compostos, concentrar fluidos, purificar componentes, esterilizar meios de fermentação ou soluções injetáveis, fracionar misturas, filtrar soluções, dosar remédios, remover componentes químicos e biológicos ou recuperar substâncias. Estes processos podem ser observados principalmente nas indústrias farmacêuticas, alimentícias, biotecnológicas, médicas e em tratamento de águas e despejos industriais [11, 12, 13].

3.1.1 Membranas íon seletivas

As membranas íon seletivas são empregadas em eletrodialise por permitirem o fluxo de íons, que é proporcionado pela presença de grupos funcionais em sua estrutura e ocorrência de uma diferença de potencial elétrico como força propulsora do processo de separação. Apresentam-se como estruturas sólidas em forma laminar eletrocarregadas química ou fisicamente. O termo íon seletiva designa sua capacidade principal de possibilitar a permeação seletiva em função das interações eletrostáticas que ocorrem entre as cargas das substâncias em solução e as membranas.

A relação entre os grupos carregados existentes no processo acontece da seguinte forma: há favorecimento da migração do contra-íon, íon móvel presente na solução e portador de carga oposta à carga fixa da membrana, e impedimento da migração do co-íon, íon móvel presente na solução e de carga equivalente à carga fixa da membrana.

Este mecanismo é conhecido como exclusão de Donnan e depende da valência dos co-íons e dos contra-íons, concentração da solução eletrolítica, concentração de íons fixados na membrana e afinidade entre os íons móveis e fixos, que possui muita influência na eficiência do processo, uma vez que quanto maior for este parâmetro, mais dificultado será seu transporte pela membrana. Já a seletividade depende também do raio iônico das espécies e de algumas características das membranas como sua hidrofobicidade, grau de reticulação e morfologia [14,15,16].

As membranas desta natureza são divididas basicamente em dois tipos, catiônicas e aniônicas. Esta forma de classificação é adotada de acordo com a espécie iônica a qual ela é permeável. Dentro deste contexto, a membrana será catiônica se os grupos funcionais ligados à membrana forem negativos e a migração de cátions através dos canais será favorecida. Por outro lado, a membrana será aniônica se os grupos funcionais forem positivos e a migração de ânions será beneficiada [10]. Os polímeros utilizados para síntese das membranas íon seletivas, após procedimento de preparo, apresentam ligações cruzadas e poros com tamanhos de nível molecular, de tal modo que não

comportem um fluxo significativo de água mesmo que sob pressão, mas permitem o fluxo de íons. O que garante a condução iônica de um lado ao outro da membrana são os poros ou canais que formam no seu interior uma rede interconectada, que apresenta grupos funcionais positivos, membranas aniônicas, ou negativos, membranas catiônicas, ligados quimicamente à matriz polimérica [17].

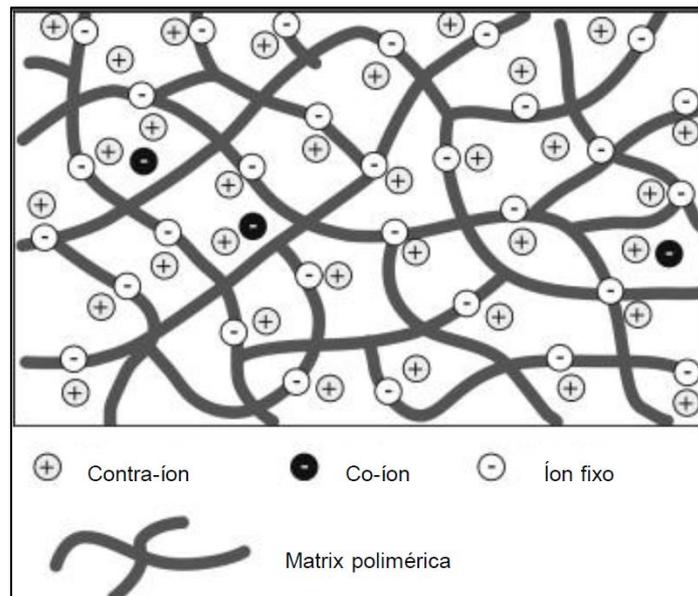


Figura 1 - Representação esquemática de uma membrana íon seletiva catiônica [18].

A tabela a seguir apresenta as duas modalidades de membranas íon seletivas, os grupos funcionais possíveis ligados ou inseridos na matriz polimérica e suas características relativas às cargas envolvidas no processo de eletrodialise, que são: as das membranas (cargas fixas), as dos íons em solução que são permeados (contra-íons) e as dos íons que são retidos pelas membranas durante o processo (co-íons).

Tabela 1 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise [14,19, 20].

Membrana	Grupos funcionais	Carga fixa	Contra-íons	Co-íons
Catiônica	$-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, $-\text{SeO}_3^-$, $-\text{AsO}_3^{2-}$	negativa	cátions	ânions
Aniônica	$-\text{NH}_3^+$, $-\text{RNH}_2^+$, $-\text{R}_2\text{NH}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$	positiva	ânions	cátions

3.1.2 Características das membranas íon seletivas para eletrodialise

A espessura, porosidade, seletividade e permeabilidade são características das membranas determinantes dos processos de separação. Quanto à resistência ao transporte de íons através das membranas, é indicado que esta seja o mais baixa possível, pois é esperado que a principal contribuição para a resistência total do sistema de separação seja da solução diluída produzida entre as membranas.

As propriedades das membranas íon seletivas são definidas pelos métodos de síntese e reagentes utilizados na fabricação das mesmas [21]. O tipo de síntese e de matriz polimérica determinam a estabilidade mecânica, química e térmica, enquanto que o tipo e concentração de cargas fixadas determinam a seletividade e resistência elétrica da membrana.

Em muitos casos, com a finalidade de conferir maior estabilidade dimensional e resistência mecânica à membrana, são utilizados tecidos na forma de rede ou tela para reforçar a matriz polimérica, tais como: tecido de fibra sintética, teflon ou nylon [22]. De modo que as membranas tenham um melhor desempenho para uso em processos de separação, é necessário que elas, além de oferecerem vida útil longa e baixos custos, apresentem algumas características que podem ser classificadas como físico-químicas e mecânicas [14]:

a) Características Físico-Químicas:

- Alta seletividade e permeabilidade iônica ou permeseletividade iônica: essa característica define a capacidade da membrana de permear íons selecionados devido às interações eletrostáticas que ocorrem durante o processo de separação. Essa propriedade é importante, pois é necessário que a membrana seja altamente permeável aos contra-íons, mas impermeável aos co-íons;
- Alta resistência química: é esperado que as membranas apresentem estabilidade em toda escala de pH (0 a 14) e na presença de agentes oxidantes;

- Baixa difusão de água: a membrana deve apresentar morfologia que não permita a passagem de água por difusão;
- Estabilidade a temperaturas de até 40 °C: as membranas não podem sofrer expansão ou contração significativa com variações de temperatura;
- Baixa resistência iônica: essa característica influencia diretamente no consumo de energia do processo, que será menor quanto menor for a resistência à passagem de íons;
- Resistência à pressão osmótica quando trabalharem entre 200 e 30.000 ppm de solução salina.

b) Características Mecânicas:

- Alta resistência mecânica;
- Estabilidade dimensional: é determinada pelo grau de inchamento da membrana, que deve ser idealmente baixo. Esse critério afeta a seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. É condicionada pela natureza do material polimérico, pela capacidade de troca iônica e pela densidade de ligações cruzadas. Característica envolve a espessura e absorção de água;
- Permeabilidade hidráulica: tendo a pressão hidrostática como força motriz, as medidas dessa propriedade fornecem informações sobre o transporte de componentes através da membrana. A presença de micro furos em uma membrana íon seletiva aumenta a permeabilidade hidráulica, além de invalidar sua aplicação;
- Características de tensão e deformação: os polímeros são conhecidos como materiais viscoelásticos, e as propriedades mecânicas são função do tempo, frequência ou temperatura.

De um modo geral, as propriedades das membranas íon seletivas são de difícil otimização, pois os parâmetros que determinam as diferentes propriedades normalmente têm efeitos opostos, por exemplo, 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 [23].

3.1.3 Classificação das membranas poliméricas íon seletivas

A classificação das membranas pode ser realizada em relação a diversos fatores: ao material de origem, à sua estrutura ou morfologia, ao fluxo de permeado, à sua capacidade seletiva, à afinidade com a água ou, entre outros, em função do seu procedimento de fabricação, de sua composição ou seu grau de heterogeneidade.

De acordo com a aplicação a que se destinam, as membranas podem apresentar diferentes estruturas e por isto podem ser classificadas de várias maneiras, como fina ou espessa, homogênea ou heterogênea, natural ou sintética, neutra ou carregada e densas ou porosas [24]. Deste modo, seguem algumas formas de classificação.

3.1.3.1 Classificação das membranas quanto à morfologia

Dependendo das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas e podem ser classificadas de acordo com a superfície da membrana em contato com a solução problema, de maneira genérica, em duas grandes categorias como densas ou porosas. Quanto à simetria, tanto as membranas densas como as porosas podem ser classificadas como isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

No caso das membranas anisotrópicas, quando as regiões com diferentes morfologias forem compostas pelo mesmo material, as membranas são chamadas anisotrópicas integrais e quando forem constituídas de materiais diferentes são denominadas anisotrópicas compostas [24]. A Figura 2 apresenta de forma esquemática de todas estas classificações.

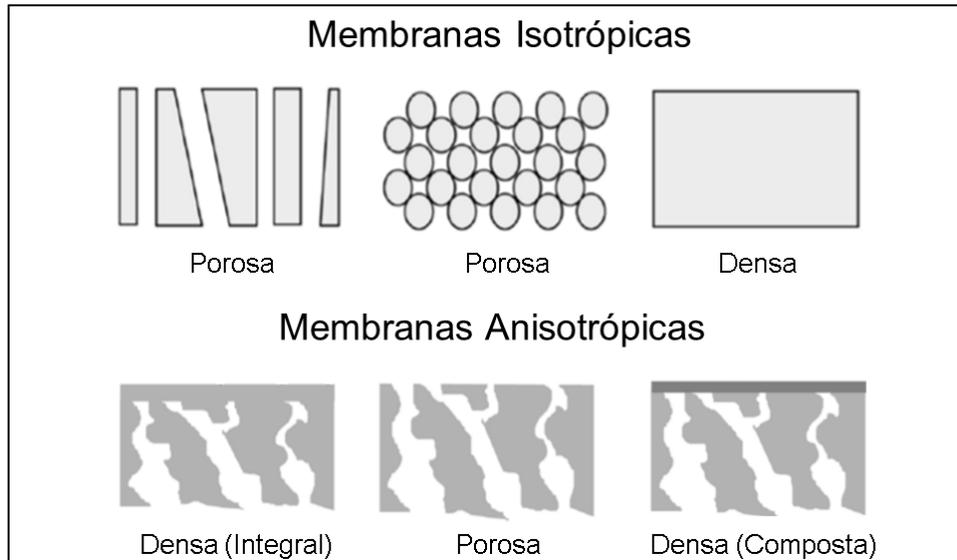


Figura 2 - Classificação das membranas quanto às suas morfologias [10].

Os parâmetros morfológicos mais importantes variam se a membrana for porosa, características como distribuição do tamanho de poros, porosidade superficial e espessura são mais relevantes. No caso das membranas densas, os fatores mais importantes são as características físico-químicas do polímero utilizado, bem como a espessura do filme polimérico [10].

3.1.3.2 Classificação das membranas quanto à distribuição das cargas

As membranas de troca iônica podem ser classificadas em função de seu grau de heterogeneidade como membranas de troca iônica homogêneas, membranas interpoliméricas, membranas microheterogêneas enxertadas e em blocos, membranas “presas” e membranas heterogêneas [25].

Contudo, grande parte das membranas de troca iônica pode ser dividida em dois grupos principais: homogêneas e heterogêneas, de acordo com sua distribuição de cargas pela estrutura do filme e seu modo de preparação.

3.1.3.2.1 Membranas Homogêneas

As membranas homogêneas são caracterizadas por apresentarem os grupos funcionais inseridos na matriz polimérica como resultado do processo

utilizado para a síntese da membrana, ou seja, os grupos funcionais, que são responsáveis pelo caráter catiônico ou aniônico das membranas, são fixados diretamente ao polímero por reações químicas.

As inserções dos grupos funcionais podem ser feitas por três vias [19]: copolimerização de um monômero que contém grupos aniônicos ou catiônicos com um monômero não funcionalizado; introdução de grupos funcionais diretamente num filme polimérico pelo enxerto de um monômero funcional ou não funcional, seguido por uma reação de funcionalização; introdução de grupos funcionais num polímero sólido ou em blendas poliméricas posteriormente dissolvidos em um solvente e processado na forma de filme.

Neste caso, como os grupos eletrocarregados são adicionados diretamente à estrutura da matriz polimérica da membrana, as cargas ficam dispostas mais uniformemente por todo o filme, por isso seu caráter homogêneo. Esta característica confere às membranas homogêneas boas propriedades eletroquímicas como alta seletividade e baixa resistência elétrica e melhores propriedades mecânicas e condutoras quando comparadas às membranas heterogêneas [19].

Para a obtenção de membranas catiônicas homogêneas pode-se proceder, por exemplo, primeiramente pela polimerização do monômero com posterior reação de sulfonação, cujo rendimento depende principalmente da razão entre a concentração dos grupos eletrocarregados e do monômero [26]. A Figura 3 apresenta um exemplo desse tipo de reação.

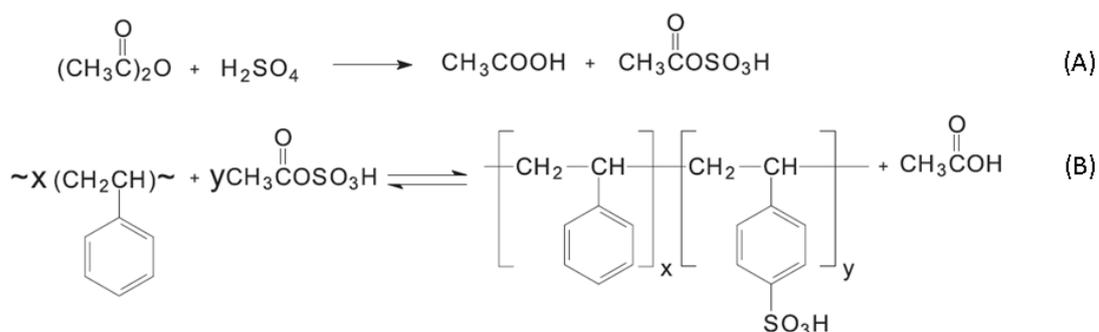


Figura 3 - Esquema de reação de sulfonação para obtenção de membrana catiônica homogênea. (A) produção de acetilsulfato e (B) sulfonação do poliestireno [26].

No caso das membranas homogêneas aniônicas, num dos mecanismos possíveis, a introdução dos grupos funcionais é realizada em duas etapas, primeiro pela reação de clorometilação e em seguida pela reação de aminação quaternária, de acordo com a reação apresentada na Figura 4.

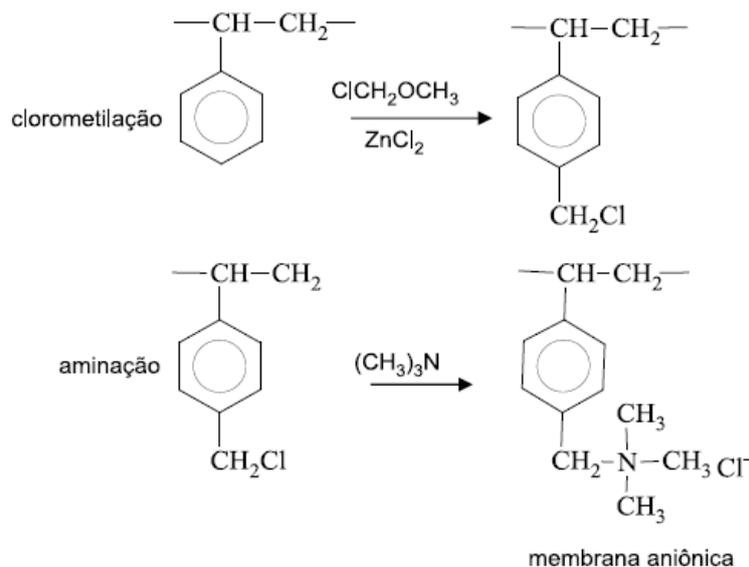


Figura 4 - Etapas das reações de clorometilação e aminação quaternária para obtenção de membrana aniônica homogênea [27].

3.1.3.2.2 Membranas Heterogêneas

As membranas íon seletivas heterogêneas são sistemas sólidos eletrocarregados pela incorporação de uma resina de troca iônica em uma matriz polimérica como polietileno, poli(cloreto de vinila), polímeros fluorados ou resinas fenólicas [28].

A resina de troca iônica e a matriz polimérica podem ser misturadas de várias formas, entre elas pode-se destacar a dispersão da resina em solução composta pela matriz polimérica diluída em solvente compatível, o qual irá evaporar, formando um filme pelo método de *casting*; a polimerização do monômero da matriz polimérica diretamente sobre as partículas de resina; fusão ou compressão a quente da resina com a matriz polimérica ou a calandragem das partículas de resina de troca iônica com polímero adequado para formação de um filme plástico inerte [29].

A resina de troca iônica e a matriz polimérica podem ser misturadas de várias formas, entre elas pelo método *casting*, que corresponde à dispersão da resina em solução composta pela matriz polimérica diluída em solvente compatível que depois irá evaporar, formando um filme; pela polimerização do monômero da matriz polimérica diretamente sobre as partículas de resina; fusão ou compressão a quente da resina com a matriz polimérica ou pela calandragem das partículas de resina de troca iônica com polímero adequado para formação de um filme plástico inerte [29].

3.1.4 Transporte iônico em membranas homogêneas e heterogêneas

A fase condutora das membranas é responsável por permitir que os íons sejam transportados de um lado a outro da membrana. Para essa finalidade, a transferência iônica ocorre nas membranas homogêneas devido aos grupos funcionais inseridos quimicamente na matriz polimérica e nas membranas heterogêneas devido à presença de partículas de resina de troca iônica dispersas no polímero de base.

A Figura 5 representa a distribuição dos grupos funcionais que diferenciam as membranas homogêneas das heterogêneas, onde se observa a fase gel contendo os grupos funcionais nas homogêneas e, no caso das heterogêneas, também a fase inerte contendo matriz polimérica não carregada. A forma irregular como as cargas ficam dispersas na estrutura da membrana podem comprometer algumas propriedades eletroquímicas do material [19, 30].

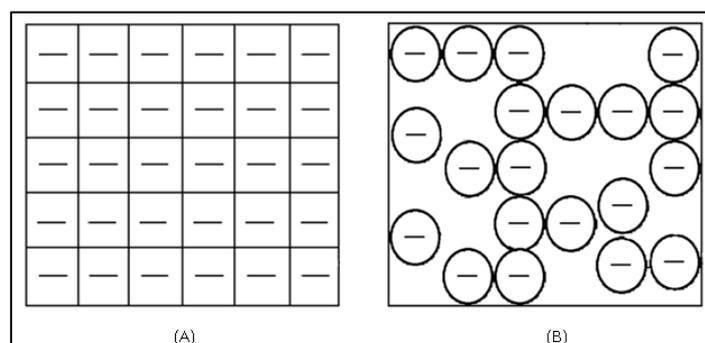


Figura 5 - Distribuição conceitual dos grupos funcionais em membranas íon seletivas catiônicas (A) homogênea e (B) heterogênea [27].

A eficiência do transporte iônico é proporcional à regularidade da distribuição das cargas nas membranas, pois para garantir um bom fluxo de íons, o contato entre as partículas carregadas é fundamental. No caso das membranas heterogêneas, quanto mais irregulares a distribuição das partículas na fase inerte, menos contato haverá entre os grupos funcionais, dificultando o transporte de íons através destas e conseqüentemente a resistência iônica é aumentada [30], conforme demonstrado na Figura 6.

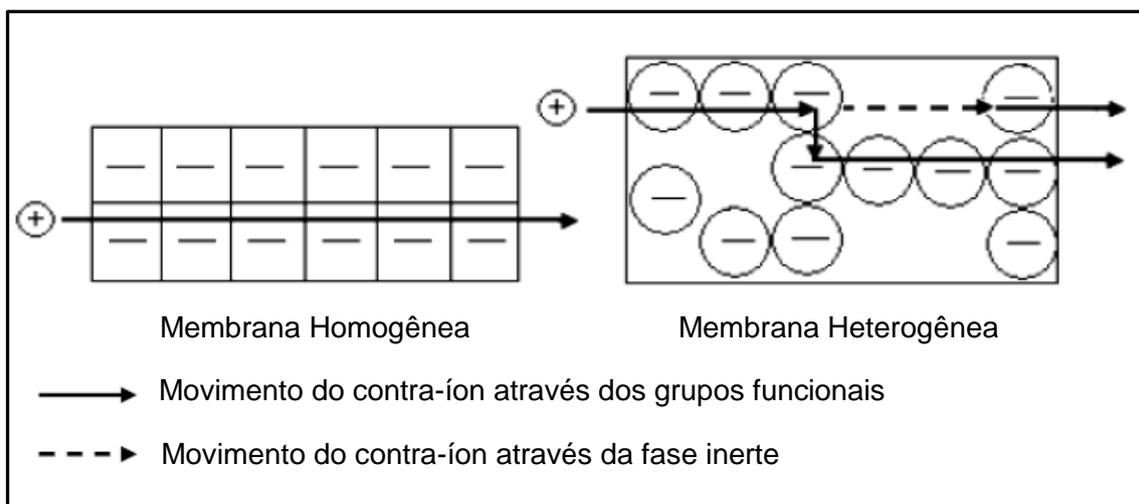


Figura 6 - Vista transversal do movimento dos contra-íons através das membranas íon seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas [27].

Diante do exposto, se forem comparadas as membranas homogêneas com as heterogêneas, devido à distribuição mais igualitária de grupos funcionais observada nas homogêneas, estas apresentam geralmente melhores propriedades mecânicas e condutoras.

3.2 MEMBRANAS TROCADORAS DE ÍONS COM POLÍMEROS CONDUTORES (PICs) E CONVENCIONAIS

3.2.1 Polímero Condutor

Os polímeros condutores são materiais orgânicos capazes de conduzir corrente elétrica. Também conhecidos como metais sintéticos ou polímeros conjugados, os polímeros condutores, podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um

comportamento elétrico, óptico e magnético similar ao dos metais e semicondutores inorgânicos [31].

A estrutura molecular deste material forma um sistema conjugado, onde os átomos de carbono compõem cadeias contendo ligações duplas e simples alternantes. Nesta condição os elétrons das ligações π não são fixos, pois estão contidos num orbital que se estende ao longo de toda a cadeia, assim a ressonância nas ligações químicas pela deslocalização destes elétrons é garantida, viabilizando a mobilidade das cargas por átomos adjacentes [32]. Este fenômeno confere diferença entre as propriedades condutoras dos polímeros conjugados dopados ou não dopados dos polímeros com cadeias saturadas [33]. A Figura 7 apresenta a faixa de condutividades dos polímeros condutores em comparação com as de outros materiais.

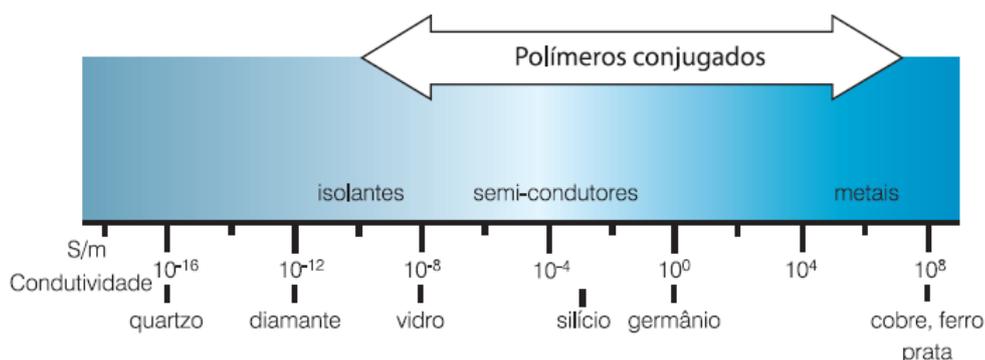


Figura 7 - Faixa de condutividades possíveis de um polímero condutor [34].

3.2.1.1 Polítiofeno

O polítiofeno (PT), representado na Figura 8, é um polímero condutor intrínseco, produto da polimerização do tiofeno, um composto heterocíclico de enxofre.

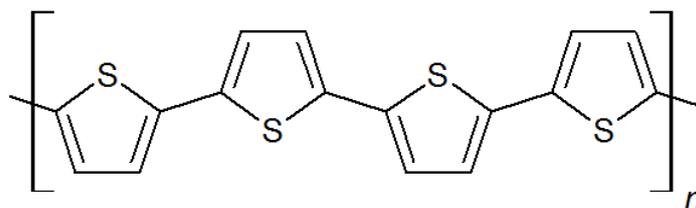


Figura 8 - Estrutura geral do polítiofeno

Através da substituição dos hidrogênios do anel tiofênico por ramificações de interesse, conforme demonstrado na Figura 9, derivados do politiofeno podem ser produzidos para obtenção de materiais com propriedades químicas, óticas e elétricas diferenciadas, devido à combinação de propriedades da cadeia conjugada com as dos substituintes [35, 36]. A facilidade de produção de diferentes derivados com afinidades químicas distintas pode ser apontada como uma das principais qualidades do politiofeno, tornando-o atrativo, uma vez que esta característica pode atribuir melhoria da seletividade do material em sua aplicação.

