

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

**Produção e Caracterização de Membranas Catiônicas para Eletrodialise com
Polímeros Convencionais e Polianilina Dopada com Diferentes Ácidos
Orgânicos**

Franco Dani Rico Amado

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2002

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

**Produção e Caracterização de Membranas Catiônicas para Eletrodialise com
Polímeros Convencionais e Polianilina Dopada com Diferentes Ácidos
Orgânicos**

Franco Dani Rico Amado

Engenheiro Químico

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

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Porto Alegre

2002

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Prof^a . Dr^a. Jane Zoppas Ferreira (PPGEM - UFRGS)

Prof. Dr. Roni Fábio Dalla Costa (Dept. Engenharia de Plásticos - ULBRA)

Prof^a. Dr^a. Sandra Mara Oliveira Einloft (Faculdade de Química - PUCRS)

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

" I had a dream - crazy dream

Anything I wanted to know

Any place I needed to go... "

Song Remains The Same-Led Zeppelin

Dedico ao meu avô Rico, que com
certeza ainda continua me ajudando.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira pela oportunidade da realização deste trabalho, e por acreditar na minha capacidade.

À Prof^a Dr^a Maria Madalena de Camargo Forte pela transmissão de valiosos conhecimentos na área de polímeros.

À Prof^a Dr^a Marilene Zepka da FURG pela introdução na área de polímeros.

Ao Dr. Álvaro Meneguzzi pela amizade e pela ajuda no projeto CT Hidro, sem a qual não teria sido aprovado.

Aos colegas Giovane e Miguel pela ajuda na formatação e discussão dos resultados deste trabalho.

Aos demais colegas do LAPOL, especialmente aos amigos Eduardo, Fabrício, Grassi, Rochele, Sandro e Vinícius pela colaboração.

As Prof^{as} Dr^{as} Andréa Moura Bernardes e Jane Zoppas Ferreira por disponibilizar as instalações do LACOR para os ensaios de eletrodialise.

Ao amigo Marco pelas valiosas sugestões nos ensaios de eletrodialise, e à Fabiane e ao Evandro pelas análises de zinco.

Aos meus pais, irmãos e minha avó Odila por sempre acreditarem em mim.

À minha namorada Silvana pelo amor, carinho e apoio moral.

Aos amigos de fé Cláudio, Daniel, Guilherme, Gefferson, Leonardo e Silvano pelo incentivo de não me deixar esmorecer jamais.

À UFRGS, PPGEM, CNPq, FAPERGS e a toda sociedade brasileira pelo suporte técnico e financeiro.

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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Processo de Eletrodialise	4
3.1.1	Conceito.....	4
3.1.2	Parâmetros de Avaliação da Eletrodialise.....	6
3.1.2.1	Número de transporte.....	6
3.1.2.2	Extração Percentual	6
3.1.2.3	Resistência Elétrica do Sistema	7
3.1.3	Aplicações	7
3.2	Membranas	9
3.2.1	Morfologia das Membranas	9
3.2.2	Membranas para Eletrodialise.....	11
3.2.2.1	Preparação das Membranas	13
3.2.2.1.1	Membranas Heterogêneas	13
3.2.2.1.2	Membranas Homogêneas.....	16
3.2.2.2	Fatores que Afetam a Seletividade das Membranas para Eletrodialise	17
3.2.2.3	Membranas Íon Seletivas com Propriedades Especiais.....	17
3.2.2.3.1	Membranas Permeáveis a Íons Monovalentes	17
3.2.2.3.2	Membranas "Anti-Fouling" Seletivas a Ânions.....	18
3.2.2.3.3	Membranas Seletivas a Cátions Tipo Fluorcarbono	18
3.2.2.3.4	Membranas Bipolares.....	18
3.3	Polímeros Condutores Eletrônicos	19
3.3.1	Histórico.....	19
3.3.2	Conceito.....	20
3.3.2.1	Polímeros Extrinsicamente Condutores	20
3.3.2.2	Polímeros Intrinsecamente Condutores	20
3.3.3	Mecanismo de Condução.....	21
3.3.4	Polianilina (PAni)	23
3.3.4.1	Estrutura Química.....	23
3.3.4.2	Síntese	24
3.3.4.2.1	Síntese Química	24
3.3.4.2.2	Síntese Eletroquímica.....	25
3.3.4.3	Caracterização da Polianilina	25
3.3.4.3.1	Estrutura e Morfologia.....	25
3.3.4.3.2	Comportamento Térmico	26
3.3.4.3.3	Espectroscopia de Infravermelho	27
3.3.4.3.4	Espectroscopia Raman.....	29
3.3.4.3.5	Atividade Eletroquímica	29

3.3.4.3.6	Conductividade Eletrônica	30
3.3.4.4	Derivados da Polianilina	31
3.4	Membranas Íon seletivas com Polímeros Condutores	31
3.4.1	Técnicas de Obtenção de Membranas com PICs	32
3.4.1.1	Obtenção de Membranas por Técnicas Eletroquímicas e Estudos da sua Seletividade	32
3.4.1.1.1	Membranas Compostas de Polímeros Condutores Puros	32
3.4.1.1.2	Membranas Compostas de Polímeros Condutores e Polímeros Convencionais	33
3.4.1.2	Obtenção de Membranas por Polimerização <i>in situ</i> e Estudos da sua Seletividade	34
3.4.1.3	Obtenção de Membranas por Mistura de PICs com Polímeros Convencionais	36
3.4.1.3.1	Métodos de Preparação das Blendas com PICs	37
4	EXPERIMENTAL.....	39
4.1	Materiais	39
4.2	Síntese da Polianilina	39
4.3	Distribuição Granulométrica das Polianilinas.....	39
4.4	Preparação das Membranas.....	40
4.5	Caracterização das Membranas	40
4.5.1	Absorção de água - <i>Swelling</i>	41
4.5.2	Capacidade de Troca Iônica.....	41
4.5.3	Estabilidade Química.....	42
4.5.4	Conductividade Eletrônica.....	42
4.5.5	Espectroscopia Infravermelho	42
4.5.6	Espectroscopia Raman	42
4.5.7	Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
4.5.8	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	43
4.5.9	Morfologia	43
4.5.10	Eletrodialise.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Distribuição Granulométrica Da PANi/CSA.....	46
5.2	Absorção de água.....	47
5.3	Capacidade de Troca Iônica	49
5.4	Estabilidade Química	50
5.5	Conductividade Eletrônica	51
5.6	Caracterização Espectroscópica das membranas.....	52
5.6.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	52
5.6.2	Espectroscopia Raman	54
5.7	Comportamento Térmico	56
5.7.1	Análise Termogravimétrica.....	56
5.7.1.1	Análise Termogravimétrica da PANi	56
5.7.1.2	Análise Termogravimétrica das Membranas HIPS/PANI	57

5.7.1.3	Análise Termogravimétrica das Membranas PU/PAni.....	59
5.7.2	Análise Dinâmico Mecânica	61
5.8	Morfologia	65
5.9	Eletrodiálise	67
5.9.1	Determinação das curvas de potencial	68
5.9.2	Determinação do número de transporte (t)	71
5.9.3	Determinação da extração percentual (E_p)	74
6	CONCLUSÕES.....	79
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do funcionamento de um sistema de eletrodialise com três pares de membranas.	4
Figura 2- Esquema de desmineralização de águas salinas [15].	8
Figura 3 – Fluxograma do funcionamento de uma planta de eletrodialise na recuperação de banhos de galvanoplastia [15].	8
Figura 4 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas [19].	10
Figura 5 - Reação de copolimerização do estireno e divinilbenzeno com posterior sulfonação com H ₂ SO ₄ [18].	15
Figura 6 - Introdução de grupos trocadores de ânions por clorometilação e posterior aminação [18].	15
Figura 7 - Reação de obtenção de uma membrana catiônica homogênea a base polietileno[1].....	16
Figura 8 - Reações de obtenção de uma membrana aniônica homogênea a base de polietileno [1]..	16
Figura 9 – Estrutura das membranas Nafion [1].	18
Figura 10 – Diagrama esquemático de uma membrana bipolar [1].....	19
Figura 11 – Representação do modelo de bandas.....	21
Figura 12- Formação (a – b) e migração (c – e) de um polaron em uma cadeia de poliacetileno [30].	22
Figura 13 – Rede de condutividade em um (PIC), onde A indica o transporte dentro da molécula, B o transporte entre as cadeias e C o transporte entre as partículas [46].	23
Figura 14 - Estrutura geral da polianilina	23
Figura 15 - Estruturas da polianilina nos principais estados de oxidação	24
Figura 16 - Termogramas TGA da PANi EB, PANi-H ₂ SO ₄ e PANi-DBSA, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min [57].....	26
Figura 17 - Espectro de FTIR da polianilina antes (PANi EB) e depois da dopagem com DBSA (PANi DBSA) [67].....	28
Figura 18 - Espectros Raman da PANi: A) na forma esmeraldina base (EB) e B) na forma condutora esmeraldina sal (ES) [72].	29
Figura 19 - Voltamograma cíclico de filmes de PANi (esmeraldia sal) [].....	30
Figura 20 - Fórmula estrutural da PANi auto dopada.....	31
Figura 21 - Esquema utilizado por Sata <i>et al</i> para a execução dos ensaios de eletrodialise, onde (1 e 4) são eletrodos Ag-AgCl, (2 e 3) são eletrodos Ag-AgCl para medir a ΔE da membrana e (C) é a membrana [23].	35
Figura 22 - Permeabilidade de uma membrana NEOSEPTA CM-1 (P_{Na}^{Ca}) contendo PPy para cátions divalentes em relação ao cátion Na ⁺ , (□) sem camada de PPy e (o) com camada e PPy [23].....	35
Figura 23 - Célula de três compartimentos usada em bancada para eletrodialise.....	44
Figura 24 - Distribuição do tamanho de partícula após a moagem da PANi dopada com CSA	46
Figura 25 - Espectros FTIR da PANi/CSA e das membranas MPU e MPC20.....	53
Figura 26 - Espectros FTIR da PANi/CSA, e das membranas MHIPS e MHC20	54
Figura 27 - Espectro Raman da PANiCSA, MHIPS e membrana MHC20.....	55

Figura 28 - Termograma da PANi DBSA (atm N ₂ e rampa aquecimento 20°C/min).	56
Figura 29 - Termogramas das membranas MHC20, MHT20, MHD20 e MHIPS (atm N ₂ e rampa aquecimento 20°C/min).....	58
Figura 30 - Termogramas das membranas de HIPS/PAni em diferentes tempos de imersão em cromo (atm N ₂ e rampa aquecimento 20°C/min).	59
Figura 31 - Termogramas das membranas MPC, MPD, MPT e MPU (atm N ₂ e rampa aquecimento 20°C/min).....	60
Figura 32 - Termograma das membranas de PU/PAni com diferentes quantidades de polianilina (atm N ₂ e rampa aquecimento 20°C/min).....	61
Figura 33 - Termograma de DMA das membranas MPU, MPC10 e MPC20	62
Figura 34 - Termograma de DMA das membranas MHIPS, MHC10 e MHC20	62
Figura 35 - Termograma de DMA das membranas de HIPS/PAni imersas em solução de cromo em diferentes tempos	63
Figura 36 - Micrografias da superfície das membranas (A) MHIPS, (B) MHC20.	65
Figura 37 - Micrografias da superfície das membranas (C) MPU e (D) MPC20.	66
Figura 38 - Micrografias das superfícies das membranas (A) MHC20 e (B) MPC20	67
Figura 39 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de ZnSO ₄ 0,1M com as membranas MHT20, MHC20 e MHD20, aplicando 10mA/cm ²	68
Figura 40 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de ZnSO ₄ 0,1M com as membranas MHT10, MHC10 e MHD10, aplicando 10mA/cm ²	69
Figura 41 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de ZnSO ₄ 0,1M com as membranas MPT20, MPC20, MPD20 e Nafion 450, aplicando 10mA/cm ²	70
Figura 42 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de ZnSO ₄ 0,1M com as membranas MPT10, MPC10 e MPD10, aplicando 10mA/cm ²	71
Figura 43 - Extração Percentual de Zn ²⁺ através das membranas MHC20, MHD20, MHT20 e Nafion 450 utilizando 10mA/cm ² em uma solução de ZnSO ₄ 0,1M.	75
Figura 44 - Extração Percentual de Zn ²⁺ através das membranas MHC10, MHD10 e MHT10 utilizando 10mA/cm ² em uma solução de ZnSO ₄ 0,1M.....	75
Figura 45 - Extração Percentual de Zn ²⁺ através das membranas MPC20, MPD20, MPT20 e Nafion 450 utilizando 10mA/cm ² em uma solução de ZnSO ₄ 0,1M.	76
Figura 46 - Extração Percentual de Zn ²⁺ através das membranas MPC10, MPD10 e MPT10 utilizando 10mA/cm ² em uma solução de ZnSO ₄ 0,1M.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Processos de separação por membranas comerciais [1].	9
Tabela 2- Atribuição das bandas do espectro de FTIR da polianilina [67].	28
Tabela 3 - O efeito do tipo de dopante no fluxo de cátions monovalentes através de membranas de PPy [87].	33
Tabela 4 – Nomenclatura e características das membranas sintetizadas.	41
Tabela 5: Soluções utilizadas nos ensaios de eletrodialise.	44
Tabela 6 - Diâmetros obtidos conforme valores cumulativos e diâmetros médio das polianilinas.	47
Tabela 7- Espessura e absorção de água das membranas com PANi e da membrana Nafion 450.	48
Tabela 8 - Capacidade de troca iônica (CTI) das membranas com PANi e da membrana Nafion 450.	49
Tabela 9 - Condutividade eletrônica (σ) da PANi pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas com polianilina.	51
Tabela 10 - Resultados obtidos dos termogramas das PANi DBSA, PANi CSA e PANi pTSA.	57
Tabela 11 - Comportamento térmico das membranas MHC, MHD e MHT.	58
Tabela 12 - Número de transporte t do Zn^{2+} , CN^- e $[Zn(CN)_4]^{2-}$ para as membranas MHC20, MHD20, MHT20 e Nafion 450 utilizando 25°C, 20mA/cm ² e 120 minutos.	72
Tabela 13 - Número de transporte t do Zn^{2+} para as membranas MHC, MHD, MHT e Nafion 450 usando 25°C, 10mA/cm ² e 240 minutos em uma solução ZnSO ₄ 0,1M.	73
Tabela 14 - Número de transporte t do Zn^{2+} para as membranas MPC, MPD, MPT e Nafion 450 usando 25°C, 10mA/cm ² e 240 minutos, em uma solução ZnSO ₄ 0,1M.	74

LISTA DE SÍMBOLOS

HIPS: poliestireno de alto impacto

PU: poliuretano

PAni: polianilina

DBSA: ácido dodecilbenzeno sulfônico

p-TSA: ácido p- tolueno sulfônico

CSA: ácido cânfor sulfônico

MHC: membrana com HIPS e PAni/CSA

MHD: membrana com HIPS e PAni/DBSA

MHT: membrana com HIPS e PAni/p-TSA

MPC: membrana com PU e PAni/CSA

MPD: membrana com PU e PAni/DBSA

MPT: membrana com PU e PAni/p-TSA

t_i : número de transporte da espécie i

J_i : fluxo da espécie i ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

z_i : valência da espécie i

F : constante de Faraday

J : densidade de corrente (mA/cm^2)

V : volume do compartimento catódico (L)

C_i^s : concentração da espécie i no T^s (mol/s)

C_i^0 : concentração inicial da espécie i (mol/s)

A : área efetiva da membrana (cm^2)

T^s : tempo de amostragem (s)

RESUMO

Neste estudo foram realizadas diferentes misturas entre polímeros convencionais (poliestireno de alto impacto e poliuretano) e polianilina, com o objetivo de produzir membranas para eletrodialise. As membranas foram caracterizadas através da quantidade de água absorvida, capacidade de troca iônica, espectroscopia FTIR e Raman, análise termogravimétrica e análise dinâmico mecânica. A estabilidade química em meio ácido, alcalino e fortemente oxidante também foi avaliada para escolher qual o meio mais apropriado para executar as eletrodialises. Através de microscopia eletrônica de varredura foi observado a morfologia das membranas, onde pode-se ver a incorporação da polianilina na matriz polimérica. Foram feitos ensaios de eletrodialise usando as membranas produzidas e foram realizados ensaios para a determinação dos números de transporte para o zinco em meio ácido e alcalino através de algumas membranas para avaliar a seletividade das membranas a cátions e ânions. Após ser comprovado a seletividade à cátions, foram determinados o número de transporte e a extração percentual para todas as membranas. Os resultados foram comparados com os resultados obtidos para a membrana comercial Nafion 450, sendo encontrado uma permeabilidade a zinco através das membranas produzidas similar à permeabilidade da membrana comercial Nafion 450.

ABSTRACT

Blends of conventional polymers (high impact polystyrene and polyurethane) and polyaniline, were obtained with the aim of producing membranes for electro dialysis. The characterization of membranes were done by swelling, ion-exchange capacity, FTIR and Raman spectroscopic, thermogravimetric (TGA) and dynamic mechanical (DMA) analysis. The chemical stability in acidic, alkaline and oxidizing media was evaluated to choose the more appropriated solution of electro dialysis. Morphology of the membranes was observed by SEM micrographs, and it was possible to observe the incorporation of polyaniline into the polymeric matrix. The transport numbers were calculated after electro dialysis in acidic and alkaline zinc solutions using the membranes produced in order to verify the selectivity of membranes for cations or anions. After confirmed the selectivity only to bivalent cations the transport numbers and percentual extraction were calculated for all membranes. The results of number of transport and extraction percentual obtained using this membranes were compared with results obtained with comercial membrane Nafion 450.

1 INTRODUÇÃO

A redução dos índices de poluição industrial é hoje uma preocupação mundial, o que tem motivado a busca por novas tecnologias de tratamento de efluentes, que possibilitem, por exemplo, a recuperação e reaproveitamento de materiais contidos nos resíduos industriais de galvanoplastia. Os métodos convencionais do tratamento destes efluentes não são eficientes o suficiente pois produzem o lodo galvânico de difícil tratamento e armazenamento dispendioso.

A utilização de técnicas para separação de espécies iônicas e não iônicas que utilizam membranas encontra-se em ampla expansão. Entre os processos de separação por membranas os mais utilizados são eletrodialise, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa. A eletrodialise surge como uma boa alternativa ao tratamento de efluentes de galvanoplastia devido a uma baixa demanda de energia elétrica [1,2].

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

Um das desvantagens dos processos de separação com membranas é o fato que as mesmas não são fabricadas no Brasil e o alto custo de importação torna o processo oneroso. Em contrapartida uma nova classe de polímeros está sendo utilizada na fabricação de membranas, os polímeros condutores, entre os quais se destaca a polianilina devido a sua alta estabilidade ambiental, fácil polimerização e baixo custo [3].

Os polímeros condutores, apresentam algumas vantagens em relação aos polímeros convencionais, pois possuem propriedades como condução iônica e elétrica quando estão no estado dopado, que são interações químicas ou físicas com ácidos que apresentam grupamentos sulfônicos.

Por outro lado os polímeros condutores não apresentam boas propriedades mecânicas, sendo necessário o uso de polímeros convencionais, como poliestireno de alto impacto e poliuretano para a formação de blendas. Esse polímeros associados com polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos, pode ser uma alternativa para substituir as membranas existentes no mercado, tornando o processo de eletrodialise mais acessível às indústrias locais de galvanoplastia.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é preparar membranas com poliestireno de alto impacto, poliuretano e polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos. Também é objetivo do trabalho investigar as propriedades e as características de transporte destas membranas em contato com soluções de zinco em meio alcalino e meio ácido através da técnica de eletrodialise, comparando seus desempenhos com a membrana comercial Nafion¹ 450.

¹ Nafion é uma marca comercial registrada pela DuPont de Nemours Co.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE ELETRODIÁLISE

3.1.1 Conceito

A eletrodiálise é um processo que reúne dois mecanismos: diálise e eletrólise. A introdução de membranas seletivas a íons permite a separação e concentração de ânions e cátions. Uma célula de eletrodiálise típica consiste de uma série de membranas aniônicas e catiônicas arranjadas alternadamente entre um ânodo e um cátodo formando células individuais (Figura 1) [1,2].

Quando uma solução iônica tal como uma solução aquosa salina é bombeada através dessas células e um potencial elétrico é estabelecido entre o cátodo e o ânodo, os cátions migram em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo. Os cátions passam facilmente através da membrana catiônica, mas são retidos pela membrana aniônica. Por outro lado, os ânions passam facilmente através da membrana aniônica, mas são retidos pela membrana catiônica.

O resultado final é uma solução concentrada em íons em compartimentos alternados. Para galvanoplastia a solução concentrada desses compartimentos pode retornar à solução alimentadora e os outros compartimentos irão conter uma solução diluída, que poderá ser reutilizada como água de lavagem.

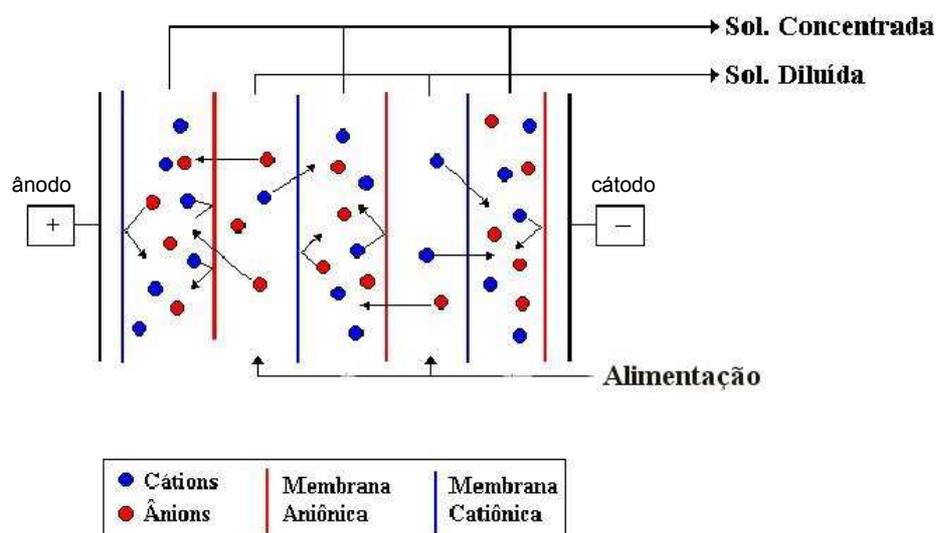


Figura 1 – Representação esquemática do funcionamento de um sistema de eletrodiálise com três pares de membranas.

Uma vantagem significativa desta técnica, comum a outros processos de separação por membrana, é o consumo relativamente baixo de energia requerido [4]. Quando aplicada ao tratamento de efluentes industriais a eletrodialise apresenta a vantagem de possibilitar a recuperação e reutilização de água e das substâncias químicas presentes, as quais poderiam representar um sério risco ao meio ambiente [5].

A utilização da eletrodialise em escala industrial começou há cerca de 30 anos, mas os processos de eletro - membranas são conhecidos desde 1890 e foram desenvolvidos por Ostwald que estudou as propriedades de membranas semipermeáveis e descobriu que a membrana é impermeável para alguns eletrólitos e permeável a outros. Para ilustrar o fenômeno, ele postulou a existência do chamado *potencial da membrana*, que é a queda de potencial entre a membrana e a solução com relação à diferença de concentração.

Em 1911, Donnan confirmou este postulado para o limite de uma membrana seletiva a íons com a solução, e desenvolveu uma equação matemática descrevendo a concentração de equilíbrio o qual resulta no *potencial de exclusão de Donnan* [1]. Este potencial não pode ser medido diretamente, mas pode ser calculado assumindo equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre a membrana e a solução adjacente (equação 1):

$$\mu_i^m = \mu_i^o \quad \text{Equação 1}$$

O potencial de exclusão de Donnan é dado por (equação 2):

$$\Delta\phi_{Don} = \phi^m - \phi^o = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{c_i^o}{c_i^m} \quad \text{Equação 2}$$

onde: μ_i^m e μ_i^o são potenciais eletroquímicos da membrana e solução respectivamente, $\Delta\phi_{Don}$ é o potencial de Donnan, ϕ^m e ϕ^o são os potenciais elétricos na membrana e na solução, z_i é a valência eletroquímica do íon i , F é a

constante de Faraday, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e C_i^m e C_i^o são as concentrações da espécie i na membrana e na solução, respectivamente.

3.1.2 Parâmetros de Avaliação da Eletrodialise

Os principais parâmetros de avaliação do processo de eletrodialise são número de transporte, extração percentual e resistência elétrica do sistema. Através destes parâmetros também podemos avaliar a eficiência da membrana utilizada.

3.1.2.1 Número de transporte

Gavach *et al* determinaram o número de transporte, que é determinação da transferência iônica de diferentes íons através das membranas utilizando a equação 3 [6,7]:

$$t_i = \frac{z_i \cdot J_i \cdot F \cdot 1000}{j} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: t_i é o número de transporte da espécie i ; z_i é a valência da espécie i ; J_i é o fluxo da espécie i (mol/cm².s); F é a constante de Faraday (C/mol) e j é a densidade de corrente (mA/cm²).

O valor do fluxo da espécie i pode ser calculado pela equação 4:

$$J_i = \frac{V(C_i^S - C_i^O)}{A \cdot T^S} \quad \text{Equação 4}$$

Onde: V é o volume do compartimento catódico (L); C_i^S é a concentração da espécie i no tempo T^S (mol/L); C_i^O é a concentração inicial da espécie i (mol/L); A é a área da membrana (cm²); e T^S é o tempo da amostragem (s).

3.1.2.2 Extração Percentual

Exprime percentualmente quanto de massa do íon em questão foi transferido do diluído para o concentrado (equação 5) [6].

$$E_P \% = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

Equação 5

onde: E_P é a extração percentual (%); M_i é concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo zero e M_f é a concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo final.

3.1.2.3 Resistência Elétrica do Sistema

Uma maneira de conhecer a resistência elétrica do sistema é através da determinação de sua resistência aparente, onde incluem-se as resistências das membranas e das soluções. A resistência da membrana varia com a natureza do polímero e o processo utilizado para sua fabricação. Ela é dependente da espessura da membrana e será tanto menor quanto mais hidrofílica for a membrana.

A resistência da solução varia se a mesma é ou não agitada, e é inversamente proporcional à concentração. A resistência aparente inclui as resistências associadas aos eletrodos e as sobretensões das reações que ocorrem nos eletrodos e é dada pela equação 6 [8, 9].

$$R_a = \frac{EA}{nI}$$

Equação 6

onde: R_a é a resistência aparente do sistema (ohm), E é diferença de potencial entre os dois eletrodos (V), A é área das membranas (cm^2), n é número de pares de membranas e I a densidade de corrente (mA/cm^2).

3.1.3 Aplicações

As atividades industriais na qual a eletrodialise tem maior aplicação são a dessalinização de águas salinas para obtenção de água potável (Figura 2), e a obtenção de sal a partir da água do mar.

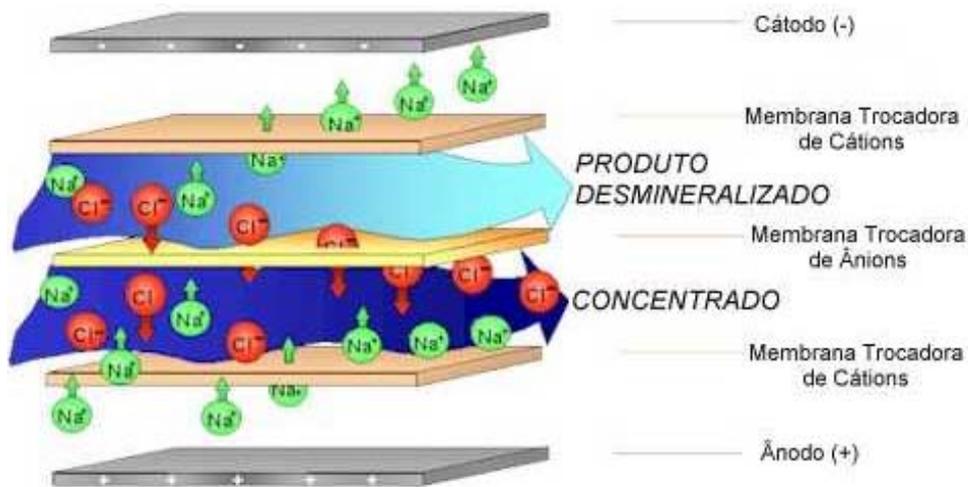


Figura 2- Esquema de desmineralização de águas salinas [15].