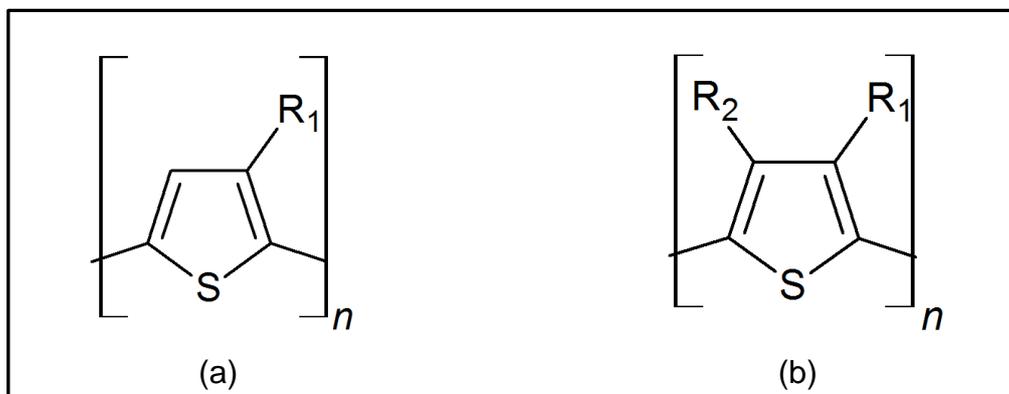


Figura 9 - Tipos de derivados do politiofeno (a) derivados 3-substituídos e (b) derivados 3- e 4-substituídos.

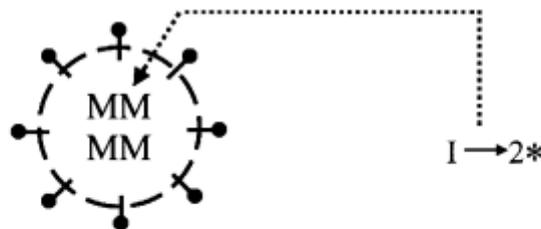
3.2.1.2 Polimerização em Emulsão

Como um processo heterogêneo, na polimerização em emulsão o monômero de natureza hidrofóbica é disperso geralmente em água na presença de um tensoativo, que promove a formação de micelas. As duas fases imiscíveis são misturadas por meio da aplicação de uma força de cisalhamento que causa a quebra da fase apolar em pequenas gotas que migram para o interior das micelas dispersas no diluente.

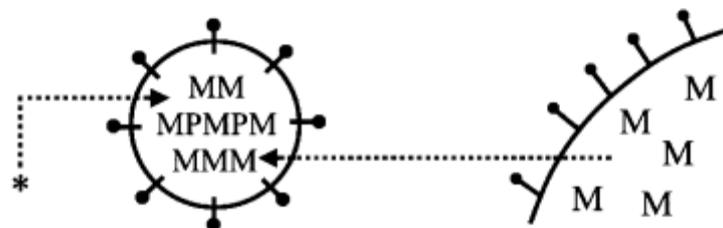
Durante todo o processo é comum utilizar agitação contínua no sistema, a fim de garantir que a fase dispersa permaneça na forma de pequenas gotas e evitar efeitos de coalescência. Ao produto da polimerização em emulsão é dado o nome de látex, que compreende uma dispersão estável de um polímero em um meio essencialmente aquoso [38].

No mecanismo via radicais livres, existem três etapas reacionais principais: iniciação, propagação e terminação, apresentados na Figura 10.

Iniciação: Nucleação do monômero na micela



Propagação: Crescimento da macromolécula



Partículas de látex

Gotas de monômero

Terminação: Fim do crescimento da macromolécula

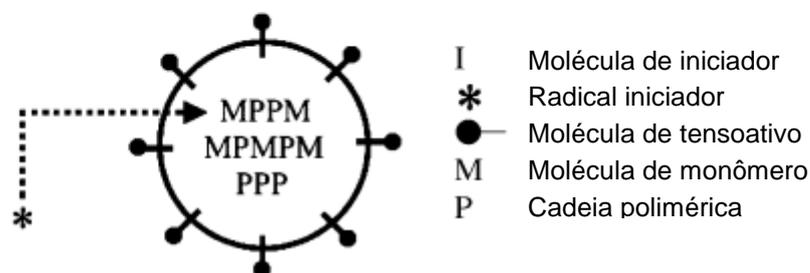


Figura 10 - Esquema representativo da polimerização em emulsão [Modificado de 38].

Na iniciação irá ocorrer a etapa de nucleação das partículas, onde ocorre a formação de espécies reativas pela formação de pequenas partículas que são inchadas com o monômero [39]. Na propagação, o núcleo reativo que foi formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, acarretando formação de um novo núcleo reativo de cadeia maior e assim sucessivamente, sendo esse o estágio do crescimento da macromolécula [38].

À medida que a reação evolui a velocidade de polimerização diminui progressivamente devido ao desaparecimento do monômero das partículas,

sendo essa fase da reação chamada de terminação devido ao fim do crescimento da macromolécula.

Nesse processo, a concentração de emulsificante e suas características químicas definem o tamanho da gota e influenciam a estabilidade do látex. O uso de emulsificantes aniônicos ou catiônicos pode gerar partículas com distribuição de tamanho entre 30 a 200 nm. No caso, as gotas de monômero envolvidas pelo tensoativo funcionam como “nanoreatores” [38].

3.2.1.3 Síntese de politiofeno por polimerização em emulsão

De um modo geral, a produção de politiofeno pode apresentar custo elevado, aplicação de solventes tóxicos e rendimento baixo. Dentro deste contexto, a polimerização oxidativa do tiofeno não substituído em meio aquoso não é usual devido à baixa solubilidade do politiofeno em água, à baixa capacidade de oxidação dos catalisadores empregados e à baixa conversão dos métodos propostos até o momento.

Apesar disso, Sun Jong Lee e colaboradores [40] realizaram em suas pesquisas a síntese de politiofeno por meio de gotas de tiofeno em escala nano, dispersas em meio aquoso, constituindo nanoreatores onde a reação de polimerização oxidativa catalisada ocorre. Este caso inclui o uso de FeCl_3 como catalisador da reação, H_2O_2 como agente oxidante e o glutaraldeído como emulsificante.

Nessa rota de síntese ocorre a formação de nanopartículas em meio aquoso, conforme demonstrado na Figura 11.

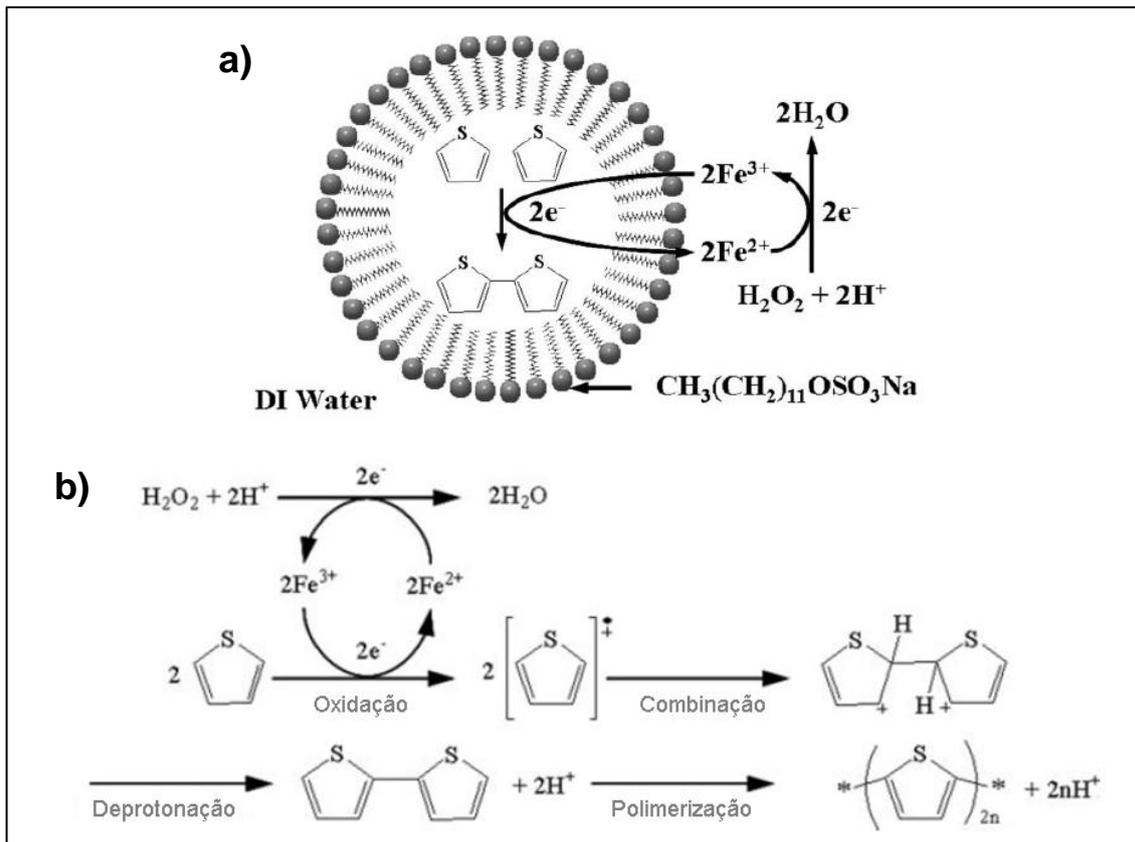


Figura 11 - Ilustração esquemática da polimerização do tiofeno em emulsão: a) mecanismo de obtenção de nanopartículas de poliotiofeno via polimerização oxidativa catalisada por FeCl_3 e b) Mecanismo da reação de obtenção do poliotiofeno através da polimerização [40].

3.2.2 Poli(álcool vinílico)

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero hidrofílico sintético que apresenta estrutura alifática, contendo grupos hidroxilas ligados a sua cadeia principal [41, 42]. É produzido por meio da polimerização do acetato de vinila seguida de reação de hidrólise do poli(acetato de vinila) em poli(álcool vinílico) [43]. A Figura12 representa sua fórmula estrutural.

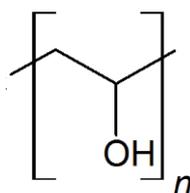


Figura 12 - Estrutura molecular do PVA.

Devido à sua versatilidade, este material tem sido empregado em diversas áreas. Nesse sentido, existe atualmente um grande número de

produtos comerciais de PVA [44], os quais podem ser classificados quanto aos parâmetros que determinam suas propriedades, como seus graus de polimerização, ou como seus graus de hidrólise (GH). Assim são considerados parcialmente hidrolisados, quando apresentam faixas de GH entre 75 – 95% e facilidade de solubilização em água a 40 °C, ou como totalmente hidrolisados para os que apresentam GH maior que 95%, sendo insolúvel em água a baixa temperatura [45].

O GH é referente à relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero após a reação de hidrólise, e o número total de radicais ácido acético inicial [41]. Propriedades como cristalinidade, estabilidade térmica, solubilidade e inchamento em água são definidas por este parâmetro, uma vez que, à medida que o GH aumenta, há mais hidroxilas disponíveis para formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na estrutura do PVA [43]. Portanto, quanto maior o GH, menor a solubilidade do PVA na água e maiores a adesão em superfícies hidrofílicas, a viscosidade e a resistência à tração [43].

Características do PVA, como a elevada resistência mecânica e à produtos químicos, a solubilidade em água (dispensando o uso de solventes orgânicos para a formação de filmes), a excelência como material anti-incrustante e seu baixo custo, tornam esse material satisfatório para a aplicação dele como matriz polimérica em membranas íon seletivas [46, 47].

Contudo, há dois fatores que podem afetar o uso do PVA em membranas íon seletivas, que são: sua elevada afinidade pela água, causando um grau de inchamento muito elevado que compromete a estabilidade dimensional da membrana e a ausência de grupos iônicos condutores em sua estrutura. Portanto, vários métodos têm sido relatados para preparar membranas com alta condutividade iônica a partir de PVA [45, 48, 49].

De modo a eliminar os inconvenientes da membrana de PVA para aplicação em eletrodialise, como a sua solubilidade parcial em água, diferentes métodos para reticulação deste podem ser utilizados, entre eles a irradiação, o tratamento térmico e o químico. A reticulação ocorre quando cadeias poliméricas são interligadas por ligações covalentes por um processo chamado

crosslinking ou ligação cruzada, onde os grupos hidroxilas formam uma rede tridimensional que confere ao material estabilidade química, térmica e mecânica, proporcionando maior controle em relação à absorção de água e dependendo do agente reticulante permite a inclusão de grupos iônicos carregados [9].

A formação de ligações cruzadas no PVA via reticulação química pode ser realizada através da utilização do agente reticulante glutaraldeído, devido à reatividade dos grupos aldeídos presentes em sua estrutura que está representada na Figura 13 [43, 50].

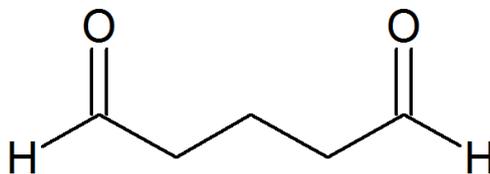


Figura 13 - Estrutura molecular do glutaraldeído.

3.2.3 Produção de membranas por misturas de polímeros intrinsecamente condutores - PICs - com polímeros convencionais

Membranas preparadas com polímeros condutores têm sido estudadas em laboratório. Para isto, diferentes rotas de síntese podem ser empregadas, tais como, por técnicas eletroquímicas, de polimerização *in situ* ou por mistura mecânica de polímeros condutores com os convencionais (via produção de blendas). A utilização desse tipo de material na confecção das membranas tem atraído grande interesse devido às suas características de molhabilidade e seletividade [51].

A preparação de blendas configura uma estratégia para o desenvolvimento de novos materiais com características específicas. Este tipo de preparação confere ao material uma combinação das melhores propriedades de cada componente da blenda. Isto proporciona um material com propriedades otimizadas, pois as blendas poliméricas são misturas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais espécies diferentes de polímeros [52].

Os principais métodos para realizar a mistura dos materiais que constituem a blenda ocorrem através de mistura mecânica ou em solução, sendo aplicados a nível industrial e em experimentos de menor escala respectivamente. No caso da mistura em solução, a dissolução dos componentes de uma blenda ocorre em um mesmo solvente que é posteriormente evaporado. O tipo de dispersão obtida é determinada pela compatibilidade entre o PIC e o solvente, assim como entre o PIC e a matriz polimérica [53].

Como mencionado anteriormente o politiofeno é um PIC que, embora apresente muitas características interessantes para aplicação em membranas íon seletivas, exhibe propriedades mecânicas pobres e dificuldade de processamento, quando não associado a outro material [54, 55].

Visando eliminar este inconveniente o polímero deve passar por modificações químicas na cadeia do politiofeno para a obtenção de um material com possibilidade de solubilidade e fusibilidade [56, 57]. Além disso, outra forma de produzir um polímero condutor, eliminando as desvantagens do mesmo, como a dificuldade na formação de filmes, reside na formação de blendas entre uma matriz isolante e um polímero condutor [57]. Sendo a combinação de propriedades eletrônicas e mecânicas de blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais promissora para muitas aplicações [55].

3.3 ELETRODIÁLISE

A eletrodiálise é uma operação unitária de separação eletroquímica, na qual espécies iônicas permeiam membranas íon seletivas de uma solução aquosa para outra sob a influência de uma diferença de potencial elétrico, como força motriz do processo. Este processo promove a transformação de uma solução eletrolítica em outras duas, uma mais concentrada e outra mais diluída que a original [56]. Muitas aplicações de eletrodiálise têm conquistado grande interesse mundial, estimuladas pelo desenvolvimento de novas

membranas com melhor seletividade, baixa resistência elétrica, além de melhores propriedades térmicas, químicas e mecânicas [60].

Há mais de 100 anos o princípio da eletrodialise é conhecido e foi aplicado para separação de massa pela primeira vez quando Morse e Pierce, em 1903, verificaram que pela colocação de eletrodos em duas soluções separadas por uma membrana de diálise a remoção dos eletrólitos ocorre de forma mais eficiente devido à ação de um potencial elétrico. Nos anos 40, com o desenvolvimento das membranas íon seletivas de baixa resistência elétrica, a eletrodialise rapidamente se consolidou como um processo industrial [27].

O sistema de eletrodialise é montado de modo que dois eletrodos, o ânodo (positivo) e o cátodo (negativo), fiquem posicionados nas extremidades e entre eles as membranas aniônicas e catiônicas são dispostas alternadamente, sendo separadas uma das outras por espaçadores que formam compartimentos onde as soluções iônicas circulam - quando um campo elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions destas migram em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo, conforme demonstrado na Figura 14.

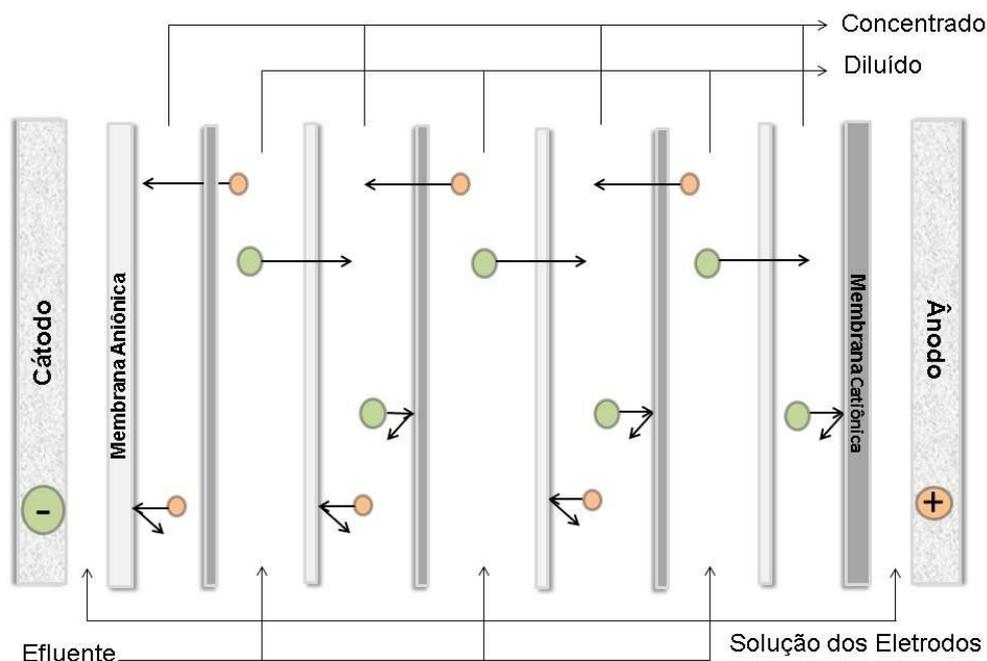


Figura 14 - Representação esquemática de um sistema de eletrodialise.

A capacidade das membranas de serem permeáveis aos íons em função de suas cargas permite que haja nas membranas catiônicas e aniônicas apenas o fluxo de cátions e de ânions respectivamente. Esta configuração faz que a concentração dos íons aumente em alguns compartimentos (compartimento concentrado) enquanto que em outros diminua (compartimento diluído). Os locais onde os eletrodos são posicionados denominam-se anólito para o ânodo e católito para o cátodo. *Stack* é a denominação do conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos [59, 61].

De um modo geral, a eletrodialise tem por objetivo separar espécies iônicas de uma solução. Desta maneira, pode ser aplicada para concentrar ou diluir misturas líquidas com finalidades diversas em vários ramos, como nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas ou de alimentos para, por exemplo, desmineralização do soro de queijo, ácidos orgânicos e açúcares, remoção do ácido do suco de frutas, preparação de soluções isotônicas, estabilização do vinho, separação de proteínas e aminoácidos, concentração de ácidos minerais, bem como no tratamento de efluentes contaminados com metais, promovendo a separação dos mesmos tanto para descarte adequado ou reaproveitamento. Ao longo dos anos a eletrodialise se consagrou como um dos mais importantes métodos de separação por membranas para dessalinização de água salobra e do mar, visando à produção de água potável e obtenção de sal. [23, 27, 62].

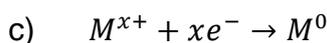
3.3.1 Reações eletroquímicas dos eletrodos

A eletrodialise como método eletroquímico envolve reações redox sobre os eletrodos. Estas reações são responsáveis por permitirem que o processo de separação ocorra, uma vez que viabilizam a transferência de elétrons do circuito externo para os íons na solução por meio dos eletrodos, pois a corrente elétrica que flui externamente é consequência do fluxo de elétrons nos fios condutores, enquanto que no interior dos compartimentos a corrente é eletrolítica, ou seja, devido à migração dos íons na solução [63].

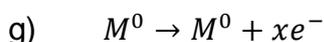
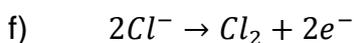
Deste modo, a eficiência do processo será afetada caso as incrustações dos eletrodos não sejam removidas, ou se os mesmos estiverem danificados, de modo que sua área de contato com a solução seja diminuída, comprometendo as reações que ocorrem em suas superfícies e aumentando a resistência elétrica do processo. Portanto, limpezas periódicas nos eletrodos e medidas que minimizem reações indesejáveis na interface dos mesmos são fundamentais.

Neste sentido, os compartimentos que estão em contato com os eletrodos são, frequentemente, independentes e não estão em contato com as soluções de trabalho, tendo em vista diminuir os efeitos das reações que ocorrem no cátodo e no ânodo sobre o desempenho do processo, preservando a integridade dos mesmos.

Quando uma diferença de potencial é aplicada no sistema, um fluxo de carga é estabelecido, fazendo que reações de redox ocorram. No caso do cátodo, normalmente ocorre a redução do hidrogênio com formação de H_2 e a eletrodeposição, no caso de haver íons metálicos dissolvidos em solução, como representado nas reações a, b e c [27, 64]:



No ânodo ocorrem as reações de oxidação que podem formar O_2 ou Cl_2 quando há íons cloreto em solução e corrosão do metal do eletrodo quando este não for adequado ao processo [27, 64]:



Nos compartimentos dos eletrodos, normalmente são utilizadas soluções de Na_2SO_4 , NaOH e H_2SO_4 que apresentam boa condutividade iônica e não formam produtos nocivos [27]. Soluções contendo cloretos devem ser evitadas devido à formação do composto de alta toxicidade e corrosividade Cl_2 no ânodo conforme observado na reação (f).

As reações anódicas frequentemente envolvem formação de O_2 e causam oxidação do eletrodo, podendo ocorrer a dissolução do mesmo, causando redução de sua eficiência e rápida destruição de sua estrutura. O uso de metais resistentes às condições oxidativas, ou seja, com alto potencial padrão de redução, como a platina e o titânio, impedem a corrosão do ânodo. Como no cátodo ocorrem as reações de redução, não é necessário eletrodos de metais nobres, normalmente o aço inoxidável e cobre podem ser utilizados para essa finalidade. [27]. Contudo, todos os eletrodos devem ser inertes quando for realizada eletrodiálise reversa.

As reações que ocorrem durante a eletrodiálise, tendem a acidificar ou alcalinizar as soluções devido à formação de H^+ ou OH^- , conforme pode ser observado nas equações b e d. No caso do cátodo, a alcalinização da solução pode levar à precipitação indesejada de sais ou hidróxidos como CaCO_3 ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se substâncias desta natureza estiverem presentes.

Para minimizar o efeito das variações do pH das soluções, pode-se utilizar a mesma solução nos dois eletrodos, a qual é continuamente misturada e reciclada em um circuito fechado [65]. O procedimento de eletrodiálise em ambiente quimicamente estável é indicado principalmente para membranas em fase de testes preliminares, garantindo a integridade do material. Porém, nessa configuração ocorre migração dos íons para o concentrado, o que reduz a condutividade da solução e aumenta a resistência.

3.3.2 Fenômenos da eletrodiálise

O sistema de eletrodiálise é um processo dinâmico onde fluxos iônicos ocorrem simultaneamente a reações de oxirredução, todos impulsionados

principalmente pela agitação do meio e pela diferença de potencial ao qual o sistema é submetido.

O estudo dos fenômenos envolvidos na eletrodialise permite avaliar a eficiência do processo e assegurar que ele seja realizado com menor gasto de energia e sem formação de produtos indesejáveis. Além disso, permite aperfeiçoar critérios de processamento, auxiliando na escolha da membrana e preservando sua integridade durante a aplicação da técnica pelo uso da corrente adequada e impedimento da formação de subprodutos em sua superfície devido ao ajuste apropriado de parâmetros.

3.2.1 Transporte de Massa

O estudo do transporte de massa é de extrema importância, pois é a base para a compreensão de fenômenos mais complexos que ocorrem na eletrodialise, uma vez que o objetivo deste método é a remoção de íons da solução original para outra pelo fluxo através das membranas [66].