A eletrodiálise também tem sido largamente utilizada na indústria alimentícia na desmineralização do soro de queijo [10] e remoção de ácido de suco de frutas [11]. Estudos mais recentes mostram que a eletrodiálise tem sido amplamente usada na separação de metais pesados, recuperação de cobre da indústria eletrônica, remoção de cromo hexavalente do efluente de metalúrgicas [12,13,14] e recuperação de banhos de níquel e zinco na indústria galvânica (Figura 3) [15,16,17].

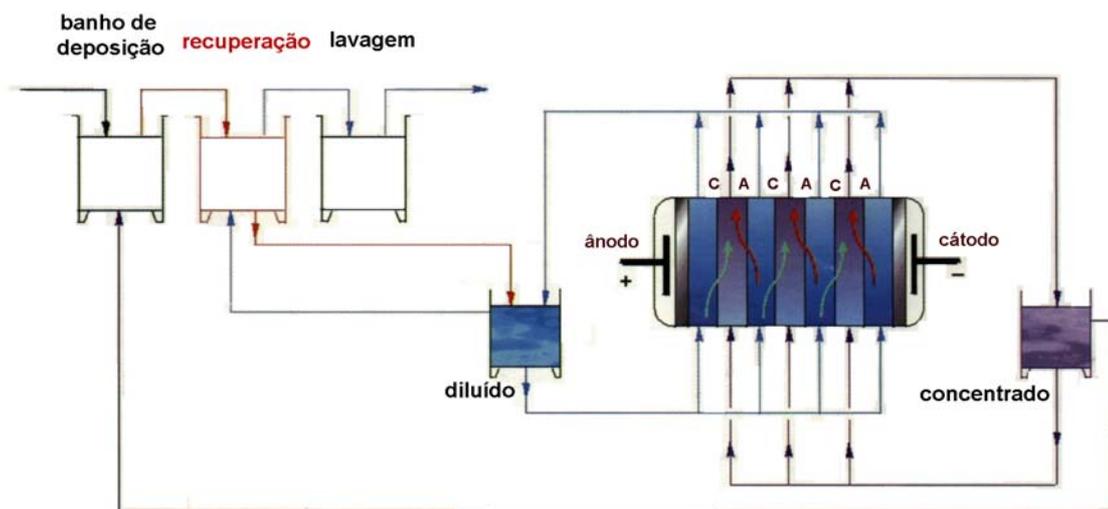


Figura 3 – Fluxograma do funcionamento de uma planta de eletrodiálise na recuperação de banhos de galvanoplastia [15].

3.2 MEMBRANAS

O termo membrana é definido como uma fase permeável ou semipermeável que permite a passagem de certas espécies e restringe o movimento de outras. O fluxo do material através da membrana é favorecido pela variação de força motriz, variação de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura.

Em geral, membranas são camadas finas, que podem ter significativamente estruturas diferentes, mas todas têm em comum a característica da seletividade no transporte para diferentes componentes [2,18]. Os principais processos de separação por membranas com aplicação industrial estão listados na Tabela 1.

Tabela 1- Processos de separação por membranas comerciais [19].

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado
Microfiltração	ΔP (0,5 - 2 atm)	material em suspensão	água e sólidos dissolvidos
Ultrafiltração	ΔP (1 - 7 atm)	colóides e macromoléculas	água e sais solúveis
Osiose Reversa	ΔP (15 - 80 atm)	todo material solúvel ou em suspensão	água (solventes)
Diálise	ΔC	moléculas PM > 5000	íons e orgânicos de baixo PM
Eletrodíalise	ΔV	co - íons	contra - íons
Permeação de Gases	$\Delta P, \Delta C$	gás menos permeável	gás mais permeável

3.2.1 Morfologia das Membranas

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

De um modo geral as membranas podem ser classificadas em densas e porosas. A Figura 4 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

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

No caso de membranas porosas, características como distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas do polímero utilizado bem como a espessura do filme polimérico são parâmetros importantes [19].

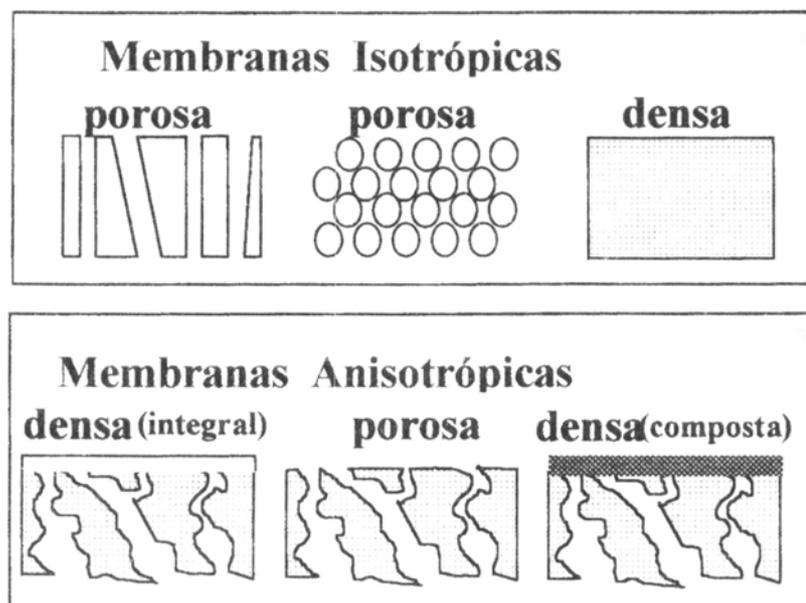


Figura 4 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas [19].

3.2.2 Membranas para Eletrodialise

As membranas íon-seletivas utilizadas em eletrodialise são sistemas sólidos eletrocarregados quimicamente ou fisicamente através da fixação das cargas em matrizes poliméricas por reações de reticulação em polímeros não funcionalizados. Estas membranas são efetivamente resinas de troca iônica em forma laminar e apresentam a característica de discernir entre a permeação ou migração de uma substância, através da carga que esta substância apresenta [20].

Estas membranas possuem uma porosidade controlada [21] e os poros ou canais formam no interior da membrana uma rede interconectada que garante a continuidade da condução iônica de um lado ao outro da membrana. No interior dos poros existem grupos funcionais positivos (tipicamente grupos amônio quaternários), ou negativos (tipicamente grupos sulfonato), os quais estão quimicamente ligados à matriz polimérica.

Estes grupos funcionais fazem com que as paredes internas dos poros apresentem cargas, de modo que é favorecida a migração de seus contra-íons através da membrana. Se os grupos funcionais ligados à membrana forem negativos, será favorecida a migração de cátions através dos poros, e a membrana será catiônica. Por outro lado, se os grupos funcionais forem positivos, será favorecida a migração de ânions e a membrana será aniônica.

Além de permitir a passagem dos íons por migração, a membrana deve ser hidraulicamente impermeável à água, permitindo apenas a passagem dos íons acompanhados pela água de suas camadas de hidratação. Isto é conseguido com uma estrutura densa e pouco porosa. Nesse aspecto é importante que a membrana apresente um balanço adequado entre o controle da passagem de água, o que requer uma estrutura densa, e uma baixa resistência elétrica, o que é favorecido por uma estrutura porosa [22].

Membranas íon seletivas devem possuir algumas propriedades que demonstrem a sua eficiência na utilização em eletrodialise. Entre estas propriedades incluem-se:

a) *Alta perloseletividade iônica*: perloseletividade refere-se à capacidade que a membrana possui de deixar passar alguns íons mais facilmente que outros; uma

membrana trocadora de íon deve ser altamente permeável aos contra íons, mas deve ser impermeável aos co-íons. O número de transporte e as concentrações são os parâmetros utilizados para calcular a permoseletividade (equação 7) [23].

$$P_{M_2}^{M_1} = \frac{t_{M_1}/t_{M_2}}{C_{M_1}/C_{M_2}} \quad \text{Equação 7}$$

onde: $P_{M_2}^{M_1}$ é o permeado equivalente do cátion M_1 através da membrana quando um equivalente do cátion M_2 permeia através da mesma, t_{M_1} e t_{M_2} são os números de transporte do cátion M_1 e M_2 , e C_{M_1} e C_{M_2} são as concentrações do cátion M_1 e M_2 .

b) *Baixa resistência elétrica*: quanto menor é a resistência elétrica à passagem de íons, menor é o consumo de energia do processo de eletrodialise.

c) *Alta resistência mecânica e estabilidade dimensional*: a caracterização mecânica das membranas íon seletivas inclui a determinação da espessura, inchamento, estabilidade dimensional, tensão de deformação e permeabilidade hidráulica. A capacidade de inchamento da membrana determina não somente a estabilidade dimensional mas também afeta a seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. O inchamento da membrana depende da natureza do material polimérico, da capacidade de troca iônica e da densidade de ligações cruzadas. Medidas de permeabilidade hidráulica fornecem informações do transporte de componentes através da membrana, tendo a pressão hidrostática como força motriz. A presença de pequenos furos em uma membrana íon seletiva não somente aumenta a permeabilidade hidráulica, mas invalida sua aplicação [1].

As membranas devem ser resistentes e flexíveis, permitindo o manuseio, devem ter baixo grau de inchamento e não podem sofrer expansão ou contração com variações de temperatura.

d) *Alta resistência química*: as membranas devem ser estáveis a diversos produtos químicos na faixa de pH de 0 a 14, e na presença de agentes oxidantes.

e) *Baixa difusão de água*: a membrana deve ter uma estrutura morfológica de modo que não seja possível a passagem de qualquer íon através dela por difusão.

É difícil otimizar as propriedades das membranas íon seletivas, pois os parâmetros que determinam as diferentes propriedades geralmente tem efeitos opostos. Um alto grau de reticulação aumenta a resistência mecânica, mas também aumenta a resistência elétrica, enquanto que uma alta concentração de grupos de troca iônica na matriz polimérica baixa a resistência elétrica, mas ocorre uma diminuição na estabilidade mecânica [1,18].

Também o tipo e concentração da carga iônica fixada determinam a permoseletividade e a resistência elétrica da membrana. Membranas seletivas a cátions podem conter as seguintes cargas fixadas: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$, e $-\text{SeO}_3^-$. Membranas seletivas a ânions podem conter as seguintes cargas fixadas: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{RNH}_2^+$, $-\text{R}_3\text{N}^+$, $-\text{R}_3\text{P}^+$, e $-\text{R}_2\text{S}^+$.

Segundo Cui *et al* [24] as membranas sulfonadas seletivas a cátions, devem ter capacidade de troca iônica, CTI (medida indireta da quantidade de grupamentos ativos SO_3^- presentes na matriz polimérica) no mínimo de 1,4 a 1,7 meq/g (miliequivalente por grama de membrana seca), para mostrar uma baixa resistência iônica. Porém estas membranas apresentam pobres propriedades mecânicas e baixa permoseletividade devido ao alto grau de inchamento, desqualificando o uso em processos de eletromembranas, especialmente a temperaturas maiores que 60-80 °C. Em contrapartida a membrana Nafion apresenta CTI entre 1,0 e 1,2 e possui uma baixa resistência iônica e alta resistência mecânica.

3.2.2.1 Preparação das Membranas

Conforme a sua estrutura e procedimento de preparação as membranas para eletrodialise podem ser do tipo heterogênea ou homogênea, sendo que membranas homogêneas têm boas propriedades eletroquímicas, mas pobres propriedades mecânicas, ao contrário das membranas heterogêneas que em geral possuem alta resistência mecânica e pobres propriedades eletroquímicas [25].

3.2.2.1.1 Membranas Heterogêneas

Membranas heterogêneas são subdivididas em membranas reforçadas, que são membranas que utilizam polímeros convencionais como suporte, como por

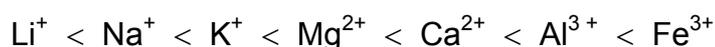
exemplo o PVC, e não reforçadas. As mesmas podem ser produzidas de várias maneiras [1,2,18]:

- por dispersão da resina de troca iônica ou polímero que apresente grupamentos de troca na forma de pó numa solução polimérica, com posterior evaporação do solvente e formação da membrana;
- pela mistura de um polímero base com a resina de troca iônica numa extrusora e posterior prensagem para formação da membrana ;
- pela copolimerização em bloco ou copolimerização grafiteada.

Tipicamente as resinas de troca iônica usadas em membranas heterogêneas são copolímeros de estireno e divinilbenzeno. Os grupamentos de troca de cátions são introduzidos pela sulfonação com H_2SO_4 à 60 - 90°C, como mostrado na Figura 5. Os grupamentos de troca de ânions são inseridos por clorometilação e posterior aminação como pode-se ver na Figura 6 [18].

A afinidade da resina pelos vários cátions tem influência importante na eficiência do processo; é mais difícil deslocar um íon que tem alta afinidade pela resina do que um íon que tem baixa afinidade [26]. Aqueles íons que possuem maior afinidade pela membrana, passarão com mais dificuldade através da mesma.

A ordem crescente de afinidade das resinas trocadoras de cátions é :



E a ordem crescente de afinidade das resinas aniônicas é:



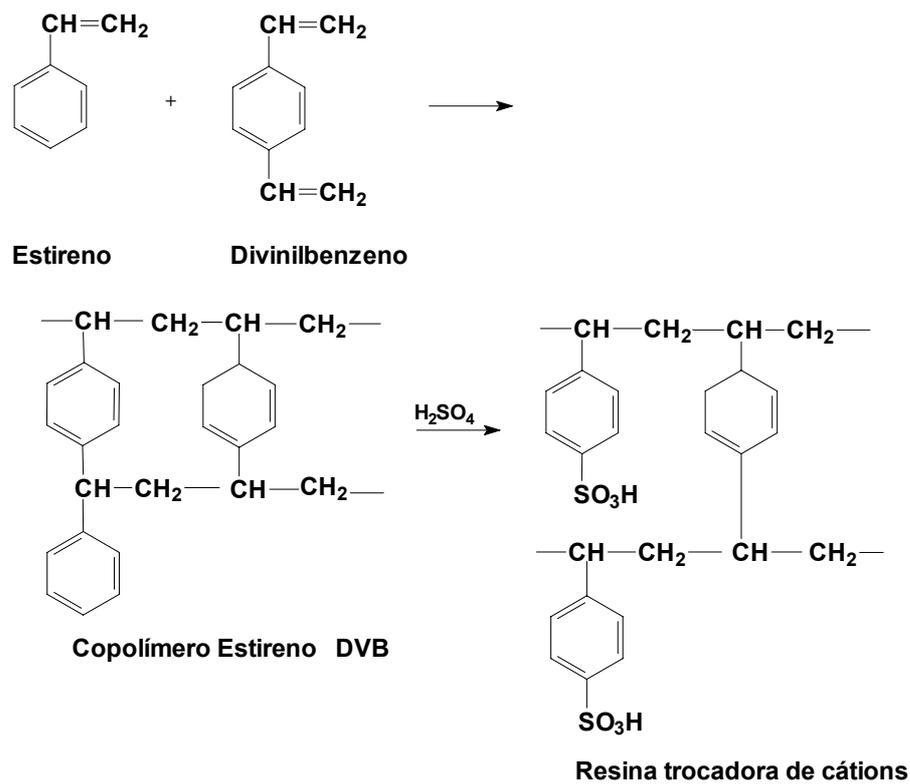


Figura 5 - Reação de copolimerização do estireno e divinilbenzeno com posterior sulfonação com H_2SO_4 [18].

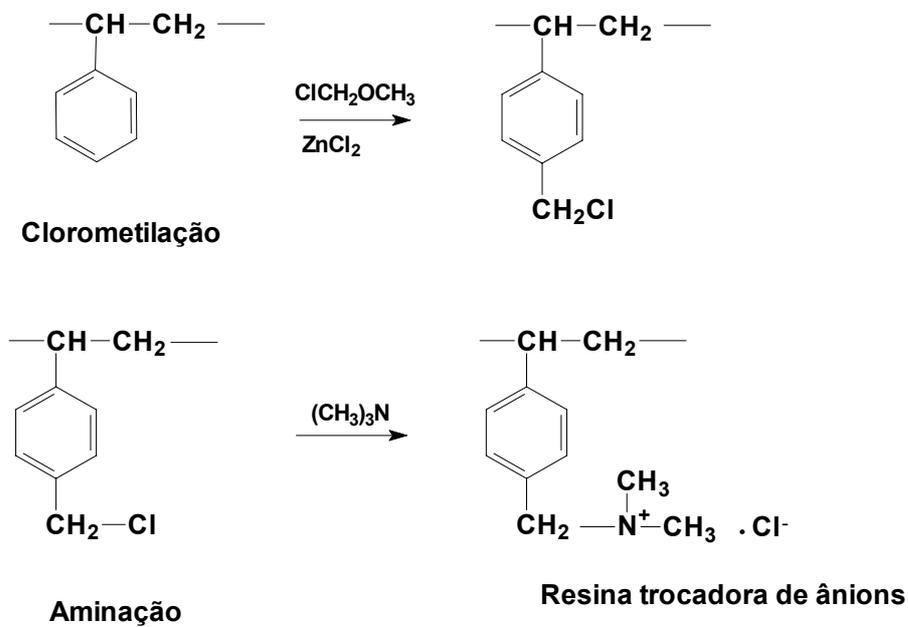


Figura 6 - Introdução de grupos trocadores de ânions por clorometilação e posterior aminação [18].

3.2.2.2 Fatores que Afetam a Seletividade das Membranas para Eletrodialise

Vários fatores afetam o processo de transferência de íons através da membrana, sendo um deles a afinidade entre os íons e os grupos de troca da membrana, que está diretamente relacionado à constante de dissociação dos grupos e à valência dos íons. Entre estes outros fatores que afetam a seletividade podemos relacionar [1,27]:

- concentração de grupos de troca;
- valência dos íons;
- para íons de mesma valência, o raio iônico;
- concentração do eletrólito;
- hidrofobicidade da membrana;
- grau de reticulação;
- morfologia.

3.2.2.3 Membranas Íon Seletivas com Propriedades Especiais

Devido ao amplo desenvolvimento da técnica de eletrodialise em escala industrial, foram pesquisadas membranas com propriedades diferentes daquelas já existentes no mercado.

3.2.2.3.1 Membranas Permeáveis a Íons Monovalentes

Estas são membranas que podem separar íons monovalentes de uma solução contendo uma mistura de íons de diferentes valências. A principal aplicação é a separação de cloreto de sódio (NaCl) da água do mar. A empresa japonesa Tokuyama Soda desenvolveu membranas seletivas a cátions monovalentes aplicando uma fina camada de polímero com cargas positivas, provavelmente polipirrol ou polianilina na superfície da membrana[1]. Sata *et al* [23] observaram que os cátions de maior valência não permeiam em razão da repulsão eletrostática exercida por esta camada. Para a obtenção de membranas aniônicas monovalentes

aplica-se uma camada de polímero altamente reticulado sobre a superfície da membrana [18].

3.2.2.3.2 Membranas "Anti-Fouling" Seletivas a Ânions

Obstrução de membranas seletivas à ânions geralmente ocorre quando um ânion orgânico é pequeno o suficiente para penetrar na membrana. Para evitar esse problema, algumas empresas ajustam o grau de reticulação do polímero (mais reticulado para o lado onde entrariam os íons), aumentando o diâmetro dos poros das membranas que é em torno de 10 Å, para permitir a passagem dos ânions orgânicos grandes. Contudo, poros maiores levam a perda de seletividade. A cobertura da membrana com uma camada contendo grupos negativos impede a entrada de ânions grandes por repulsão eletrostática.

Membranas íon seletivas baseada em polímeros alifáticos mostram uma redução da obstrução por íons orgânicos em comparação com membranas baseadas em polímeros aromáticos [1].

3.2.2.3.3 Membranas Seletivas a Cátions Tipo Fluorcarbono

A maioria das membranas íon seletivas convencionais são degradadas por agentes oxidantes, especialmente a elevadas temperaturas. Com o intuito de melhorar algumas propriedades foram desenvolvidas pela DuPont as membranas Nafion® (Figura 9), que apresentam excelente estabilidade química e térmica para utilização em plantas de cloro-soda [1].

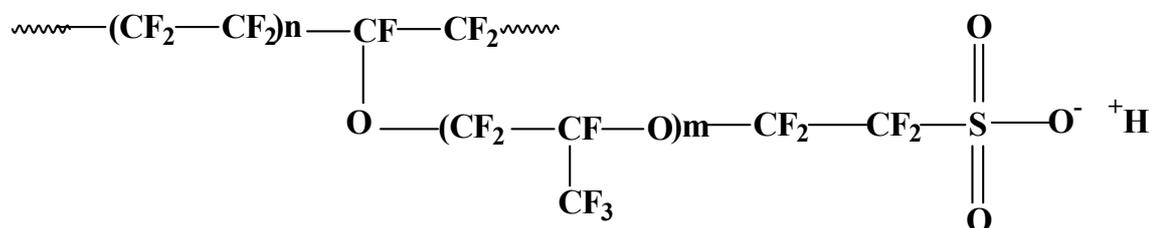


Figura 9 – Estrutura das membranas Nafion [1].

3.2.2.3.4 Membranas Bipolares

Membranas bipolares têm recentemente ganhado atenção como uma ferramenta eficiente para a produção de ácido e base a partir de seus sais por

dissociação da água na interface entre as camadas aniônica e catiônica sob passagem de corrente elétrica. Um exemplo é mostrado por Tongwen *et al* na produção por eletrodialise de ácido cítrico [28]. Membranas bipolares geralmente exibem uma insatisfatória estabilidade química a pH alto e uma alta resistência elétrica. A Figura 10 mostra a configuração das membranas bipolares que podem ser preparadas pela laminação convencional de membranas catiônicas e aniônicas. Os íons H^+ migrarão para o cátodo e os íons OH^- para o ânodo.

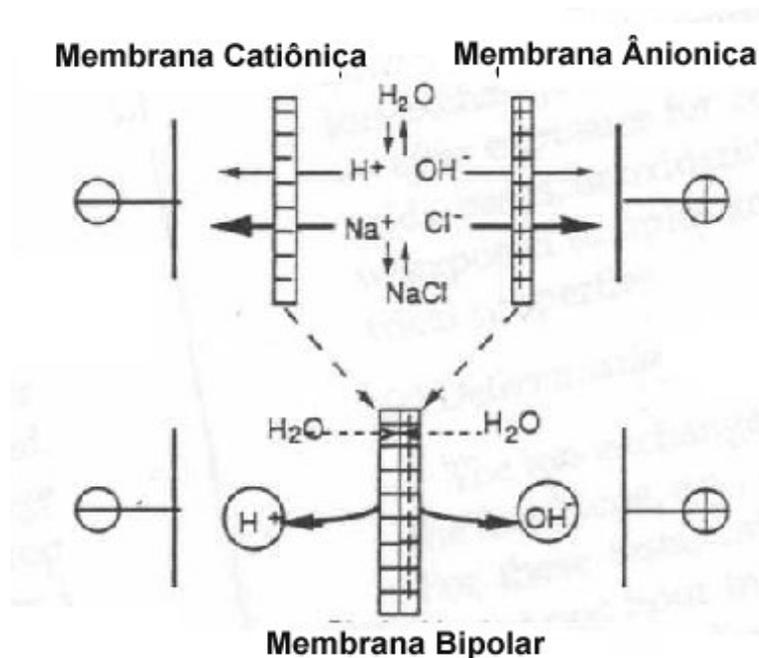


Figura 10 – Diagrama esquemático de uma membrana bipolar [1].

3.3 POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS

3.3.1 Histórico

Os primeiros estudos relacionados com polímeros condutores datam de 1862 onde Letheby, [29] por oxidação anódica da anilina em ácido sulfúrico, obteve um material parcialmente condutor, o qual provavelmente era a polianilina.

Em 1958 Natta *et al* sintetizaram poliacetileno através da polimerização de acetileno em hexano usando $Et_3Al/Ti(OPr)_4$. A expectativa era de um material altamente cristalino e de estrutura regular, porém o resultado foi um pó preto, infusível e insolúvel, sendo este os primeiros relatos sobre a polimerização de acetileno[30].

Por volta de 1970 iniciaram os trabalhos mais consistentes na área de polímeros intrinsecamente condutores (PIC). Em 1974 Shirakawa *et al* sintetizaram poliacetileno usando catalisadores Ziegler-Natta, mas o polímero não obteve condutividade significativa. Em 1977 Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa descobriram que o poliacetileno, após ser oxidado com vapores de cloro, iodo ou bromo, passava a ser cerca de 10^9 vezes mais condutor que no seu estado original [30].

Desde então os polímeros condutores eletrônicos ou polímeros intrinsecamente condutores têm atraído considerável interesse devido a suas potencialidades em aplicações tecnológicas oriundas de suas propriedades elétricas e ópticas. Entre as aplicações de maior importância se destaca: baterias recarregáveis [31,32], sensores químicos [33] e biosensores [34,35], proteção contra a corrosão [36,37,38], diodos emissores de luz [39], dispositivos eletrônicos janelas inteligentes [40] e membranas íon seletivas [41].

Entre os principais polímeros condutores encontram-se o politiofeno, polifenileno, polipirrol e polianilina e seus derivados. A polianilina tem se destacado entre os polímeros condutores devido à sua grande estabilidade ambiental, fácil polimerização e baixo custo [42].

3.3.2 Conceito

3.3.2.1 Polímeros Extrinsecamente Condutores

Geralmente polímeros convencionais como PVC, polibutadieno, poliestireno são usados como isolantes elétricos. Contudo quando incorporam-se partículas como negro de fumo ou partículas metálicas, os mesmos passam a conduzir eletricidade e são denominados polímeros extrinsecamente condutores (PEC).

3.3.2.2 Polímeros Intrinsecamente Condutores

A propriedade chave de um polímero intrinsecamente condutor é a presença de uma estrutura conjugada ao longo da cadeia, que permite a geração e propagação de portadores de carga. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são duplas alternadas formando uma ressonância com deslocalização dos elétrons da ligação π , que podem saltar livremente quando são gerados sítios livres

na molécula do polímero. Neste tipo de polímero não é necessário a adição de partículas condutoras em sua matriz para conduzir eletricidade.

3.3.3 Mecanismo de Condução

Uma das teorias sobre o mecanismo de condução foi proposta por Brédas *et al* [43] em analogia aos semicondutores inorgânicos através do modelo de bandas representado na Figura 11 [30]. Conforme este modelo, o grupo de n estados energéticos ocupados de mais alta energia constitui a *banda de condução* e o grupo de n estados energéticos desocupados de mais baixa energia constituem a *banda de valência*. A diferença de energia entre as duas bandas é uma região chamada de *gap*.



Figura 11 – Representação do modelo de bandas

O processo pelo qual o polímero passa do estado isolante para condutor é chamado de dopagem, também por analogia aos semicondutores inorgânicos. Neste modelo a condutividade pode se dar pela movimentação dos elétrons na banda de condução (dopagem do tipo “ n ”) ou pela movimentação de vacâncias na banda de valência (dopagem do tipo “ p ”).

Porém alguns polímeros intrinsecamente condutores (PIC), não apresentam bandas parcialmente ocupadas e mesmo assim conduzem corrente elétrica, então o modelo de bandas não é suficiente para explicar a condutividade elétrica.

Outros modelos também são encontrados na literatura: Su *et al* [44] desenvolveram um modelo para a condutividade do poliacetileno, que está baseada na formação de defeitos na cadeia que levam à formação de níveis permitidos de energia dentro do *gap*. Tais defeitos são chamados de sólitons que são cargas deslocalizadas na cadeia. Entretanto, para a polianilina, a condutividade deve ser explicada de outra maneira.

Para a polianilina e o poliacetileno o agente dopante pode doar ou retirar elétrons da cadeia do polímero, sendo que a remoção de um elétron do topo da banda de valência leva a formação de um radical-cátion, denominado de polaron (Figura 12). Então o nível de energia associado a este radical-cátion é maior que a energia da banda de valência, sendo assim ele está no *gap* entre a banda de valência e a banda de condução. Se um elétron é removido de um polímero já oxidado contendo um polaron, pode ocorrer a formação de um dicátion, conhecido como bipolaron [30,45].