O movimento dos íons pelas soluções ou pelas membranas é fundamentalmente consequência da existência de gradientes de pressão hidrostática e de potencial químico ou elétrico, que agem como forças motrizes da transferência iônica no processo de eletrodialise. Além do fluxo de íons, há transporte do solvente de um compartimento a outro pela ação de três fatores que serão vistos a seguir [67].

A taxa de remoção de cada íon depende também da sua mobilidade, a qual é função de uma relação entre o raio iônico e a valência, isto é, no caso dos íons de mesma valência migrará mais rapidamente o que apresentar menor raio iônico. Ao mesmo tempo, a disputa de mobilidade dos íons de raios iônicos semelhantes reside na diferença de suas cargas. Portanto a ação do campo elétrico é maior quanto menor for o raio iônico do íon e quanto maior for sua carga [63].

3.3.2.1.1 Transferência iônica

O transporte iônico através da solução e das membranas é promovido por três mecanismos diferentes: convecção, eletromigração e difusão [68, 69].

A convecção atua principalmente no seio da solução, sendo desprezível dentro das membranas, e surge como consequência da diferença de pressão hidrostática que ocorre devido à influência da força mecânica envolvida na agitação da solução. O transporte iônico convectivo será melhor quanto mais eficiente for a turbulência imposta ao meio pela agitação, pois esse procedimento reduz a camada limite de massa na interface das membranas.

A eletromigração ou eletro-difusão resulta do gradiente de potencial elétrico do sistema e influencia de maneira predominante a movimentação iônica na eletrodialise. Este mecanismo garante que os íons migrarão em direção aos eletrodos conforme suas cargas.

Já o fluxo difusivo ocorre devido ao gradiente de potencial químico, consequente da diferença de concentração ou pressão da solução. Como o sistema é agitado, não se verifica diferença de concentração considerável em cada compartimento isoladamente, sobretudo quando a camada limite for praticamente inexistente na superfície das membranas, há diferença apenas entre um compartimento e outro. Portanto, o gradiente de concentração é predominante nas membranas, que dividem compartimentos com soluções de concentrações bem distintas [70].

Além de características da própria membrana, tais como composição e espessura, é possível citar outros fatores que influenciam a taxa de transferência de espécies iônicas pelas membranas íon seletivas [68, 69]:

- Os valores dos parâmetros elétricos aplicados como densidade de corrente;
- A circulação das soluções pelos compartimentos, promovendo a agitação das mesmas;
- As características da solução como concentração molar das espécies iônicas, condutividade iônica, mobilidade dos íons através da

membrana, carga da espécie na forma ionizada, raio atômico da espécie, pH e temperatura do meio.

3.3.2.1.2 Transferência do solvente

Além dos íons, o solvente, normalmente água, também apresenta fluxo através das membranas. A água da camada de solvatação dos íons é carregada do compartimento diluído para o concentrado através da membrana durante a eletrodialise pela influência dos efeitos de hidratação dos íons, difusão, osmose e pelos gradientes (elétrico, de temperatura, de pressão mecânica e de concentração). Este fenômeno é denominado transferência osmótica de água ou eletrosmose [69, 70]. Como esse processo de transferência da água causa aumento no volume do compartimento concentrado e consequente diminuição da quantidade de água no compartimento diluído, o volume de água que pode ser recuperado no processo é afetado, interferindo na viabilidade econômica da eletrodialise [64].

3.3.2.2 Fouling e Scaling nas membranas

Tanto o *fouling* quanto o *scaling* são considerados limitações da eletrodialise causadas pelo surgimento de incrustações que obstruem a passagem dos íons, promovendo queda na mobilidade iônica do sistema de eletrodialise ao longo da operação. Os dois fenômenos são resultantes da má operação do processo como emprego de efluentes com muitos contaminantes orgânicos e aplicação de densidade de corrente excessiva, que causam o *fouling* e o *scaling*, respectivamente [71].

O *fouling* é o acúmulo de complexos orgânicos carregados ou moléculas orgânicas grandes nos interstícios ou na superfície da membrana. Em casos extremos, principalmente quando ocorre dentro da membrana o *fouling* pode inutilizar completamente a membrana. Esta limitação é decorrente do impedimento do transporte de materiais orgânicos dispersos através da membrana devido ao tamanho e mobilidade das espécies, o que causa o

bloqueio do transporte dos eletrólitos e o aumento da resistência. Com isto, além de provocar declínio do fluxo de íons, eleva o consumo de energia do processo [72]

Como a maioria dos materiais orgânicos está carregada negativamente, o *fouling* ocorre normalmente nas membranas aniônicas. Os ânions orgânicos têm tamanho suficiente para penetrar nos sítios da matriz e ainda possuem menor mobilidade que os demais íons. Neste caso, o peso molecular dos compostos tem direta influência sobre a severidade do *fouling* [19, 62].

O *scaling*, caracterizado pela precipitação de sais ou hidróxidos insolúveis, ocorre quando há mudança de pH do meio pela dissociação da água como consequência da operação do processo de ED acima da densidade de corrente limite. Como a solubilidade é função do pH, a alteração deste causa precipitação de eletrólitos sólidos sobre ou dentro da superfície da membrana, o que pode destruir o material [27].

Com a evolução da tecnologia foi possível a produção de membranas *anti-fouling* e o desenvolvimento de meios para evitar ou reduzir as limitações da técnica de separação consequentes de precipitações nas membranas. A contribuição para o aumento da vida útil do sistema de ED pode ser observado efetivamente das seguintes formas [68, 72]:

- O controle do pH evita ocorrência de depósitos cristalinos;
- A limpeza periódica das membranas evita ou adia a formação das incrustações;
- Os pré-tratamentos podem auxiliar na eliminação de macromoléculas orgânicas que podem causar incrustações (*fouling*), como proteínas e ácidos húmicos;
- A aplicação periódica da eletrodialise reversa inverte a polaridade dos eletrodos, promovendo a modificação do sentido de movimentação dos elétrons e a dissolução do precipitado. Nesse processo os dois eletrodos devem ser inertes.

3.3.2.3 Polarização por Concentração

As camadas limites situam-se na interface das membranas, separando o fluxo laminar do turbulento no seio da solução. Estas camadas surgem pela ocorrência da formação de gradientes de concentração nestas regiões porque 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 do que na solução [68].

A polarização por concentração é um fenómeno que ocorre nas superfícies das membranas, ou seja, nas camadas limites de difusão, tornando muito diferentes as concentrações das espécies iónicas nestes locais devido à aplicação de uma densidade de corrente superior àquela que a interface pode conduzir imediatamente (densidade de corrente limite), o que causa uma migração mais rápida de íons através da membrana do que da camada estagnante.

Neste caso, o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons na camada limite. A Figura 15 ilustra este fenómeno, onde: C_d^s e C_d^m referem-se às concentrações do contra-íon no compartimento diluído no seio da solução e na camada limite, respectivamente. E C_c^s e C_c^m as concentrações do contra-íon no compartimento concentrado [14, 73].

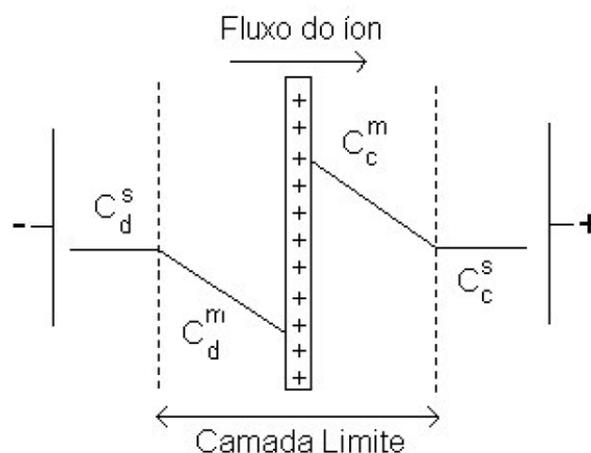


Figura 15 - Diagrama esquemático do perfil de concentração do contra-íon no compartimento diluído e concentrado [12].

Quando uma densidade de corrente elétrica é aplicada acima do valor limite, a concentração de íons na camada imediatamente adjacente à membrana diminui drasticamente no compartimento diluído C_d^m em relação à C_d^s pelo fato de que nesta situação o transporte de íons no interior da membrana é mais eficiente do que pela camada limite.

Nesta condição, no compartimento concentrado ocorre acúmulo de íons C_c^m na superfície da membrana, já que o transporte destes através da membrana acontece a uma taxa maior do que a taxa de difusão através da camada limite para o seio da solução C_c^s . O primeiro valor de corrente no qual o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons através da camada limite denomina-se densidade de corrente limite.

A diminuição dos efeitos da polarização por concentração é possível pela aplicação de densidades de corrente inferiores à corrente limite, pela agitação eficiente do sistema e pela redução da espessura da camada limite, por meio do uso de espaçadores constituídos de material inerte e com geometria adequada para promover um fluxo turbulento na solução entre as membranas [68].

3.3.3 Parâmetros de avaliação e controle da eletrodialise

Para garantir a viabilidade da técnica e seu uso otimizado é fundamental conhecer características básicas envolvidas na eletrodialise, como as dos eletrólitos (condutividade iônica, concentração, pH, carga e mobilidade dos íons), as variáveis elétricas (corrente elétrica e potencial aplicado) e o comportamento eletroquímico das membranas íon seletivas (estabilidade, condutividade e seletividade).

Com o objetivo de encontrar as melhores condições de aplicação do método de separação, algumas especificidades dos processos eletroquímicos podem ser determinadas, tais como número de transporte iônico, eficiência de corrente e a resistência elétrica aparente do sistema. Além disto, pode-se apontar extração percentual e a densidade de corrente limite entre os principais

parâmetros de estudo do processo de eletrodialise, os quais serão descritos a seguir.

3.3.3.1 Extração Percentual

A extração percentual é um parâmetro que sofre influência da agitação, densidade de corrente e pH do efluente, e permite avaliar a eficiência do processo de eletrodialise. Este parâmetro representa o percentual mássico do íon que foi transferido do compartimento diluído para o concentrado, e pode ser determinado a partir da Equação 1 [75]:

$$E_P(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Para o cálculo da extração percentual E_P (%), é necessário relacionar as concentrações do íon no compartimento diluído no tempo zero C_i e no tempo final C_f .

3.3.3.2 Densidade de Corrente Limite

Densidade de corrente limite (i_{lim}) é o primeiro valor de corrente no qual o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons através da camada limite até a membrana, devido à ocorrência do fenômeno da polarização por concentração. Por este motivo, o ensaio para determinação desse parâmetro deve ser realizado anteriormente à eletrodialise, pois esse valor de densidade de corrente depende do arranjo do sistema de eletrodialise, da membrana e da natureza das soluções eletrolíticas aplicadas no processo [76].

A faixa indicada de densidade de corrente (i), corrente por unidade de área da membrana, a ser aplicada na operação de uma célula de eletrodialise varia de 50% a 80% da densidade de corrente limite. A eficiência do processo reduzirá drasticamente se o valor da densidade de corrente aplicada no processo exceder a densidade de corrente limite, pois haverá um aumento na resistência elétrica da solução na interface da membrana.

O excesso de corrente também causa dissociação da água, formando íons (H^+ e OH^-) que além de transportar corrente elétrica podem promover a precipitação de sais insolúveis na superfície das membranas (*scaling*), conforme indicado anteriormente, devido às oscilações de pH que provocam no meio. Se as membranas não forem resistentes o suficiente a soluções ácidas ou alcalinas, pode ocorrer a degradação, reduzindo drasticamente a vida útil das mesmas [69].

A cronopotenciometria e a obtenção das curvas de V_a/i versus $1/i$ e de corrente-potencial (CVC) são empregadas para avaliar o transporte dos íons através das membranas, pois permitem estimar fenômenos relacionados à polarização por concentração e a densidade de corrente limite, que influenciam diretamente na eficiência da eletrodialise [77].

O método desenvolvido por Cowan e Brown, que pode ser empregado com base na relação entre a diferença de potencial (V_a) de dois eletrodos de platina posicionados de modo adjacente às membranas e a densidade de corrente (i) obtida em função dessa variável, através da construção de uma curva da resistência V_a/i versus $1/i$, também pode ser utilizado para a determinação da i_{lim} . Nesse caso, a densidade de corrente é aplicada com pequenos acréscimos e ponto a ponto os respectivos valores de potencial são obtidos. Inicialmente, a curva apresenta linearidade até o ponto em que começa a ocorrer polarização por concentração [76, 78] O valor de corrente limite corresponde ao ponto crítico mínimo local, conforme representado na Figura 16.

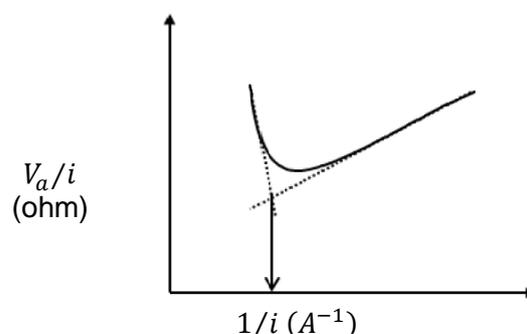


Figura 16 - Curva característica de V_a/i versus $1/i$ para determinação da densidade de corrente limite (i_{lim}) em uma célula de ED.

4 EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais e a metodologia utilizados para síntese do politiofeno, preparação e caracterização das membranas, bem como para a realização dos ensaios de eletrodiálise.

4.1 MATERIAIS

Para a síntese do PT foi utilizado o monômero tiofeno (Sigma Aldrich, 99%), peróxido de hidrogênio (Neon, reagente P.A., 35%) e cloreto férrico hexahidratado (Synth, reagente P.A. e ACS, 99,9%), como agente oxidante e catalisador. Para garantir a formação da dispersão do politiofeno em água foi empregado o dodecil sulfato de sódio (SDS, Neon, 97%) como agente tensoativo e água destilada como solvente da síntese.

No caso da síntese das membranas catiônicas foram utilizados o PVA (Sigma Aldrich, $M_w = 146.000$ g/mol – 186.000 , grau de hidrólise 99% mol) como matriz polimérica, o politiofeno sintetizado em laboratório, álcool isopropílico (Nuclear, reagente P.A., 99,5%), água destilada como solvente. Para as membranas reticuladas, utilizou-se glutaraldeído (Nuclear, 25% em água).

Nos ensaios de eletrodiálise foram utilizados cloreto de sódio (Sigma-Aldrich, 99%) e sulfato de sódio (Vetec, 90%).

4.2 SÍNTESE DO POLÍMERO

A polimerização do PT em água foi baseada no método proposto por Lee e colaboradores [40], onde foi preparada uma mistura com 135 mL de água e 0,021 mols de dodecil sulfato de sódio (SDS), a qual foi colocada em reator encamisado a 50 °C com agitação mecânica contínua a 300 rpm. Posteriormente, foi adicionado gota-a-gota 0,143 mols do monômero de

tiofeno. Para prosseguir com a síntese foi adicionado ao reator 0,793 mols de peróxido de hidrogênio e 15 mL de uma solução aquosa de cloreto férrico $1,1 \times 10^{-4}$ mols. A reação ocorreu durante 8 horas. A Figura 17 representa a estrutura molecular do tensoativo utilizado para a formação das micelas da reação de polimerização em emulsão do PT.

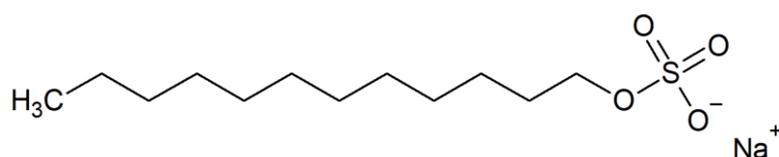


Figura 17 - Estrutura molecular do tensoativo dodecil sulfato de sódio utilizado para síntese de politiofeno via polimerização em emulsão em meio aquoso.

O sistema de síntese constituiu-se por um reator de vidro âmbar encamisado, com capacidade de 500 mL, conectado a um banho termostático a 50 °C com refluxo de água. Um agitador mecânico, cuja haste acoplada de vidro e pá de teflon foi adaptada ao reator, permite a obtenção de um látex pela reação com alto grau de conversão percentual, conforme demonstrado nos estudos de Lee e colaboradores pela Figura 18.

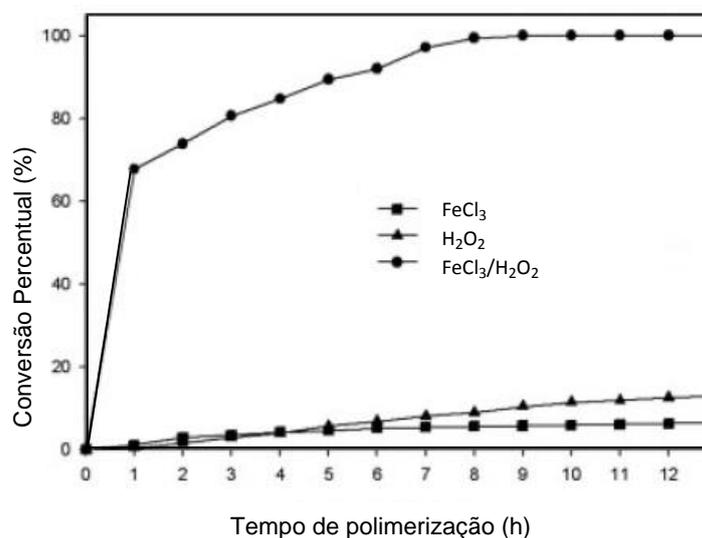


Figura 18 - Curvas de conversão da reação de síntese do politiofeno em emulsão [40].

A Figura 19 apresenta a aparência do látex em alguns intervalos da reação de polimerização, onde é possível observar que o produto final, o politiofeno em emulsão, apresenta uma tonalidade escura.

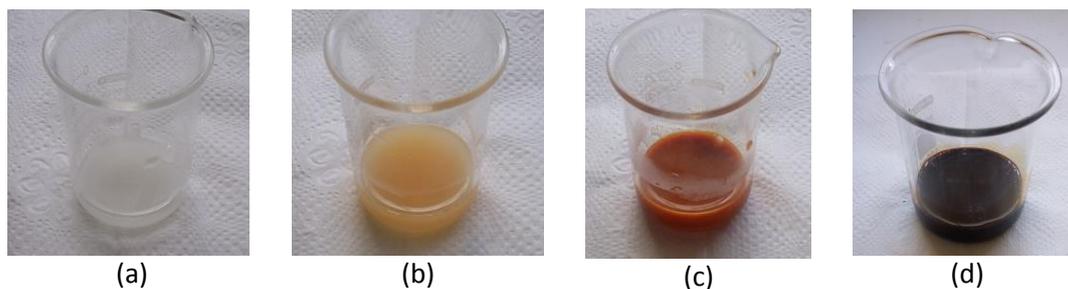


Figura 19 - Evolução da reação de polimerização em emulsão do politiofeno após (a) $t = 0$, (b) $t = 45$ min, (c) $t = 75$ min e (d) $t = 480$ min.

A emulsão contendo PT foi submetida a uma sequência de procedimentos para posterior caracterização, como a desestabilização com ácido e posterior lavagem, filtração e secagem a temperatura ambiente. A Figura 20 demonstra algumas etapas da separação do PT contido no látex.

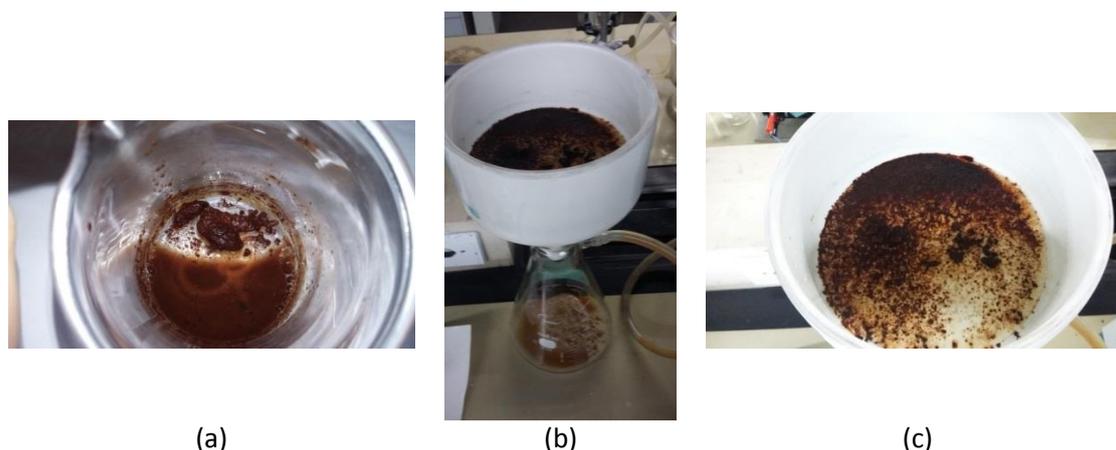


Figura 20 - Separação do politiofeno por: (a) desestabilização da emulsão com ácido, (b) filtração com bomba de vácuo em funil de Büchner e (c) lavagem da amostra.

4.3 SÍNTESE DAS MEMBRANAS

As membranas catiônicas foram preparadas a partir da solubilização de 2 g de PVA em 40 mL de água destilada e 4 mL de álcool isopropílico a aproximadamente 85 °C sob agitação mecânica constante, em balão de fundo redondo submerso em banho de silicone. Após completa dissolução, foram adicionadas diferentes massas em base seca de látex contendo politiofeno de acordo com a Tabela 2. Posteriormente, as soluções resultantes foram vertidas em placas de Petry e mantidas em estufa a 70 °C durante 24 h.

No caso das membranas com reticulante, depois da diminuição da temperatura da mistura de PVA e PT até aproximadamente 45 °C, foram adicionados 75,1 µL de glutaraldeído 25%. Esse reagente foi agitado brevemente e em seguida a solução foi vertida em placa de Petry, e assim como as membranas sem reticulante, essas foram colocadas em estufa durante 24 h a 70 °C.

Na Tabela 2 estão listadas as membranas catiônicas desenvolvidas neste trabalho, onde constam as massas adicionadas de polímero convencional (PVA), de emulsão em base seca e de PT contido na emulsão, bem como o volume de glutaraldeído utilizado.

Tabela 2 - Características das membranas catiônicas.

Membrana	Polímero convencional (g)	Emulsão Polímero condutor (g)	Polímero Condutor (g)	Reticulante Glutaraldeído 25% (µL)
PVA/PT-GA 1:1	2	2,0	1,29	75,1
PVA/PT 1:1	2	2,0	1,29	--
PVA/PT-GA 1:0,15	2	0,3	0,19	75,1
PVA/PT 1:0,15	2	0,3	0,19	--

Ao todo foram obtidas quatro membranas catiônicas com diferentes proporções entre os polímeros constituintes, com ou sem a presença de reticulante, as quais foram objeto de estudo deste trabalho e estão representadas na Figura 21.

As influências da reticulação e da concentração de polímero condutor na membrana foram avaliadas de acordo com as propriedades observadas por meio de diversas técnicas de caracterização, assim como seus desempenhos em processo de eletrodialise, conforme está detalhado no capítulo seguinte.

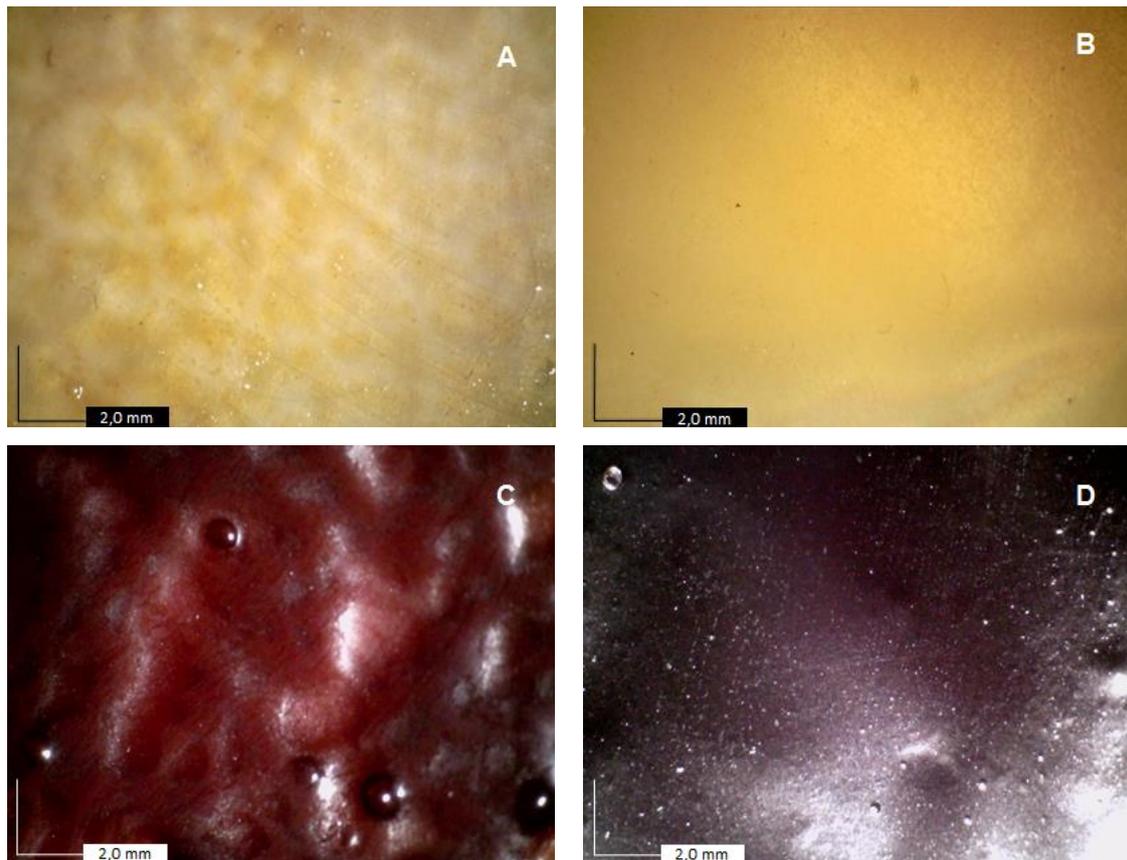


Figura 21 - Imagens Digitais das membranas sintetizadas: (A) PVA/PT 1:0,15; (B) PVA/PT-GA 1:0,15; (C) PVA/PT 1:1 e (D) PVA/PT-GA 1:1.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLITIOFENO

O politiofeno sintetizado para produção das membranas poliméricas foi caracterizado quanto às suas propriedades químicas, morfológicas, térmicas e estruturais. Neste capítulo estão as caracterizações realizadas exclusivamente para o politiofeno e seu látex.