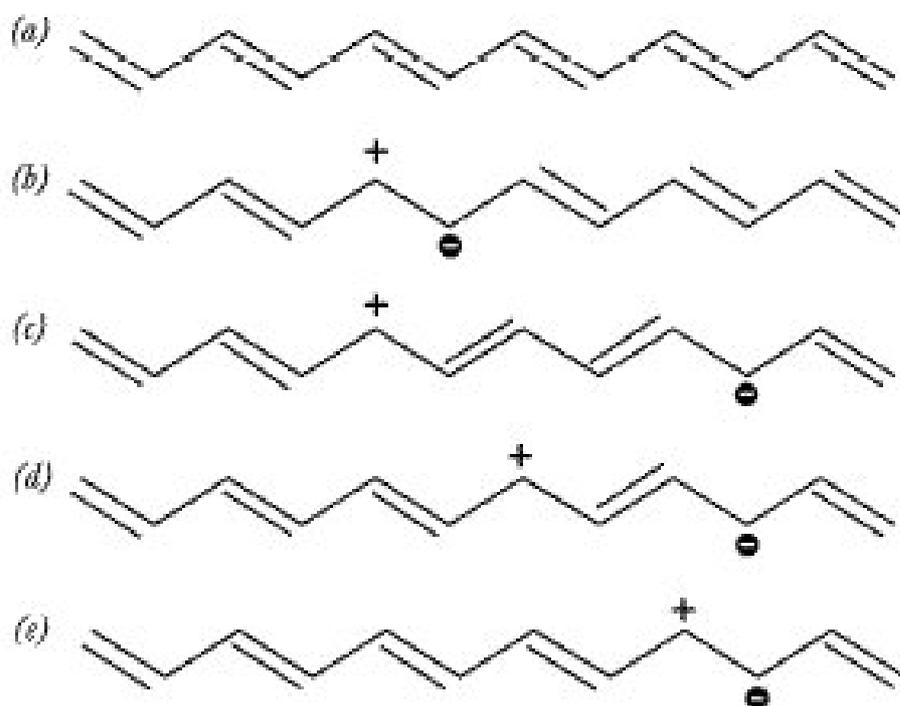


Figura 12- Formação (a – b) e migração (c – e) de um polaron em uma cadeia de poliacetileno [30].

Matveeva [46] propôs que a condutividade ocorreria devido ao salto dos portadores de cargas (polarons e bipolarons) entre as cadeias poliméricas. Neste caso três elementos contribuiriam para a mobilidade dos portadores (Figura 13): (i) o

transporte ao longo da cadeia do polímero; (ii) o transporte entre as cadeias adjacentes; (iii) o salto dos portadores entre duas partículas do polímero.

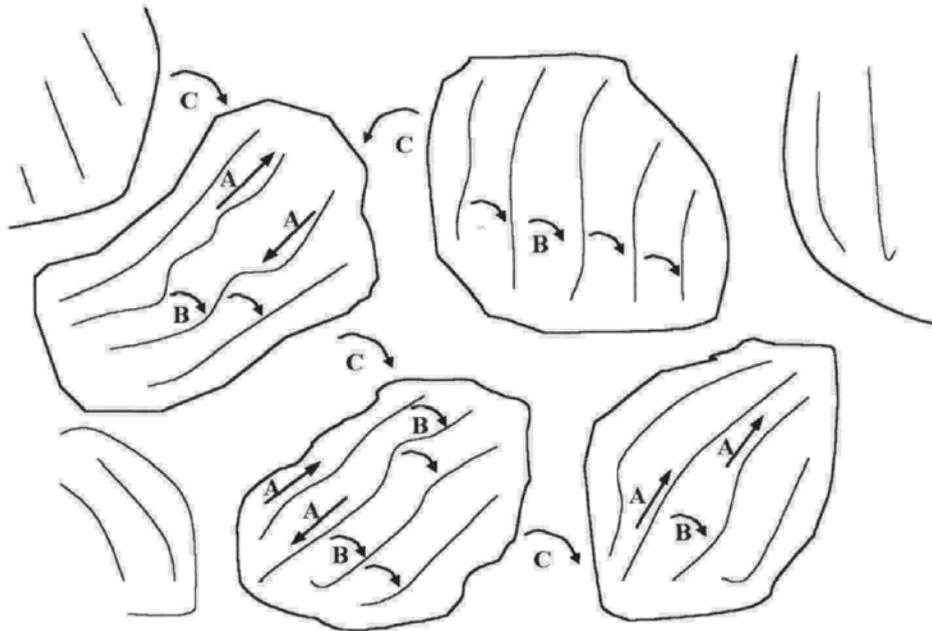


Figura 13 – Rede de condutividade em um (PIC), onde A indica o transporte dentro da molécula, B o transporte entre as cadeias e C o transporte entre as partículas [46].

3.3.4 Polianilina (PAni)

3.3.4.1 Estrutura Química

As polianilinas constituem uma classe de polímeros que possui a fórmula geral representada na Figura 14

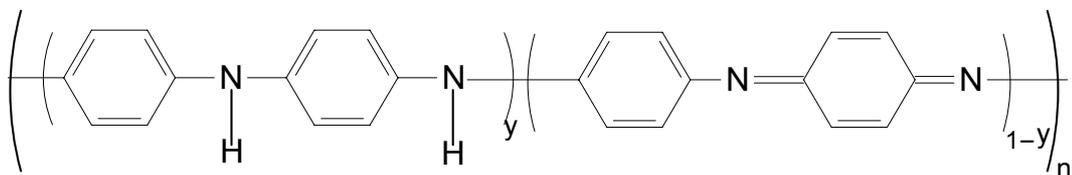


Figura 14 - Estrutura geral da polianilina

O valor de y representa as unidades repetitivas na forma reduzida e o valor de $1-y$ unidades repetitivas na forma oxidada, sendo que y pode variar de 0 a 1. O estado totalmente oxidado ($y = 0$) é chamado pernigranilina, o estado parcialmente oxidado e parcialmente reduzido ($y = 0,5$) é chamado esmeraldina e o estado

totalmente reduzido é chamado ($y = 1$) é chamado de leucoesmeraldina (Figura 15) [41,47].

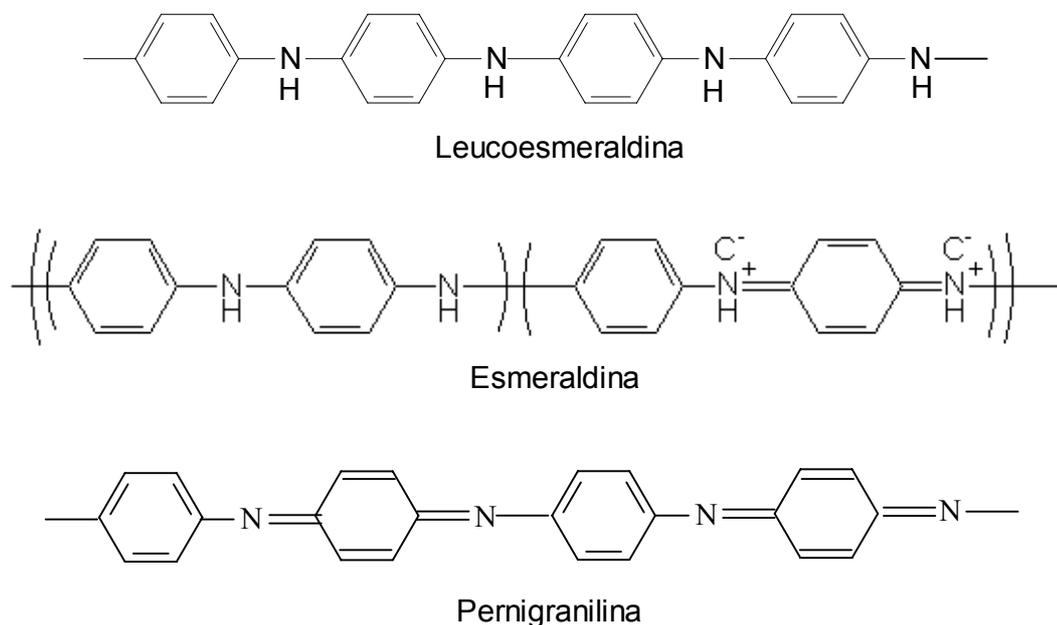


Figura 15 - Estruturas da polianilina nos principais estados de oxidação

Além de diferentes estados de oxidação, as polianilinas podem apresentar-se sob a forma protonada e desprotonada, sendo que a PANi mais usada é na forma condutora (esmeraldina sal), ou seja parcialmente oxidada e protonada.

3.3.4.2 Síntese

A PANi pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado (síntese química), ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos (síntese eletroquímica).

3.3.4.2.1 Síntese Química

A PANi pode ser facilmente obtida pela oxidação da anilina em meio ácido. Os agentes oxidantes mais utilizados são o persulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o cloreto férrico, FeCl_3 . Também são usados dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 . Os meios ácidos mais comumente usados são soluções de ácidos inorgânicos como HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , e ácidos orgânicos como canfor sulfônico (CSA) ou dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) com pH entre 0 e 2 [48, 49, 50, 51, 52].

A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 a 2 mol/L, e a razão molar entre agente oxidante e monômero na síntese varia entre 0,25 e 4. A relação molar entre monômero e agente oxidante é expressa pelo parâmetro K (equação 8).

$$K = \frac{N_m n_m}{N_{ox} n_{ox}} \quad \text{Equação 8}$$

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

As propriedades e o rendimento da reação de polimerização da anilina são influenciadas pelo valor da constante K. Estudos anteriores demonstraram que quanto maior o valor de K, maior é a condutividade da polianilina, e menor o rendimento da reação [53].

3.3.4.2.2 Síntese Eletroquímica

As condições da síntese eletroquímica também influenciam as características estruturais e morfológicas do filme formado. A polimerização eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo como platina ou ouro. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente ou potencial controlados [41,50,54].

3.3.4.3 Caracterização da Polianilina

3.3.4.3.1 Estrutura e Morfologia

A estrutura e a morfologia da polianilina dependem não só do método de síntese que determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, mas também da natureza do dopante e nível de dopagem, e das condições de processamento do polímero. A investigação da morfologia da polianilina e de blendas contendo polianilina tem sido realizada entre outras através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, MEV [55, 56, 57].

Estudos em PANi sintetizada quimicamente identificaram uma morfologia granular tanto para amostras dopadas como não dopadas, sendo que o tamanho de

grão apresentou-se maior para a PANi dopada. As polianilinas também apresentam-se com estruturas fibrilares e estas apresentam maior resistência mecânica que as granulares [41].

3.3.4.3.2 Comportamento Térmico

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros condutores é de fundamental importância para o seu processamento, que geralmente é realizado a altas temperaturas. A principal técnica utilizada para avaliar a estabilidade térmica de polímeros é a análise termogravimétrica (TGA). Nos polímeros condutores, além da estabilidade térmica também é possível avaliar a relação entre agente dopante e polímero puro [57, 58, 59].

A Figura 16 mostra um termograma da polianilina na forma esmeraldina base (EB), e polianilina dopada com H_2SO_4 e com DBSA [57].

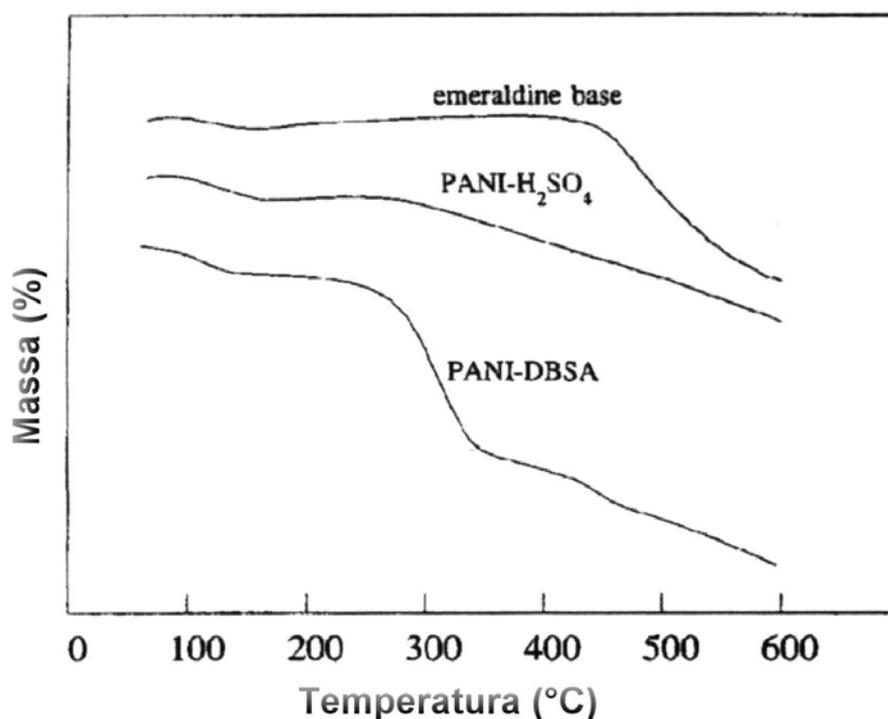


Figura 16 - Termogramas TGA da PANi EB, PANi- H_2SO_4 e PANi-DBSA, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ [57]

Os três termogramas mostram uma pequena perda de massa abaixo de $150^\circ C$, presumivelmente devido à perda de água e moléculas de baixo peso

molecular (oligômeros). O termograma da PAni EB mostra uma grande perda de massa a partir de 440°C, devido à decomposição da cadeia polimérica.

Os polímeros dopados são significativamente menos estáveis que o não dopado, pois começam a perder massa a cerca de 280°C. O termograma da PAni-DBSA mostra mais duas etapas de decomposição, além da primeira que é a perda de água: a 280 - 340°C começa a degradação ou dissociação do agente dopante, e acima de 340°C ocorre a degradação da cadeia polimérica.

Outra técnica termoanalítica utilizada para a caracterização de polímeros convencionais e blendas com polímeros condutores é a análise dinâmico mecânica (DMA), onde pode-se analisar o efeito do dopante nas propriedades mecânicas da polianilina. Vikki *et al* [60] investigaram através de DMA que um aumento acima de 0,7% em massa de ácido dodecilbenzeno sulfônico, além de dopar tem efeito de plastificante na polianilina. Han *et al* também estudaram o efeito dos dopantes CSA e DBSA na polianilina e verificaram a diferença entre a $\tan \delta$, comprovando que o DBSA tem efeito plastificante inferior que o CSA, devido a uma longa cadeia ligada ao anel benzênico [61]. Pode-se também verificar através desta técnica a temperatura de transição vítrea e de fusão dos polímeros, bem como módulo de perda e armazenamento das blendas [62], desde que seja possível obter a PAni na forma auto-suportada.

3.3.4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia por Infravermelho tem sido amplamente utilizada na caracterização de polímeros condutores e convencionais. Esta técnica permite a obtenção de informações como estado de oxidação da polianilina [63], grau de sulfonação para polímeros sulfonados [64], e interações entre o agente dopante e a cadeia polimérica [58,65,66].

A Figura 17 mostra os espectros da polianilina na forma esmeraldina base (PAni EB) e na forma de esmeraldina sal dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (PAni DBSA) [67].

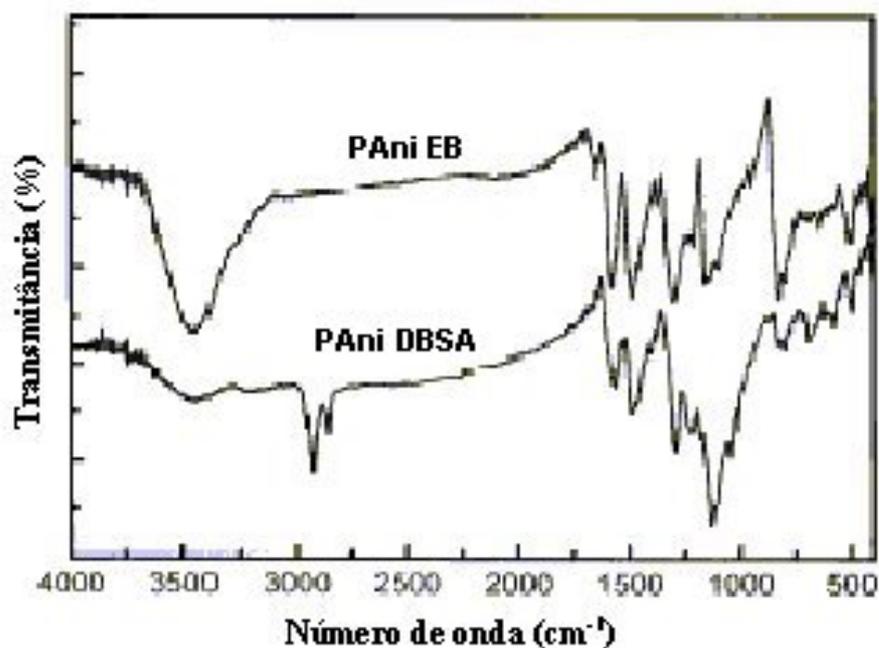


Figura 17 - Espectro de FTIR da polianilina antes (PAni EB) e depois da dopagem com DBSA (PAni DBSA) [67].

No espectro da PAni dedopada observa-se um forte pico em torno de 3400-3500 cm^{-1} , atribuído ao grupo imino da polianilina. Observa-se também o estiramento dos grupos benzóide e quinóide em 1587 e 1480 cm^{-1} respectivamente. Após a dopagem da PAni com DBSA, o espectro mostra diferenças em torno de 2800-3000 cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H do ácido dopante, e em 1185 e 1040 cm^{-1} atribuída à absorção dos grupos sulfônicos. Na Tabela 2 outras bandas de absorções são listadas.

Tabela 2- Atribuição das bandas do espectro de FTIR da polianilina [67].

<i>Frequência (cm^{-1})</i>	<i>Atribuição</i>
3444	ν (N - H)
2958	ν (-CH ₃)
2924	ν (-CH ₂ -)
1600	ν (-C=C-) anel benzeno
1561	dopado ν (-C=N-) quinóide
1467	Dopado ν (-C=N-) benzenóide
1300	ν (-C - N)
1034	ν (-S=O-) do -SO ₃ H
1006	ν (-S=O-) do -SO ₃ H

3.3.4.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia FTIR, tem sido requerida para investigar os mecanismos de polimerização da anilina, através da identificação de estados intermediários na formação do polímero e na dopagem secundária. A técnica também tem sido amplamente utilizada para verificação de miscibilidade da polianilina com polímeros convencionais, como exemplo poli(metacrilato de metila), poliestireno e polietileno [68, 69, 70].

Pode-se observar através de espectros Raman para a polianilina os picos característicos da forma condutora em 1320 e 1342 cm^{-1} (Figura 18) [71,72].

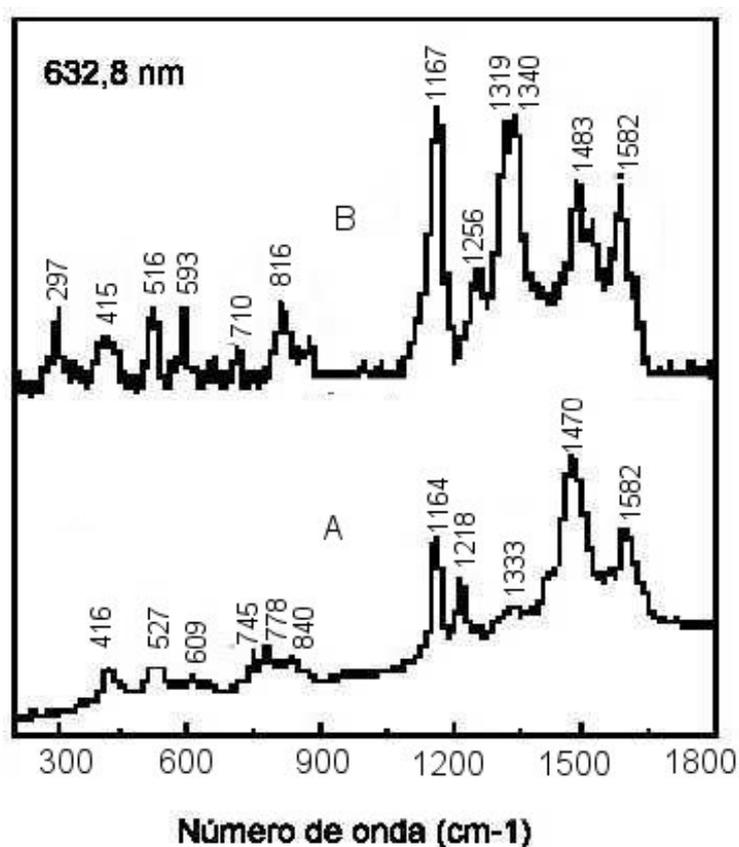


Figura 18 - Espectros Raman da PAni: A) na forma esmeraldina base (EB) e B) na forma condutora esmeraldina sal (ES) [72].

3.3.4.3.5 Atividade Eletroquímica

Vários estudos têm sido realizados para investigar o comportamento eletroquímico dos polímeros condutores, entre eles a polianilina e seus derivados, em função dos seus estados de oxidação e protonação, sendo que este

comportamento é avaliado pela técnica de voltametria cíclica. O voltamograma cíclico característico da polianilina na forma esmeraldina sal em HCl 1 mol/L apresenta dois pares redox (P1 e P2) na faixa de $-0,2$ a $1,0$ V vs ECS (Figura 19) [50].

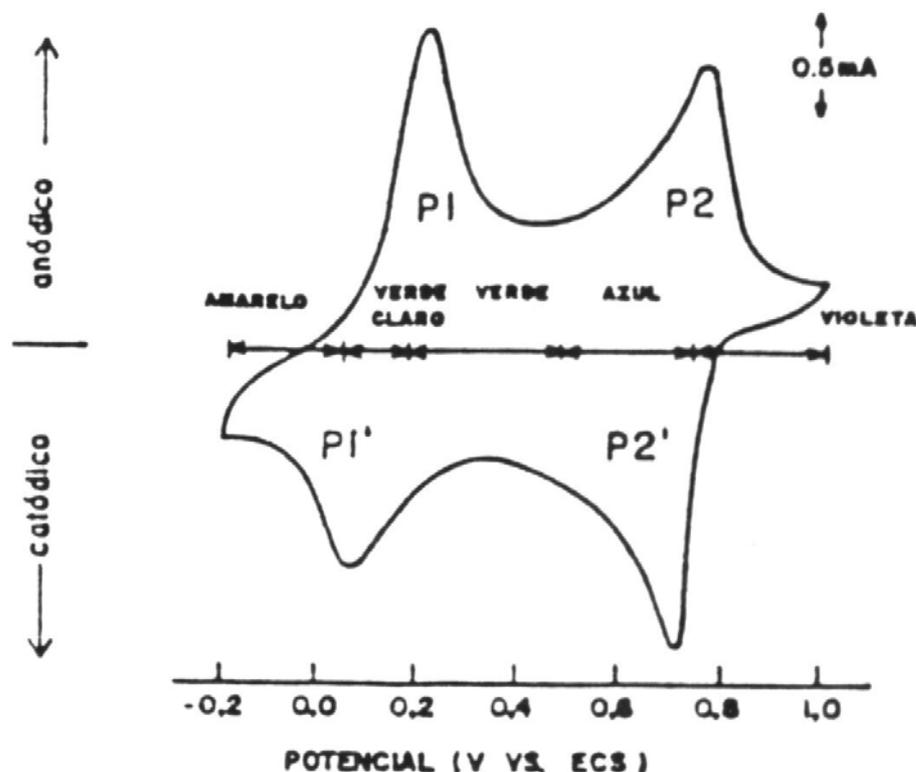


Figura 19 - Voltamograma cíclico de filmes de PANi (esmeraldina sal) [73].

O primeiro par de picos redox P1 se refere à interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina (amarelo) e esmeraldina (verde). O outro par redox P2 no potencial mais positivo está associado à interconversão entre os estados esmeraldina e pernigranilina. Estas reações redox fazem com que exista uma variação contínua do grau de oxidação, entre as formas completamente reduzida e oxidada da polianilina [41].

3.3.4.3.6 Condutividade Eletrônica

Os polímeros condutores podem ter valores de condutividade que vão desde isolante até condutor, dependendo do grau de dopagem. Estudos de condutividade da PANi em função do grau de oxidação demonstraram que o máximo na condutividade ocorre para a forma 50% oxidada (esmeraldina) [74]. Ao se oxidar ou reduzir a esmeraldina, sua condutividade decresce.

Mudanças no método de síntese ou no agente dopante assim como a mistura de polianilina com polímeros convencionais geralmente são acompanhadas de mudanças na condutividade do polímero resultante. Para a avaliação da condutividade normalmente se usa a técnica de quatro pontas [75, 76, 77].

MacDiarmid *et al* [48] analisaram a influência do peso molecular na condutividade da polianilina. A condutividade dos polímeros dopados com HCl aumenta de 1,2 para 16 S/cm, com o aumento do peso molecular até 150000 g/mol.

3.3.4.4 Derivados da Polianilina

Estudos têm sido realizados sobre a síntese de derivados de polianilina com o objetivo de aumentar a solubilidade de sua forma protonada e manter as suas propriedades eletroquímicas e condutividade elétrica.

As polianilinas sulfonadas ou auto dopadas constituem um grupo de polianilinas modificadas [78,79]. Nestes polímeros o grupo sulfônico que proporciona a dopagem está ligado quimicamente à cadeia principal (Figura 20). Este tipo de polianilina apresenta solubilidade significativamente maior que a PANi dopada convencionalmente [64].

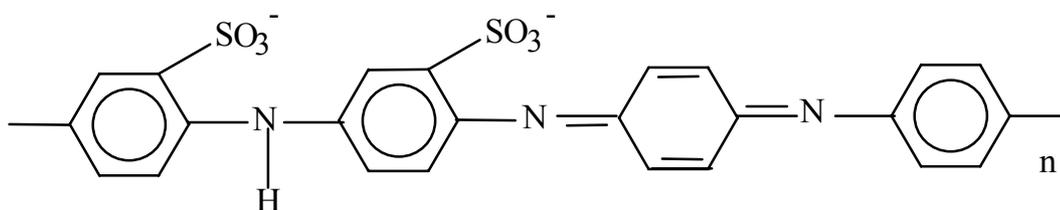


Figura 20 - Fórmula estrutural da PANi auto dopada

3.4 MEMBRANAS ÍON SELETIVAS COM POLÍMEROS CONDUTORES

As vantagens da utilização de polímeros condutores em membranas íon seletivas são que as propriedades de transporte podem ser dinâmica e reversivelmente alteradas. As primeiras pesquisas referentes a este assunto começaram com Murray and Burgmayer [80], que desenvolveram a idéia das "ion gate membranes". Eles mostraram que um filme de polipirrol oxidado tinha uma permeabilidade para íons simples diferente do filme de polipirrol reduzido.

3.4.1 Técnicas de Obtenção de Membranas com PICs

As membranas à base de polímeros condutores têm sido ainda produzidas e estudadas em laboratório. A maioria dos pesquisadores obtém o filme de polímero condutor por técnicas eletroquímicas ou pela técnica de polimerização *in situ*, que consiste na síntese química sobre matrizes previamente impregnadas com uma solução do monômero (ou oxidante) [81]. Pode-se também encontrar membranas preparadas pela mistura mecânica de polímeros condutores com polímeros convencionais [82].

3.4.1.1 Obtenção de Membranas por Técnicas Eletroquímicas e Estudos da sua Seletividade

3.4.1.1.1 Membranas Compostas de Polímeros Condutores Puros

Vários métodos têm sido usados para induzir o transporte de espécies iônicas através de membranas contendo polímero condutor. Wallace *et al* reportaram os primeiros trabalhos *in situ* usando membranas de polipirrol e polianilina, e demonstrou o efeito do controle eletroquímico no transporte de vários cátions como Cu^{2+} , H^+ , K^+ e Na^+ através estas membranas [83, 84].

Partridge, [85] dando continuidade ao trabalho de Wallace, desenvolveu uma célula eletroquímica para o transporte de íons através de membranas com PICs e mostrou o transporte contínuo de mono íons através de membranas com polipirrol dopado com ácido *p*-tolueno sulfônico (*p*Ts). Foi demonstrada seletividade para os cátions K^+ e Na^+ .

Após este trabalho Partridge *et al* prepararam membranas de polipirrol (PPy) a partir de pirrol 0,1 mol/L e utilizaram dopantes diferentes, entre eles dodecil sulfonato (DS), dodecilbenzeno sulfonato (DBS) e poliestireno sulfonato (PSS). As eletropolimerizações foram conduzidas sobre eletrodo de trabalho de aço inox, com densidade de corrente de 1 ou 3 mA/cm². Depois que as membranas foram retiradas da superfície do eletrodo de trabalho, foi analisado o transporte de cátions monovalentes (Li^+ , Na^+ e K^+). A Tabela 3 mostra a influência do tipo de dopante usado no transporte dos cátions através da membrana [86, 87].

Tabela 3 - O efeito do tipo de dopante no fluxo de cátions monovalentes através de membranas de PPy [87].

Cátion	Fluxos (mol/cm ² .s) através de membranas de PPy			
	PTS	pTS/DBS1%	DS	PSS/DBS1%
Li ⁺	2,90x10 ⁻¹²	1,18x10 ⁻¹¹	4,35x10 ⁻¹⁰	4,35x10 ⁻¹⁰
Na ⁺	4,35x10 ⁻¹¹	1,00x10 ⁻¹⁰	6,09x10 ⁻¹⁰	3,48x10 ⁻¹⁰
K ⁺	7,69x10 ⁻¹¹	3,85x10 ⁻¹⁰	1,44x10 ⁻⁹	1,00x10 ⁻⁹

3.4.1.1.2 Membranas Compostas de Polímeros Condutores e Polímeros Convencionais

A eletropolimerização de PICs sobre filmes ou tecidos de polímeros convencionais, tais como poli(cloreto de vinila) (PVC), ou polipropileno permite a obtenção de blendas com a condutividade eletrônica dos PICs e a resistência mecânica dos polímeros convencionais.

Com base nestas afirmações Morita *et al* prepararam uma membrana recobrando um tecido de polipropileno (CG 2400, Hoechst, com poros de 2000 Å de diâmetro) com ouro, e depois eletropolimerizando pirrol sobre o polipropileno. Eles mostraram por MEV que toda a superfície porosa foi recoberta por uma camada de polipirrol, aumentando a seletividade a ânions pequenos e monovalentes como o Cl⁻ e o ClO₃⁻. Já os ânions grandes como malonato e benzoato dificilmente passam porque são maiores que os poros da membrana [88].

Penner *et al* observaram que blendas de PICs com polímeros convencionais não são adequadas para a fabricação de membranas devido a sua alta resistência iônica. O material ideal para a blenda deve ser mecanicamente estável, quimicamente inerte, para permitir a impregnação dos polímeros condutores. Os autores prepararam blendas de Nafion[®] (DuPont) e Goretex[®] (marca registrada da W.L. Gore Associates) em solução e mostraram que a blenda obtida é um condutor iônico melhor que a Nafion sozinha. Depois, eles polimerizaram pirrol sobre a blenda, e concluíram que a Nafion proporciona boa adesividade entre o PPy e o Goretex [89].

3.4.1.2 Obtenção de Membranas por Polimerização *in situ* e Estudos da sua Seletividade

Sata *et al*, [90] pela técnica da polimerização *in situ*, obtiveram membranas aniônicas ou catiônicas modificadas. Pirrol ou anilina foi polimerizado sobre membranas comerciais da marca NEOSEPTA, fabricadas por Tokuyama Soda Co. Estas membranas possuem um suporte de PVC e resinas de troca iônica à base de poli(estireno-co-divinilbenzeno). As membranas catiônicas utilizadas foram do tipo ácido forte (grupos $-SO_3H$) e as membranas aniônicas do tipo base forte (grupos trimetilbenzilamônio).

Nas membranas seletivas a cátions Sata *et al* [23] polimerizaram pirrol somente em um dos lados a membrana com o objetivo de obter uma membrana monoseletiva. Para isto, a membrana foi inicialmente equilibrada em $FeCl_3$, sendo um dos lados selado com um filme de poliéster. A membrana então foi colocada numa célula de dois compartimentos, sendo que somente o lado não selado foi preenchido com solução de pirrol. Diferentes tempos de polimerização foram utilizados.

A condutividade eletrônica da membrana com PPy variou linearmente de 6×10^{-4} S/cm nos primeiros minutos da polimerização a 10^{-3} S/cm em 4h, onde se manteve constante até 16h de polimerização.

Na eletrodialise foi usada uma célula de dois compartimentos de 100mL cada (Figura 21), com soluções mistas de cloreto de sódio e cloretos de metais alcalinos terrosos (divalentes) durante 1 hora.

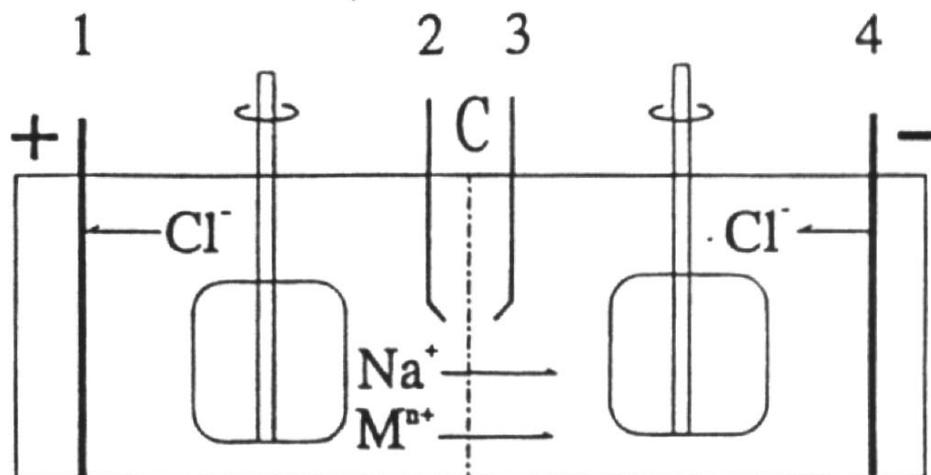


Figura 21 - Esquema utilizado por Sata *et al* para a execução dos ensaios de eletrodialise, onde (1 e 4) são eletrodos Ag-AgCl, (2 e 3) são eletrodos Ag-AgCl para medir a ΔE da membrana e (C) é a membrana [23].

A camada de PPy deve ser usada para o lado do concentrado (compartimento anódico). Sata avaliou a permeabilidade definindo o número de transporte, conforme a equação 7. A Figura 22 mostra os resultados de permeabilidade dos cátions divalentes em relação ao sódio.

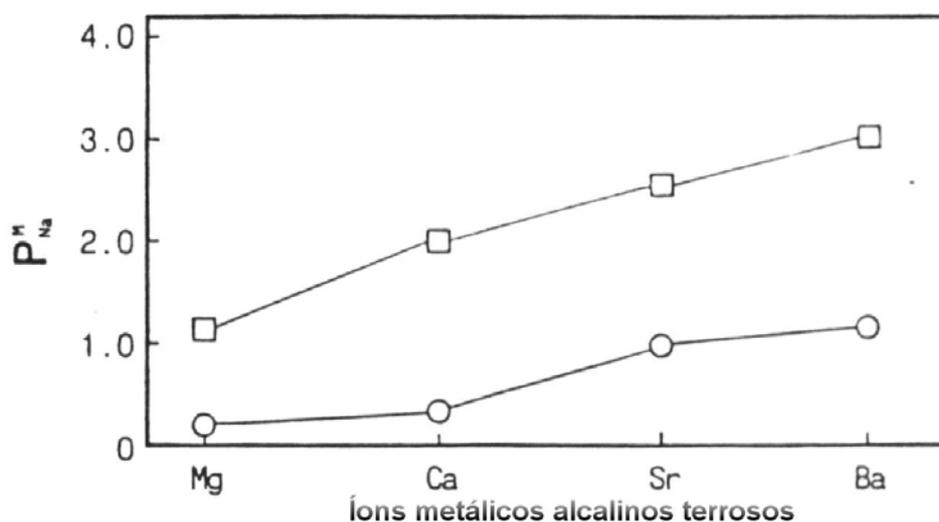


Figura 22 - Permeabilidade de uma membrana NEOSEPTA CM-1 (P_{Na}^{Ca}) contendo PPy para cátions divalentes em relação ao cátion Na^+ , (□) sem camada de PPy e (○) com camada de PPy [23].

Sem a camada de PPy, P_{Na}^{Ca} foi de 2,05, diminuindo para 0,24 com a camada de PPy, fato devido à camada de polipirrol, que restringe a passagem de cátions divalentes por repulsão eletrostática [23].

Sata também polimerizou anilina nas membranas comerciais NEOSEPTA CM-1 em meio ácido usando solução de persulfato de amônio como oxidante, obtendo membranas monoseletivas [91].

Buscando obter membranas aniônicas monoseletivas, Sata *et al* [92,93] polimerizaram pirrol sobre as membranas comerciais NEOSEPTA AM-1, AM-2 e AM-3 usando duas maneiras diferentes: a primeira distribuindo homogênea na seção transversal da membrana, e a segunda distribuindo pirrol somente na superfície da membrana.

Outros autores também usaram esta técnica de polimerização *in situ*, para modificar membranas comerciais, entre eles Scherer *et al* [94] que usaram membranas SELEMION[®] CMT (marca registrada Asahi Glass Co.) fabricadas com poli (estireno-co-divinilbenzeno) sulfonado, com tela de PVC como suporte e polimerizaram pirrol com FeCl₃ como oxidante. Também polimerizaram anilina com persulfato de amônio como oxidante. Os resultados de capacidade de troca iônica e extração percentual para ânions Cl⁻ e SO₄²⁻ foram similares aos resultados obtidos para as membranas comerciais [81,95,96].

3.4.1.3 Obtenção de Membranas por Mistura de PICs com Polímeros Convencionais

A fabricação de blendas condutoras contendo polímeros intrinsecamente condutores, entre eles a polianilina, através de mistura mecânica tem sido estudada [97,98]. O uso de polianilina é dificultado devido à infusibilidade e pela impossibilidade de solubiliza-la no estado protonado condutor em solventes orgânicos comumente usados para o processamento dos polímeros convencionais.

Um grande progresso nesta área foi obtido por Heeger *et al* [99] com o desenvolvimento de um método de solubilização da PANi. Este método se baseia no uso de "ácidos protônicos funcionalizados" (APF) que formam um complexo com o polímero e promovem ao mesmo tempo dopagem e solubilidade para a polianilina

em vários solventes orgânicos. O próton do ácido reage com os nitrogênios imina da polianilina e converte a forma esmeraldina base para a forma esmeraldina sal condutora. Os grupos funcionais da polianilina protonada são compatíveis com solventes não polares e fracamente polares. Os ácidos dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e canfor sulfônico (CSA) são os mais utilizados.

Estas blendas são promissoras pois possibilitam a preparação de materiais poliméricos com condutividade controlada e com a vantagem de ter viabilidade econômica, excelente processabilidade e a resistência mecânica dos polímeros convencionais [82,100,101].

Uma variedade de blendas com PAni já foi obtida, entre elas destacam-se blendas com polietileno, poliestireno, poli (metacrilato de metila), policarbonato, polipropileno, poliuretano e poliestireno de alto impacto [3,55,56,101].

3.4.1.3.1 Métodos de Preparação das Blendas com PICs

Entre os métodos de preparação de blendas de polianilina e polímeros convencionais, encontra-se a mistura mecânica usando um misturador contra rotativo ou uma extrusora de rosca dupla. Nestes casos o resultado de condutividade dependerá fortemente da miscibilidade e propriedades reológicas dos componentes da blenda [82].

A temperatura de mistura e a velocidade da rosca são variáveis e devem ser ajustadas conforme o polímero a ser misturado. A temperatura deve ser suficientemente alta para permitir o fluxo do material, e suficientemente baixa para que não haja degradação dos polímeros.

Outro método bastante utilizado é a codissolução dos componentes da blenda em um solvente comum seguido por evaporação ou liofilização deste solvente. Neste método pode ocorrer segregação de fase durante a evaporação do solvente porque a solubilidade dos polímeros pode ser diferente.

Davies *et al* [102] seguindo o modelo de Heeger [99] solubilizaram a PAni dopada com excesso de ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), que além de dopar o polímero também o plastifica, tornando a polianilina mais solúvel em solventes não polar como o tolueno. Posteriormente dispersaram a PAni solubilizada

em SBS ou poli metil metacrilato (PMMA) e obtiveram blendas com boa estabilidade dimensional e condutividade acima de 10 S/cm.

Outros pesquisadores também utilizaram dissolução da polianilina em um solvente compatível com polímeros convencionais, para obtenção de blendas condutoras com finalidades diversas [103,104,105,106]. Entre eles, Narkis *et al* [56] utilizaram xileno como solvente para solubilizar a PANi e dispersar no poliestireno (PS).

Baseado na literatura, polímeros como poliuretano e poliestireno de alto impacto, não são muito utilizados na produção de blendas com polímeros condutores. Em virtude disto procurou-se utiliza-los como matriz polimérica na construção de membranas para eletrodialise com polianilina, para serem usadas em células de bancada com a finalidade de separar zinco, um dos muitos metais presentes em efluentes da indústria de galvanoplastia.

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Para a fabricação das membranas foram utilizados Poliestireno de Alto Impacto, HIPS, com teor de polibutadieno de 8,8% na matriz do polímero (Innova S.A.), Poliuretano alifático, PU (Vithane 649) e anilina (Nuclear). Ácido dodecilbenzeno sulfônico, DBSA (Lavrex), ácido *p*-tolueno sulfônico, *p*-TSA (Vetec) e ácido canfor sulfônico, CSA (Aldrich) foram empregados para a dopagem da polianilina esmeraldina base. Persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth), Ácido Clorídrico HCl, (Nuclear), foram usados na síntese da polianilina.

Foram empregados na eletrodiálise ácido sulfúrico, H_2SO_4 , sulfato de zinco, ZnSO_4 , ZnO e NaCN (Fluka). Para a determinação do teor de zinco foi utilizado o método volumétrico com EDTA (Fluka), como titulante e Negro de Eriocromo T como indicador.

4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA

Para a síntese dos polímeros condutores foi usado um reator de 20 litros de capacidade com agitação e resfriamento controlados, desenvolvido no LAPOL. Os polímeros foram obtidos pela oxidação química do monômero anilina, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante e HCl para acidificação do meio. A relação entre monômero e oxidante foi a mesma para todas as sínteses, com valor $K=1,5$ (equação 8) e concentração de HCl=1,5 M, conforme estudos prévios de otimização das condições de síntese com vistas no melhor rendimento e melhor condutividade. O agente oxidante foi adicionado gota-a-gota e a mistura reacional foi agitada por 6 horas a temperatura de -5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Os polímeros obtidos foram filtrados, dedopados com NH_4OH e redopados com diferentes ácidos. Foram obtidas polianilinas dopadas com, *p*-TSA, DBSA, CSA e polianilina dedopada. A concentração do ácido dopante usada foi de 1,5 M.

4.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS POLIANILINAS

Após a síntese, dopagem e secagem, as polianilinas foram moídas em um moinho de bolas vertical rotatório Certech tipo CT 242 com potência de 0,5 cv e

velocidade de 1730 rpm. O tempo de moagem foi de 60 minutos, sendo em seguida feita a análise do tamanho de partícula em um equipamento Cilas 1180 Liquid, com uma faixa de 0,04 a 25000 μm .

4.4 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

Foram preparadas membranas misturando poliestireno de alto impacto, (HIPS) e poliuretano alifático, (PU) com o polímero condutor (PAni).

HIPS e PAni foram misturados mecanicamente por três vezes em uma extrusora mono rosca com duas zonas de aquecimento Ciola modelo MPE 18V, com diâmetro de rosca de 18mm, e relação L/D: 22. A temperatura utilizada em todas as misturas foi de 180°C e velocidade da rosca de 30 rpm. Para obtenção das membranas, prensou-se os pelets obtidos a partir da extrusora em uma prensa com aquecimento Carver modelo C, à uma temperatura de 160°C para evitar decomposição da polianilina. Foram usados 10 e 20% de polianilina em massa.

PU e PAni foram solubilizadas em um solvente comum aos dois, como dimetil formamida (DMF), após a PAni foi dispersada na matriz polimérica de poliuretano, usando um agitador Fisaton à 1000 rpm. A solução obtida ficou parada por 24 horas, para evitar a formação de bolhas de ar. Após este tempo as membranas foram produzidas sobre placas de vidro com um laminador, deixando o solvente evaporar lentamente durante 48 horas a temperatura ambiente. A quantidade de solvente usada foi de 20 mL. Também foram usados 10 e 20 % de polianilina em massa.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram denominadas conforme o tipo de polímero base, ácido orgânico dopante e porcentagem de polianilina (Tabela 4):

Tabela 4 – Nomenclatura e características das membranas sintetizadas

Membrana	Polímero base	Quantidade de polianilina(%)	Tipo de dopante
MHIPS	HIPS	0	–
MHC 10	HIPS	10	CSA
MHC 20	HIPS	20	CSA
MHD 10	HIPS	10	DBSA
MHD 20	HIPS	20	DBSA
MHT 10	HIPS	10	PTSA
MHT 20	HIPS	20	PTSA
MPU	PU	0	–
MPC 10	PU	10	CSA
MPC 20	PU	20	CSA
MPD 10	PU	10	DBSA
MPD 20	PU	20	DBSA
MPT 10	PU	10	PTSA
MPT 20	PU	20	PTSA

4.5.1 Absorção de água - Swelling

As membranas foram equilibradas em água deionizada à temperatura ambiente, por um período de 4 horas; após a retirada do excesso de água utilizando papel absorvente, as membranas foram pesadas e mantidas na estufa à 80°C por um período de 6 horas, e então pesadas novamente. A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença de massa entre a membrana úmida e a membrana seca. A média da absorção de água é expressa em porcentagem [1,24]. O desvio padrão para as membranas de HIPS/PAni foi de 0,2 e o desvio padrão das membranas de PU/PAni foi de 23.

4.5.2 Capacidade de Troca Iônica

As membranas foram inicialmente equilibradas em 50 ml de solução de HCl 1M por 72 horas; após foram retiradas da solução e lavadas com água destilada, para remover o excesso de ácido. Então as membranas foram imersas em NaCl 1 M, com o objetivo de trocar os íons hidrogênio pelos íons sódio. Esta solução de

NaCl foi renovada três vezes, sendo as alíquotas acumuladas para após determinar-se a quantidade de íons H^+ na solução por titulação com NaOH 0,005 N. A capacidade de troca iônica foi expressa em miliequivalentes de H^+ por grama de membrana seca [1].

4.5.3 Estabilidade Química

A estabilidade química foi avaliada com base na norma ASTM D 543-95, onde pequenos pedaços de 2,5 cm de diâmetro foram expostos a diversos meios, entre eles meio ácido (H_2SO_4 1M), alcalino (NaOH 1M) e fortemente oxidante (solução de CrO_3 250 g/L).

As membranas foram avaliadas após 24, 48 e 168 horas, analisando-se mudanças de cor, textura, brilho, decomposição, rachaduras, furos, bolhas, encurvamento e pegajosidade [107].

4.5.4 Condutividade Eletrônica

A condutividade eletrônica das membranas foi medida usando o método padrão das 4 pontas num equipamento Cascade Microtech CS 4-64, associado a uma fonte Keithley 2400 [75,76].

4.5.5 Espectroscopia Infravermelho

Todas as análises foram feitas utilizando-se pastilhas do material a ser analisado com KBr. A polianilina pura foi previamente moída e seca para a confecção das pastilhas. Para a análise das membranas usou-se a técnica de raspagem dos filmes para a obtenção das pastilhas. Foi utilizado um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

4.5.6 Espectroscopia Raman

Para a obtenção dos espectros Raman foi utilizado um aparelho Dilor-Jobin Yvon equipado com detector multicanal de 1024 diodos. Usou-se também um laser de He/Ne de potência 20 mW ionizado, com excitação de 632,8 nm. Foram utilizadas amostras em forma de filmes e pastilhas.

4.5.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

As membranas foram analisadas, usando um Thermogravimetric Analyser modelo TGA 2050 da TA Instruments, no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C sob atmosfera de N₂. A taxa de aquecimento usada foi de 20°C/min para todas as amostras.

4.5.8 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As membranas foram analisados na forma de filme, com tamanho de 200 x 70 mm utilizando um Dynamic Mechanical Analyzer modelo DMA 2980 da TA Instruments, em um intervalo de temperatura de -150 a 200 °C. A taxa de aquecimento usada foi de 5°C/min com frequência de 1Hz.

4.5.9 Morfologia

As superfícies e a seção transversal foram analisadas usando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 20. Antes da análise as amostras foram metalizadas com ouro e para análise da seção transversal a membrana sofreu fratura criogênica.

4.5.10 Eletrodiálise

A eletrodiálise foi realizada em uma célula de bancada de três compartimentos, conforme Figura 23. Foi utilizado um eletrodo de platina como ânodo, um eletrodo de aço inoxidável como cátodo.

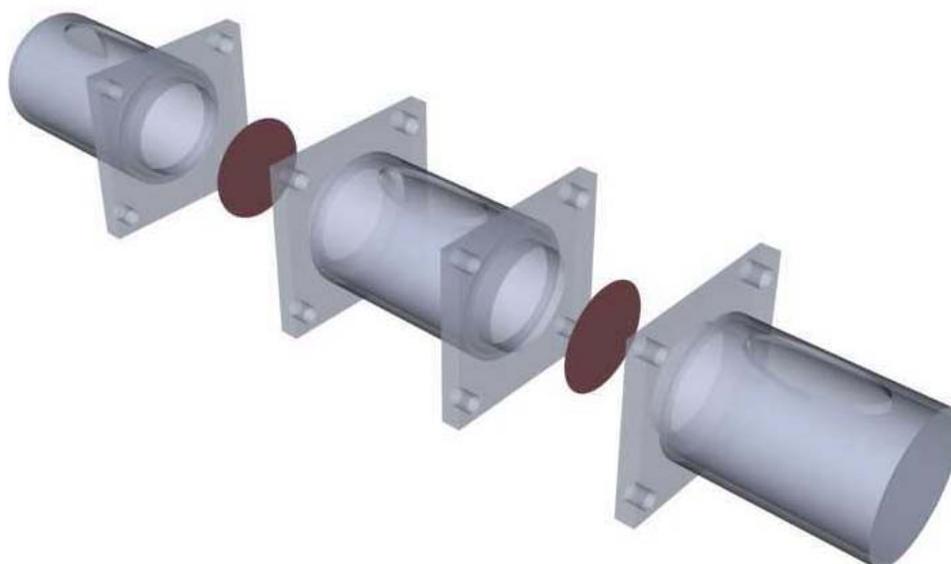


Figura 23 - Célula de três compartimentos usada em bancada para eletrodialise.

A Tabela 5 apresenta a distribuição das soluções nos diferentes compartimentos.

Tabela 5: Soluções utilizadas nos ensaios de eletrodialise

Ensaio	Compartimento Catódico	Compartimento Intermediário	Compartimento Anódico
1	H ₂ SO ₄ (0,1M)	ZnSO ₄ (0,1M) / H ₂ SO ₄ (0,1M)	H ₂ SO ₄ (0,1M)
2	NaCN (0,1M)	ZnO (0,1M) / NaCN (0,1M)	NaCN (0,1M)

Em todos os compartimentos empregou-se agitação mecânica. O volume utilizado nos compartimentos foi de 200 mL e as membranas foram equilibradas nas respectivas soluções por 24 horas e um pseudo estado estacionário foi conseguido com uma pré eletrodialise por 20 min. Esta pré eletrodialise foi realizada com o intuito de atingir o equilíbrio iônico entre membrana e solução. Após este tempo estas soluções eram trocadas por soluções novas e o ensaio reiniciado [108, 109]. As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

A membrana aniônica utilizada no ensaio 1 foi a AMT (Asahi Glass Company) e as membranas catiônicas foram as membranas sintetizadas no Lapol (tabela 4) e Nafion 450 (DuPont de Nemours Co) para a comparação. Para a realização do ensaio 2 em meio alcalino as membranas com polianilina foram utilizadas como catiônica e aniônica, para verificar o transporte de aniões e cátions. A área exposta

das membranas utilizadas foi de 9,98 cm². Antes de iniciar os ensaios de eletrodialise foi realizado um ensaio sem a aplicação de corrente, para observar se houve transporte de íons por difusão.

Foram executados ensaios com correntes contínuas de 100 e 200 mA, e o tempo de ensaio foi de 240 e 120 minutos respectivamente. Durante a eletrodialise, alíquotas foram coletadas do compartimento intermediário em intervalo de tempo de uma hora. A concentração de zinco foi determinada por complexometria com EDTA e a concentração de cianeto foi determinada por argentimetria [110]. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

A variação do potencial do sistema foi monitorada durante o ensaio utilizando um medidor de potencial Metex M-4650B em intervalos de tempo de 30 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA PANI/CSA

Para obter blendas com boa homogeneização é necessário uma elevada área de contato entre os polímeros, sendo necessário dispor de partículas com tamanho médio de grão inferiores a $33\ \mu\text{m}$ para que a PANi ou uma resina de troca iônica seja incorporada com o polímero base de maneira a melhorar a eficiência da membrana. Vyas *et al* utilizaram três faixas de tamanho de partículas ($33\ \mu\text{m}$, $18\ \mu\text{m}$ e $12\ \mu\text{m}$) para a fabricação de membranas heterôneas [25]. Para que estas granulometrias fossem alcançadas as amostras foram moídas durante 60 minutos em um moinho de bolas vertical rotatório Certech tipo CT 242, e em seguida pôde-se verificar a distribuição granulométrica (Figura 24).

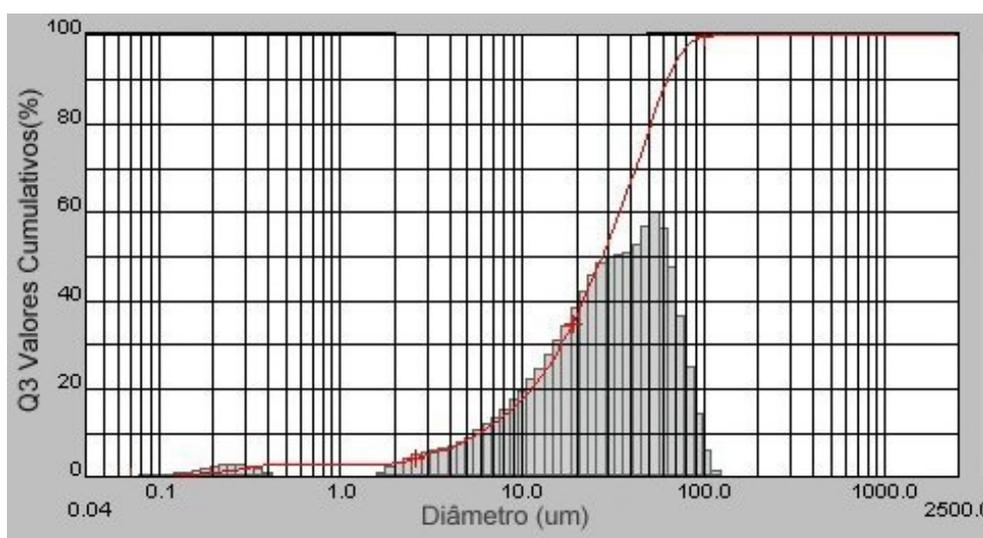


Figura 24 - Distribuição do tamanho de partícula após a moagem da PANi dopada com CSA

A Figura 24 mostra a curva normal da distribuição granulométrica da PANi dopada com CSA. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos a partir das curvas de distribuição granulométrica das polianilinas.

Tabela 6 - Diâmetros obtidos conforme valores cumulativos e diâmetros médio das polianilinas.

Frações	PAni/CSA	PAni/DBSA	PAni/p-TSA
Diâmetro até 10%	5,86 μm	4,05 μm	5,54 μm
Diâmetro até 50%	27,56 μm	16,49 μm	27,01 μm
Diâmetro até 90%	62,88 μm	40,67 μm	61,68 μm
Diâmetro médio	31,67 μm	19,78 μm	30,95 μm

Obs.: D_{10} , D_{50} e D_{90} são percentagens as quais as partículas encontram-se abaixo do especificado.

A Tabela 6 mostra que 10% das partículas de PAni/CSA analisadas apresentaram granulometria inferior a 5,86 μm , 50% da amostra de PAni/CSA apresentaram granulometria inferior a 27,56 μm , e 90% da PAni/CSA apresentam granulometria inferior a 62,88 μm . A amostra de PAni/TSA apresentou resultados semelhantes aos resultados da PAni/CSA, enquanto que a amostra de PAni/DBSA apresentou granulometria inferior as demais polianilinas.

As condições utilizadas para a moagem das polianilinas (sessenta minutos e velocidade de 1730 rpm) produziram um material com tamanho médio de grão compatível com o requerido, que é inferior a 33 μm .

5.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A capacidade de inchamento da membrana influencia não somente na sua estabilidade dimensional, mas também na seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. Assim, a estabilidade dimensional da membrana será tanto maior quanto menor a afinidade do polímero pela água. Por outro lado, quanto maior a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons [1]. A Tabela 7 mostra a espessura e a absorção de água das membranas com PAni obtidas neste trabalho e a membrana Nafion 450.

Tabela 7- Espessura e absorção de água das membranas com PANi e da membrana Nafion 450.

Membrana	Espessura (μm)	Absorção de água (%)
MHIPS	170	0,0
MHC 10	270	1,5
MHC 20	260	4,9
MHD 10	250	1,2
MHD 20	270	2,7
MHT 10	290	1,3
MHT 20	260	2,0
MPU	150	19,1
MPC 10	250	78,5
MPC 20	220	108,1
MPD 10	220	21,7
MPD 20	230	36,5
MPT 10	220	47,1
MPT 20	210	69,6
Nafion 450	400*	15,0

*membrana suportada

Analisando os resultados obtidos para as membranas MHIPS e MPU, nota-se que a membrana MHIPS não absorveu água devido à hidrofobicidade do HIPS, enquanto que a MPU, absorve água devido à sua matrix porosa e com afinidade pela água.