4.4.1 Viscosidade Intrínseca

O tempo de escoamento do látex foi obtido a 25 °C usando um viscosímetro de Ubbelohde conectado a um contador automático (Schott, AVS350) do Departamento de Físico-Química (DFQ) do Instituto de Química da UFRGS (IQ). Com o tempo de escoamento obtido, aplicado na Equação de Poiseuille (2), é possível determinar a viscosidade intrínseca [79]:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot t \cdot \Delta P}{8 \cdot V \cdot L} \quad (2)$$

Onde r é o raio do capilar, t o tempo de escoamento, ΔP a diferença de pressão (força motriz do escoamento do líquido) proporcional à diferença de altura do líquido nos dois ramos do viscosímetro, V o volume do líquido escoado, L o comprimento capilar. A força motriz do escoamento, ΔP , pode ser determinada pela equação (3):

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot h \quad (3)$$

Onde ρ é a massa específica do fluido, g a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$) e h o comprimento do escoamento do fluido, que equivale a distância entre os dois capilares onde o escoamento é cronometrado. Pela interação das equações 2 e 3, chega-se às seguintes equações:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h \cdot t \cdot \rho}{8 \cdot V \cdot L} \quad (4)$$

De posse da constante k fornecida pelo fabricante do viscosímetro, da massa específica e do tempo de escoamento do fluido é possível reduzir a equação 4 e encontrar a viscosidade através da equação 5 [79].

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \quad (5)$$

4.4.2 Massa Específica

Para a determinação da massa específica do látex de politiofeno foram realizadas medidas em triplicata, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, usando o densímetro portátil Densito 30PX (Mettler Toledo).

4.4.3 Condutividade

As medidas de condutividade iônica do polímero em emulsão foram realizadas utilizando condutímetro de bancada Digmed, modelo DM-32, calibrado com solução padrão de $0,01 \text{ mol/L}$ de KCl. As análises foram realizadas em temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As determinações da massa molar numérica média \bar{M}_n , da massa molar ponderal média \bar{M}_w e do índice de polidispersividade (PDI) do politiofeno foram realizadas por cromatografia de permeação em gel em um cromatógrafo modelo Viscotek VE 2001 com detector Viscotek TDA 302 da Central Analítica (CA) do IQ. Para isso, aproximadamente 10 mg de amostra foram solubilizados no eluente tetrahidrofurano (THF) e injetados no equipamento de análise a um fluxo de 1 mL/min por colunas Shodex KF806L,805L,804L,803L, à 45 °C.

A diferença entre os tipos de massas molares médias dos polímeros reside no fato de cada um enfatizar diferentes características das cadeias poliméricas, \bar{M}_n e \bar{M}_w , por exemplo, consideram mais relevantes o número e a massa molar, respectivamente. A razão entre essas duas massas (\bar{M}_w/\bar{M}_n) permite a verificação da polidispersão, que pode ser analisada pela curva de distribuição de massas molares gerada pelo GPC. Quando a diferença entre as massas descritas é pequena, a dispersão molar é estreita e a polidispersão é bem próxima ao valor 1, que representa similaridade entre os tamanhos das cadeias. No caso da obtenção de uma curva com perfil largo, significa que o polímero apresenta muitas cadeias de tamanhos diferentes [80].

4.4.5 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

O tamanho médio das partículas suspensas foi determinado por Espalhamento de Luz Dinâmico para o látex de politiofeno em água, sendo preparada a solubilização de uma gota de amostra em 20 mL de solvente. Para viabilizar o ensaio é necessário conhecer previamente o valor da viscosidade (η) do solvente utilizado e o índice de refração do solvente e da amostra.

A análise foi realizada à 20 °C, utilizando o equipamento Brookhaven (goniômetro BI200M, correlação digital BI9000AT) com laser polarizado vertical He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) e ângulo de espalhamento fixo de $\theta = 90^\circ$ da Central Analítica do IQ. Antes da entrada da fotomultiplicadora existe uma abertura de 3 mm e um filtro de interferência com a função de minimizar o volume de

espalhamento. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o algoritmo REPES incorporado ao programa GENDIST. Também foi utilizado o método dos cumulantes para determinação do índice de polidispersão (PD.I).

O DLS faz medidas das flutuações na intensidade de luz espalhada, que são originadas pelas modificações locais do índice de refração da solução causadas por processos de difusão translacional e/ou relaxações internas das cadeias poliméricas em solução [81]. Essa técnica permite a obtenção do raio hidrodinâmico R_h da partícula espalhante, que corresponde a um valor hipotético considerando a camada de solvatação e a partícula como uma esfera rígida.

4.4.6 Rendimento por Gravimetria

O rendimento por gravimetria foi verificado por meio de secagem de 10 mL da emulsão em placa de petry a 85 °C durante 24 h. O monômero tiofeno é um composto relativamente volátil, cujo ponto de ebulição é 84 °C. Nesse sentido, ao secar a amostra, o monômero não polimerizado evapora juntamente com os outros compostos voláteis presentes na amostra restando o polímero e os sólidos não poliméricos. A massa de polímero é calculada a partir do resíduo seco adquirido pela evaporação dos compostos voláteis e com ela é possível determinar o rendimento percentual de politiofeno $R_{\%PT}$ [33].



Figura 22 – Sólidos não voláteis para determinação do rendimento por gravimétrica.

Para obtenção da massa de sólidos não voláteis M_{SNV} contidos na amostra seca é necessário subtrair a massa da placa de petry M_p e a massa de

hidroquinona 1% (m/v) M_h adicionada para interromper a reação de polimerização, da massa de amostra com hidroquinona na placa de petry obtida após secagem M_{APh} , conforme a Equação 6.

$$M_{SNV} = M_{APh} - M_p - M_h \quad (6)$$

Após esse cálculo é possível descobrir a massa total de sólidos não voláteis presentes no látex final M_{SL} , conhecendo também o volume total do meio reacional V_T , e o volume de amostra que foi seca V_A , conforme Equação 7.

$$M_{SL} = \frac{M_{SNV} \cdot V_T}{V_A} \quad (7)$$

Descontando do valor de M_{SL} a massa de sólidos não voláteis adicionados ao meio reacional no tempo zero M_{SNVi} é possível determinar a massa de polímero presente no látex, M_p , pela Equação 8.

$$M_p = M_{SL} - M_{SNVi} \quad (8)$$

Sendo possível o cálculo do rendimento percentual frente ao valor de massa de monômero tiofeno adicionado inicialmente M_m , pela Equação 9.

$$R_{\%PT} = \frac{M_p}{M_m} \cdot 100 \quad (9)$$

4.4.7 Teor de Sólidos por Gravimetria

A determinação do teor de sólidos de produtos de polimerização em emulsão é muito importante, uma vez que essa característica confere algumas propriedades fundamentais ao material.

Um aumento no teor de sólidos produz maior facilidade na formação de filmes, redução nos tempos de secagem, menores custos de transporte e armazenamento e aumento da viscosidade do látex. No entanto, para manter a viscosidade da emulsão em níveis satisfatórios visando evitar a perda de estabilidade coloidal, a distribuição do tamanho de partículas deve ser ampla ou multimodal. Isto pode ser atribuído à possibilidade de partículas menores se acomodarem nos interstícios das partículas maiores, melhorando o

empacotamento e facilitando o deslocamento das partículas maiores, agindo como uma espécie de lubrificante [83].

O teor de sólidos pode ser obtido pela razão entre a massa de sólidos não voláteis presentes na amostra seca M_{SNV} pela massa de amostra úmida M_U , segundo a equação 10.

$$\text{Teor de sólidos (\%)} = \frac{M_{SNV}}{M_U} \cdot 100 \quad (10)$$

4.4.8 Potencial Zeta (ZP)

As análises de potencial zeta possibilitam a medida da mobilidade eletroforética das amostras, que foram diluídas em água a 20 °C e submetidas ao ensaio em um equipamento ZetaPALS (Brookhaven) em $\lambda = 632,8$ nm, com um laser He-He da Central Analítica do IQ. Sendo ao final obtido um valor médio de dez resultados de ZP. Com a aplicação da equação de Henry (Equação 11), os valores de potencial zeta foram calculados através da mobilidade eletroforética, utilizando a aproximação de Smoluchowski.

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(ka)}{3\eta} \quad (11)$$

Onde U_E é a mobilidade eletroforética, ε é a constante dielétrica, ζ é o potencial zeta e η é a viscosidade. O termo $f(ka)$ é conhecido como função de Henry, cujo k é o recíproco do comprimento e refere-se à espessura da dupla camada elétrica e a é o raio da partícula. A aproximação de Smoluchowski utilizada no cálculo de ζ refere-se ao valor de 1,5 que é admitido para $f(ka)$ quando as partículas envolvidas na análise estão em meio aquoso e são maiores que 0,2 μm .

O princípio do ensaio para a determinação do Potencial Zeta é baseado no efeito eletroforético explicado pela teoria de Debye-Hückel-Onsager, a qual trata sobre a mobilidade de partículas carregadas em solução, as quais se movem sob a influência de forças eletrostáticas para um eletrodo de carga oposta quando é aplicada uma diferença de potencial. O que permite a determinação da carga das partículas dispersas.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Neste capítulo serão pontuadas as caracterizações realizadas nas membranas, sendo que alguns dos ensaios também foram realizados para o politiofeno e sua emulsão, bem como para o PVA.

4.5.1 Absorção de água (Swelling)

Visando avaliar a absorção de água das membranas, foi verificada a alteração das massas das amostras quando imersas em água destilada e quando secas. Para isso, o ensaio foi realizado em triplicata, sendo separados de cada amostra três pedaços de aproximadamente 0,1 g.

Os pedaços das amostras foram colocados imersos em água destilada durante 24 h. Ao término desse período eles foram retirados da água destilada, sendo removido seu excesso com o auxílio de um papel absorvente, e então foram obtidas as massas úmidas, $M_{úmida}$, em balança analítica [14].

Após esse processo, as membranas foram mantidas em estufa a 80 °C durante 24 h e depois pesadas novamente, obtendo-se o valor das massas secas das membranas, M_{seca} . A absorção de água é expressa em porcentagem, segundo a Equação 12 e o resultado final é obtido como a média das porcentagens de absorção de água da triplicata.

$$\text{Absorção de água} = \frac{M_{úmida} - M_{seca}}{M_{seca}} \cdot 100\% \quad (12)$$

4.5.2 Capacidade de Troca Iônica – CTI

Para a determinação da capacidade de troca iônica das membranas catiônicas, inicialmente é necessário preparar HCl 1 mol/L, NaCl 1 mol/L e NaOH 0,005 mol/L padronizado, nesse caso é necessário garantir pH 7 para a água destilada.

O procedimento pode ser dividido em três etapas onde as membranas catiônicas foram:

1. Imersas em 50 mL de HCl 1 mol/L durante 72 h – nessa etapa os íons H⁺ ficam aderidos por interações eletrostáticas na superfície da membrana tanto quanto grupos funcionais houver disponíveis para isso;
2. Retiradas da solução de HCl 1 mol/L, lavadas com água destilada para remoção do excesso de ácido. O excesso de água de lavagem foi removido com auxílio de um papel toalha e então as membranas foram imersas em 50 mL de solução de NaCl 1 mol/L, por 72 h. Nessa etapa ocorre a troca dos H⁺ retidos na primeira fase do ensaio pelos Na⁺ disponíveis na solução.
3. Retiradas da solução de NaCl, secas com auxílio de papel toalha e pesadas para anotação da massa úmida. Depois disso as membranas foram colocadas em estufa a 80 °C por 24 h e depois pesadas novamente. Os H⁺ contidos na solução de NaCl foram titulados em triplicata, de alíquotas de 10 mL da solução na qual as membranas ficaram imersas, com NaOH 0,005 mol/L padronizado.

A CTI é expressa em miliequivalentes de H⁺ por grama de massa seca, Equação 13 [14, 23].

$$CTI = \frac{M_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{M_{seca}} \cdot \left(\frac{V_{NaCl}}{V_{aliquota}} \right) \quad (13)$$

Onde: M_{NaOH} é a concentração de NaOH padronizado utilizado na titulação, V_{NaOH} é o volume de NaOH utilizado para titular a solução de imersão das membranas, M_{seca} é a massa da membrana depois de 24 h em estufa a 80 °C e a razão $V_{NaCl}/V_{aliquota}$ representa a relação entre o volume de NaCl que a membrana foi deixada imersa durante 72 h e o volume das alíquotas da titulação com NaOH.

4.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS

As análises de impedância das membranas foram realizadas empregando um espectrômetro de impedância eletroquímica Autolab modelo

PGSTAT 30 acoplado ao módulo GPES e FRA do Laboratório de Reatividade e Catálise (LCR) do IQ.

Os valores de resistência das membranas foram determinados diretamente a partir dos diagramas de Bode e as condutividades calculadas conforme a Equação 14:

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} \quad (14)$$

Onde l é a espessura da membrana em cm, $R = z'$ é o valor da resistência em Ω , A é a área da superfície da amostra em contato com o eletrodo em cm^2 .

As representações típicas obtidas de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante envolvido no ensaio de EIS podem ser expressas pelos diagramas de Nyquist e de Bode. O primeiro apresenta o gráfico da impedância $Z = Z' + jZ''$, cuja parte real representa as interações resistivas na abscissa e a parte imaginária os termos capacitivos e indutivos na ordenada, que são medidos a diferentes frequências. Nesse caso, os valores de resistência das membranas são obtidos através da avaliação do diâmetro do arco capacitivo.

Já os diagramas de Bode apresentam o logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência. Nessa representação, as resistências podem ser obtidas pela diferença dos valores de impedância entre a alta e a baixa frequência.

Para obtenção dos valores experimentais de resistência, as membranas previamente umedecidas foram colocadas individualmente entre dois eletrodos de ouro de $1,80 \text{ cm}^2$ posicionados paralelamente. Um dos eletrodos é conectado como eletrodo de trabalho e outro como de referência. Sendo as análises realizadas à temperatura ambiente, em condição de potencial de circuito aberto, com amplitude de $0,01 \text{ V}$ e na faixa de frequência de 1 MHz a $0,1 \text{ Hz}$. O sistema utilizado para as medidas está representado na Figura 23.

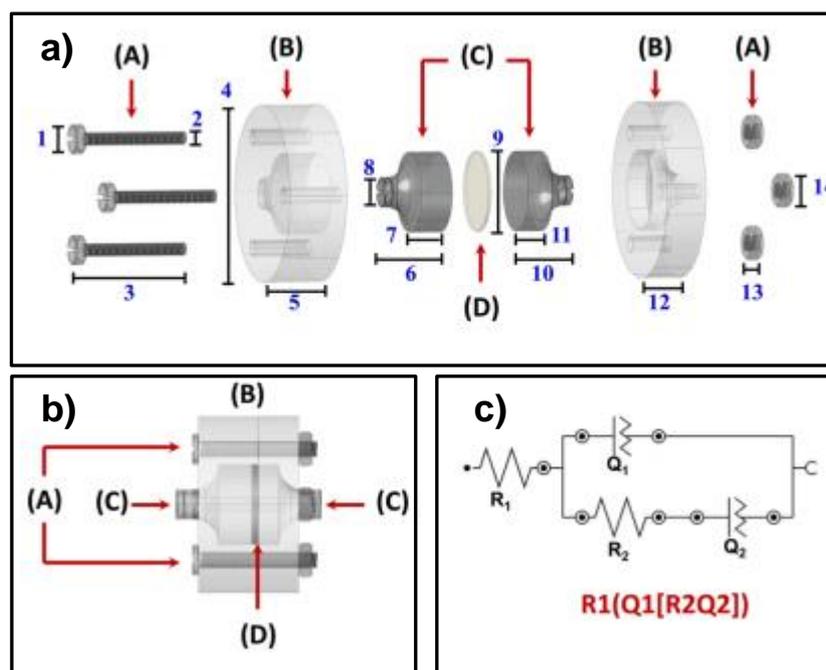


Figura 23 - Sistema utilizado para medidas de condutividade: a) configuração de montagem da célula (A) parafusos e porcas que fixam a célula, (B) blocos de Teflon®, (C) eletrodos de contato, (D) membrana polimérica; b) célula fechada e (c) circuito elétrico equivalente proposto por Müller et al. [84].

4.5.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier, realizada no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA) do IQ, possibilitou verificar a estrutura química das membranas, do PVA e do politiofeno sintetizados. Para isto, utilizou-se o espectrofotômetro IRAffinity-1 (Shimadzu), onde as amostras foram colocadas em um acessório com cristal de KBr (Shimadzu) sob refletância total atenuada (ATR). O espectro de FTIR foi obtido após 32 varreduras a uma resolução de 4 cm^{-1} e intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} no modo transmitância.

4.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As características térmicas das membranas e dos polímeros empregados foram analisadas através de um Analisador Termogravimétrico modelo Q50 (TA Instruments) do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Engenharia de Materiais.

O intervalo de temperatura de trabalho partiu da temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, com atmosfera de N₂.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica e a microanálise elementar das membranas foram realizadas no LAPOL com um microscópio eletrônico de varredura Phenom ProX, operado a 10 kV. As amostras foram colocadas em porta amostras de alumínio (stub) com auxílio de uma fita adesiva dupla face de carbono e revestidas com uma fina camada de ouro para a análise da morfologia da superfície das membranas.

4.5.7 Perfilometria Óptica

No Laboratório de Fotoquímica e Superfície (LAFOS) do IQ, foi realizada a avaliação do perfil da superfície das membranas, utilizando o perfilômetro óptico Contour GT-K da Bruker, cujo funcionamento se baseia na ação da interferência da luz. Nesse ensaio, um feixe é gerado por uma única fonte de luz e posteriormente dividido, originando duas ondas de interferência. Cada onda percorre um caminho diferente, uma o espelho de referência e outra a amostra.

Por fim, as duas ondas se recombinaem e são enviadas ao detector, criando as imagens a partir do fenômeno óptico de interferência. Os dados gerados durante o ensaio foram tratados utilizando o software Vision 64, que possibilitou a obtenção de informações sobre a topografia e rugosidade das amostras.

4.5.8 Ângulo de Contato em Água (WCA – *Water Contact Angle*)

As informações sobre a molhabilidade das amostras foram obtidas pela análise do ângulo de contato em água (WCA – *Water Contact Angle*). Essa técnica permite classificar as membranas como hidrofóbica ou hidrofílica, pela

aplicação do método de molhamento por espalhamento de gota séssil, que consiste em avaliar o ângulo formado entre o plano tangente a uma gota de água e a superfície da amostra onde a gota é depositada, conforme mostrado na Figura 24.

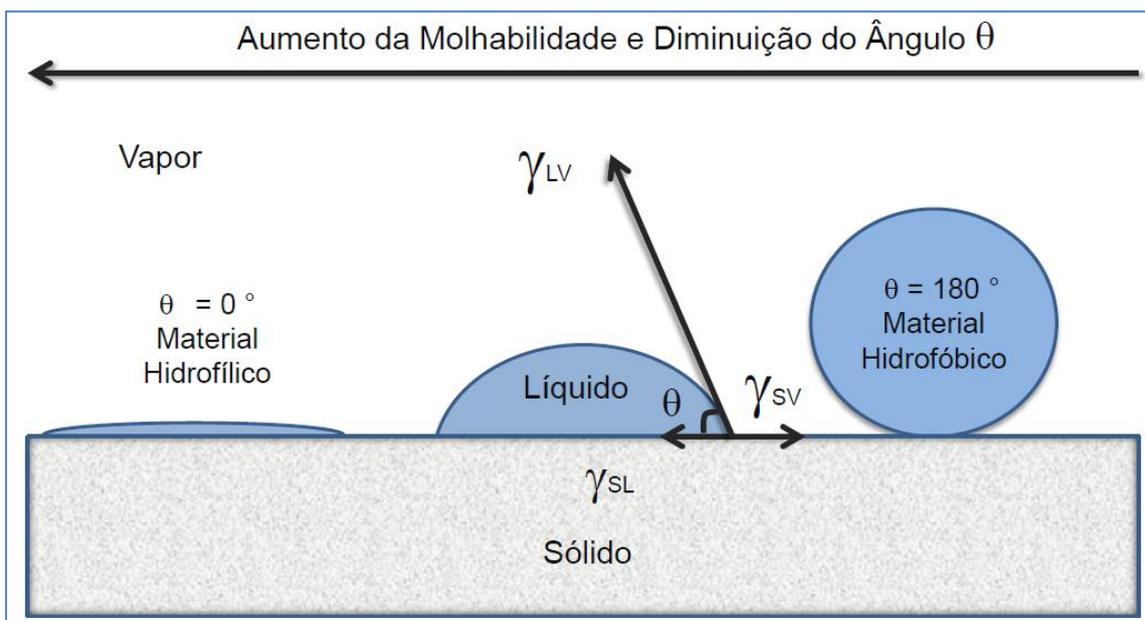


Figura 24 - Representação do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície sólida, plana e horizontal. γ_{SV} é a energia de superfície do sólido, γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor e γ_{SL} a energia da interface sólido/líquido.

Nesse caso o ângulo de contato (θ) pode ser obtido pelo equilíbrio entre as forças correspondentes à energia de superfície γ_{SV} , à tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor γ_{LV} e à energia de interface sólido líquido γ_{SL} , conforme indicado na equação de Young (15).

$$\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (15)$$

Cada uma das amostras foi submetida ao depósito de gotas de água deionizada em três regiões diferentes de suas superfícies. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente, utilizando o equipamento Krüss DSA 30 e o software “Drop Shape Analysis System” e analisadas pelo software SurfTens v 4.5 do Laboratório de Fotoquímica e Superfície (LAFOS).

4.5.9 Propriedades mecânicas

Para avaliação das propriedades mecânicas das membranas foram realizados testes de tração uniaxial à temperatura ambiente em corpos de prova retangulares com dimensões de 30 mm de comprimento e 4 mm de largura, a uma taxa de 5 mm/min, empregando para isto uma máquina de ensaio universal (Instron, modelo 3369), com software de teste integrado Bluehill do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas (Labiomat).

Baseadas na média entre quatro medidas independentes para cada amostra úmida (pela imersão em água deionizada por 24 h), foram obtidas as curvas de tensão-deformação que possibilitaram a determinação de propriedades como módulo de Young (E), alongação na tensão de ruptura ($\sigma_{m\acute{a}x}$) e tensão máxima ($\epsilon_{\sigma m\acute{a}x}$).

4.6 APLICAÇÃO DAS MEMBRANAS EM ELETRODIÁLISE

Neste capítulo serão abordados os ensaios de eletrodialise de bancada, além das caracterizações realizadas para definir parâmetros desta técnica, tais como a densidade de corrente limite e o percentual de extração de íons.

4.6.1 Ensaio em célula de bancada

Para a realização dos ensaios de eletrodialise em escala laboratorial, foram utilizados dois sistemas, o de três e o de cinco compartimentos, conforme representados na Figura 25.

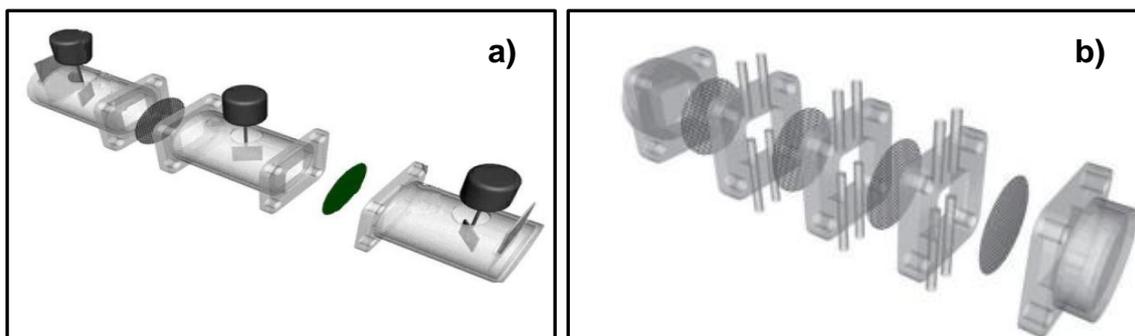


Figura 25 - Sistemas de eletrodialise de bancada a) três compartimentos e b) cinco compartimentos [Adaptado de 7].