Observa-se que as membranas PU/PAni (MPC, MPD, e MPT) foram as que mais absorveram água provavelmente por possuir um número maior de canais no interior da membrana e devido à porosidade e hidrofília do poliuretano. A existência destes canais nas membranas com polianilina pode provavelmente ser comparada ao modelo desenvolvido por Gierke e Hsu [111], no qual as membranas Nafion apresentam uma separação de microfases: os microdomínios de PANi dispersos na matriz com caráter hidrofílico e a matriz polimérica com caráter hidrofóbico. Os grupamentos SO_3^- formam os microdomínios chamados de “clusters” ligados por canais, por onde ocorre o transporte de íons.

As membranas HIPS/PAni (MHC, MHD e MHT) absorveram menos água que as de PU/PAni provavelmente devido ao fato de possuírem um número menor de grupos funcionais ativos (são os grupos que trocam o H^+ pelo Na^+ durante o teste de capacidade de troca iônica, comprovando que o sítio está ativo na matriz polimérica) em relação as membranas de PU/PAni na matriz polimérica e pelo polímero HIPS apresentar uma estrutura compacta e não porosa.

Conforme aumenta o teor de PAni aumenta o número de grupos funcionais SO_3^- , aumentando também a absorção de água. As membranas que utilizam PAni dopada com CSA absorveram mais água que as demais pela maior hidrofilicidade deste composto, em relação a PAni dopada com DBSA.

5.3 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA

A capacidade de troca iônica de uma membrana é determinada pelo seu peso equivalente, que no caso de uma membrana catiônica, é a massa da membrana seca na forma ácida necessária para neutralizar um equivalente de base [111]. A Tabela 8 mostra a capacidade de troca iônica determinada para as membranas sintetizadas e a membrana Nafion 450.

Tabela 8 - Capacidade de troca iônica (CTI) das membranas com PAni e da membrana Nafion 450.

Membrana	Capacidade de troca iônica ^a
MHC 10	0,48
MHC 20	0,75
MHD 10	0,34
MHD 20	0,83
MHT 10	0,47
MHT 20	0,70
MPC 10	1,10
MPC 20	1,98
MPD 10	1,00
MPD 20	1,08
MPT 10	1,18
MPT 20	1,89
Nafion 450	1,10

^a meq / g membrana seca

Conforme aumenta a quantidade de PANi na matriz polimérica, aumenta o número de sítios ativos SO_3^- aumentando a CTI, com exceção das membranas MPD10 e MPD20 onde a CTI permaneceu praticamente constante.

Os valores de capacidade de troca iônica (CTI) determinados para as membranas com polianilina não diferem muito da CTI determinada para a membrana Nafion 450. Somente as membranas MPC20 e MPT20 apresentaram valores superiores a Nafion 450, o que pode estar associado a uma maior hidrofiliabilidade da PANi/CSA e PANi/TSA em relação à PANi/DBSA, e que facilita o transporte de íons.

Conforme discutido no item 3.2.2, (pag. 13) as membranas sulfonadas seletivas a cátions, devem ter CTI de 1,4 a 1,7 meq/g para apresentar uma baixa resistência iônica. Estas membranas porém apresentam pobres propriedades mecânicas e baixa permoseletividade devido ao alto grau de inchamento, desqualificando o uso em processos de eletromembranas [24].

5.4 ESTABILIDADE QUÍMICA

Foram testadas todas as membranas quanto à resistência química em meio ácido, meio alcalino e meio fortemente oxidante. Nas membranas MHC, MHD e MHT em meio ácido (H_2SO_4 1M) e meio alcalino (NaOH 1M), não foram observadas modificações significativas em 24, 48 e 168 horas, comprovando que as membranas são eficazes para estes meios. Em meio fortemente oxidante (solução de CrO_3 250g/L), as membranas MHC, MHD e MHT apresentaram manchas após 24 horas de imersão. Estas membranas tornaram-se frágeis em 48 horas e quebraram após 168 horas, perdendo totalmente a resistência mecânica.

Já as membranas MPC, MPD, MPT tanto em meio alcalino, como em meio ácido nas primeiras 24 e 48 horas não ocorreram mudanças significativas, mas após 168 horas, elas tornaram-se quebradiças. No meio fortemente oxidante, em 24 horas apareceram manchas nestas membranas e em 48 horas elas tornaram-se frágeis e em 168 as mesmas desmancharam, esfarelado-se na solução.

É possível concluir que as membranas MHC, MHD e MHT podem ser usadas em meio ácido. Já as membranas MPC, MPD e MPT também podem ser usadas em meio ácido mas durante um intervalo de tempo não muito prolongado. Em meio alcalino as mesmas podem ser utilizadas mas com o risco de a PANi ser

desprotonada, pois o cátion da base reage com SO_3^- bloqueando o sítio ativo e por consequência restringindo a permeação dos íons. Em meio fortemente oxidante nenhuma das membranas podem ser utilizadas.

5.5 CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA

O uso de polímeros condutores em membranas tem sido estudado com o objetivo de diminuir a resistência elétrica da membrana, e por consequência diminuir a resistência elétrica do sistema. A Tabela 9 mostra a condutividade da PAni pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas com polianilina (MHC, MHD, MHT, MPC, MPD e MPT).

Tabela 9 - Condutividade eletrônica (σ) da PAni pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas com polianilina.

Amostra	σ (S/cm)
PAni/CSA	$1,9 \times 10^{-01}$
PAni/DBSA	$1,8 \times 10^{-01}$
PAni/TSA	$2,3 \times 10^{-01}$
MHC 10	$3,0 \times 10^{-09}$
MHD 10	$3,1 \times 10^{-09}$
MHT 10	$3,3 \times 10^{-09}$
MHC 20	$2,4 \times 10^{-09}$
MHD 20	$3,2 \times 10^{-09}$
MHT 20	$3,4 \times 10^{-09}$
MPC 10	$2,1 \times 10^{-08}$
MPD 10	$1,0 \times 10^{-08}$
MPT 10	$4,7 \times 10^{-09}$
MPC 20	$2,3 \times 10^{-08}$
MPD 20	$1,1 \times 10^{-08}$
MPT 20	$5,2 \times 10^{-09}$
Nafion 450	$< 10^{-10}$

O decréscimo da condutividade eletrônica das membranas em relação aos polímeros condutores puros é resultado do fato da matriz polimérica das membranas ser isolante elétrico e possivelmente pelo fato do polímero intrinsecamente condutor

não estar disperso o suficiente na matriz polimérica [77]. Misturas de PICs com polímeros convencionais apresentam limites de percolação diferentes conforme o polímero: Ruckenstein *et al* [112] encontraram um limite de percolação de 50% em peso da PANi, na mistura com poliestireno.

Spirková *et al* [113] mediram a condutividade de blendas anisotrópicas de poliuretano formado partir de trihidroxipoli oxipropileno, (PPT) e diisocianatodifenilmetano, (MDI) e polianilina esmeraldina, através da deposição da mistura em eletrodos de ouro. Foram usados 1, 5 e 10% de PANi, e encontraram valores para σ de 10^{-8} a 10^{-12} .

A condutividade da membrana Nafion 450 medida pelo método das quatro pontas é menor que a sensibilidade do equipamento utilizado. Portanto condutividade eletrônica não é a propriedade mais importante das membranas utilizadas em eletrodiálise.

5.6 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS MEMBRANAS

É importante a caracterização espectroscópica dos polímeros convencionais e condutores, assim como das blendas formadas pela mistura destes polímeros é relativamente importante, pois através desta ferramenta é possível verificar se a polianilina está presente na matriz polimérica e em especial se os grupos SO_3^- responsáveis pelas características de troca iônica estão preservados.

5.6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram analisadas amostras da PANi/CSA para verificar se a mesma está no estado dopado, e amostras das membranas para verificar a incorporação da PANi na matriz do HIPS e PU. A Figura 25 mostra os espectros da PANi/CSA e das membranas MPU e MPC20.

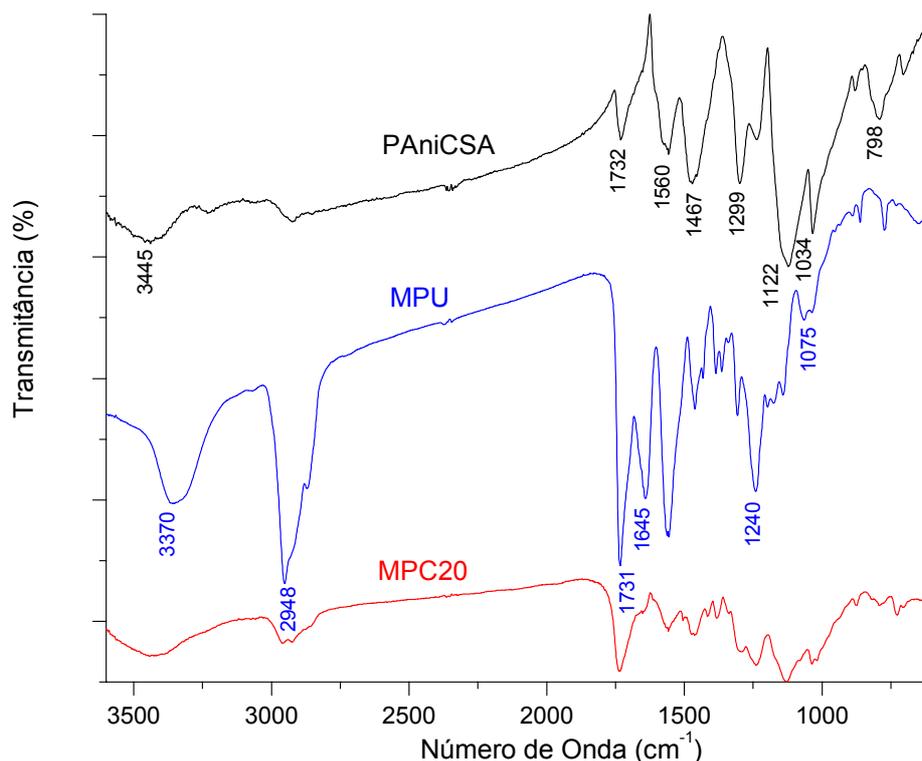


Figura 25 - Espectros FTIR da PANi/CSA e das membranas MPU e MPC20.

O espectro da polianilina é bem similar ao encontrado na literatura (Figura 25). Os picos em 1467 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide e benzóide respectivamente. Em 1299 cm^{-1} pode-se observar o pico referente a deformação angular das ligações C–N. A dopagem da polianilina pode ser observada nos picos 1122 cm^{-1} e 1133 cm^{-1} pela formação dos polarons $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$. O pico em 1034 cm^{-1} corresponde às ligações S=O do ácido sulfônico utilizado como dopante.

Na Figura 25 são observados os picos referentes à MPU, em 2948 cm^{-1} referente a deformação angular do CH_3 e em 1645 cm^{-1} atribuído provavelmente ao estiramento das ligações C=O. Outro pico característico encontra-se em 1075 cm^{-1} atribuído ao estiramento das ligações éter C–O–C. Conforme o poliuretano utilizado estes picos podem sofrer um pequeno deslocamento.

No espectro da membrana MPC20, (Figura 25) observamos os mesmos picos da PANi e PU, comprovando a incorporação da polianilina na matriz de poliuretano. Alguns picos estão sobrepostos, como é o caso do estiramento da ligação N–H, em aproximadamente 3440 cm^{-1} [67, 114].

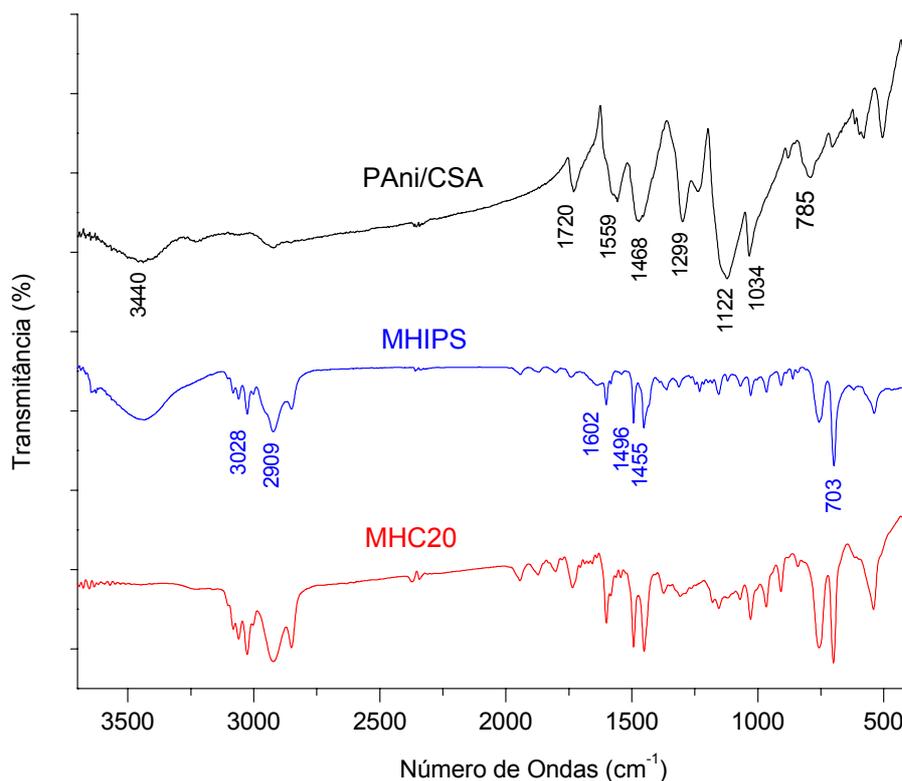


Figura 26 - Espectros FTIR da PAni/CSA, e das membranas MHIPS e MHC20

Na Figura 26 observa-se no espectro da PAni os mesmos picos característicos observados na Figura 25. No espectro da membrana MHIPS, sem polianilina, observam-se os picos em 703 cm^{-1} e 1602 cm^{-1} atribuídos ao estiramento das ligações C–H e C=C do anel benzênico [115]. O pico em 2909 cm^{-1} pode ser atribuído as ligações CH_2 e o pico em 3028 cm^{-1} pode ser atribuído as ligações C–H da cadeia de polibutadieno [116]. Já o espectro da membrana MHC20, mostra os picos de ambos os polímeros separados, porém com intensidade inferiores, comprovando que a mistura foi eficiente.

5.6.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia infravermelho é uma técnica qualitativa importante para identificação de amostras. Foram analisados o polímero convencional HIPS, a polianilina e a mistura entre os dois (membrana), (Figura 27).

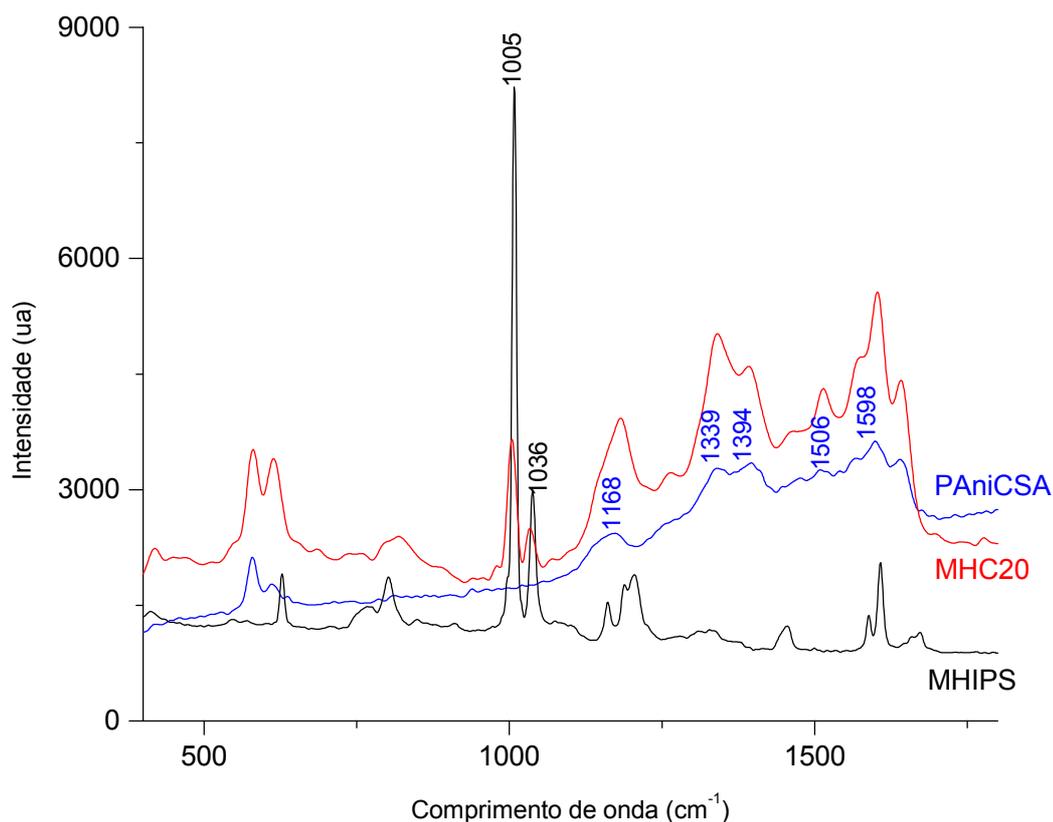


Figura 27 - Espectro Raman da PANiCSA, MHIPS e membrana MHC20.

Observa-se que o espectro da membrana MHC20 é soma do espectro da MHIPS com o espectro da polianilina. No espectro da PANiCSA pode-se ver o pico à 1168 cm^{-1} referente à ligação C-H dos anéis quinóide. O pico em 1339 cm^{-1} é atribuído a formação de polarons (C-N^+) depois do processo de dopagem. Os picos em 1506 e 1580 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C=N e C=C respectivamente, ambos do anel quinóide, e o pico em 1598 cm^{-1} é atribuído a ligação C-C do anel benzenóide [71,117]. Os picos característicos da amostra de HIPS, se localizam perto de 1000 cm^{-1} referente ao estiramento do anel aromático [118].

As membranas MPU e MPC20, foram analisadas, porém não foi possível obter um espectro com clareza na identificação dos picos. Sendo assim os espectros das membranas MPU e MPC20 não puderam ser comparados com a PANi/CSA.

5.7 COMPORTAMENTO TÉRMICO

5.7.1 Análise Termogravimétrica

5.7.1.1 Análise Termogravimétrica da PAni

O processamento das membranas geralmente inclui etapas de mistura onde os polímeros são submetidos à temperaturas relativamente altas, sendo necessário o conhecimento do comportamento térmico dos polímeros usados. Para isto, foram realizados ensaios termogravimétricos (TGA).

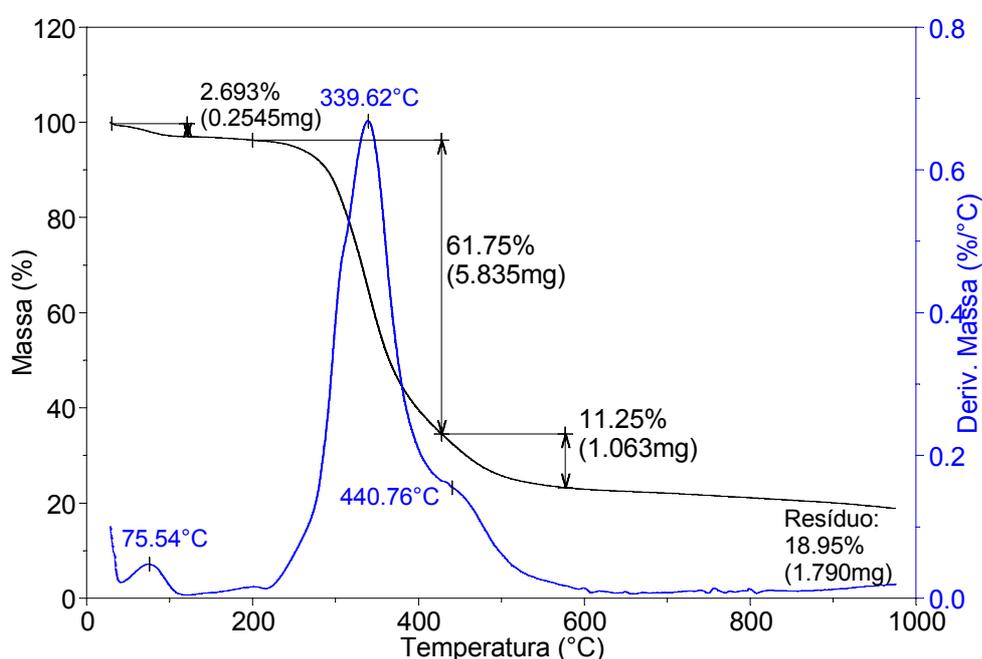


Figura 28 - Termograma da PAni DBSA (atm N₂ e rampa aquecimento 20°C/min).

A PAni DBSA (Figura 28) mostra uma primeira perda de massa com pico na DTG (derivada da curva termogravimétrica) em 75,5°C, referente à perda de umidade residual da síntese do polímero. Conforme a hidrofobicidade do ácido dopante este pico se desloca para maiores ou menores temperaturas. A segunda perda de massa está relacionada à perda do ácido dopante, com um pico na DTG em 339,6°C.

A terceira perda de massa pode ser atribuída à degradação da cadeia polimérica. O pico da DTG para a PAni DBSA é observado em 440,7°C [57,58,59]. Uma informação importante que pode ser obtida através desta técnica é o percentual em massa envolvido em cada evento térmico, inclusive uma estimativa da

quantidade de agente dopante do polímero condutor. Os outros tipos de polianilina usadas no trabalho também foram analisados, e a Tabela 10 mostra os dados de TGA para as amostras de PANi com diferentes ácidos dopantes.

Tabela 10 - Resultados obtidos dos termogramas das PANi DBSA, PANi CSA e PANi pTSA

Amostra	1ª Perda		2ª Perda		3ª Perda	
	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)
Pani/DBSA	75,54	2,70	339,62	61,75	440,76	11,25
PAni/CSA	76,00	5,81	377,46	34,78	493,07	34,32
Pani/pTSA	74,96	5,27	300,20	40,31	461,39	22,30
Atribuição	água		ácidos dopantes		cadeia polimérica	

As diferenças nas temperaturas onde a velocidade de decomposição é máxima (DTG) dos ácidos dopantes (2ª perda de massa) é atribuída à volatilidade e à interação de cada ácido com o polímero. As diferenças nas temperaturas da cadeia polimérica (3ª perda de massa) pode ser também atribuída à afinidade do polímero com o ácido dopante.

A diferença entre os resíduos das polianilinas pode ser referente a estrutura do ácido dopante. As polianilinas dopadas com CSA e pTSA que apresentam somente anéis benzênicos em sua estrutura, não se decompõem totalmente em atmosfera de N₂ apresentando resíduo maior, em torno de 25% e 32% respectivamente, diferente do DBSA, que possui predominantemente carbonos acíclicos. A PANi/DBSA por sua vez apresenta resíduo inferior comparado com as outras polianilinas, em torno de 19%.

5.7.1.2 Análise Termogravimétrica das Membranas HIPS/PAni

Em um primeiro instante foram analisadas e comparadas amostras de HIPS com amostras das membranas MHC, MHD e MHT (Figura 29). Podem ser observadas na Tabela 11 mudanças na temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima e no percentual de perda de massa.

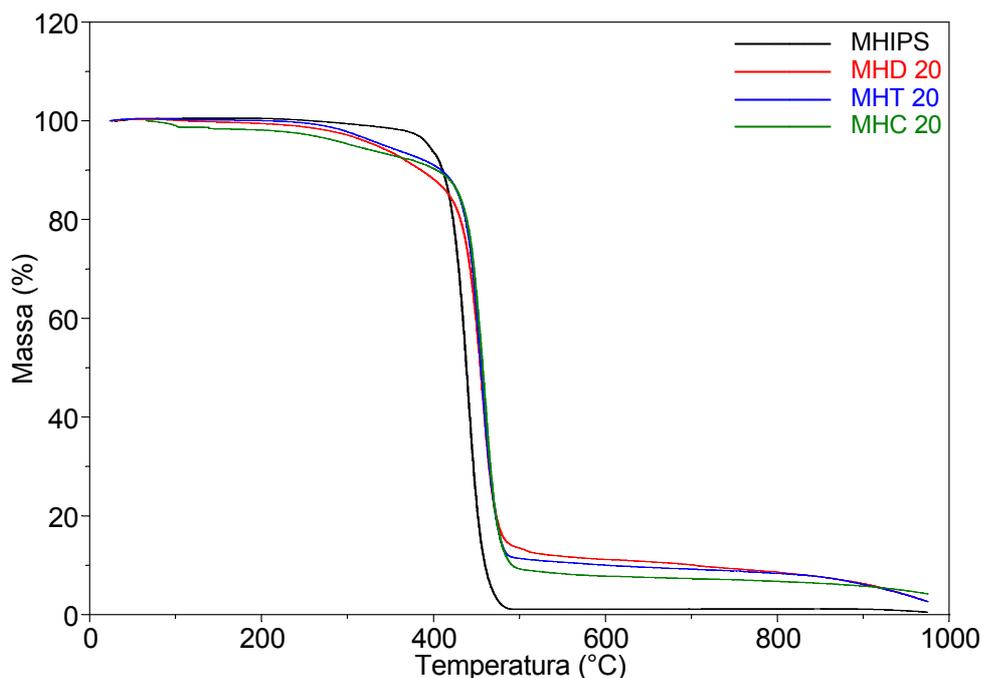


Figura 29 - Termogramas das membranas MHC20, MHT20, MHD20 e MHIPS (atm N₂ e rampa aquecimento 20°C/min).

Tabela 11 - Comportamento térmico das membranas MHC, MHD e MHT.

Membrana	Pico na DTG (°C)	Perda de Massa (%)
MHIPS	439,57	99,40
MHC20	456,79	95,42
MHD20	455,34	95,60
MHT20	455,11	96,83

Na Figura 29 observa-se que o início da degradação para a amostra de HIPS ocorre em torno de 400°C, e para as membranas contendo polianilina, a degradação inicia-se em torno de 230°C, o que possibilita o processamento das membranas com HIPS/PAni para uso em eletrodialise até a temperatura de 200°C. Na Figura 29 não é possível observar a primeira perda das polianilina referente a água pois as membranas são processadas em torno de 180°C.

Foram feitas análises termogravimétricas das membranas de HIPS/PAni após a imersão em meio fortemente oxidante (solução de CrO₃ 250 g/L) (item 5.4) e constatou-se um aumento considerável no resíduo. Na Figura 30, são apresentados termogramas das membranas MHC20 em tempos diferentes de imersão.

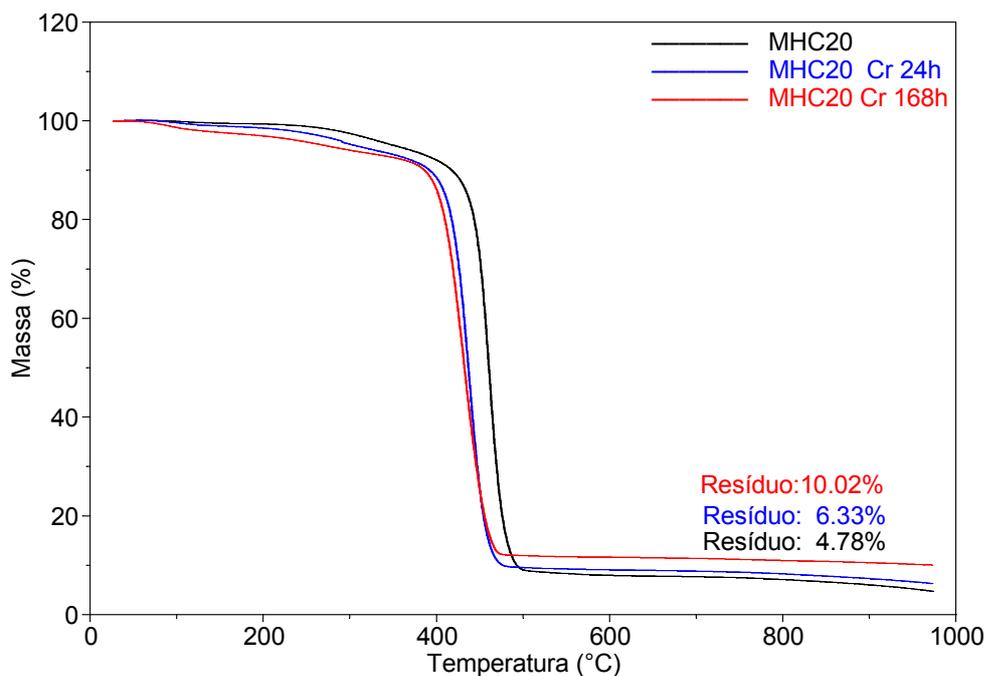


Figura 30 - Termogramas das membranas de HIPS/PAni em diferentes tempos de imersão em cromo (atm N₂ e rampa aquecimento 20°C/min).

Da Figura 30, pode-se concluir que aumentando o tempo de imersão na solução de cromo de 24 para 168 horas, maior é o resíduo de TGA, portanto maior é a quantidade de cromo inserida na membrana, fato este que também pode ser relacionado a perda da resistência mecânica por parte da membrana. Para os três tipos de membranas, o mesmo comportamento térmico é observado, por isso somente foram apresentados os resultados da membrana MHC20.

5.7.1.3 Análise Termogravimétrica das Membranas PU/PAni

A Figura 31 mostra os TGAs das membranas de poliuretano com PAni. Observa-se um comportamento idêntico para as membranas com 10 e 20% de polianilina. Em virtude disto foram apresentadas somente as membranas com 20% de polianilina

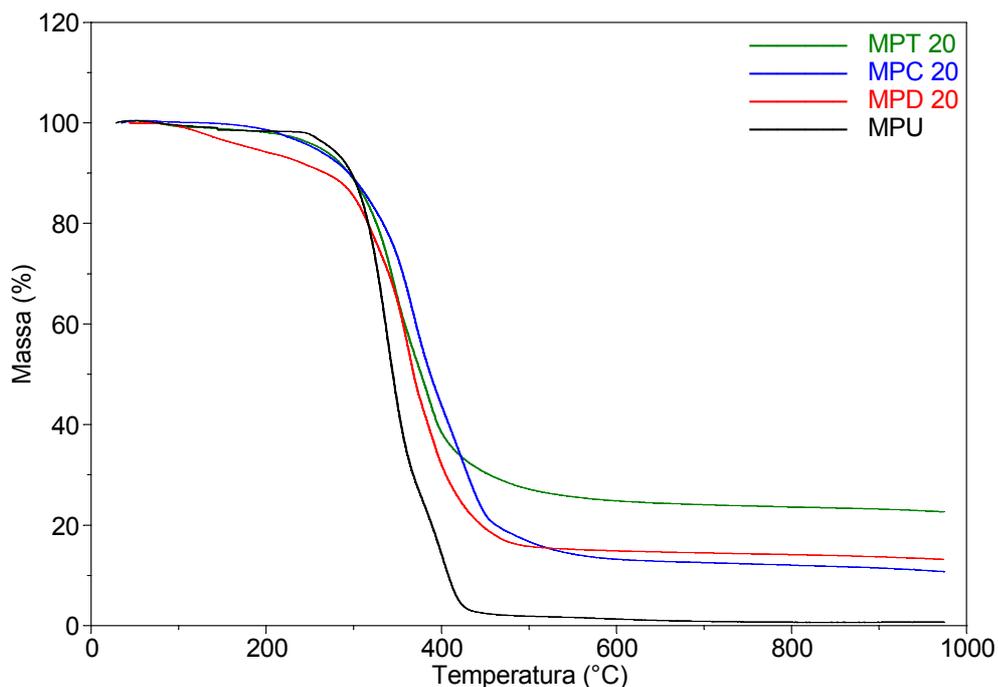


Figura 31 - Termogramas das membranas MPC, MPD, MPT e MPU (atm N₂ e rampa aquecimento 20°C/min).

Conforme a Figura 31 a membrana de poliuretano puro apresenta um primeiro evento térmico que inicia em torno de 250°C, e um segundo evento que inicia-se em torno de 400°C possivelmente devido à decomposição da cadeia do polímero.

No caso das membranas com polianilina e poliuretano (MPC, MPD, MPT), o comportamento térmico é similar a da MPU, exceto para a membrana MPD, onde sua estabilidade térmica diminuiu. O início da degradação da membrana MPD inicia-se em torno 100°C, ao contrário da MPC e MPT, onde a degradação inicia-se somente por volta de 200°C.

Outro fator importante é referente ao resíduo, conforme é aumentada a quantidade de polianilina aumenta o resíduo a 1000°C, provavelmente devido à existência de anéis aromáticos com ligações bastante estáveis na cadeia principal do polímero, que não se decompõem mesmo a altas temperaturas em atmosfera de N₂ (Figura 32).

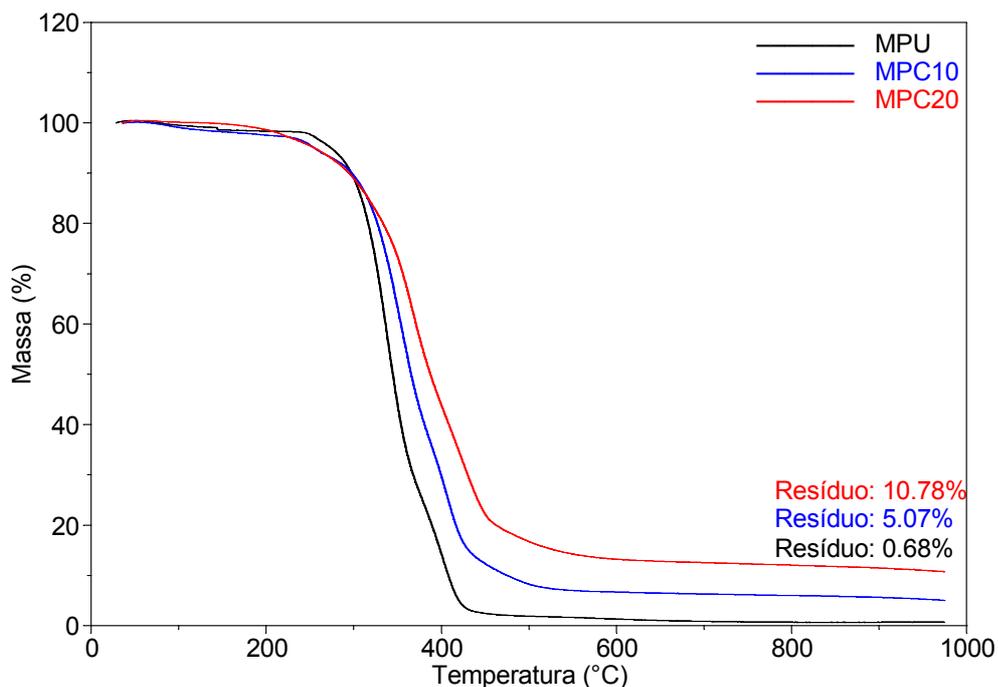


Figura 32 - Termograma das membranas de PU/PAni com diferentes quantidades de polianilina (atm N₂ e rampa aquecimento 20°C/min).

O estudo referente ao tempo de imersão em meio fortemente oxidante (solução de CrO₃ 250 g/L) (item 5.4) não pôde ser realizado para as membranas de PU/PAni devido a fragilidade das membranas imersas neste meio, onde as mesmas desmancharam-se não podendo ser obtido o filme com dimensões mínimas para a análise termogravimétrica.

5.7.2 Análise Dinâmico Mecânica

Membranas para eletrodialise devem apresentar resistência mecânica suficiente para que não apresentem deformações críticas devido a movimento da solução durante a eletrodialise. Por este motivo foram realizados ensaios de DMA (Análise Dinâmico Mecânica) sobre as blendas de HIPS/PAni e PU/PAni.

Uma das informações fornecidas pela técnica de DMA é o módulo de armazenamento, o qual está associado à parte elástica do material. A Figura 33 e a Figura 34 representam o módulo de armazenamento (E'), das membranas sintetizadas com PU/PAni e HIPS/PAni respectivamente.

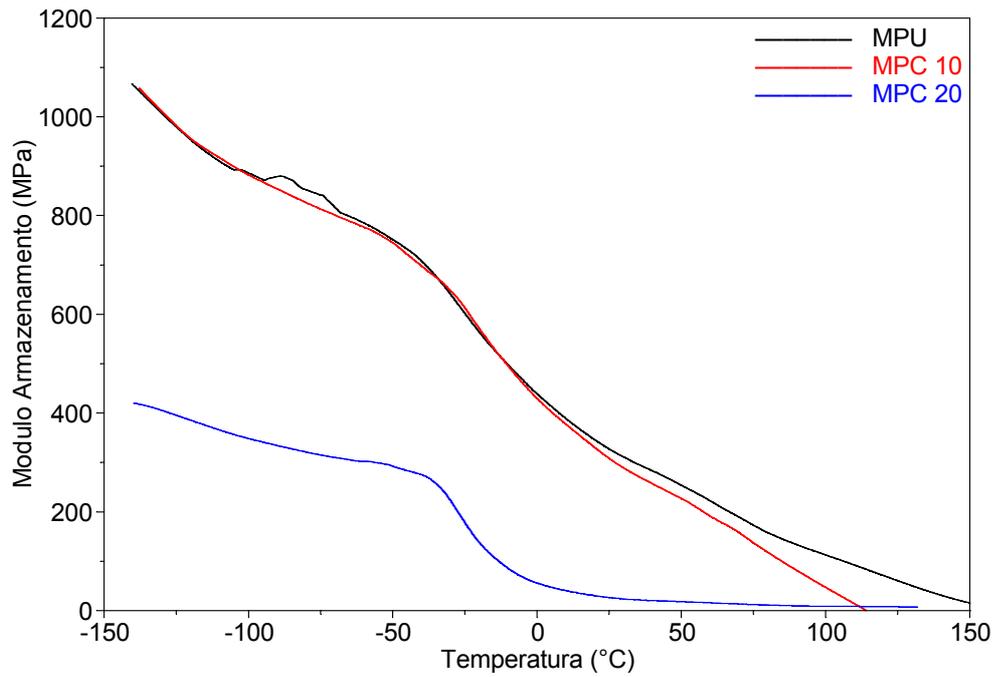


Figura 33 - Termograma de DMA das membranas MPU, MPC10 e MPC20

Pode-se observar que as membranas MPU e MPC10 apresentam comportamento semelhante, ao contrário da membrana MPC20, que apresenta um módulo de armazenamento inferior às demais. Pode ter acontecido que os 20% de polianilina promoveram a plastificação do poliuretano, diminuindo o seu módulo de armazenamento, tornando a membrana mais flexível, o que não é possível visualizar nas membranas que contém até 10% de polianilina.

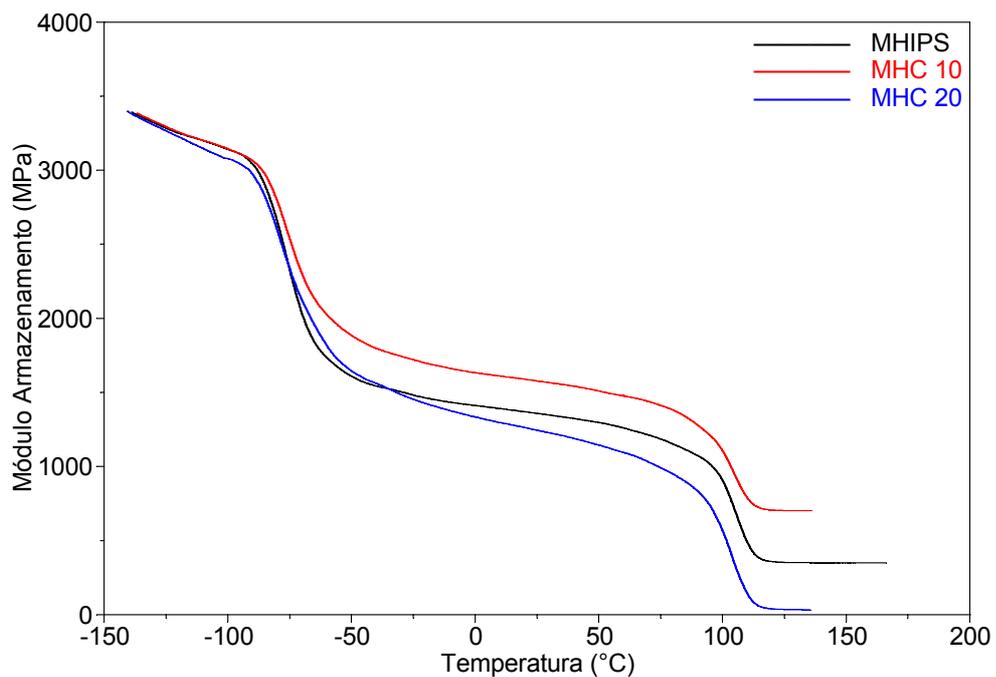


Figura 34 - Termograma de DMA das membranas MHIPS, MHC10 e MHC20

A Figura 34 mostra que o módulo de armazenamento das membranas MHIPS, MHC10 e MHC20 apresentam comportamento semelhante com dois patamares bem definidos referentes às Tg do polibutadieno e do poliestireno, nas temperaturas de aproximadamente -75°C e 103°C respectivamente.

Nota-se na Figura 33 e na Figura 34 que as membranas diferem entre si principalmente no valor do módulo inicial de armazenamento. As membranas de HIPS/PAni apresentam um módulo de armazenamento a temperatura ambiente de aproximadamente 1500 MPa enquanto que as membranas MPU e MPC10 apresentam módulo em torno de 400 MPa e a MPC20 50 MPa, comprovando que as membranas HIPS/PAni têm maior resistência mecânica em relação às membranas de PU/PAni.

Outra maneira de apresentar os resultados de DMA é através do módulo de perda (E''). A utilização da técnica de DMA comprova a perda das propriedades mecânicas das membranas submetidas a meios fortemente agressivos. A Figura 35, mostra os resultados de ensaios de DMA realizados sobre as membranas MHC20.

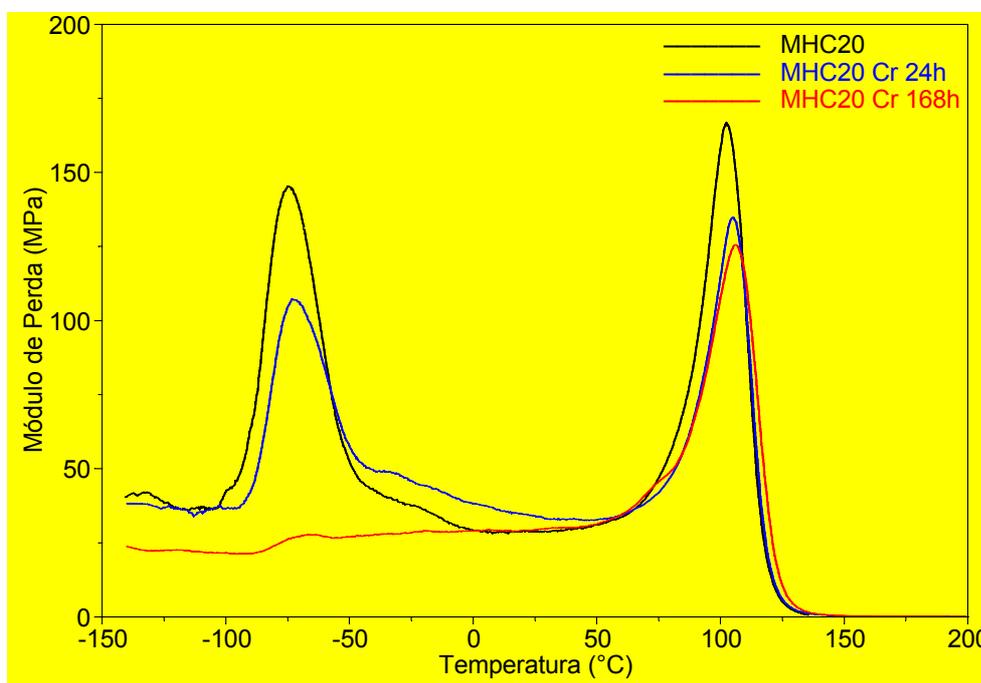


Figura 35 - Termograma de DMA das membranas de HIPS/PAni imersas em solução de cromo em diferentes tempos

Pode-se observar na Figura 35 a temperatura de transição vítrea (T_g) do polibutadieno, PB em aproximadamente -75°C e a T_g do poliestireno (PS) em

aproximadamente 103°C. A fração de PS corresponde à fração rígida do HIPS, enquanto que a fração do PB graftizado corresponde a fração elástica.

Nota-se também que para diferentes tempos de imersão na solução de cromo as membranas sofreram alterações em seu módulo de perda e em sua Tg. A fração mais atingida foi a fração do PB. Conforme aumenta o tempo de imersão da membrana ocorre uma queda nas Tgs das duas frações e no módulo de perda. Em 24 horas houve uma pequena queda de 140 MPa para em torno de 110 MPa, mas em 168 horas houve uma queda brusca para aproximadamente 25 MPa. Esta queda acentuada no módulo de perda da fração do PB deve-se ao ataque da solução de ácido crômico sobre as duplas ligações da cadeia principal do polibutadieno, degradando o polímero.

Na fração de PS, ocorreu uma pequena queda do módulo de perda e uma deslocização do pico da Tg de aproximadamente 103 para 107°C. Esta pequena diminuição do pico da fração do poliestireno, comprova que a mesma não foi severamente atacada pela solução de cromo devido à alta estabilidade das ligações duplas do anel aromático.

Como praticamente ocorreu a degradação do PB, o material perdeu sua característica elástica, tornando-se rígido e quebradiço como poliestireno, inviabilizando o seu uso em meios agressivos como ácido crômico.

5.8 MORFOLOGIA

Com o objetivo de observar a morfologia das membranas, foram realizadas microscopias através de um microscópio eletrônico de varredura da superfície das membranas. A Figura 36 e Figura 37 mostram as diferenças entre as superfícies das membranas de HIPS/Pani e PU/PAni.

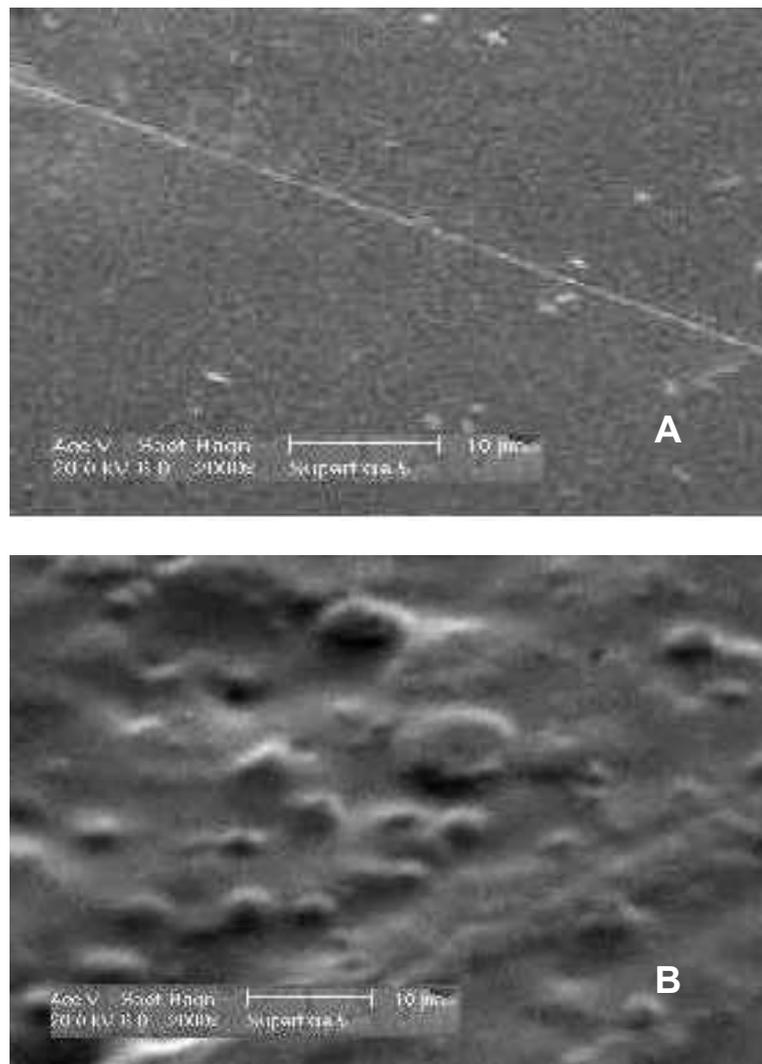


Figura 36 - Micrografias da superfície das membranas (A) MHIPS, (B) MHC20.

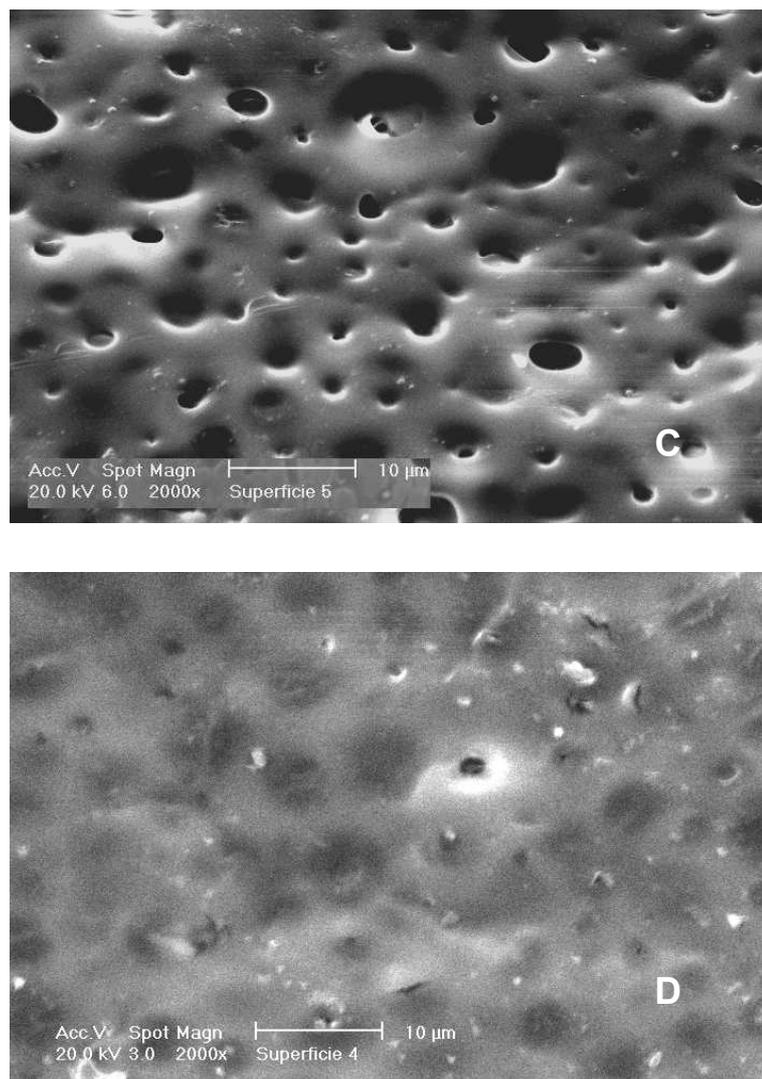


Figura 37 - Micrografias da superfície das membranas (C) MPU e (D) MPC20.

Observando a Figura 36 e a Figura 37 nota-se que a inserção de polianilina na matriz polimérica modifica a morfologia superficial da membrana. Para a membrana de HIPS (A), observa-se uma estrutura rígida e compacta, e na mistura com polianilina MHC (B) tem-se o aparecimento de rugosidade possivelmente causado pelo polímero condutor. A diferença entre a matriz de PU e a membrana MPC é mais evidente, já que o PU, é bastante poroso, e com a dispersão de polianilina na matriz polimérica nota-se que estes poros aparecem preenchidos pela PANi. Então em ambas as figuras pode-se observar a heterogeneidade das membranas após a incorporação da polianilina na matriz polimérica.

Esta diferença morfológica é importante pois provavelmente influencia no transporte de íons, já que uma membrana de estrutura densa e pouco porosa permite apenas a passagem dos íons acompanhados pela água de suas camadas

de hidratação. Por outro lado uma estrutura porosa tem a vantagem de ter baixa resistência elétrica, conforme destacado previamente na literatura[22].

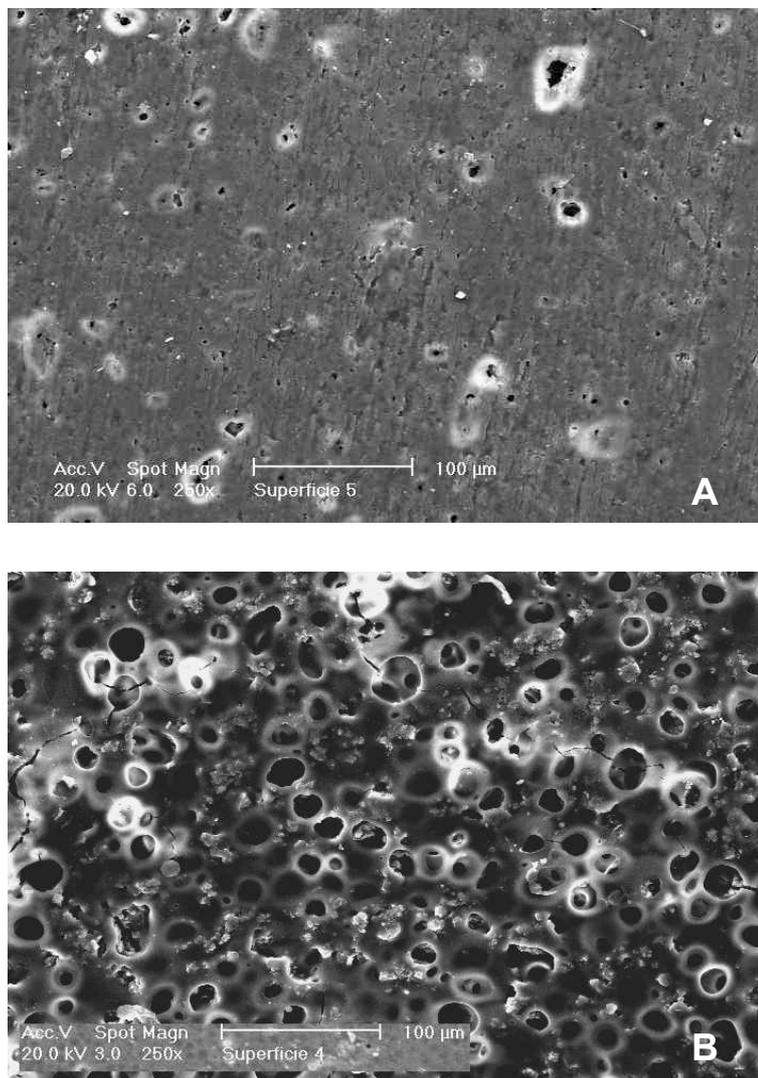


Figura 38 - Micrografias das superfícies das membranas (A) MHC20 e (B) MPC20

A Figura 38 mostra a diferença entre a dispersão da PANi na matriz polimérica de HIPS e na matriz polimérica de PU, onde pode-se ver que o método de dispersão em solução é mais eficiente que o método por homogeneização em extrusora. Provavelmente por este motivo a condutividade elétrica das membranas de PU/PAni foi ligeiramente maior que a condutividade das membranas de HIPS/PAni. [112].

5.9 ELETRODIÁLISE

Para avaliar a eficiência das membranas preparadas com PICs foram realizados ensaios de eletrodialise da solução de zinco em meio ácido, com o objetivo de determinar os parâmetros de funcionamento e desempenho das

membranas. Para isto foi verificada a variação do potencial elétrico em função do tempo e foram coletadas amostras do compartimento intermediário de hora em hora, para o cálculo do número de transporte e da extração percentual.

5.9.1 Determinação das curvas de potencial

Através das curvas de potencial em função do tempo pode-se estimar a resistência elétrica do sistema. Conforme o material polimérico e o processo de fabricação utilizado, ocorre uma mudança na resistência elétrica da membrana, e por conseqüência uma variação na resistência elétrica do sistema. A Figura 39 e a Figura 40 mostram a variação do potencial para as membranas de HIPS com 20 e 10 % de PAni. As mesmas condições foram mantidas em todos ensaios: intensidade de corrente de 10 mA/cm² e 240 minutos de tempo de ensaio. As membranas ficaram em solução antes do ensaio por um período de 24 horas.