A célula de três compartimentos é composta por um par de membranas e por agitadores mecânicos individuais em cada compartimento, cujo volume é de 200 mL. Já o sistema de cinco compartimentos é composto por dois pares de membranas, nesse caso, o fluxo de 500 mL de solução em cada compartimento é promovido por bombas cuja vazão é de aproximadamente 100 L/min. Nas extremidades dos dois sistemas são dispostos os eletrodos, cobre como cátodo e uma liga de Titânio/Rutênio como ânodo na célula de três compartimentos, e dois eletrodos constituídos por uma liga de titânio revestido com óxido de titânio ($\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$) na célula de cinco compartimentos.

Para criar um campo elétrico nos sistemas, os eletrodos foram conectados em série a uma fonte elétrica (Minipa, MPL-1303M) e para monitoramento da corrente e da tensão a um multímetro digital, conforme o exemplo da célula de três compartimentos da Figura 26.



Figura 26 - Sistema de eletrodialise para ensaio de bancada com célula de três compartimentos.

Em todos os testes, com 48 h de antecedência as membranas foram imersas na solução de NaCl 0,1 M, que, assim como a solução de Na₂SO₄ 0,1 M utilizada nos compartimentos dos eletrodos, foi preparada com água destilada. Além das membranas catiônicas sintetizadas, foram aplicadas membranas comerciais Selemion[®] AMV (aniônica).

Nos ensaios realizados na célula de três compartimentos foram avaliadas todas as membranas produzidas neste trabalho e a corrente contínua empregada foi de 35 mA para a área de 10 cm². Para a célula de cinco compartimentos a membrana catiônica avaliada foi a de PVA/PT-GA 1:0,15.

À temperatura ambiente, foram monitorados a condutividade, o pH e a variação do potencial elétrico a cada 20 minutos, em ensaios de 240 min. Foi coletada a solução do compartimento diluído no início, após 120 min e no fim do experimento, para posterior determinação da extração percentual de íons Na⁺, os quais as membranas sintetizadas em estudo são seletivas.

4.6.2 Determinação da Densidade de Corrente Limite

A determinação da densidade de corrente limite i_{lim} antecede a realização das eletrodiálises. Para isto, as curvas de V_a/i versus $1/i$ foram obtidas na célula de cinco compartimentos, cujas membranas em estudo separam espaços contendo soluções eletrolíticas iguais, conforme representado na Figura 27.

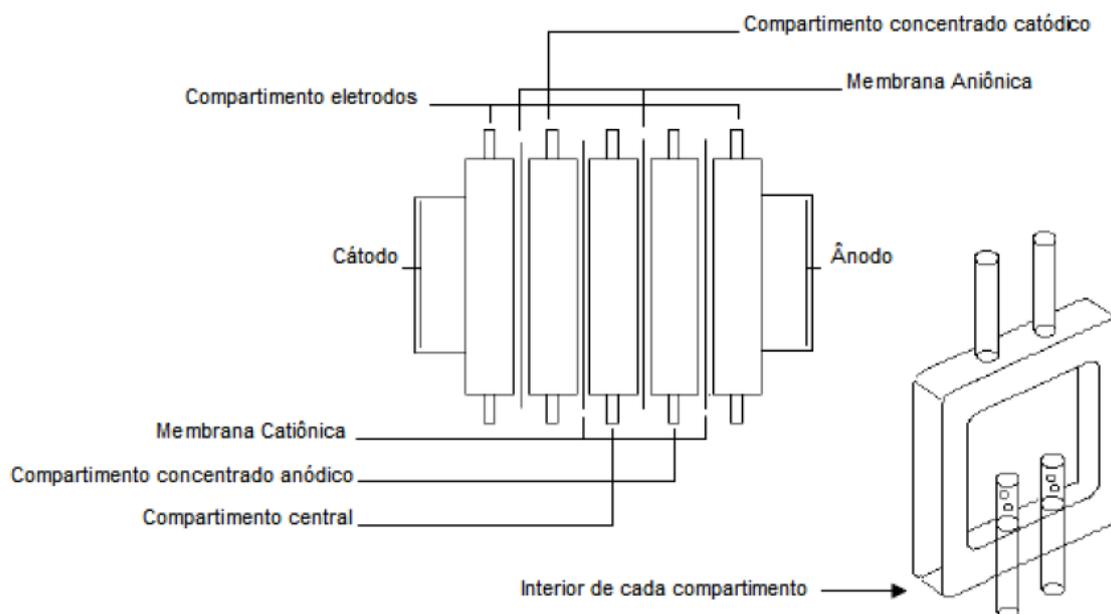


Figura 27 - Célula de eletrodialise ED de bancada de cinco compartimentos [69].

Para a obtenção da curva, a cada pequeno incremento de corrente é medido o potencial correspondente, adquirido num período de 2 min de estabilização do sistema, entre dois eletrodos de platina, dispostos um em cada face e próximos à superfície da membrana.

As densidades de corrente limite (i_{lim}) foram obtidas pelo uso do método de Cowan e Brown, que se baseia na relação entre a resistência (V_a/i) em função do inverso da densidade de corrente ($1/i$) [14]. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem (LACOR).

4.6.3 Percentual de Extração iônica

A concentração de íon sódio foi determinada em sistema de cromatografia iônica ICS Series AS-DC (Dionex) do Lacor, constituído de supressora ASRS 3000, bomba isocrática e detector de condutividade elétrica. Com coluna Dionex IonPacTM CS12A RFICTM Analytical, de dimensões 2 x 250 mm, e eluente solução de 11 mM de H₂SO₄.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão apresentados neste trabalho serão divididos em três partes:

- Primeiro será abordada a caracterização do látex e do PT, obtidos por polimerização em emulsão. Foram avaliados o rendimento gravimétrico, teor de sólidos, viscosidade intrínseca, condutividade, massa específica do látex, tamanho de partícula, massa molar, polidispersão, mobilidade eletroforética e morfologia da emulsão liofilizada e depositada em superfície.
- Na segunda parte a abordagem dos resultados está nas membranas poliméricas preparadas a partir da mistura do látex contendo PT e a matriz de PVA. Nesse sentido, foi avaliada a influência da reticulação e da concentração de PT nas amostras. Para isso, foram realizados ensaios que visam o estudo da molhabilidade, degradação térmica, estrutura química, morfologia, estabilidade dimensional, capacidade de troca iônica das amostras, condutividade e topografia superficial.
- Por último, serão apresentados os resultados obtidos quanto ao desempenho das membranas em eletrodialise, verificados pelos resultados de extrações percentuais de íons sódio (Na^+), além dos ensaios para determinar densidade de corrente limite através das curvas de V_a/i versus $1/i$.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLITIOFENO

Propriedades químicas, reológicas e elétricas da emulsão contendo politiofeno, além de características da reação de polimerização foram verificadas de diferentes formas.

Para a determinação das massas molares e polidispersão, a emulsão contendo politiofeno foi previamente desestabilizada, filtrada, lavada e seca em temperatura ambiente, obtendo-se um pó que posteriormente foi diluído em solvente THF. No caso do raio hidrodinâmico por DLS a emulsão foi diluída em água, ficando abaixo da concentração micelar crítica. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Massa molar numérica média \bar{M}_n , massa molar ponderal média \bar{M}_w , polidispersão (\bar{M}_w/\bar{M}_n) e raio hidrodinâmico (Rh).

Amostra	\bar{M}_n ^{a)} (g/mol)	\bar{M}_w ^{a)} (g/mol)	Polidispersão ^{a)} (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	R _h ^{b)} (nm)
Politiofeno	18.563	59.746	3,2	52,2

^{a)} Medidas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). ^{b)} Medida por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).

Lee e colaboradores [82] verificaram o tamanho das partículas de amostras de PT submetidas a diferentes graus de nitração. Os valores de raio das partículas, obtidos por microscopia de transmissão eletrônica, variaram entre 12 e 52 nm. Esse mesmo grupo de pesquisa estudou a variação da massa molar ponderal média, obtendo um valor de aproximadamente 6.000 g/mol para as maiores conversões [40].

As características de massa específica, condutividade e viscosidade intrínseca da emulsão contendo politiofeno estão apresentadas na Tabela 4. A densidade foi utilizada para cálculo das massas colocadas em cada amostra, de acordo com a sua proporção volumétrica de PVA/PT.

Tabela 4 - Viscosidade intrínseca (η), Massa específica (ρ) e Condutividade iônica (σ).

Amostra	η ^{a)} (mPa.s)	ρ ^{b)} (g/mL)	σ ^{c)} (mS/cm)
Emulsão de politiofeno	1,42	1,0287	37,7

Todas as medidas foram realizadas a 25 °C. ^{a)} Medida com viscosímetro de Ubbelohd. ^{b)} Medida com Densito 30PX (Mettler Toledo). ^{c)} Medida com condutivímetro Digmed, modelo DM32.

A determinação do Rendimento da reação de polimerização do tiofeno e do teor de sólidos do produto final foi realizada por gravimetria e pode ser verificada na Tabela 5.

Tabela 5 – Rendimento da polimerização (%) e Teor de Sólidos (%).

Amostra	Rendimento (%)	Teor de Sólidos (%)
PT	91,04	8,58

Estudos anteriores apresentaram conversões de aproximadamente 99% nos casos das amostras com SDS como tensoativo [40, 82]. Além disso, o teor de sólidos encontrado é da ordem de 9,23% para essa polimerização [40], comprovando que foi possível reproduzir a síntese com características semelhantes às obtidas pelos estudos mencionados anteriormente.

5.1.1 Potencial Zeta (ZP)

A medida de Potencial Zeta de uma solução de 20 mL de água com uma gota de látex permitiu concluir o caráter negativo das cargas das partículas dispersas, uma vez que o valor obtido de ZP foi de -17,57 mV com um desvio padrão médio de $\pm 4,09$ mV. O que pode ser atribuído à presença de dodecil sulfato de sódio na composição da emulsão.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.2.1 Capacidade de troca iônica, Absorção de água e Condutividade

A capacidade de troca iônica (CTI) de uma membrana cátion seletiva representa sua massa seca na forma ácida necessária para neutralizar um equivalente grama de base. Conforme dados apresentados na Tabela 6, as capacidades de troca iônica para as membranas catiônicas sintetizadas variaram entre 0,78 e 0,32 mequiv.g⁻¹. Não houve alterações relevantes nas CTIs quando da adição de reticulante glutaraldeído. As semelhanças entre as

capacidades de troca iônicas podem ser justificadas pela adição da mesma quantidade de emulsão contendo PT para as membranas com a mesma proporção entre este polímero e PVA. Portanto, apresentam basicamente o mesmo número de sítios ativos em suas estruturas. Por este motivo, observa-se que, em média, que a CTI das membranas com proporção PVA/PT 1:1 dobraram em relação às CTIs das 1:0,15.

É possível relacionar a absorção de água (*Swelling*) com a capacidade de separação de íons da membrana durante a eletrodialise, pois quanto maior a afinidade da membrana pela água, mais facilitado é o transporte de íons através dela. Em contrapartida, a membrana pode perder em estabilidade dimensional devido ao seu maior inchamento, comprometendo o seu uso [23].

Para o PVA, a ocorrência de fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares reside na presença de uma grande quantidade de grupos hidroxila na estrutura molecular, que por sua vez interferem na solubilidade deste polímero em água [83]. No entanto, a reticulação é uma ferramenta fundamental para a modificação do PVA, que neste trabalho foi promovida pelo uso de glutaraldeído (GA) para as amostras PVA/PT-GA 1:0,15 e PVA/PT-GA 1:1. As absorções de água obtidas para as amostras são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de espessura, absorção de água e capacidade de troca iônica para as membranas produzidas a partir de PVA e PT com e sem glutaraldeído.

Membrana	Espessura (μm)	Absorção de água (wt%)	CTI ^{a)} (mequiv.g ⁻¹)	R _b ^{b)} (Ω)	σ ^{b)} (S/cm)
PVA/PT-GA 1:1	355	45	0,68	7,7 x 10 ³	2,6 x 10 ⁻⁶
PVA/PT 1:1	354	114	0,78	8,3 x 10 ³	2,3 x 10 ⁻⁶
PVA/PT-GA 1:0,15	300	124	0,36	1,5 x 10 ⁴	1,1 x 10 ⁻⁶
PVA/PT 1:0,15	110	178	0,32	1,9 x 10 ⁴	3,1 x 10 ⁻⁷

^{a)} Medida por titulação. ^{b)} Medidas em AC impedância em estado sólido e a temperatura ambiente.

O teor de absorção de água apresentado pelas membranas de PVA/PT está diretamente relacionado à característica hidrofílica do PVA, uma vez que este tem grande afinidade por moléculas de água. Para as membranas que

tiveram a estrutura da matriz polimérica modificada pela reticulação com glutaraldeído. Isto possivelmente promoveu o aumento das interações na matriz polimérica, o que pode prejudicar a mobilidade da cadeia, com isto, limitando a capacidade de retenção de água a um valor menor pela redução do volume livre da membrana [86]. Nessas condições, as membranas com maior proporção de PVA apresentaram maior absorção de água, assim como as amostras sem reticulante, que apresentam menor empacotamento das moléculas em comparação às amostras reticuladas.

A Tabela 6 também apresenta os valores de resistência iônica obtidos para as membranas cátion seletivas, a partir dos quais foram calculadas as condutividades iônicas através da Equação 14. As resistências iônicas foram obtidas por EIS, uma técnica bastante difundida para estimar a condutividade de filmes poliméricos pela determinação da resistência de polímeros no estado sólido. Essa técnica permite a obtenção de informações úteis sobre a capacitância da camada dupla interfacial (C_{dl}), a resistência bulk (R_B) e a capacitância bulk (C_B) de membranas poliméricas [85].

É possível observar que as amostras contendo a maior concentração de PT apresentaram aproximadamente a metade da resistência obtida para as demais amostras. A modificação das interações entre as estruturas moleculares, promovida pela reticulação química, de maneira menos significativa que a concentração de PT, também diminuiu a resistência do material, sendo sua influência superior para as membranas com maior proporção de PVA, pois nesse caso há mais hidroxilas disponíveis para a ocorrência das ligações cruzadas. Com isto há um maior empacotamento das moléculas, aumentando a interação entre elas, o que pode facilitar a migração dos íons através dos filmes poliméricos.

Os diagramas de Bode e de Nyquist foram obtidos para as membranas através do sistema representado na Figura 23. Sendo que todos os valores de resistência foram extraídos do diagrama de Bode para posterior cálculo da condutividade, onde é possível observar os respectivos valores de Z ao longo de uma escala logarítmica da frequência.

A Figura 28A mostra um patamar na alta frequência, seguido de uma reta inclinada nas frequências intermediárias, com mudança de inclinação na baixa frequência. O patamar na alta frequência, onde os valores de impedância independem da frequência, está relacionado com a resistência eletrônica do sistema, incluindo eletrodos e membrana. Na baixa frequência, os valores de impedância estão relacionados com a resistência iônica das membranas, isto é, com o transporte iônico através dos seus poros, sob a aplicação do campo elétrico.

Na Figura 28B, ampliação de Bode Módulo na baixa frequência, é possível verificar que as resistências são superiores para as amostras com menor proporção de PT e sem reticulante. A ausência de reticulação química durante a síntese das membranas promove maior formação de espaços livres entre as moléculas, o que prejudica a condutividade de espécies iônicas pela estrutura.

Os diagramas de Bode Módulo, nas frequências intermediárias, apresentam retas capacitivas com inclinação menor do que 1 para todas as membranas, indicando uma combinação entre capacitância e resistência, que também pode ser comprovada por ângulos de fase inferiores a 90° nos diagramas de Bode $\log |Z|$ x ângulo de fase (Figura 28A). Esses resultados indicam uma sobreposição de dois fenômenos avaliados nessa faixa de frequências intermediárias: além do arranjo interfacial de cargas, com formação de uma dupla camada elétrica e também o transporte de massa por difusão através dos poros das membranas.

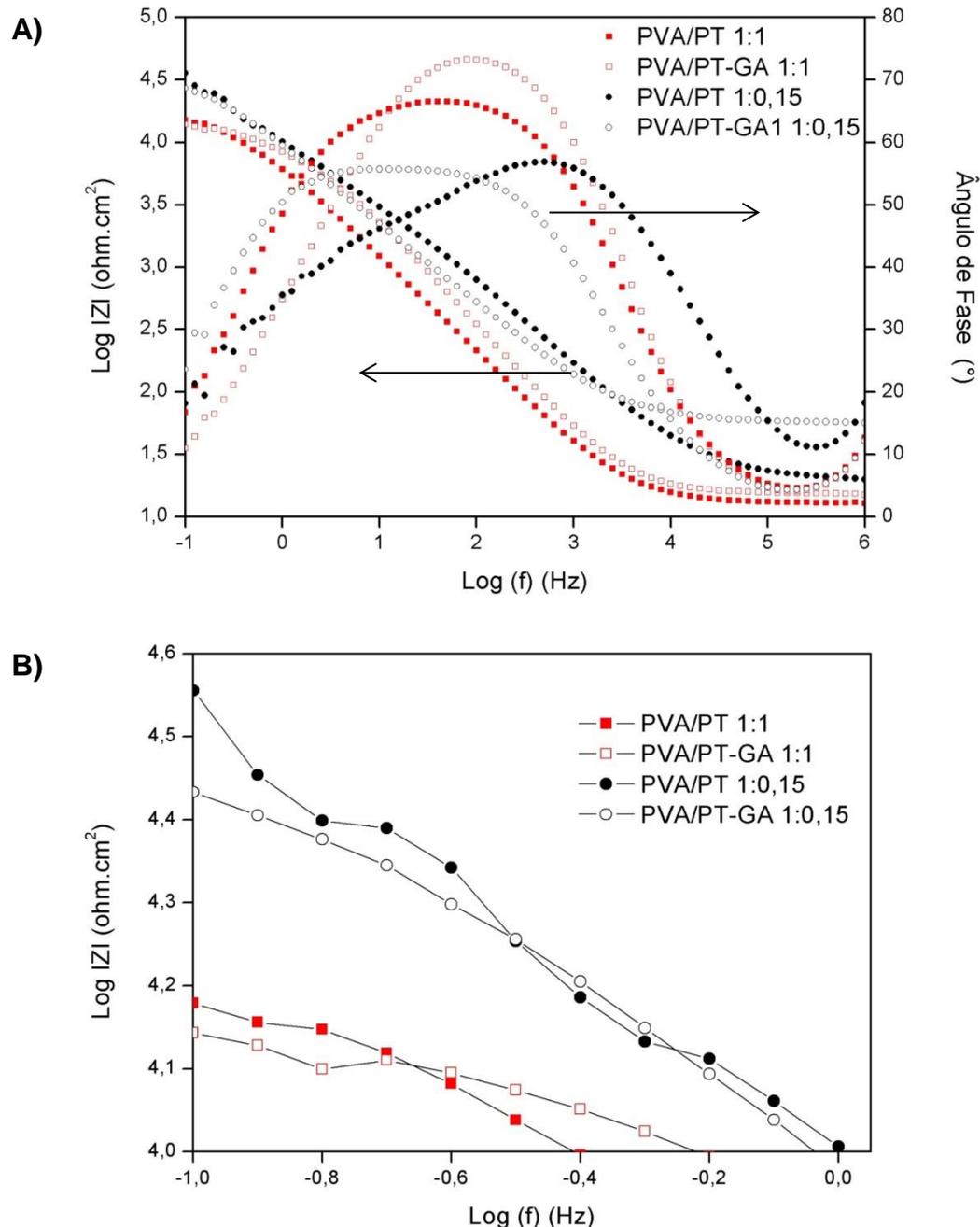


Figura 28 - Gráfico de Bode das membranas catiônicas (A) Bode módulo e Bode ângulo de fase em função do log da frequência (B) Bode módulo ampliado.

Além disso, nos diagramas de fase da Figura 28A não se observa patamar no ângulo de 45°, típico de Warburg, que caracteriza resistência devido ao transporte de massa por difusão.

Essa informação é confirmada pela Figura 29, que apresenta os diagramas de Nyquist obtidos no potencial de circuito aberto para as membranas PVA/PT 1:1, PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:0,15 e PVA/PT-GA 1:0,15,

onde os gráficos mostram um único arco capacitivo achatado e incompleto na baixa frequência.

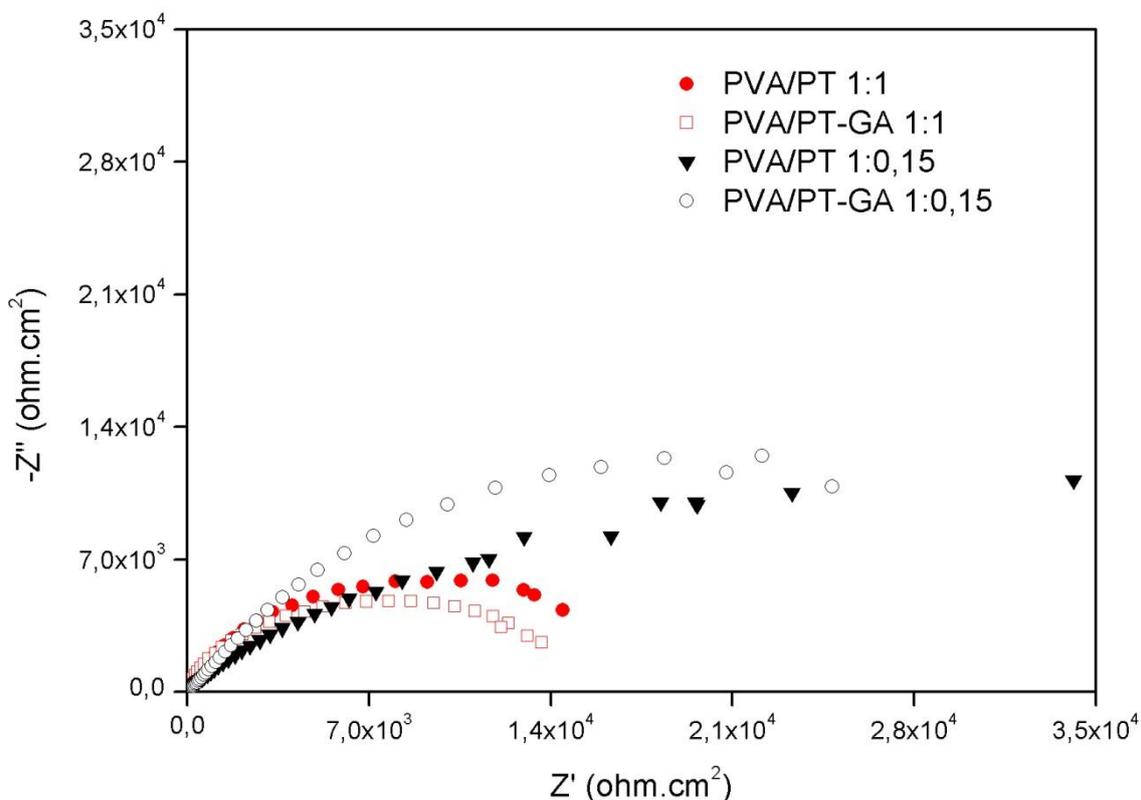


Figura 29 - Gráficos de Nyquist das membranas.

Para determinar as resistências das amostras pelos diagramas de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do arco até o eixo horizontal. Sendo o diâmetro do semicírculo a resistência à transferência de carga. Neste caso, quanto maior o diâmetro, menos condutora a amostra.

5.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As bandas vibracionais das ligações entre os átomos das espécies presentes nas amostras estudadas foram obtidas por FTIR com o intuito de verificar a eficiência da reticulação do PVA, assim como da síntese do politiofeno e da adequada estruturação da membrana. Os espectros do PVA, do PT e das membranas compostas por esses polímeros foram comparados nas Figuras 30 e 31.