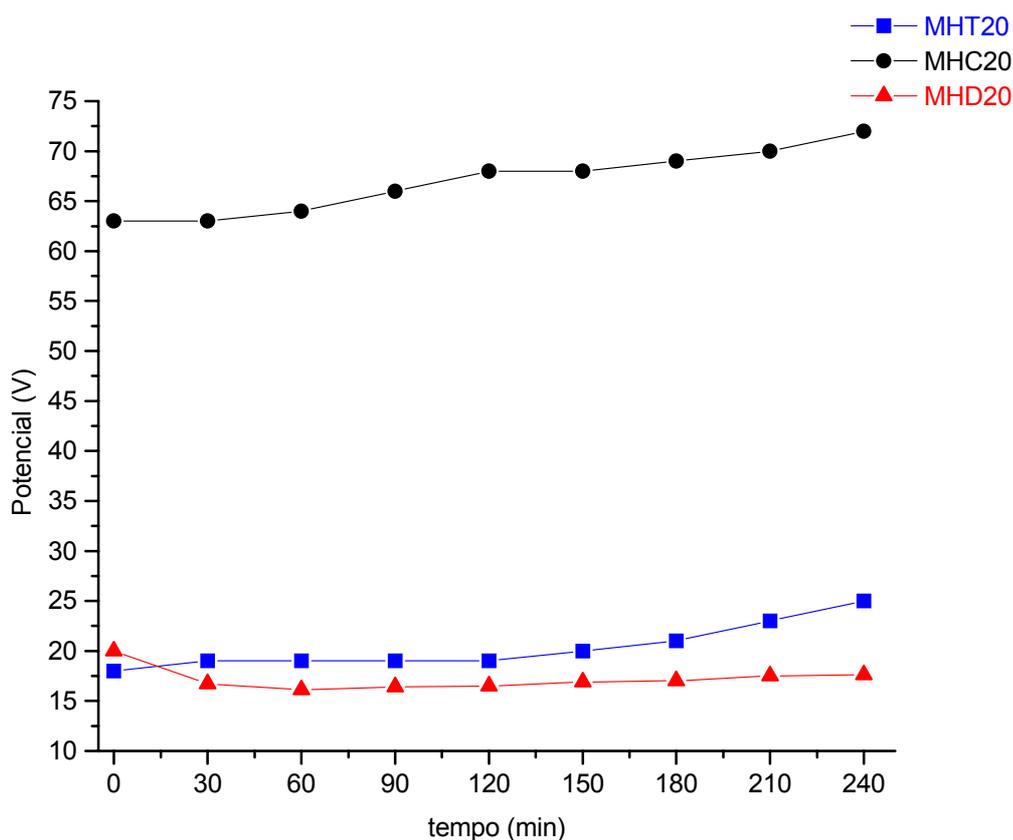


Figura 39 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de ZnSO₄ 0,1M com as membranas MHT20, MHC20 e MHD20, aplicando 10mA/cm².

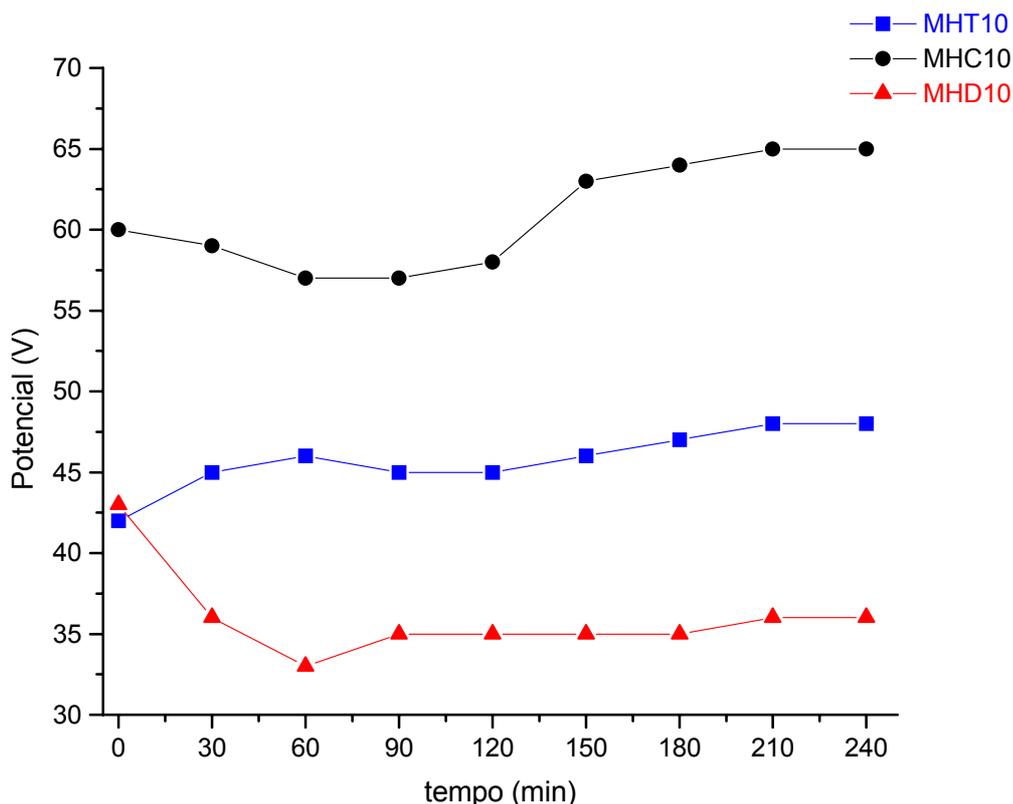


Figura 40 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de $ZnSO_4$ 0,1M com as membranas MHT10, MHC10 e MHD10, aplicando $10mA/cm^2$.

Verifica-se a partir das Figura 39 e Figura 40 que ao diminuir a quantidade de PANi na membranas de 20 para 10%, ocorre um aumento no potencial elétrico. Isto pode ser atribuído a um menor número de sítios SO_3^- na membrana (Tabela 8) provocando uma maior resistência elétrica do sistema.

A tendência do potencial elétrico do sistema é aumentar conforme aumenta o tempo de ensaio. Este aumento ocorre à medida que a solução inicial vai se exaurindo de íons zinco devido à migração para o compartimento catódico, ocasionando um aumento no potencial elétrico necessário para manter a intensidade de corrente de $10 mA/cm^2$.

O potencial elétrico do sistema utilizando algumas membranas diminui na primeira hora de ensaio, e em seguida aumenta. Este fenômeno pode ser devido ao fato de a membrana não ter atingido o equilíbrio com a solução, sendo necessário um tempo adicional para que inicie a migração através da mesma. As membranas MHC10 e MHC20 apresentam um potencial mais elevado provavelmente por

apresentar uma condutividade eletrônica mais baixa que as demais membranas (tabela 9).

A Figura 41 e a Figura 42 mostram a variação do potencial em função do tempo, para as membranas de PU com 20 e 10 % de PANi, e também para a membrana Nafion 450.

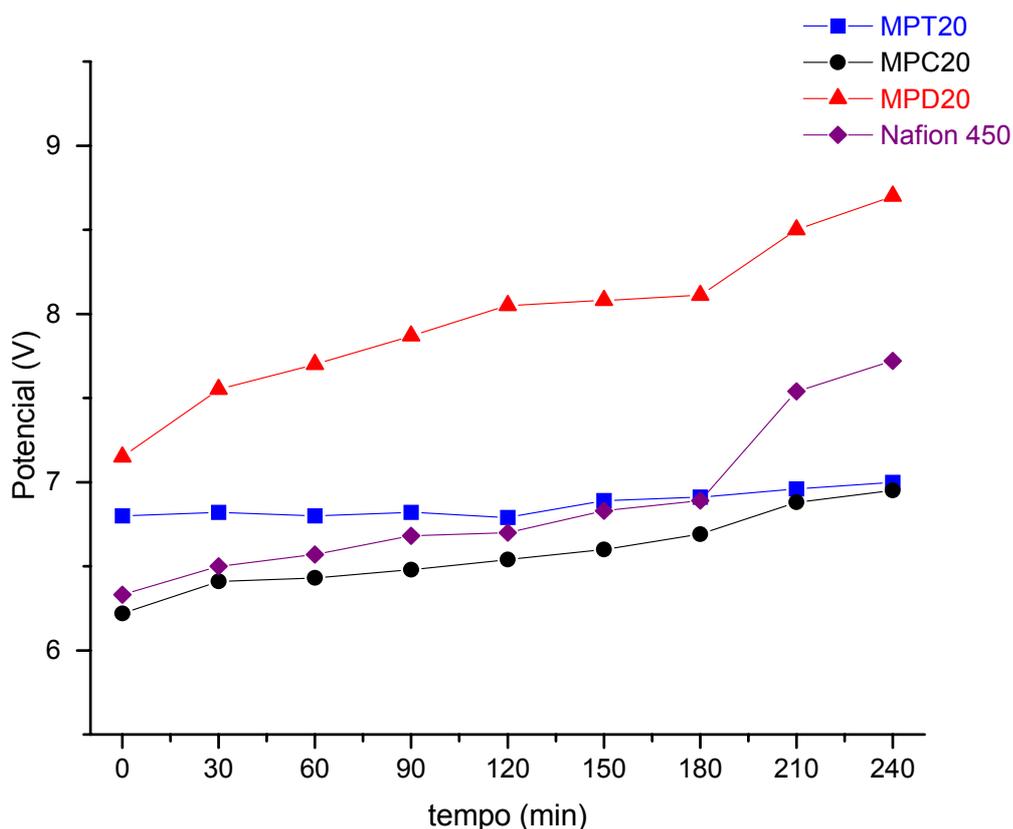


Figura 41 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de $ZnSO_4$ 0,1M com as membranas MPT20, MPC20, MPD20 e Nafion 450, aplicando $10mA/cm^2$.

A partir da Figura 41 pode-se verificar que a variação do potencial elétrico do sistema utilizando membranas de poliuretano com 20% de PANi é similar ao comportamento do potencial em um sistema de eletrodialise utilizando a membrana Nafion 450, que é em torno de 1-1,5V. A preparação de uma membrana a partir de uma matriz com morfologia porosa, conforme observado na Figura 37, conduz a uma resistência elétrica do sistema semelhante à da membrana comercial.

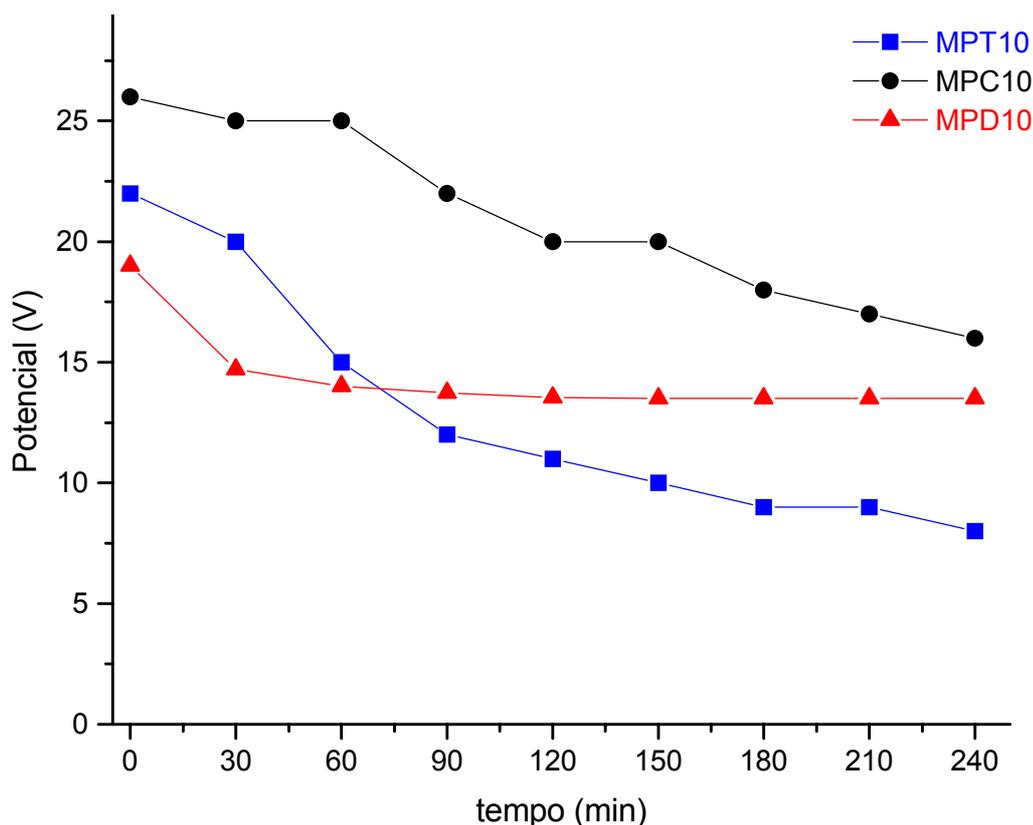


Figura 42 - Potencial elétrico medido durante a eletrodialise numa solução de $ZnSO_4$ 0,1M com as membranas MPT10, MPC10 e MPD10, aplicando $10mA/cm^2$.

Na Figura 42 pode-se observar que as membranas de PU/PAni 10% apresentaram um comportamento diferente das demais membranas de PU/PAni 20%, pois ocorre uma diminuição do potencial em função do tempo. Possivelmente nestes casos o equilíbrio entre membrana e a solução não foi alcançado somente com a pré eletrodialise.

5.9.2 Determinação do número de transporte (t)

A determinação da transferência iônica de diferentes íons através das membranas de HIPS/PAni (MHC, MHD e MHT), PU/PAni (MPC, MPT e MPD) e Nafion 450 foi realizado pela medida do número de transporte, que foi executada em duas partes, usando a equação 3 (pag. 6):

a) Avaliação da permeseletividade da membrana mediante cátions e ânions, determinando o t dos íons Zn^{2+} , CN^- e $[Zn(CN)_4]^{2-}$ através das membranas MHC20, MHD20 e MHT20 durante 120 minutos com uma intensidade de corrente de $20mA/cm^2$ (Tabela 12). Para a investigação do transporte de ânions as membranas

foram colocadas entre o compartimento intermediário e o compartimento anódico, para atuar como membrana aniônica.

b) Determinação do número de transporte de cátions bivalentes (Zn^{2+}) através de todas as membranas sintetizadas e da membrana Nafion 450, com densidade de corrente de 10 mA/cm^2 , e tempo de ensaio de 240 minutos. O aumento do tempo de ensaio é justificado devido à diminuição da intensidade de corrente de 20 para 10 mA/cm^2 , pois para as membranas de HIPS com 10% de PANi não foi possível aplicar 20 mA/cm^2 devido a alta resistividade das membranas.

Com este procedimento determinou-se o transporte dos contra-íons e de co-íons através das membranas, já que não foi constatado transporte iônico através das membranas por difusão. Todos estes ensaios foram realizados nas mesmas condições de concentração, densidade de corrente, temperatura e condições hidrodinâmicas e estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12 - Número de transporte t do Zn^{2+} , CN^- e $[Zn(CN)_4]^{2-}$ para as membranas MHC20, MHD20, MHT20 e Nafion 450 utilizando 25°C , 20 mA/cm^2 e 120 minutos

Membrana	$t_{Zn^{2+}}$	t_{CN^-}	$t_{[Zn(CN)_4]^{2-}}$
MHC20	0,91	0,00	0,00
MHD20	0,26	0,18	0,02
MHT20	0,86	0,23	0,03
Nafion 450	0,87	0,00	0,00

Pode-se observar na tabela 12, que as membranas MHC20 e MHT20 apresentaram o número de transporte a cátions similar ao da Nafion 450, enquanto a membrana MHD20 apresentou um número de transporte muito baixo em relação a Nafion 450.

Observa-se também que o número de transporte do $[Zn(CN)_4]^{2-}$ das membranas MHC20, MHD20 e MHT20 é praticamente zero, o que indica uma boa seletividade das membranas somente para Zn^{2+} . Porém o transporte do ânion monovalente CN^- pelas membranas MHT20 e MHD20 apresenta um valor considerável, o que indica que as membranas tem baixa seletividade para os íons cianeto. Esta diferença no transporte de íons CN^- e $[Zn(CN)_4]^{2-}$ pode ser devido ao

tamanho dos íons, já que o zinco complexado com cianeto possui um raio iônico maior que o cianeto.

Nas Tabelas 13 e 14 verifica-se os números de transportes das membranas, usando tempo de ensaio de 240 minutos e intensidade de corrente de 10mA/cm² já que com algumas membranas não foi possível a utilização de 20mA/cm² devido à alta resistividade.

Tabela 13 - Número de transporte t do Zn²⁺ para as membranas MHC, MHD, MHT e Nafion 450 usando 25°C, 10mA/cm² e 240 minutos em uma solução ZnSO₄ 0,1M.

Membrana	Número de transporte (t)
MHC20	0,76
MHC10	0,51
MHD20	0,51
MHD10	0,38
MHT20	0,38
MHT10	0,25
Nafion 450	0,51

Pode-se verificar da tabela 13 que o aumento de 10 para 20% na quantidade de PANi nas membranas, ocasiona um acréscimo no número de transporte de zinco pelas membranas.

A membrana MHC20 apresentou número de transporte maior que as demais, possivelmente pelo fato de apresentar a PANi com o dopante mais hidrofílico (CSA) como mostram os dados de absorção de água apresentados na Tabela 7.

No caso da membrana MHD20, o transporte iônico pode ser dificultado devido a longa cadeia do ácido dopante da PANi (DBSA) e seria necessário um tempo maior de ensaio para permitir a migração dos íons através dos canais, diferente dos demais ácidos dopantes que possuem estruturas mais compactas.

Tabela 14 - Número de transporte t do Zn^{2+} para as membranas MPC, MPD, MPT e Nafion 450 usando 25°C, 10mA/cm² e 240 minutos, em uma solução ZnSO₄ 0,1M.

Membrana	Número de transporte (t)
MPC20	0,76
MPC10	0,38
MPD20	0,64
MPD10	0,38
MPT20	0,76
MPT10	0,51
Nafion 450	0,51

Analisando a tabela 14, o número de transporte mostra-se proporcional a quantidade de PANi nas membranas, evidenciando uma relação entre o número de sítios ativos e a condução iônica através das membranas, observado também na tabela 13, quanto maior a concentração de polianilina, maior o número de transporte.

5.9.3 Determinação da extração percentual (E_p)

A extração percentual expressa a quantidade de cátions que passou do compartimento intermediário para o compartimento catódico, conforme a equação 5. Assim sendo, a extração percentual aumenta com o tempo de eletrodialise.

A Figura 43 e a Figura 44 mostram a extração percentual de Zn^{2+} através das membranas MHC, MHD e MHT com 10 e 20% de PANi

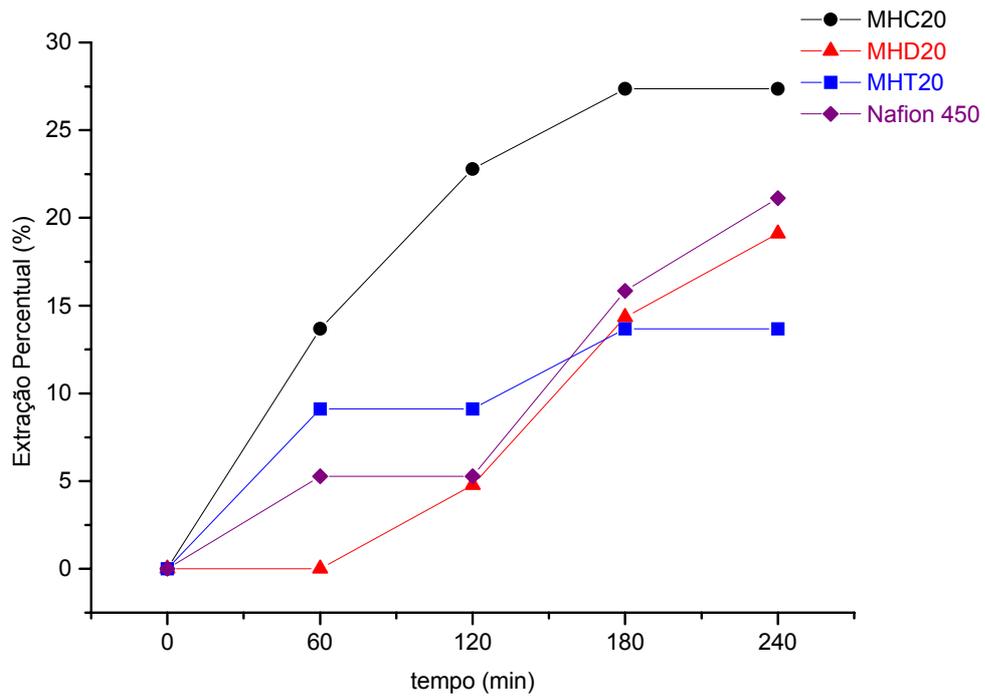


Figura 43 - Extração Percentual de Zn²⁺ através das membranas MHC20, MHD20, MHT20 e Nafion 450 utilizando 10mA/cm² em uma solução de ZnSO₄ 0,1M.

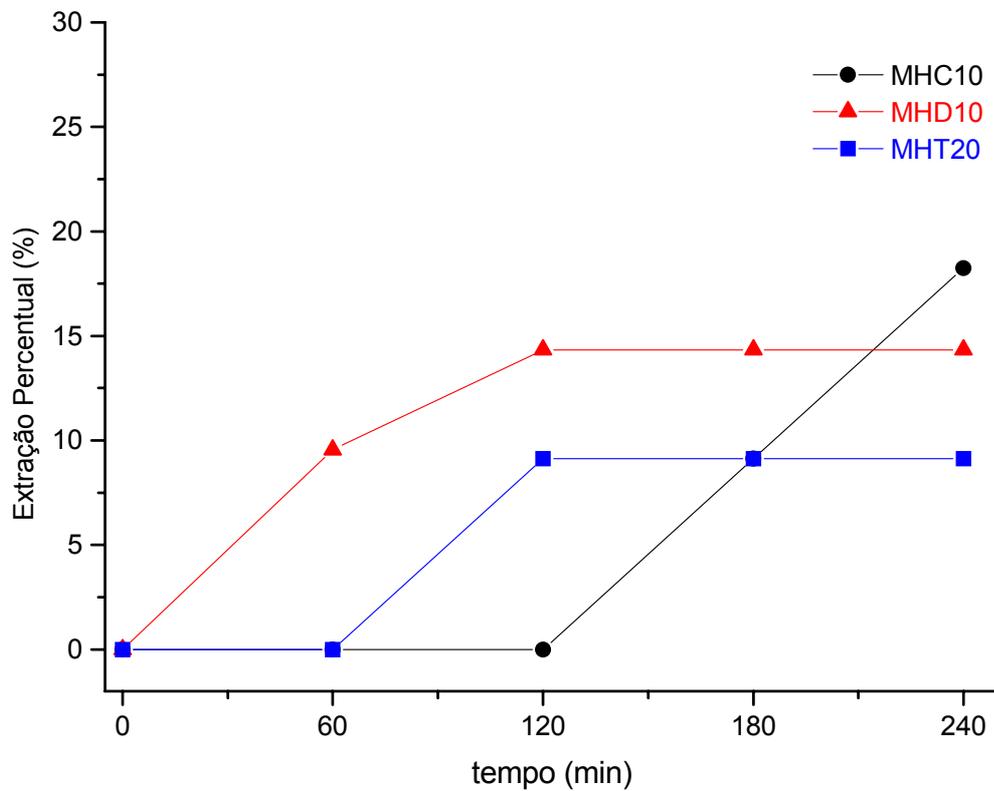


Figura 44 - Extração Percentual de Zn²⁺ através das membranas MHC10, MHD10 e MHT10 utilizando 10mA/cm² em uma solução de ZnSO₄ 0,1M.

Pode-se observar na Figura 43 e Figura 44 que conforme aumenta-se a quantidade de PANi, aumenta-se a extração percentual, mostrando que provavelmente um aumento de PANi de 10 para 20% na membrana resulta em uma maior passagem de íons zinco através das membranas. A membrana MHC20 apresentou a maior E_p dentre as três membranas utilizando HIPS como polímero base certamente por possuir um número maior de grupamentos SO_3^- e por ter absorvido uma maior quantidade de água.

A passagem de íons inicia-se após 60 minutos de ensaio para as membranas MHT10, MHD20 e MPC10, provavelmente porque as mesmas não atingiram o equilíbrio com a solução, e os íons levam algum tempo para permear através dos canais. O mesmo acontece com a membranas MHC10, mas com um tempo mais longo (120 minutos).

A Figura 45 e a Figura 46 mostram a extração percentual de Zn^{2+} através das membranas MPC, MPD e MPT com 20 e 10% de PANi respectivamente.

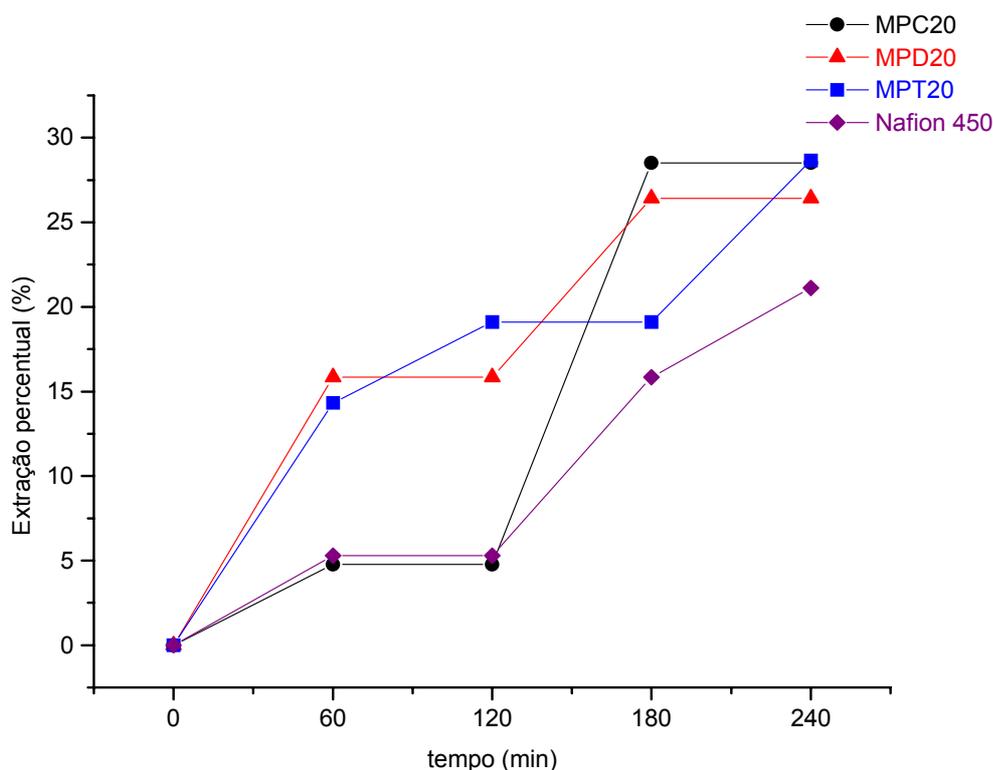


Figura 45 - Extração Percentual de Zn^{2+} através das membranas MPC20, MPD20, MPT20 e Nafion 450 utilizando $10mA/cm^2$ em uma solução de $ZnSO_4$ 0,1M.

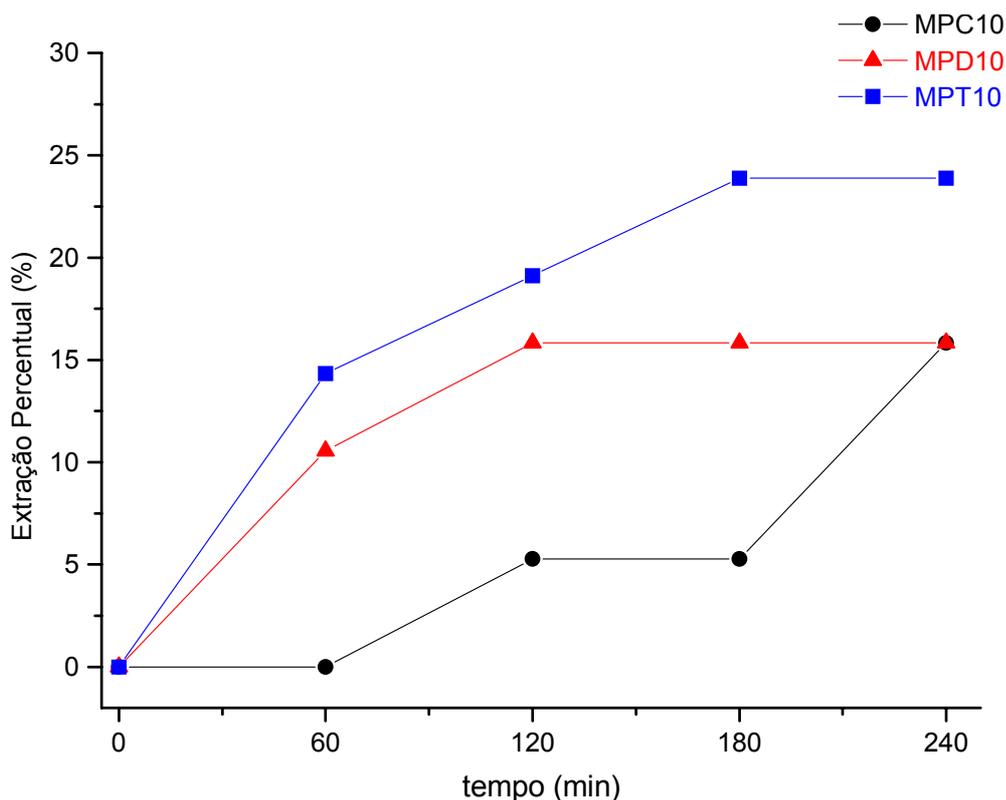


Figura 46 - Extração Percentual de Zn^{2+} através das membranas MPC10, MPD10 e MPT10 utilizando $10mA/cm^2$ em uma solução de $ZnSO_4$ 0,1M.