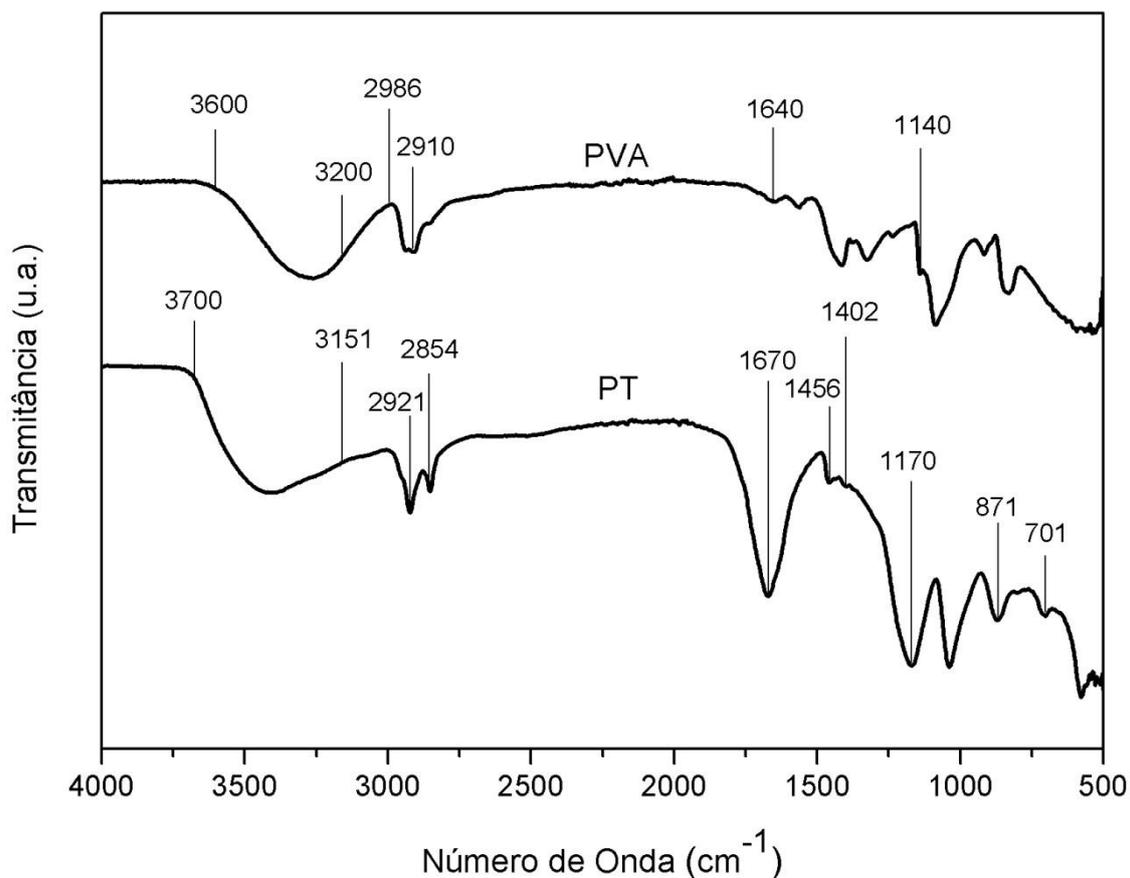


Figura 30 - Espectro FTIR do PVA e do PT.

Em todas as amostras pode ser observada uma banda bastante acentuada nas regiões em torno de 3700-3200 cm^{-1} , que indica os estiramentos de O-H a partir de ligações inter e intramoleculares de hidrogênio do PVA, e no caso do PT devido à presença de umidade na amostra.

Além desse pico, no caso do PVA, outros picos relevantes são observados como em 2986-2910 cm^{-1} correspondente ao estiramento das ligações C-H dos grupos alquila. Já em 1640 cm^{-1} e 1561 cm^{-1} são observadas as bandas vibracionais do estiramento das ligações de C=O e C-O, dos grupos acetato remanescentes do PVA. A simetria dos estiramentos das ligações C-O-C de uma parte da cadeia polimérica, onde uma ligação intramolecular é formada entre dois grupos vizinhos de OH pode ser verificada pelo pico em 1140 cm^{-1} , confirmando a presença de ligações cruzadas entre molécula adjacentes de PVA [87].

Em relação ao polítiofeno, os principais picos são observados em 2921 e 2854 cm^{-1} relativo ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações C-H

alifático, respectivamente. As bandas vibracionais observadas em 1670 e 1402 cm^{-1} correspondem às vibrações simétricas e assimétricas das ligações C=C do anel do tiofeno, já em 1170 cm^{-1} , à vibração das ligações C-H. Relativas à presença de enxofre na amostra, o espectro apresenta três regiões adicionais que são observadas em 935 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação S-O, representando a presença de surfactante na amostra e em 871 e 701 cm^{-1} , cujos sinais correspondem ao estiramento das ligações C-S e C-S-C pela deformação do anel do tiofeno [88, 89].

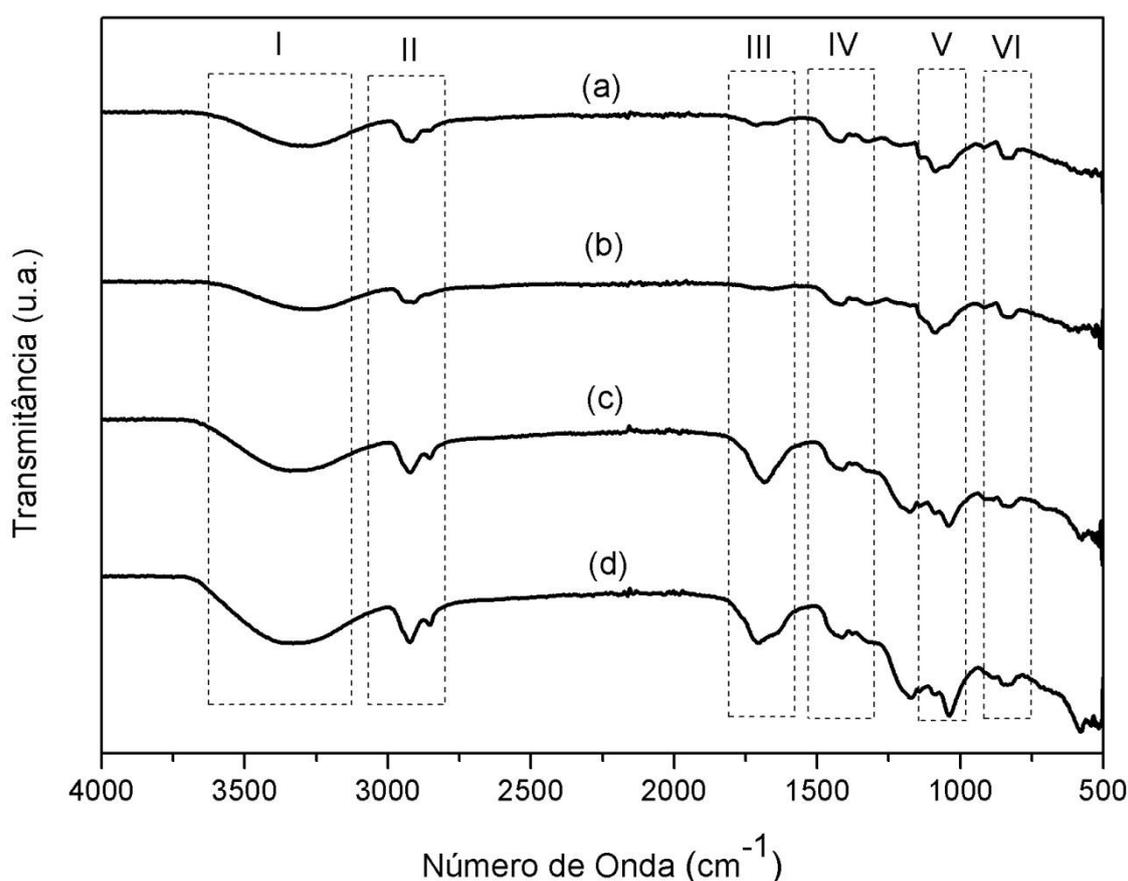


Figura 31 - Espectro FTIR das amostras (a) PVA/PT 1:0,15, (b) PVA/PT-GA 1:0,15, (c) PVA/PT 1:1 e (d) PVA/PT-GA 1:1.

Como se verifica na Figura 31, todas as bandas mais relevantes podem ser verificadas nos espectros das membranas obtidas, podendo ser observado a região correspondente ao estirando O-H. No espectro da amostra PVA/PT-GA 1:1 (d) ficou mais evidente a redução do pico de O-H, indicando uma possível formação de pontes de acetal devido à presença de reticulante

na amostra [41]. A região II representa um dublete entre 3000-2800 cm^{-1} que pode ser atribuído ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações C-H alifático das cadeias de PVA. As bandas vibracionais observadas na região III, mais deslocadas para as amostras c e d, podem ser relativas às vibrações simétricas e assimétricas das ligações C=C do anel do tiofeno ou estiramento das ligações de C=O e C-O remanescente do PVA, características de material reticulado.

Os picos presentes na região IV podem ser característicos das vibrações das ligações C=C presentes nos anéis do politiofeno ou dos CH_2 do PVA, enquanto que a banda presente em V corresponde ao C-H do ciclo heterogêneo do tiofeno ou às ligações C-O-C presentes nas ligações cruzadas do PVA. Por fim, são apresentados os picos da região VI, os quais podem ser atribuídos às vibrações de estiramento das ligações C-S-C do anel do tiofeno [90].

As membranas sintetizadas a partir da blenda de PVA e Politiofeno apresentaram as mesmas bandas características observadas para os polímeros padrão, indicando que o politiofeno foi incorporado adequadamente à matriz de PVA.

5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras de PVA, PT e das membranas PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:1, PVA/PT-GA 1:0,15, PVA/PT 1:0,15 apresentaram três eventos de degradação térmica, conforme é indicado nas curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 32.

O PVA apresenta três principais eventos de degradação térmica. O primeiro evento térmico ocorre entre 100 e 200 $^{\circ}\text{C}$ e pode ser atribuído à presença de moléculas de água na matriz do polímero. O segundo e maior evento ocorre entre 260 e 380 $^{\circ}\text{C}$, podendo ser atribuído à degradação da cadeia principal da matriz polimérica e por fim, em torno de 450 $^{\circ}\text{C}$ degradação de grupos OH ou acetatos remanescentes na estrutura do polímero.

No termograma do PT, o primeiro evento térmico pode ser observado em torno de 200 °C, e pode ser atribuído à perda de água residual da estrutura do polímero. Posteriormente se observa um segundo evento térmico em torno de 265 °C, que pode estar relacionado à perda do dopante (FeCl_3) da cadeia polimérica, devido a efeitos térmicos. Finalmente se observa um terceiro evento térmico em aproximadamente 350 °C, o qual pode ser relacionado com a degradação da estrutura polimérica do PT.

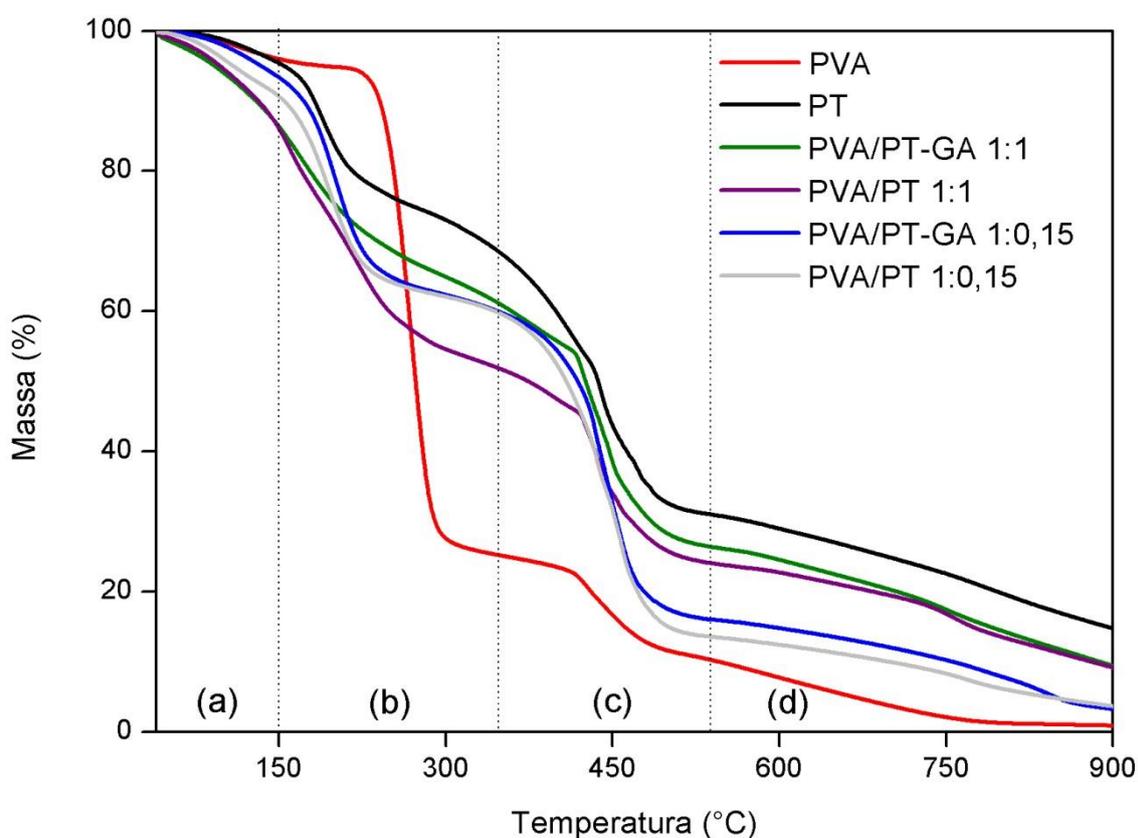


Figura 32 - Análise termogravimétrica das amostras individuais dos polímeros PVA e PT e das amostras das membranas PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:1, PVA/PT-GA 1:0,15, PVA/PT 1:0,15.

Em relação às amostras das membranas, observa-se que o primeiro evento térmico ocorre até 150 °C e pode ser atribuído à presença de moléculas de água na matriz do material. O segundo evento importante ocorre na região entre 150 e 350 °C, que pode ser relativo à degradação da cadeia principal do PVA e do PT e por último, em torno de 450 °C, a degradação dos grupos OH ou acetatos remanescentes na estrutura do polímero e degradação da estrutura do PT. A degradação térmica das membranas se dá com

sobreposição dos eventos observados nos polímeros padrões, com deslocamento da degradação da cadeia polimérica para a temperatura em torno de 500 °C, evidenciando uma maior estabilidade da membrana, em comparação aos polímeros individuais.

Na Figura 32 ainda é possível verificar que a porcentagem mássica residual é maior para o PT, isso se deve à presença de SDS. Enquanto que o PVA se degrada completamente. As amostras cujas proporções de PT/PVA são 1:0,15 apresentam o mesmo valor residual entre si, assim como as 1:1, que apresentam maior valor de porcentagem de massa não degradada, confirmando as proporções dos polímeros presentes nas membranas.

5.2.4 Análises das Superfícies das Membranas

5.2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características superficiais dos polímeros que constituem as membranas são apresentadas na Figura 33, e servem como referência para a análise da superfície das membranas. A preparação da amostra de PT para ensaio de MEV foi realizada de duas formas, pela deposição de filme (Figura 33A) e diluindo-se uma gota de emulsão em 10 mL de água purificada com posterior evaporação do solvente (Figura 33B). O PT quando previamente diluído apresenta pequenos aglomerados, pelo resultado de sua coalescência durante a evaporação do solvente, enquanto que o PVA apresenta uma superfície homogênea (Figura 33C).

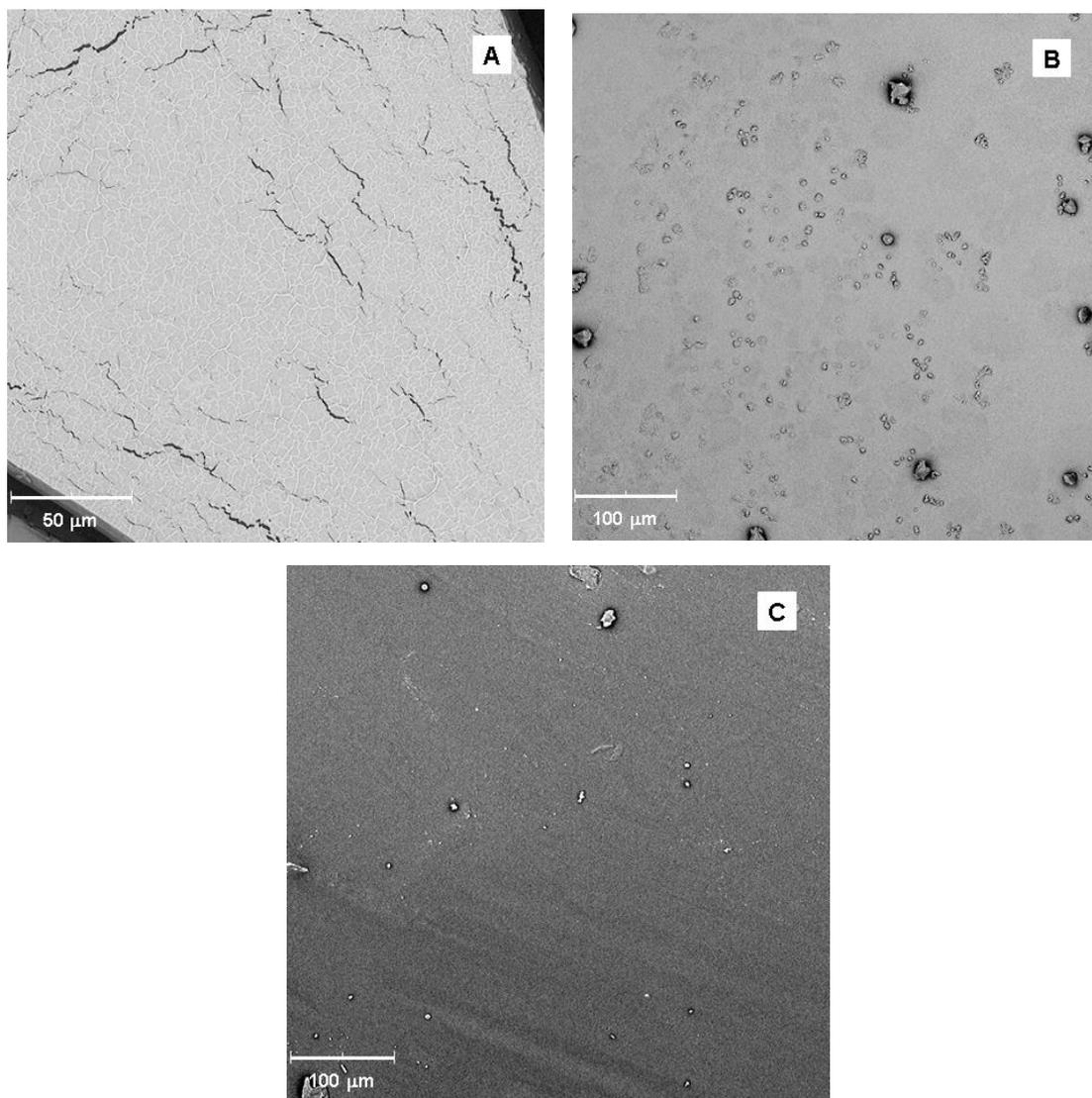


Figura 33 - Micrografias de MEV da superfície de (A) Filme de PT, (B) Emulsão de PT previamente diluído em água (C) PVA.

Para as membranas sem reticulante (Figura 34 A e B), é possível verificar estruturas sobrepostas aos filmes, semelhantes aos aglomerados observados na imagem da Figura 33B, indicando que a incorporação de politiofeno na matriz polimérica de PVA produz um sistema imiscível devido ao aparecimento de numerosas partículas na superfície dos filmes. Contudo, essas partículas apresentam geometria maior na amostra com elevada concentração de politiofeno. As imagens de MEV das amostras reticuladas (Figura 34 C e D), também apresentam estruturas sobre os filmes, porém em menor quantidade, indicando que a reticulação melhorou a interação entre os compostos dos filmes, produzindo estruturas mais homogêneas.

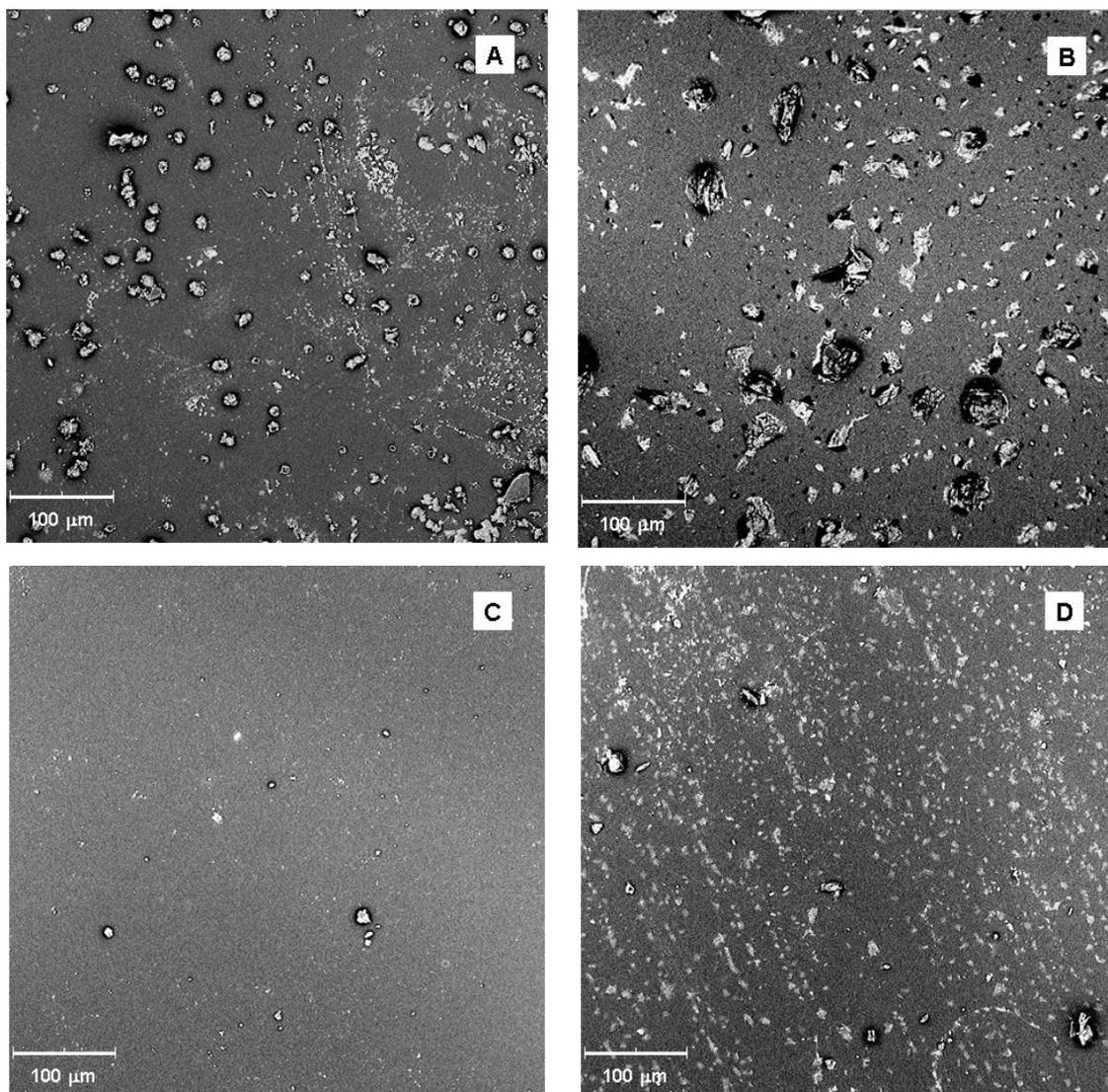


Figura 34 - Micrografias de MEV da superfície das membranas com magnificação de 500 x (A) PVA/PT 1:0,15, (B) PVA/PT 1:1 (C) PVA/PT-GA 1:0,15 e (D) PVA/PT-GA 1:1.

Além das propriedades químicas, térmicas e mecânicas específicas dos materiais escolhidos para compor as membranas, as condições de preparação são fundamentais para garantir bons desempenhos. Características de interação entre os compostos podem ser melhoradas pela reticulação química do material. Além disso, o tratamento térmico também se apresenta como uma ferramenta eficiente a fim de proporcionar melhorias na qualidade da membrana como um método de reticulação do PVA [91].

A Figura 35 apresenta a estrutura morfológica da membrana PVA/PT-GA 1:1, reticulada quimicamente. Porém, o período de secagem dessa amostra

foi realizado durante 72 h, promovendo maior reticulação por tratamento térmico.

Na comparação entre a Figura 34D com a Figura 35, é possível confirmar que o tratamento térmico influencia a densidade de empacotamento de membranas termoplásticas e melhora a incorporação do PT na matriz de PVA.

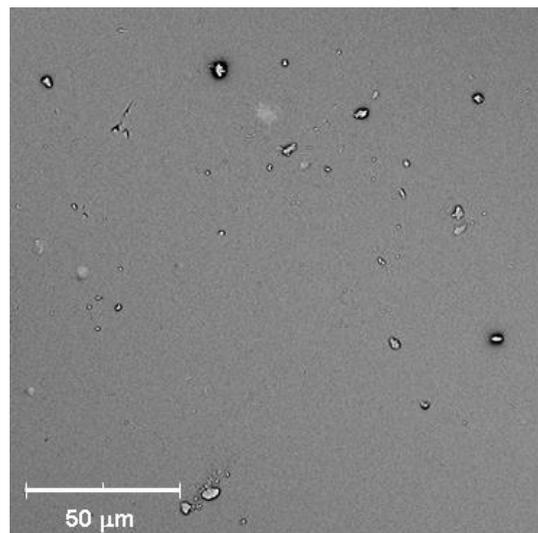


Figura 35 - Micrografias da superfície da membrana PVA/PT-GA 1:1 após tratamento térmico de 72 h.

5.2.4.2 Perfilometria Óptica

A rugosidade é um parâmetro que expressa as diferenças morfológicas na superfície das amostras. A perfilometria óptica foi utilizada para medir a rugosidade média (R_a) e a rugosidade média quadrática (R_q) das amostras, conforme apresentadas na Tabela 7. As imagens topográficas da superfície das membranas cátion seletivas estão na Figura 36.

Tabela 7 - Medidas de rugosidade e da área superficial obtidas por perfilometria óptica.