Na Figura 45 e Figura 46 nota-se o mesmo comportamento das membranas de HIPS/PAni com relação a passagem de Zn^{2+} através das membranas, onde conforme aumenta-se a quantidade de PAni de 10 para 20% consegue-se um pequeno aumento da extração percentual deste íon.

Avaliando a E_p para as membranas de HIPS/PAni e PU/PAni nota-se que para as membranas MPC20 e MHC20 a extração percentual final é similar e em torno de 30%. Já as membranas MPD10 e MHT10 apresentaram as menores extrações percentuais, (cerca de 15%) comprovando que seria necessário um tempo de ensaio ou uma densidade de corrente maior para obter uma extração percentual maior.

Comparando a extração percentual para a membrana Nafion 450, com as membranas de HIPS/PAni e PU/PAni, nota-se que as membranas com 20% de PAni apresentaram E_p final similar ou superior que a membrana Nafion 450, enquanto que as membranas com 10% de PAni apresentaram E_p final inferior.

6 CONCLUSÕES

Através das técnicas espectroscópicas pode-se concluir que a polianilina está preservada na matriz polimérica, pois os picos característicos da PANi estão presentes nos espectros das membranas, em especial o pico em 1034 cm^{-1} referente ao grupo S=O.

Os resultados de análise térmica mostraram que as membranas HIPS/PAni podem ser utilizadas até a temperatura de 230°C e as membranas PU/PAni até a temperatura de aproximadamente 200°C , e a partir destas temperaturas inicia-se a degradação das membranas.

As membranas produzidas com HIPS/PAni mostram boa estabilidade química aos meios H_2SO_4 1M e NaOH 1M, mas frente ao meio fortemente oxidante (solução de CrO_3 250 g/L) apresentaram perda da resistência mecânica. Já as membranas PU/PAni não mostraram boa estabilidade química aos meios H_2SO_4 1M e NaOH 1M, em tempos muito prolongados. O uso das membranas PU/PAni no meio fortemente oxidante é totalmente inadequado devido as mesmas serem severamente atacadas pela solução de CrO_3 250 g/L, inclusive com esfarelamento das mesmas.

A medida do número de transporte dos ânions CN^- e $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ demonstrou a excelente seletividade destas membranas somente para cátions. O transporte do zinco na forma catiônica usando 20 mA/cm^2 em solução de ZnSO_4 0,1M mostra a boa seletividade da membrana MHT20 e da membrana MHC20 e uma baixa seletividade da membrana MHD20 provavelmente devido ao dopante da PANi (DBSA) que possui uma cadeia mais longa que os demais dopantes ligada ao grupamento SO_3^- .

As membranas que utilizam PANiCSA apresentaram os melhores resultados de número de transporte e extração percentual, devido a uma maior hidrofiliabilidade da PANiCSA, já que as mesmas apresentaram maior absorção de água do que as demais membranas com polianilina.

Por outro lado as membranas MHC10 e MHC20 possuem resistência elétrica maior que as demais membranas de HIPS/PAni, pois o potencial de trabalho situou-

se na faixa de 60V, provavelmente em razão dos valores de condutividade eletrônica inferiores destas membranas.

As membranas de PU/PAni apresentaram propriedades mecânicas inferiores as membranas de HIPS/PAni, por outro lado apresentaram baixo potencial de trabalho, comparável ao potencial da membrana Nafion 450, tendo como principal vantagem um baixo consumo de energia elétrica, fato este devido a alta porosidade da matriz polimérica.

As membranas de PU com 20% de PAni apresentaram número de transporte de zinco maior que a membrana comercial Nafion 450, comprovando que um aumento na quantidade de PAni pode facilitar a passagem de íons, mas em contrapartida pode diminuir ainda mais a resistência mecânica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Melhorar as propriedades mecânicas das membranas de PU/PAni, para utiliza-las em tempos mais prolongados na eletrodialise, já que quanto ao potencial de trabalho as mesmas estão equivalentes a membrana comercial Nafion 450.

Testar a eficiência das membranas frente a outros íons divalentes como íons cádmio, cobre e comparar com o transporte de íons monovalentes como sódio, potássio e hidrogênio.

Testar outros polímeros como matriz polimérica, entre eles SBS, PE e PP e avaliar as propriedades mecânicas, elétricas e de transporte de íons.

Produzir membranas aniônicas com resina de troca iônica e os polímeros bases já utilizados (HIPS e PU).

Produzir membranas de HIPS/PAni e PU/PAni em tamanho necessário para utilização na planta piloto de eletrodialise o qual encontra-se no LACOR.

Avaliar a influencia dos ácidos dopantes da polianilina, nos resultados obtidos a fim de esclarecer as contradições e embasar as afirmações feitas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 STRATHMANN H., Electrodialysis and related processes, in R.D. Noble and S. Stern (Ed), Membrane Separations Technology – Principles and Applications, Elsevier, New York, NY, (1995) p. 213 – 281.
- 2 - SCOTT K., Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, (1995).
- 3 - MALMONGE, J.A., CAMPOLI, C.S., MALMONGE, L.F., KANDA, D.H.F., MATTOSO, L.H.C, CHIERICE, G.O "Effect of the doping medium on blends of polyurethane and polyaniline", *Synthetic Metals*, 119 (2001) p.87-88.
- 4 - SUNDSTROM D.W.; KLEI H, Wastewater Treatment, Practice Hall, 1979.
- 5 - AUDINOS R. Liquid waste concentration by electrodialysis. In: LI, N.N.; CALO, J.M. (Ed.) *Separation and purification technology*. Marcel Dekker, (1992) Cap.8, p.229-301.
- 6 - BOUCHER M., TURCOTTE N., GUILLEMETTE V., LANTAGNE G., CHAPOTOT A., POURCELLY G., SANDEAUX R., GAVACH C., "Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes", *Hydrometallurgy* 45 (1997) p. 137-160.
- 7 - AOUAD, F., LINDHEIMER A., GAVACH C., "Transport properties of electrodialysis membranes in the presence of Zn^{2+} complexes with Cl^- ", *Journal of Membrane Science* 123 (1997), p.207-223.
- 8 - DALLA COSTA, R.F., Emprego da técnica de eletrodialise na remoção e concentração de cromo em solução aquosa ácida, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (1996) UFRGS.
- 9- GERING K.L., SCAMEHORN J.F., " Use of electrodialysis to remove heavy metals from water", *Separation Science and Technology* 23 (1988) p. 2231-2267.
- 10 - WILLIAMS A. W., KLINE H.A., US Patent 4 227 981, (1980).
- 11 - FARREL J.B., SMITH R.N., Process applications of electrodialysis. *Industrial and Engineering Chemistry*, 54, n.6, (1962) p. 29-34.

-
- 12 - DALLA COSTA, R.F., RODRIGUES, M.A.S., FERREIRA, J.Z., " Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media". *Separation Science and Technology*, 33 (8) (1998) p. 1135-1143.
- 13 - RODRIGUES, M.A.S., DALLA COSTA, R.F., FERREIRA J.Z., " Use of the electro dialysis technique in the separation of a Cr(III) and Cr(VI) mixture." *Acta Metallurgica Slovaca*, 4, Special Issue 1 (1998) p197-198.
- 14 - DALLA COSTA, R.F., RODRIGUES, M.A.S., FERREIRA, J.Z., " Transport of hexavalent chromium through anion-selective membranes in acidic electrolyte", Joint International Meeting, Paris, França, (1997), p.774.
- 15 - KORZENOWSKI, C., FERREIRA, J.Z., " Transport of zinc, hydroxid and cyanid through anion and cation-selective membranes in alkaline aqueous media using electro dialyse", Joint International Meeting, Paris, França, (1997), p.776.
- 16 - PICCININI, G., PAROLIN, J., CAVALLOTTI, P.L. " Elettrodialisi per la purificazione e il recupero di soluzioni galvaniche" *Galvanotecnica e nuove finiture*, 20133 (2000) p.21-30.
- 17 - KORZENOWSKI, C., Tratamento de efluentes ácidos e alcalinos de zincagem eletrolítica por eletrodialise, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (1996) UFRGS.
- 18 - NAYLOR T. dev., Polymer Membranes - Materials, Structures and Separation Performance, The Smart Chemical Company (1996).
- 19 - HABERT A.C., BORGES C.P., NOBREGA R. ; Processos de Separação por Membranas - COPPE/UFRJ (1998) Cap 1, p.1-10.
- 20 - JACKSON, C.; COOKE, B.A.; WOODHALL, B.J. Diaphragms and electrolytes. In: KUHN, A.T. (Ed.) *Industrial electrochemical processes*. Amsterdam: Elsevier, 1971. Cap.15, p.575-597.
- 21 - LEITZ, F.B. Electro dialysis for industrial water clean up. *Environmental Science & Technology*, v. 10, n.2 (1976) p.136-139.
- 22- RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. Membrane processes Cap.11:Electro dialysis John Wiley & Sons, (1989) p.333-362 .

-
- 23 - SATA T., FUNAKOSHI T., AKAI K., "Preparation and Transport Properties of Composite Membranes Composed of Cation-Exchange Membranes and Polypyrrole". *Macromolecules*. 29, (1996) p. 4029-4035.
- 24- CUI W., KERRES J., EIGENBERGER G., "Development and Characterization of ion-exchange polymer blend membranes". *Separation and Purification Technology*. 14, (1998) p.145-154.
- 25 - VYAS P.V., SHAH B.G., TRIVERDI G.S., RAY P., ADHIKARY S.K., RANGARAJAN R., "Studies on heterogeneous cation-exchange membranes", *Reactive & Functional Polymers* 44, (2001) p.101-110.
- 26 - TOOPER E.B., WIRTH L.F., Ion Exchange resins, in F.C. Nachod and J. Schubert (Ed), Ion Exchange Technology, Academic Press Inc., New York, NY (1956), p.7-26.
- 27 - SATA, T. "Effect of hydrophobicity of ion exchange groups of anion-exchange membranes on permselectivity between two anions". *Journal Physical Chem.* 99 (1995) p. 12875-12882.
- 28 - TONGWEN X., WEIHUA Y. , "Effect of cell configurations on the performance of citric acid production by a bipolar membrane electrodialysis", *Journal of Membrane Science* 203 (2002), p.145-153.
- 29 - LETHEBY, H., *Journal Am. Chemical*, 15 (1862) p.161.
- 30 - Kungl. Vetenskapsakademien. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers. Disponível em [http:// www.kva.se](http://www.kva.se), acessado em 24/07/2002.
- 31 - STILWELL, D.E., PARK, S-M., "Electrochemistry of Conductive Polymers II- Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline", *Journal Electrochemical Society*, 135 (9), (1988) p.2254-2262,.
- 32 - Stilwell, D. E.; Park, S-M. "Electrochemistry of Conductive Polymers IV- Electrochemical studies on polyaniline degradation, Product Identification and coulometric studies". *Journal Electrochemical Society*, 135, 10, (1988), 2497-2502, (1988).

-
- 33 - SHIM, Y.-B., PARK, J.H., “ Humidity sensor using chemically synthesized poly (1,5 diaminonaphthalene) doped with carbon”, *Journal. Electrochemical. Society.*, 147 (1), (2000) p.2254-2262.
- 34 - RAMANATHAN, K., ANNAPOORNI, S., MALHOTRA, B.D., “ Application of polyaniline as a glucose biosensor”, *Sensors and Actuators B*, 21 (1994) p.165-169.
- 35 - GERARD, M., CHAUBEY, A., MALHOTRA, B.D., “ Application of conductive polymers to biosensors”, *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (2002) p.345-359.
- 36 - MENEGUZZI, A., PHAM, M.C., FERREIRA, C.A., LACROIX, J.C., AEIYACH, S., LACAZE, P.C., “Electroactive poly(aromatic amine) films deposited on mild steel”, *Synthetic Metals*, 102 (1999), p.1390-1391.
- 37 - FERREIRA, C.A., AEIYACH, S., COULAUD, A., LACAZE, P.C. “ Appraisal of the polypyrrole/cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals.”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999), p.259-263.
- 38 - MENEGUZZI, A., FERREIRA, C.A., PHAM, M.C., DELAMAR, M., LACAZE, P.C. “Electrochemical synthesis and characterization of poly(5-amino-1-naphthol) on mild steel electrodes for corrosion protection”, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) p.2149-2156.
- 39 - TANG, C.W., VANSLYKE, S.A., “Organic Electroluminescent Diodes” *Applied Physics Letters*, 51(12), , (1987) p.913-915
- 40 - MACHADO, D.A., DE PAOLI, M., “ Dispositivo eletrocromico flexível com 20cm² de área” Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (2001) p.223-225.
- 41 - MATTOSO, L.H.C., “ Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades”, *Química Nova*, 19 (1996), p.388-399
- 42 - LIN, D.C., YANG, L.Y., CHIANG, L.Y., “ Termally stimulated depolarization and polarization current study of C₆₀-PU based conducting interpenetrated polymer networks (IPNs)”, *Synthetic Metals* 84 (1997), p. 987-988.
- 43 - BRÉDAS J.L., STREET G.B., “ Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers”, *Accounts of Chemical Research*, 18 (1985), p.309

-
- 44 - SU W.P., SCHRIEFER J.R., HEEGER A.J. "Solitons in conducting polymers" *Physics Review Letter*, 42 (1979), p.1698
- 45 - CHANCE, R.R., BOUDREAUX, D.S., BRÉDAS, D.S., SILBEY, J.L.; *Handbook of Conducting Polymers*, 24 (1986) p. 825-855
- 46- MATVEEVA, E.S., "Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline: The role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network" *Synthetic Metals*, 79 (1996), p. 127-139
- 47 - CHIANG, J., MACDIARMID, A.G., *Synthetic Metals*, 13 (1986), p.193
- 48 - MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J., "Polyanilines: A novel class of conducting polymers" *Faraday Discuss Chemical Society*, 88 (1989), p.317-332
- 49 - CAO, Y., ANDREATTA, A., HEEGER, A.J., SMITH, P., "Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline" *Polymer*, 30 (1989) p.2305-2311
- 50 - GENIÈS, E.M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS, C., "Polyaniline: A historical survey" *Synthetic Metals*, 36 (1990) p.139-182
- 51 - HABA, Y., SEGAL, E., NARKIS, M., TITELMAN, G.I., SIEGMANN, A., "Polimerization of aniline in the presence of DBSA in na aqueous dispersion", *Synthetic Metals*, 106 (1999) p 59-66
- 52 - CAMPOS, T.L.A., KERSTING, D.F., FERREIRA, C.A., "Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium", *Surface & Coatings Technology*, 122 (1999) p.3-5
- 53 - FREITAS, P.S., "Síntese de polianilina em escala piloto e seu processamento", Tese de doutorado. Campinas -SP (2000) UNICAMP.
- 54 - SANTOS Jr, J.R., MALMONGE, J.A., SILVA, A.J.G.C., MOTHEO, A.J., MASCARENHAS, Y.P., MATTOSO, L.H.C., "Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid ", *Synthetic Metals*,69 (1995) p.141-142
- 55 - NARKIS, M., HABA, Y., SEGAL, E., ZILBERMAN, M., TITELMAN, G.I., SIEGMANN, A., "Structured electrically conductive polyaniline/ polymer blends", *Polymer for Advanced Technologies*, 11 (2000) p.665-673

-
- 56 - ROICHMAN, Y., TITELMAN, G.I., SILVERSTEIN, M.S. SIEGMANN, A., NARKIS, M. "Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on conductivity of solutions cast blends of polystyrene", *Synthetic Metals*, 98 (1999) p.201-209
- 57 - NARKIS, M., HABA, Y., ZILBERMAN, M., TITELMAN, G.I., SIEGMANN, A., ALPERSTEIN, D., "Conductive blends of thermal dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (1997) p.243-253
- 58 - KIM, S., CHUANG, I.J., "Annealing effect on the electrochemical property of polyaniline complexed with various acids", *Synthetic Metals*, 97 (1998) p.127-133
- 59 - GONÇALVES, G.S., Proteção contra corrosão do aço carbono utilizando revestimentos obtidos a partir de tintas contendo polianilinas e derivados de polianilinas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2001) UFRGS
- 60 - VIKKI, T., IKKALA, O.T., " On the dynamic-mechanical relaxations of polyaniline (dodecyl benzene sulphonic acid)-salt" *Synthetic Metals*, 69 (1995) p.235-236.
- 61 - HAN, M.G., LEE, Y.J., BYUN, S.W., IM, S.S., " Physical properties and thermal transition of polyaniline film" , *Synthetic Metals*, 124 (2001) p.337-343.
- 62 - RODRIGUES, P.C., MURARO, M., GARCIA, C.M., SOUZA, G.P., ABBATE, M., SCHEREINER, W.H., GOMES, M.A.B. " Polyaniline/lignin blends: thermal analysis and XPS", *European Polymer Journal*, 37 (2001) p.2217-2223.
- 63 - RANNOU, P., NECHTSCHHEIN, M., "Ageing and lifespan of PANi-CSA: kinetics of conductivity decay and chemical degradations", *Synthetic Metals*, 101 (1999) p.829.
- 64 - FAN, J., WAN, M., ZHU, D., "Synthesis and characterization of water-soluble conducting copolymer poly (aniline-co-o-aminobenzenesulfonic acid)", *Journal Polymer Science: Part A*, 36 (1997) p.3013-3019.
- 65 - NEOH, K.G., PUN, M.Y., KANG, E.T., TAN, K.L. "Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability ", *Synthetic Metals*, 73 (1995) p.209-215.

66 - LEVON, K., HO, K.H., ZHENG, W.Y., LAAKSO, J., KÄRNÄ, T., TAKA, T., ÖSTERHOLM, J.E. "Thermal doping of polyaniline with dodecylbenzene sulfonic acid without auxiliary solvents ", *Polymer*, 36 (1995) p.2733-2738.

67 - HO, K.S., HSIEH, K.H., HUANG, S.K., HSIEH, T.H. "Polyurethane-based conducting polymer blends I. Effect of chain extender " *Synthetic Metals*, 107 (1999) p.65-73.

68 - BERNARD, M.-C., Le GOFF, A.H., "Raman spectroscopy for the study of polyaniline " *Synthetic Metals*, 85 (1997) p. 1145-1146.

69 - SILVA, J.E.P., TORRESI, S.I.C., FARIA, D.L.A., TEMPERINI, M.L.A. "Raman characterization of polyaniline induced conformational changes" *Synthetic Metals*, 101 (1999) p. 834-835.

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

71 - SILVA, J.E.P., TEMPERINI, M.L.A, TORRESI, S.I.C., " Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 44 (1999) p.1887-1891.

72 - NASCIMENTO, G.M., TEMPERINI, M.L.A., CONSTANTINO, V.R.L. "Caracterização espectroscópica da formação de nanocompósitos de polianilina em matrizes inorgânicas" IX International Macromolecular Colloquium. (2001) Gramado - RS.

73 - MATTOSO, L.H.C., Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados, Tese de doutoramento. Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos, SP (1993) UFSCAR

74 - PAUL, E.W., RICCO, A.J., WRIGHTON, M.S., "Resistence of polyaniline films as a function of electrochemical potencial and the fabrication of polyaniline - based microelectronic devices", *Journal Physical Chemistry*, 89 (1985) p.1441

75 - SMITH, F.M., "Measurements of sheet resistivities with the four point probe", *The Bell System Technical Journal* (1958) p.710-717

76-Four-Point Probe Manual. Disponível em <http://argon.eecs.berkeley.edu:8080/>, acessado em 17/12/2001.

-
- 77 - JOUSSEAUME, V., MORSLI, M., BONNET, A., LEFRANT, S. "Stability of electrical properties in polyaniline – polystyrene blends", *Optical Materials*, 9 (1998) p.484-488.
- 78 YUE, J., GORDON, G., EPSTEIN, A.J. "Comparison of different synthetic routes for sulphonation of polyaniline", *Polymer*, 33 (1992) p.4410-4418
- 79 - WANG, X.H., LI, J., WANG, L.X., JING, X.B., WANG, F.S. "Structure and properties of self doped polyaniline", *Synthetic Metals*, 69 (1995) p.147-148.
- 80 - BURGMAYER, P., MURRAY, R.W. "An ion gate membrane: Electrochemical control of ion permeability through a membrane with na embedded electrode ", *Journal Am. Chem. Society*, 104 (1982) p.6139-6140.
- 81 - DALLA COSTA, R.F., POCOS, J.C.S., FERREIRA, J.Z., " Obtenção, caracterização e propriedades íon-seletivas de membranas modificadas Nafion-PAni " IX Internarnational Macromolecular Colloquium. (2001) Gramado - RS.
- 82 - DE PAOLI, M.A., Conductive polymer blends and composites, in Handbook of Organic Conductive Molecules na Polymers: vol 2. Conductive Polymers: Synthesis and Eletrical Properties. John Wiley & Sons Ltda, (1997) p.773-798.
- 83 - ZHAO, H., PRICE, W.E., WALLACE, G.G. "Electrochemically controled transport of potassium chloride across a conducting electroactive polymer membrane", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 334 (1992) p.111-120.
- 84 - ZHAO, H., PRICE, W.E., WALLACE, G.G " Effect of the counterion employed during synthesis on the properties of polypyrrole membranes", *Journal of Membrane Science*, 87 (1994) p.47
- 85 - PARTRIDGE, A.C. "Ion transport membranes based on conducting polymers", *Electrochimica Acta*,40 (1995) p.1199-1202.
- 86 - PARTRIDGE, A.C, MILESTONE, C., TOO, C.O. WALLACE, G.G. "Ion transport membranes based on conducting polymers", *Journal of Membrane Science*, 132 (1997) p.245-253.
- 87 - PARTRIDGE, A.C, MILESTONE, C., TOO, C.O. WALLACE, G.G. "Polypyrrole based cation transport membranes ", *Journal of Membrane Science*, 152 (1999) p.61-70.

88 - MORITA, M. " Effects of applied potentials on permselectivity of ions through polypyrrole/ porous-polypropylene composite membrane ", *Journal Applied Polymer Science*, 70 (1998) p.647-653.

89 - PENNER, R.M., MARTIN, C.R. "Electronically conductive composite polymer membranes", *Journal of Electrochemical Society*, 133 (1986) p.310-315.

90 - SATA,T., SATA, T., YANG, W. "Studies on cation exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis", *Journal of Membrane Science*, 206 (2002) p.31-60.

91 - SATA, T., ISHII, Y., KAWAMURA, K., MATSUSAKI, K., "Composite membranes prepared from cation exchange membranes na polyaniline and their transport properties in electro dialysis", *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) p.585-591.

92 - SATA, T. "Properties of composite membranes formed from ion-exchange membranes and conducting polymers. Change in membrane resistance during electro dialysis in the presence of surface - active agents". *Journal Physical Chemistry*. 97 (1993) p.6920-6923.

93 - SATA, T., YAMAGUCHI, T., MATSUSAKI, K., "Preparation and properties of composite membranes composed of anion-exchange membranes and polypyrrole". *Journal Physical Chemistry*. 100 (1996) p. 16633-16640.

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

95 - SCHERER, R., FONSECA, E., CUNHA, A.B., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, A.M., FERREIRA, J.Z., FERREIRA, C.A "Modificação de uma membrana aniônica com polímeros condutores: Caracterização e estudo da monoseletividade por eletrodiálise", IX Internarnational Macromolecular Colloquium. (2001) Gramado - RS.

96 - SCHERER, R., Estudo das propriedades de membrana aniônica para eletrodiálise modificada com polímeros condutores eletrônicos, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2000) UFRGS

-
- 97 - ANAND, J., PALANIAPPAN, S., SATHYANARAYANA, D.N. "Conductive polyaniline blends and composites", *Prog. Polymer Science*, 23 (1998) p.993-1018.
- 98 - SHACKLETTE, L.W., HAN, C.C., LULY, M.H., *Synthetic Metals*, 55-57 (1993) p.3532.
- 99 - CAO, Y., SMITH, P., HEEGER, A.J., *Synthetic Metals*, 48 (1992) p.91
- 100 - CAMPOLI, C.S., MALMONGE, J.A., MALMONGE, L.F., KANDA, D.H.F., MATTOSO, L.H.C, CHIERICE, G.O. "Estudo da morfologia de blendas de poliuretano derivado do óleo de mamona com polianilina", IX International Macromolecular Colloquium. (2001) Gramado - RS.
- 101 - LIMA, J.R., SCHREINER, C., BERTON, R., HÜMMELGEN, I.A., FORNARI JR, C.C.M., FERREIRA, C.A., NART, F.C. " Charge injection from polyaniline-poly methylmethacrylate blends into poly(p-phenylene vinylene)", *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) p.1445-1448.
- 102 - DAVIES, S.J., RYAN, T.G., WILDE, C.J., BEYER, G. "Processable forms of conductive polyaniline", *Synthetic Metals*, 69 (1995) p.209-210
- 103 - JOUSSEAUME, V., MORSLI, M., BONNET, A., LEFRANT, S. "Electronic structure of conducting polyaniline blends", *Optical Materials* 9, (1998) p.480-483.
- 104 - WESSLING, B. "Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)", *Synthetic Metals*, 93 (1998) p.143-154.
- 105 - NAMAZI, H., KABIRI, R., ENTEZAMI, A. "Determination of extremely low percolation threshold electroactivity of blend polyvinil chloride/ polyaniline doped with camphorsulfonic acid by cyclic voltammetry method ", *European Polymer Journal*, 38 (2002) p.771-777.
- 106 - BARRA, G.M.O., LEYVA, M.E., SOARES, B.G., SENS, M. "Solutions cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers", *Synthetic Metals*, 9271 (2002) p.1-7.
- 107 - ASTM D543-95. Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents, (1998) p.27-33.

108 - WANG, J., HUANG, T., " Preferential transport of nickel and cupric ions through cations exchange membrane in electrodialysis with a complex agent", *Desalination*, 86 (1992) p.257-271.

109 - RODRIGUES, M.A.S., DALLA COSTA, R.F., BERNARDES A.M., FERREIRA J.Z., "Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis", *Electrochimica Acta*, 47 (2001) p.753-758.

110 - VOGEL, A. I., Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis. Longman Scientific and Technical, Harlow, (1989) p. 334-335.

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

112 - RUCKENSTEIN, E., YANG, S. "Emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polyestylene composites", *Synthetic Metals*, 53 (1993) p.283-292.

113 - SPIRKOVÁ, M., STEJSKAL, J., QUADRAT, O., "Electrically anisotropic polyaniline-polyurethane composites", *Synthetic Metals*, 102 (1999) p.1264-1265.

114 - BANDEKAR, J., KLIMA, S., " FT-IR spectroscopic studies of polyurethanes Part I. Bonding between urethane C–O–C groups and the NH groups", *Journal of Molecular Structure*, 263 (1991) p.45-57.

115 - SU, W.Y., WANG, Y., MIN, K., QUIRK, R.P., " *In-situ* copolymerization and compatibilization of polyester and polystyrene blends.I. Synthesis of functionalized polystyrenes and the reactions with polyester", *Polymer*, 42 (2001) p.5107-5119.

116 - SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. " Spectrometric identification of organic compounds" New York, NY, John Wiley & Sons, 5^a ed. (1991).

117 - SILVA, J.E.P., TORRESI, S.I.C., FARIA, D.L.A., TEMPERINI, M.L.A. " Raman characterization of polyaniline induced conformational changes", *Synthetic Metals*, 101 (1999) p.834-835.

118 - EDWARDS, H.G.M., BROW, D.R., DALE, J.R., PLANT, S. " Raman spectroscopic studies of acid dissociation in sulfonated polystyrene resins", *Journal of Molecular Structure*, 595 (2001) p.111-125.