Amostra de Membrana	Rugosidade média - R_a (μm)	Rugosidade média quadrática - R_q (μm)	Área Superficial (mm^2) ^a
PVA/PT-GA 1:1	0,7	0,9	1,187
PVA/PT 1:1	0,9	1,1	1,187
PVA/PT-GA 1:0,15	1,0	1,3	1,187
PVA/PT 1:0,15	1,3	1,6	1,188

^a Para a medida da textura da superfície é produzida uma representação tridimensional (Figura x – direita) da superfície, sendo uma representação da altura em função do plano $z(x,y)$, que constitui a área total exposta da superfície na forma tridimensional, incluindo picos e vales.

De um modo geral, a reticulação química conferiu ao material maior homogeneidade topográfica, uma vez que as amostras com glutaraldeído apresentaram menor rugosidade, o que pode ser confirmada pelas imagens obtidas por microscopia óptica da Figura 36.

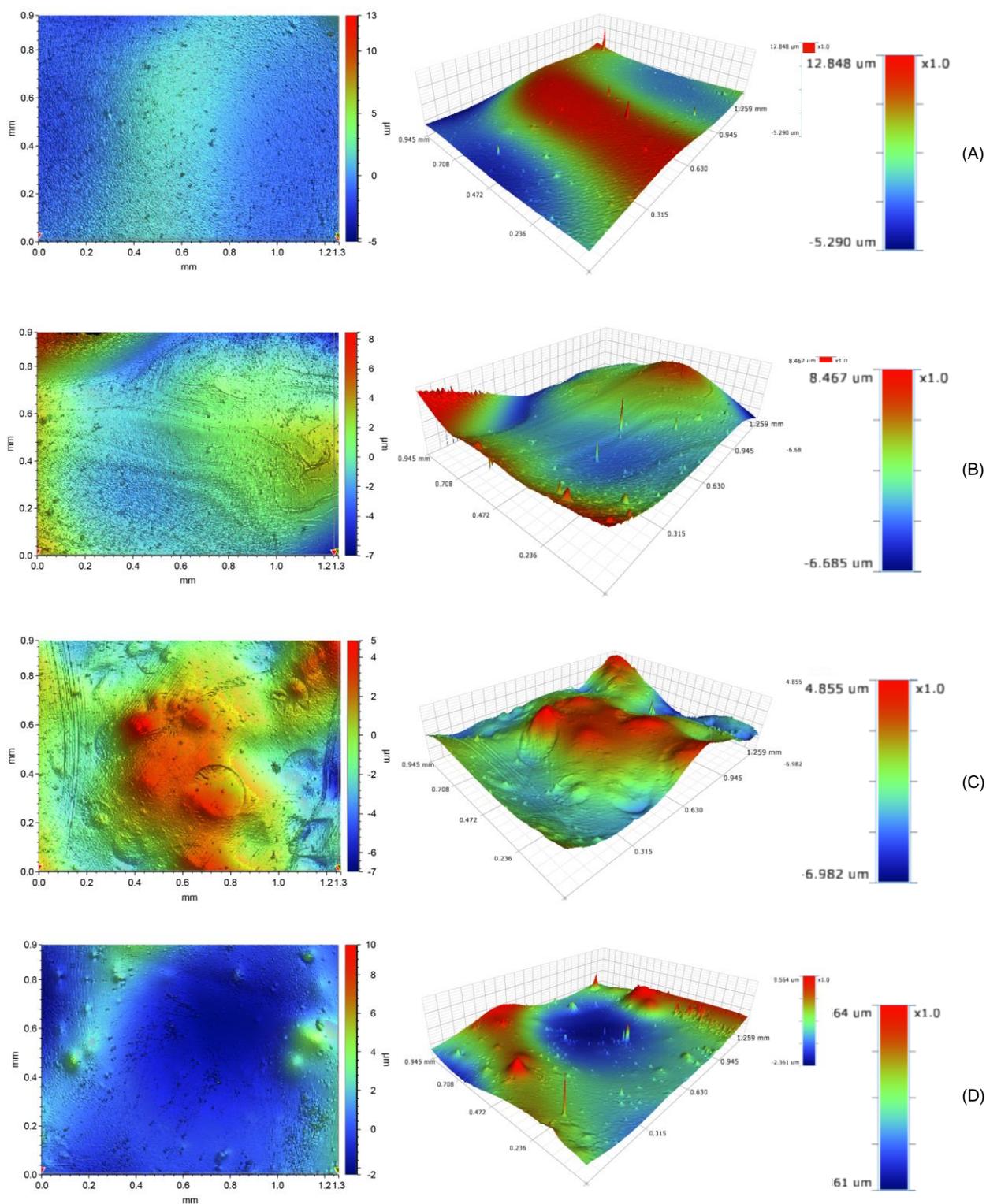


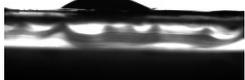
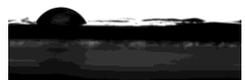
Figura 36 - Imagens topográficas da superfície das membranas (A) PVA/PT-GA 1:1, (B) PVA/PT 1:1, (C) PVA/PT-GA 1:0,15 e 1:1 (D) PVA/PT 1:0,15. Esquerda: imagem frontal. Direita: imagem 3D.

5.2.5 Ângulo de Contato em Água (WCA – *Water Contact Angle*)

O grau de molhabilidade permite classificar as superfícies em hidrofílicas ou hidrofóbicas segundo a determinação do ângulo de contato (WCA). A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para as membranas, para o PVA com e sem reticulante e para o filme obtido pela secagem da emulsão contendo politiofeno, onde é possível observar que o caráter hidrofílico aumenta nas amostras não reticuladas quimicamente e com menor concentração de politiofeno. Por apresentarem ângulos de contato inferiores a 90°, pode-se classificar as amostras como hidrofílicas.

O PVA interage com a água via ligações intermoleculares pelas hidroxilas presentes em sua estrutura. Já o politiofeno, não possui polaridade suficiente para essa interação. Consequentemente, as membranas cujas blendas são compostas por um percentual maior de PVA apresentam maior molhabilidade ou menor ângulo de contato, assim como aquelas sem reticulante. Mas nesse caso, o motivo da facilidade de interação com a água é consequência da influência de um fator físico em virtude do maior número de espaços vazios entre as estruturas moleculares da membrana, devido a um empacotamento menos efetivo durante sua síntese, o que permite que a água penetre com maior facilidade.

Tabela 8 - Ângulo de contato das amostras de membranas e dos polímeros PT e PVA com e sem reticulante.

Amostra	Ângulo de Contato (°)	Imagem
PVA	$5 \pm 1,55$	
PVA/PT 1:0,15	$11 \pm 0,26$	
PVA/PT 1:1	$30 \pm 0,6$	
PVA-GA	$52 \pm 1,35$	
PVA/PT-GA 1:0,15	$54 \pm 1,93$	
PT	$59 \pm 3,87$	
PVA/PT-GA 1:1	$78 \pm 1,19$	

5.2.6 Propriedades Mecânicas

Os ensaios de tração foram realizados nas membranas sintetizadas e suas propriedades mecânicas de módulo de Young (E), tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e alongação na tensão de ruptura ($\varepsilon_{\sigma \text{ máx}}$) estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas obtidas para as membranas cátion seletivas.

Membrana	Espessura (mm)	E (Mpa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (Mpa)	$\varepsilon_{\sigma \text{ máx}}$ (%)
PVA/PT-GA 1:0,15	0,2	$8,9 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,2$	$85,2 \pm 0,01$
PVA/PT 1:0,15	0,4	$1,8 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,8$	$213,6 \pm 0,4$
PVA/PT-GA 1:1	0,7	$2,6 \pm 0,9$	$0,3 \pm 0,09$	$38,2 \pm 8,9$
PVA/PT 1:1	0,4	$4,6 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,1$	$31,3 \pm 5,1$

As amostras produzidas com maior proporção de PVA deformaram-se mais durante os ensaios, apresentando maiores valores de alongação na tensão de ruptura $\varepsilon_{\sigma \text{ máx}}$ e de tensão máxima $\sigma_{\text{máx}}$. Nessas amostras a deformação foi consideravelmente maior para a membrana sem reticulante, isto pode ser explicado porque as ligações cruzadas promovidas pelo tratamento de reticulação química podem conferir maior rigidez aos materiais, diminuindo os graus de liberdade das moléculas durante a deformação. Não foi verificada variação dessa propriedade nas membranas 1:1.

5.3 DESEMPENHO DAS MEMBRANAS EM ELETRODIÁLISE

5.3.1 Densidade de Corrente Limite

As densidades de correntes limite (i_{lim}) para as membranas Selemion[®] CMT, Selemion[®] AMV e PVA/PT-GA 1:0,15 foram determinadas em célula de cinco compartimentos segundo as curvas de polarização obtidas em solução contendo cátions Na^+ e estão representadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Densidades de corrente limite em célula de cinco compartimentos e densidade de corrente de operação, 80% da i_{lim} .

<i>Membrana</i>	i_{lim} (mA/cm ²) Na ⁺	<i>i de operação</i> (mA/cm ²) Na ⁺
Selemion [®] CMT	6,64	5,31
Selemion [®] AMV	11,06	8,85
PVA/PT-GA 1:0,15	5,00	4,00

Como esse ensaio é realizado na célula de 5 compartimentos, são necessários dois pares de membranas. Para determinar qual membrana limitará o processo, é necessário determinar a i_{lim} das comerciais e da membrana sintetizada.

No estudo do desempenho das membranas catiônicas comercial e PVA/PT-GA 1:0,15 foram utilizadas as mesmas membranas aniônicas, as quais apresentam a maior densidade de corrente limite (11,06 mA/cm²). Nessa condição, o processo de ED foi limitado pela densidade de corrente de operação das catiônicas, sendo 5,31 mA/cm² para a Selemion[®] CMT e 4,00 mA/cm² para a PVA/PT-GA 1:0,15.

Na célula de eletrodialise de três compartimentos, não é possível a determinação da densidade de corrente limite, pois nesse sistema as reações dos eletrodos ocorrem no compartimento imediatamente lateral à membrana. Portanto, esse tipo de sistema não permite a obtenção de valores estacionários de potencial, uma vez que a ddp é tomada com uso de fios de platina posicionados nos dois lados da membrana e, nesse caso, um dos fios situa-se no compartimento das reações dos eletrodos, não permitindo o estabelecimento de valores de ddp estáveis.

Assim, a densidade de corrente utilizada para os ensaios de eletrodialise na célula de três compartimentos foi de 3,5 mA/cm². Este valor de densidade de corrente é inferior aos valores obtidos em célula de cinco compartimentos. Porém, foi utilizado a título de comparação com estudos anteriores, realizados pelo grupo de pesquisa do Lapol [9].

5.3.2 Extração Percentual de Íons

A quantidade de íons monovalentes de sódio, transportados do compartimento concentrado para o diluído, é representada pela extração percentual. Foram realizados ensaios em dois sistemas de eletrodialise, o de três e de cinco compartimentos, para o estudo da remoção de sódio da solução de NaCl 0,1 M durante 240 min.

A Tabela 11 apresenta as extrações percentuais de Na⁺ para as membranas sintetizadas, assim como para a membrana comercial Selemion[®] CMT, atualmente considerada de alto desempenho para os sistemas de eletrodialise, utilizada neste trabalho para comparação dos resultados.

Tabela 11 - Extração percentual ($E_{\%}$) e Extração em mg/L ($E_{mg/L}$) relacionando o tipo de célula utilizado na eletrodialise.

	Célula de 3 compartimentos*		Desvio Padrão (%)	Célula de 5 compartimentos*		Desvio Padrão (%)
	$E_{\%}$	$E_{mg/L}$		$E_{\%}$	$E_{mg/L}$	
<i>Selemion[®] CMT</i>	32,70	1512	6,9	42,36	1745	5
<i>PVA/PT-GA 1:1</i>	23,42	1083	8,2	–	–	–
<i>PVA/PT 1:1</i>	22,18	1026	2,7	–	–	–
<i>PVA/PT-GA 1:0,15</i>	16,18	748	1,6	34,00	1400	8,6
<i>PVA/PT 1:0,15</i>	11,16	516	2,3	–	–	–

*Densidade de corrente: célula de 3 compartimentos (3,5 mA/cm²), célula de 5 compartimentos (5,31 mA/cm² para membrana Selemion[®] CMT e 4,00 mA/cm² para membrana PVA/PT-GA 1:0,15).

Em célula de três compartimentos foram realizados ensaios para todas as membranas produzidas e na de cinco compartimentos, para as amostras Selemion[®] CMT e PVA/PT-GA 1:0,15.

Neste estudo foi possível observar que a máxima extração de íons na célula de três compartimentos para as membranas sintetizadas foi obtida para aquela com maior concentração de PT e presença de glutaraldeído, PVA/PT-GA 1:1 (23,42%). No caso das membranas sintetizadas com menor proporção de PT, a membrana com reticulante PVA/PT-GA 1:0,15 apresentou maior extração percentual (16,18%), conforme apresentado na Figura 37.

Já na célula de cinco compartimentos, os percentuais de extração para a membrana comercial Selemion® CMT e PVA/PT-GA foram de 42,36% e 34%, respectivamente (Figura 38).

Os valores obtidos de extração percentual nos ensaios de eletrodialise expressam as características de seletividade da membrana, as quais estão vinculadas às condutividades desses materiais. Pela Tabela 6, é possível confirmar a mesma tendência apontada na Tabela 11, através dos dados obtidos nos ensaios de capacidade de troca iônica e de EIS, que trazem informações sobre a quantidade de sítios ativos e a condutividade das membranas. Estes resultados apontam que as amostras que mais conduzem íons são aquelas com maior concentração de politiofeno e presença de reticulante.

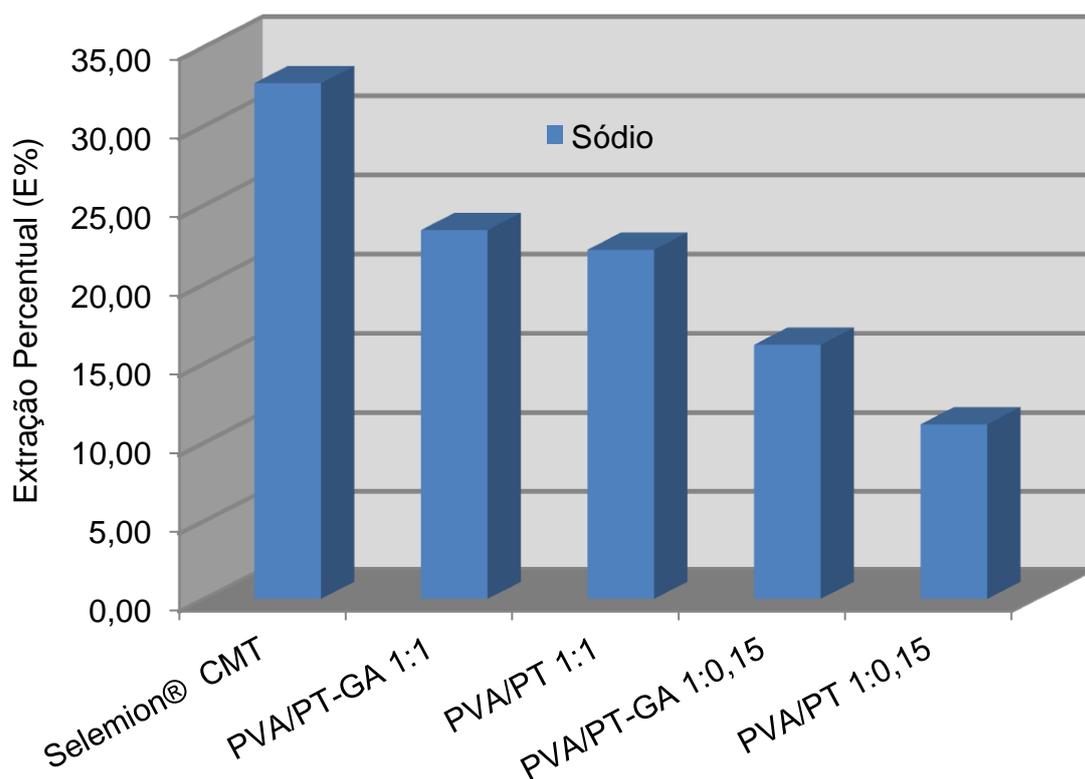


Figura 37 - Extração percentual de sódio para as membranas Selemion® CMT, PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:1, PVA/PT-GA 1:0,15 e PVA/PT 1:0,15. Eletrodialise realizada em célula de três compartimentos, com tempo de ensaio de 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm².

Portanto, pode-se atribuir que o menor volume livre entre as moléculas das membranas e o melhor empacotamento obtido por reticulação química,

assim como a maior concentração de polímero condutor influenciam positivamente na difusão dos íons através das membranas.

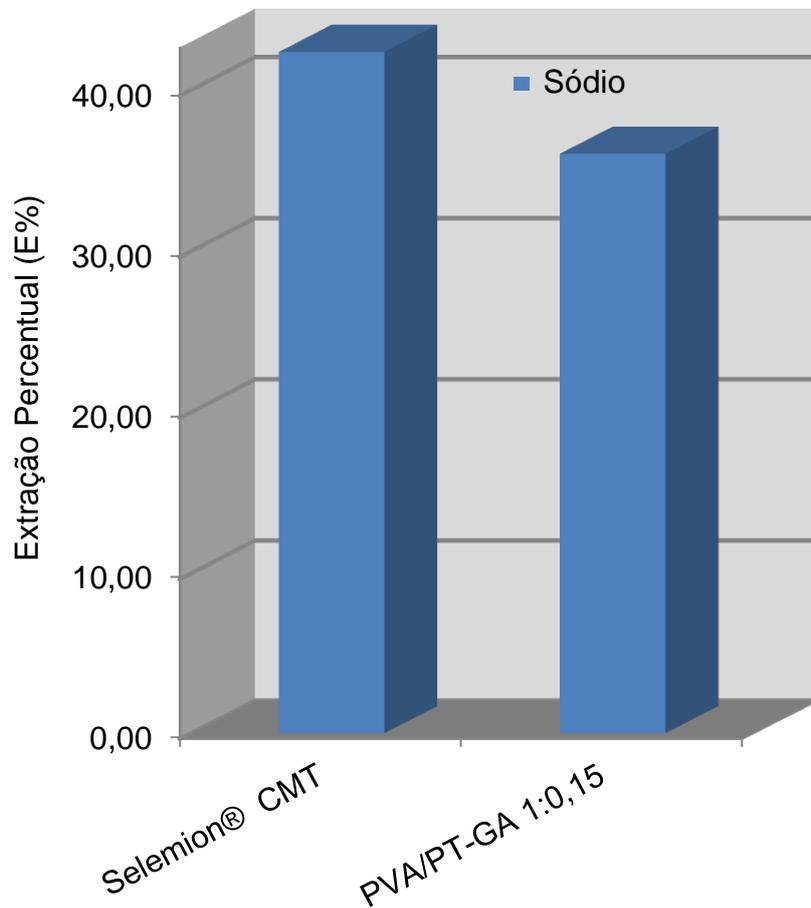


Figura 38 - Extração percentual de sódio para as membranas Selemion® CMT e PVA/PT-GA 1:0,15. Eletrodialise realizada em célula de cinco compartimentos, com 240 min de ensaio e densidade de corrente de 5,31 mA/cm² para a membrana Selemion® em sistema com 16 cm² de área de membrana.

Na Figura 38 é possível observar que a membrana PVA/PT-GA 1:0,15, estudada em célula de cinco compartimentos, embora seja a de menor concentração de PT, apresentou extração percentual de íons próxima à obtida para a membrana comercial Selemion® CMT. Além disso, o processo em célula de cinco compartimentos mostrou-se mais eficiente para a remoção de íons em solução quando comparado ao processo em célula de três compartimentos.

5.3.3 Determinação das curvas de potencial

As curvas de potencial em função do tempo permitem avaliar a resistência elétrica do sistema de eletrodialise, sendo um dos parâmetros que apontam a viabilidade econômica da aplicação das membranas neste processo. Sendo importante salientar que a resistência elétrica das membranas depende do modo de fabricação e composição das mesmas.

Quanto maior o potencial exigido pelo sistema a fim manter a densidade de corrente de operação fixa ou quanto maior a variação deste valor durante o processo, mais energia será necessária para a realização da ED.

As medidas de potencial foram obtidas a cada 20 minutos durante todo o tempo de ensaio da eletrodialise (240 min). As curvas de potencial *versus* tempo apresentam perfil bem definido, com pouca variação de potencial ao longo do tempo para as membranas sintetizadas em comparação com a membrana comercial Selemion® CMT, para remoção de sódio em sistema de três (Figura 39) e cinco compartimentos (Figura 40).

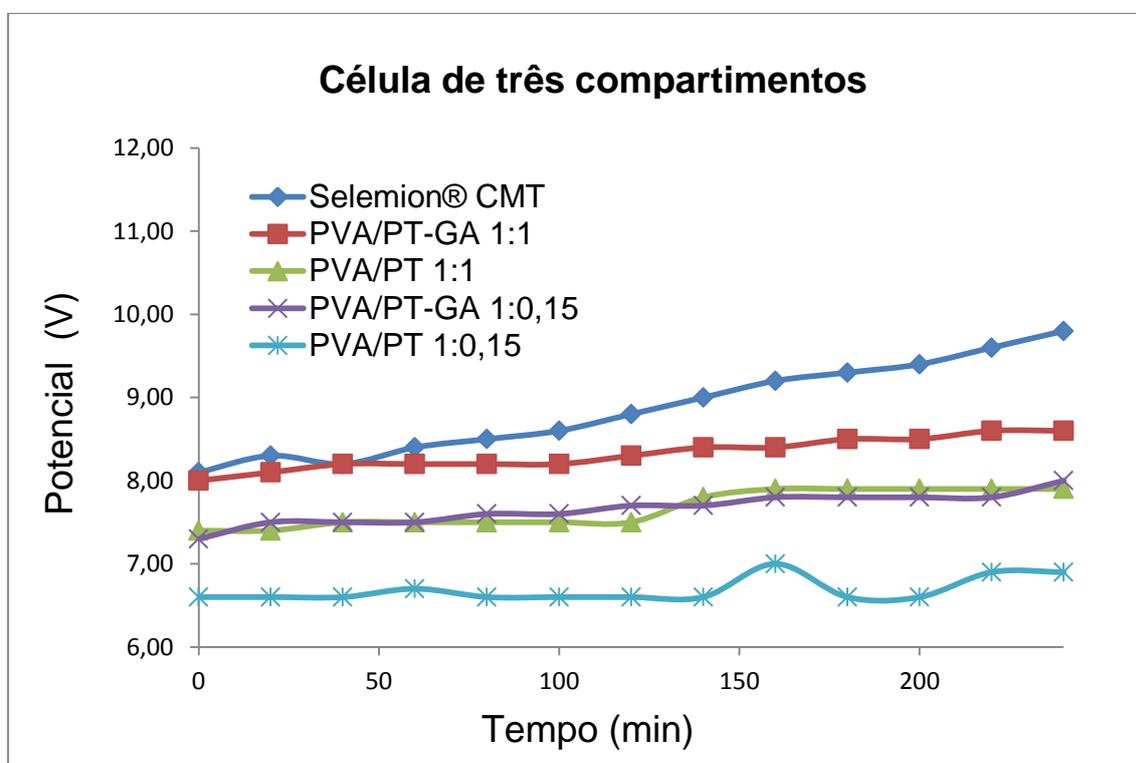


Figura 39 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de remoção de Na⁺ com as membranas sintetizadas (PVA/PT-GA 1:0,15, PVA/PT 1:0,15, PVA/PT-GA1:1 e PVA/PT 1:1) e a membrana comercial Selemion® CMT em célula de cinco compartimentos.

É possível observar a tendência de aumento do potencial ao longo do experimento, configurando o perfil ascendente dos gráficos. Esse comportamento resulta da migração dos íons do compartimento central para os laterais, uma vez que a redução de íons na solução a ser tratada atuará como uma espécie de resistência para o sistema, sendo necessário, portanto, uma maior diferença de potencial para manter a mesma corrente elétrica de operação.

Além disso, os ângulos de inclinação das retas permitem afirmar que as densidades de corrente empregadas nos ensaios foram adequadas, uma vez que não houve variação abrupta da inclinação das retas, o que indicaria a ocorrência de algum fenômeno de limitação do processo, como a polarização por concentração devido a aplicação de densidade de corrente acima da i_{lim} .

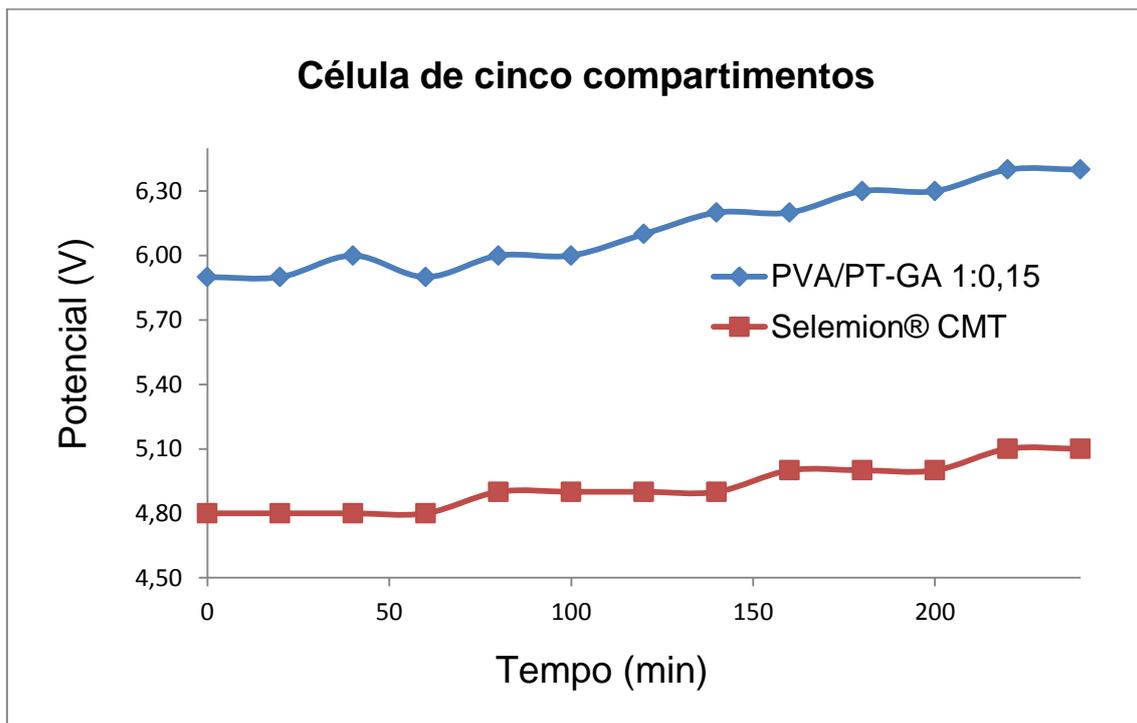


Figura 40 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de remoção de Na^+ com as membrana sintetizada PVA/PT-GA 1:0,15 e a membrana comercial Selemion® CMT em célula de três compartimentos.

Nos ensaios realizados em células de cinco compartimentos os valores iniciais de tensão apresentados foram na ordem de 4,8 e 5,8 para a membrana PVA/PT-GA 1:0,15 e Selemion® CMT. Nesse sistema o processo de separação foi energeticamente mais eficiente, pois foi necessário aplicar um

potencial menor para estabelecer uma corrente (I) maior, conferindo vantagem frente ao sistema de três compartimentos.

Comparando os potenciais elétricos observados para todas as membranas cátion seletivas sintetizadas aos potenciais da membrana comercial Selemion® CMT, percebe-se que as membranas sintetizadas apresentam um comportamento promissor para a extração de íons sódio, pela economia de energia durante a operação de um sistema de eletrodialise.

5.3.4 Comparação dos resultados com estudos anteriores

A equipe de pesquisa do Lapol vem apresentando estudos voltados à síntese de membranas a partir de misturas de polianilina (PANI), como polímero condutor, em matriz de polímeros convencionais como o poliestireno (PS), poliuretano (PU), poliestireno de alto impacto (HIPS) e copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) [60, 92, 93].

Esta dissertação de mestrado apresenta inovação pela pesquisa sobre a aplicação do PT em membranas de eletrodialise e permite a comparação entre as mudanças promovidas nos filmes pela aplicação desse polímero em relação à aplicação da PANI, apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Extração percentual ($E_{\%}$) relacionado ao íon sódio.

	Na^{+}
	$E_{\%}$
<i>HIPS/SEBS</i>	20,09
<i>HIPS/SEBS/PANI</i>	19,86
<i>PS/SEBS</i>	24,82
<i>OS/SEBS/PANI</i>	23,48
<i>PVA/PT-GA 1:0,15</i>	16,18
<i>PVA/PT-GA 1:1</i>	23,42

Nas membranas sintetizadas a partir de poliestireno PS ou HIPS com SEBS, a adição de PANI não conferiu maior extração percentual de Na^{+} [9]. Porém, as membranas com matriz de PVA apresentaram melhorias nos seus

desempenhos em eletrodialise quando aumentada a massa de PT em suas composições.

Os percentuais de extração de Na⁺ variaram entre aproximadamente 16% e 25% entre todas as amostras. Contudo, nas membranas com maior concentração de PT foi observado aumento da extração de íons, indicando que a presença desse polímero condutor impacta de forma positiva no desempenho das membranas em eletrodialise.

6 CONCLUSÃO

As membranas catiônicas sintetizadas neste trabalho PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:1, PVA/PT-GA 1:0,15 e PVA/PT 1:0,15, possibilitaram o estudo da influência da concentração de polímero condutor e da reticulação química via adição de glutaraldeído à blenda de PVA/PT. Foi discutida a síntese do politiofeno por polimerização em emulsão, o preparo das membranas e caracterização destas.

A reação de polimerização do polímero condutor apresentou um rendimento de 91,04% e o látex final desta reação apresentou partículas com raio hidrodinâmico de 52,2 nm. O valor de massa molecular e de polidispersão do politiofeno sintetizado foi verificado após procedimento de separação do polímero em emulsão, constatando-se um valor de massa molar ponderal média de aproximadamente 6×10^4 g/mol, indicando que além de um bom rendimento, foi obtido um produto de massa molar elevada. A análise de Potencial Zeta indicou o caráter negativo das partículas do látex.

As características das membranas catiônicas trabalhadas foram comparadas com as dos polímeros constituintes das blends, permitindo a análise da variação das propriedades em detrimento das composições destes materiais.

As membranas com menor concentração de politiofeno caracterizaram-se por uma absorção de água maior, porém com capacidade de troca iônica inferior às demais amostras. Isto se deve ao fato de o PVA ser mais hidrofílico que o politiofeno, informação confirmada por WCA, e por não possuir os sítios ativos que são conferidos à amostra pela introdução de polímero condutor. A presença de reticulante na amostra não causou diferença nos valores de CTI, contudo a absorção de água foi ligeiramente alterada, sendo inferior nas amostras com glutaraldeído, devido à densificação da matriz polimérica.

Os valores de resistência foram tomados à baixa frequência a partir do diagrama de Bode obtido por EIS, que permitiu verificar a tendência de diminuição da resistência com o aumento da concentração de politiofeno nas amostras. O diagrama de Nyquist confirmou a tendência do diagrama de Bode e a inexistência de obstrução da passagem de íons pela membrana devido à inexistência de efeito Warburg nesses gráficos.

As propriedades químicas, térmicas e mecânicas das amostras foram caracterizadas por FTIR, TGA e ensaios de tensão-deformação, respectivamente. As membranas sintetizadas a partir da blenda de PVA e PT apresentaram as mesmas bandas características em FTIR observadas para os polímeros padrão, indicando que o politiofeno foi incorporado adequadamente à matriz de PVA. As tendências das proporções de polímero condutor nas amostras foram confirmadas por TGA, pelo percentual mássico residual das amostras, assim como o comportamento térmico de todas as amostras. Os ensaios de tensão e deformação indicaram valores maiores de alongação na tensão de ruptura ($\varepsilon_{\sigma \text{ máx}}$) e de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) para as membranas com maior proporção de PVA.

As micrografias de MEV viabilizaram a avaliação da morfologia da superfície das membranas. Foi possível verificar que o PT pode formar aglomerados na superfície das membranas, e a introdução de reticulante durante a síntese minimiza essa característica. Uma estrutura mais homogênea pode ser observada quando a amostra é submetida ao tratamento térmico mais prolongado, indicando melhor incorporação do PT na matriz polimérica de PVA nessa situação.

A perfilometria óptica proporcionou o estudo da rugosidade das amostras pela avaliação de imagens topográficas feitas das amostras em 3D, sendo possível afirmar que uma maior concentração de PT, assim como a reticulação por glutaraldeído, proporcionou uma rugosidade média menor, o que coincide com o observado nas micrografias de MEV das amostras.

Os ensaios de eletrodialise mostraram que o transporte de Na^+ diminuiu da seguinte forma PVA/PT-GA 1:1 > PVA/PT 1:1 > PVA/PT-GA 1:0,15 > PVA/PT 1:0,15. Assim, a capacidade de extração de íons foi maior para as

membranas com mais PT e com presença de glutaraldeído, indicando que a concentração de polímero condutor, bem como de um melhor empacotamento das moléculas proporcionaram efeitos positivos em termos de eficiência de remoção iônica.

As análises das curvas de potencial orientam quanto à viabilidade econômica do processo uma vez que os potenciais exigidos para imprimir a densidade de corrente elétrica adequada ao sistema variaram em média na ordem de 6,5 a 8,5 V. Além disso, pelo comportamento das curvas de potencial foi possível verificar a não ocorrência de polarização por concentração durante o processo, o que permite afirmar que as densidades de correntes aplicadas são adequadas aos sistemas avaliados.

Para um desempenho otimizado da membrana no processo de eletrodialise, espera-se que os íons migrem com maior facilidade através dela, que haja mais sítios ativos na sua estrutura e que a sua condutividade seja alta. Com isto, obter um sistema com baixa demanda de energia e alto índice de extração percentual. Contudo, é importante que algumas características do material sejam preservadas, como sua estabilidade dimensional, suas propriedades mecânicas e térmicas. Dentro deste contexto, o desempenho final de uma membrana é resultado de uma combinação de características variáveis de acordo com a qualidade e concentração dos seus componentes, bem como o processo de fabricação adotado. Os estudos realizados apontam para a continuidade do desenvolvimento de membranas poliméricas íon seletivas e sua inovação na aplicação do PT como um material promissor para a finalidade da produção de membranas para eletrodialise.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estender o estudo deste trabalho à análise de remoção de outros íons metálicos presentes em efluentes industriais como, por exemplo, níquel, cromo, cobre e zinco.
- Realizar estudos econômicos de custo de produção das membranas e de operação dos sistemas de ED.
- Estudar com maior profundidade a influência da reticulação química nas propriedades das membranas, utilizando outros agentes reticulantes e outras concentrações.
- Sintetizar PT com maior teor de sólidos e aplicar o polímero purificado na síntese das membranas com PVA e estudar a natureza funcional da membrana sintetizada nessas condições.
- Desenvolver membranas com politiofeno em matriz de outro polímero convencional.
- Realizar a determinação da densidade de corrente limite e ensaios de eletrodialise em célula de cinco compartimentos também para as membranas PVA/PT-GA 1:1, PVA/PT 1:1 e PVA/PT 1:0,15.

8 REFERÊNCIAS

1. Benvenuti, T.; Rodrigues, M.A.S.; Bernardes, A.M.; ZOPPASFERREIRA, J., *Closing the loop in the electroplating industry by electro dialysis. Journal of Cleaner Production*, 2017. 155 Part 1: p. 130-138.
2. Queiroz, J S., et al., *The ecology and management of small ruminant production systems in the sertao of Ceara, in the Northeast of Brazil*. Elsevier, 1986. p. 259-287.
3. Kunrath, Caio C. N. et al. *Análise Comparativa do Processo de Eletrodiálise como Ferramenta Analítica para Redução de Consumo Energético do Processo de Dessalinização da Água Salobra*. XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Salvador, BA, Brasil, 08 a 11 de outubro de 2013.
4. Leprun, J.C. *Primeira Avaliação das Águas Superficiais do Nordeste: Relatório de fim de convênio de manejo e conservação do solo do Nordeste brasileiro*. Recife, SUDENE-DRN, p. 91-14, Convênio SUDENE/ORSTOM, 1983.
5. Burte, J. D. P., Coudrain, A., *Use of water from small alluvial aquifers for irrigation in semi-arid regions. Revista Ciência Agronômica*, 2011. 42 (3): p. 635-643.
6. Molinier, M; et al., *Dinâmica da Água e das Matérias num Ecossistema Representativo do Nordeste Brasileiro: Condições de Extrapolação Espacial à Escala Regional*, ORSTOM, Recife – PE, 1989.
7. Vasconcelos, J. A. P., et al., *Mapeamento da Salinidade das Águas Subterrâneas da Bacia do Rio Sucuru Cariri Paraibano*. XIII SIMPÓSIO DE RECURSOS HIDRÍCOS DO NORDESTE. Aracaju, SE, Brasil, 08 a 11 de novembro de 2016.
8. Jucá, S. C. S.; Carvalho, P. C. M. *Métodos de Dimensionamento de Sistemas Fotovoltaicos: Aplicações em Dessalinização*. 1º edição. Duque de Caxias: Espaço Científico Livre Projetos Editoriais. 2013.

9. MÜLLER, F. *Membranas poliméricas íon seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodialise*. Tese (Doutorado) - Engenharia de Materiais, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, 2013.
10. Habert, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. *Separação por Membranas*. 1ª edição, Rio de Janeiro: E-pappers, 2006. 180 p.
11. Charcosset, C. *Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry*. Journal of Food Engineering, 2009. 92: p. 241–249.
12. Stamatialis, D. F., et al., *Medical applications of membranes: Drug delivery, artificial organs and tissue engineering*. Journal of Membrane Science, 2008. 308: p. 1-34.
13. Zularisama, A.W., et al., *Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment-a review*. Desalination, 2006. 194: p. 211–231.
14. Strathmann, H., *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*. Elsevier Science, 2004. p. 360.
15. Nagarale, R. K., et al., *Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes*. Advances in Colloid and Interface. Science, 2006. 119: 97 - 130.
16. Sata, T., *Effect of hydrophobicity of ion exchange groups of anion-exchange membranes on permselectivity between two anions*. J Phys. Chem. B., 1995. 99: 12875-12882.
17. Buzzi, D. C., et al., *Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis*. Minerals Engineering, 2013. 40: p. 82-89.
18. Naylor, T.d., *Polymer Membranes-Materials, Structures and Separation Performance*. Rapra Review Reports, 1996. 8: p. 5.
19. Noble, R. D.; Stern, S. A. *Membrane Separations Technology Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. 2: p. 718.
20. Xu, T., *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*. Journal of Membrane Science, 2005. 263: 1 – 29

21. Rocetto, L. B. et al. *Preparação e Caracterização de Membranas Íons-Seletivas Aniônicas e Catiônicas de TPU para Separação de Cloreto de Potássio por Eletrodialise*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2012. 13(6), 307–313.
22. Vasudevan, S. *Membranes and Diaphragms for electrochemical processes (Part –I)*. Res. J. Chem. Sci. 2013. 3(2): p. 1-3.
23. Müller, F., et al., *New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis*. The Journal of Physical Chemistry B, 2012. 116(38): p. 11767-11779
24. Kariduraganavar, M. Y., et. al., *Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell application*. Desalination, 2006. 197, 225-246.
25. Molau, G.E. Heterogeneous ion-exchange membranes. J. Mem. Sci, 1981. 8: p.309-330.
26. Martins, C., et. al., *Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene*. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2003. 14(5): p.797-802.
27. Marder, Luciano. *Estudo do Transporte de Íons Metálicos através de uma Membrana Íon Seletiva Catiônica a partir da Cronopotenciometria*. Tese de doutorado, PPGE3M - UFRGS, 2007.
28. Naylor, T.d., *Polymer Membranes-Materials, Structures and Separation Performance*. Rapra Review Reports, 1996. 8(5).
29. XU, T. *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*. Journal of Membrane Science, 2005. 263: p. 1-29.
30. Prakash, P.; Hoskins, D.; Sengupta, A. K. *Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process*. Journal of Membrane Science, 2004. 237: p. 131-144.
31. Heeger, A. J. *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials*. J. Phys. Chem. B, 2001. 105 (36): p 8475–8491

-
32. Stilwell, D. E.; Park, S. M., *Electrochemistry of conductive polymers II- Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline*. Journal Electrochemical Society, 1988. 135 (9): p. 2254-2262.
 33. Gonçalves, V. C. *Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores*. Tesa para obtenção de título de doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, 2010. USP.
 34. Filho, R. C. R., *Polímeros condutores: descoberta e aplicações*. Química Nova, 2000. 12: p. 11-14.
 35. Chan, H. S. O.; Ng, S. C., *Synthesis, characterization and applications of thiophene based functional polymers*. Progress in Polymer Science, 1998. 23(7): p. 1167-1231.
 36. Zagorska, M.; et. Al., *Preparation and spectroscopic and spectroelectrochemical characterization of copolymers of 3-alkylthiophenes and thiophene functionalized with an azo chromophore*. Macromolecules, 1998. 31(26): p. 9146-9153.
 37. Gazotti, W.A., et. al., *Optical devices based on conductive polymers*, in Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Nalwa, H. S (ed), Nova York, v. 10, 2001.
 38. Chern, C. S., *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics*. Progress in Polymer Science prog. Polym.sci, 2006. 31: p. 443-486.
 39. Chan, H. S. O.; Ng, S. C., *Synthesis, characterization and applications of thiophene based functional polymers*. Progress in Polymer Science, 1998, 23(7): p. 1167-1231.
 40. Lee, S. J., *A facile route of polythiophene nanoparticles via Fe³⁺-catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium*. Polymer Chemistry, 2008. 46: p. 2097-2107.
 41. Mansur, H.S., et. al., *FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde*. Materials Science and Engineering: C, 2008. 28(4): p. 539-548.

-
42. Martínez-Felipe, A., et al., *Characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)-based membranes with different hydrolysis degrees for their use as electrolytes in direct methanol fuel cells*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. 124(2): p. 1000-1011.
 43. Jr Costa, E. de S., et. al., *Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido*. Quím. Nova, 2008. 31 (6): p. 1460-1466.
 44. Aranha, I. B., et. al., *Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo*. Polímeros, 2001. 11(4): p. 174-181.
 45. Rhim, J.-W., et al., *Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes*. Journal of Membrane Science, 2004. 238(1–2): p. 143-151.
 46. Martinelli, A., et al., *Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes*. Solid State Ionics, 2006. 177(26–32): p. 2431-2435.
 47. Ahmad, A.L., et. al., *Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology*. Desalination, 2012. 287(0): p. 35-40.
 48. Bhunia, T., et al., *Interesting correlation between structure, physicochemical, swelling and sustained transdermal release behavior of diltiazem hydrochloride in various poly(vinyl alcohol) hydrogel membranes*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. 124(S1): p. E177-E189.
 49. Lebrun, L., E. Da Silva, and M. Metayer, *Elaboration of ion-exchange membranes with semi-interpenetrating polymer networks containing poly(vinyl alcohol) as polymer matrix*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. 84(8): p. 1572-1580.
 50. Yu, J; Lee, C.H. Hong, W.H., *Performances of crosslinked asymmetric poly(vinyl alcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation*. Chem. Eng. Process, 2002. 41: p. 693.

-
51. Alam, J., Dass; L. A., Alhoshan; M. S., *Advances in Membrane Development Based on Electrically Conducting Polymers*. *Advances in Polymer Technology*, 2012. 1-9.
 52. Saravanan, S., et. Al., *Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid*. *J. Phys.*, 2006. 67(7): p. 1496-1501.
 53. Roichman, Y; et. Al., *Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solution cast blends with polystyrene*, *Synthetic Metals*, 1998 (1999) 201-209.
 54. Manea, C., Mulder, M., *Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications*. *Journal of Membrane Science*, 2002. 206: 443-453.
 55. Park, J.S., et. Al., *Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels*. *Polymer*, 2001. 42: p.4271-4280.
 56. Souto–Maior R M, Eckert H, *Synthesis and characterization of two regiochemically defined poly(dialkylbithiophenes): a comparative study*. *Macromolecules*, 1990, 23 (5), pp 1268–1279
 57. Mccullough R.D, Lowe RD, J. *Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)*. *Chem. Soc.*, 70, 70 (1992).
 58. Alves, M. P. A da S.; et. al., *Síntese e caracterização de uma blenda de pvc modificado quimicamente e politiofeno*. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2015. 14 (4): p. 19-196.
 59. GENDERS, J. D.; WEINBERG, N. L. *Electrochemistry for a cleaner environment*. New York: The electro-synthesis Company Inc., 1992, 422p.
 60. Müller, F.; et. al., *Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-suportados a partir de Polianilina: Síntese, Caracterização e Aplicação*. *Polímeros*, 2011. 21(4): p. 259-264.

-
61. Gering, K. L.; Scamehorn, J. F. *Use of Electrodialysis to Remove Heavy Metals from Water*. Separation Science and Technology, 1988. 23(14-15): p.2231- 2267.
 62. Oztekin, S. A., *Wastewater treatment by electrodialysis system and fouling problems*. Journal of Science and Technology, 2016. 6(1): p. 91-99.
 63. LEVINE, Ira N. *Physical Chemistry*. 5. ed. Mcgraw-hill Companies, 2003. 986 p
 64. Kurniawan, T. A., et. al., *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*. Chemical Engineering Journal, 2006. (118), 83-98.
 65. Audinos, R. *Optimization of solution concentration by electrodialysis. Applications to zinc sulphate solutions*, Chemical Engineering Science. 1983. 38(3): p 431-439.
 66. Zourmand, Z. et al. *Mass transfer modeling of desalination through an electrodialysis cell*. Desalination, 2015.359: p. 41-51.
 67. Tado, K. et al. An analysis on ion transport process in electrodialysis desalination. Desalination, 2016. 378, p. 60-66.
 68. Scarazzato, T., et. al. *Current-voltage curves for treating effluent containing hedp: determination of the limiting current*. Braz. J. Eng., 2015. 32(4): p. 831-836.
 69. Streit, K. F., Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: Nanofiltração e Eletrodiálise, in PPGE3M, 2011, UFRGS: Porto Alegre.
 70. Rottiers, T. et al. Influence of the type of anion membrane on solvent flux and back diffusion in electrodialysis of concentrated NaCl solutions. Chemical Engineering Science, 2014. 113: p. 95-100.
 71. Tu, K. L., Chivas, A. R., Nghiem, L. D. *Effects of membrane fouling and scaling on boron rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes*. 2011. 279: p. 269-277.
 72. Warsinger, D. M. et al., *Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review*, Desalination. 2014.

-
73. Krol, J. J., et. al. *Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation*. Journal of Membrane Science, 1999. 162 (1-2): p. 145-154.
74. Amado, F.D.R., et. al., *Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes for electrodialysis*. Journal of Membrane Science, 2004. 234 (1-2): p. 139-145.
75. Marder, L.; Bittencourt, S.; Zoppas-Ferreira, J. Bernardes, A.M. *Treatment of molybdate solutions by electrodialysis: The effect of pH and current density on ions transport behavior*. Separation and Purification Technology, 2016. 167: P. 32–36.
76. Kaňavova, N.; Machuča, L; Tvrznik, D. Determination of limiting current density for different electrodialysis modules. Chemical Papers, 2014. 68(3): 324–329.
77. Buzzi, D. C., *Aplicação da Eletrodialise no Tratamento da Drenagem Ácida de Minas visando a Recuperação de Ácido Sulfúrico*. USP. 2012.
78. Miyoshi, H.; Kataoka, T. *Estimation of the limiting current density in electrodialysis with both spacer and space*. Separation Science and Technology, 1989. 24(7-8): p.507-515.
79. Schifino, J., *Tópicos de Físico-Química*. 1ed.; UFRGS editora: Porto Alegre, 2013, p. 95-97.
80. Canevarolo, S. V. J.; *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2 ed.; Editora Artliber: São Paulo, 2002.
81. Pecora, R., *Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids*. Journal of Nanoparticle Research, 2000. 2 (2): p. 123-131.
82. Lee, S. J., et. al., *Poly(thiophene) Nanoparticles Prepared by Fe³⁺-Catalyzed Oxidative Polymerization: A Size-Dependent Effect on Photoluminescence Property*. Macromolecules, 2010. 43: 2484-2489.
83. Merle, G., et. al., *New Cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2012. 409 -410(0): p. 191-199.
-

-
84. Marinangelo, G.; et. al., *Semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate for production of high solids content latexes: Experiments and mathematical model*. Chemical Engineering Science, 2011. 66:p. 5875-5890.
 85. Müller, F., et. al., *Measuring the Proton Conductivity of Ion-Exchange Membranes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Through-Plane Cell*. J. Phis. Chem. B, 2014. 118: p. 1102-1112.
 86. Zhou, J., et. al., *Crosslinked, epoxy-based anion condutive membranes for alkaline membrane fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2010. 350 (1-2): p. 286-292.
 87. Sun, W., et. al., *Modification of wood by glutaraldehyde and poly (vinyl alcohol)*. *Materials and Design*, 2016, 96. p. 392-400.
 88. Senthilkumar, B., Thenamirtham, P., Kalai Selvan, R. *Structural and electrochemical properties of polythiophene*. Applied Surface Science, 2011, 257(21), 9063-9067.
 89. Kamat, Sandip V., Puri, V., Puri, R.K., *Room temperature synthesis and characterization of polythiophene thin films by chemical bath deposition (CBD) method*. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(1), 228-232.
 90. Mansur, H.S., et. al., *FTIR spectroscopy characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde*. Materials Science and Engineering: C, 2008. 28(4): p. 539-548.
 91. Martínez-Felipe, A., et al., *Characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)-based membranes with different hydrolysis degrees for their use as electrolytes in direct methanol fuel cells*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. 124(2): p. 1000-1011.
 92. Almeida Júnior, J. S., et al., *Castor oil Commercial Thermoplastic Polyurethane Membranes Modified with Polyaniline: A Comparative Study*. Materials Research, 2013. 16(4): p. 860-866.
 93. Amado, F. D. R., et al., *Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electro dialysis*. Journal od Membrane Science, 2004. 234: p. 139-145.