



IX International Macromolecular  
Colloquium

306628



# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

## IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001  
Centro de Convenções do Hotel Serrano  
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)



## MODIFICAÇÃO DE UMA MEMBRANA ANIÔNICA COM POLÍMEROS CONDUTORES: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA MONO- SELETIVIDADE POR ELETRODIÁLISE.



Scherer, R.<sup>1</sup>;Fonseca, E. <sup>1</sup>;Ferreira, C.A.<sup>1</sup>; Cunha, A. B. <sup>2</sup>;M.A.S. Rodrigues, <sup>2</sup>;Bernardes,A.M<sup>2</sup> e Ferreira, J. Z.<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Poliméricos – PPGEM – UFRGS – Av Osvaldo Aranha 99/702 CEP 90035-190, Porto Alegre, RS Brasil. 2225940@vortex.ufrgs.br.

<sup>2</sup>Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – PPGEM – UFRGS –Av Osvaldo Aranha 99/706 CEP 90035-190, Porto Alegre, RS Brasil. [cafzjf@vortex.ufrgs.br](mailto:cafzjf@vortex.ufrgs.br)

Electrodialysis process requires ion-selective membranes made from ion-exchange polymers. In this study an anion-exchange membrane made from poly(styrene-co-divinylbenzene) was modified by in situ polymerization of aniline through oxidation of the monomer by ammonium persulfate. An electrical conductive membrane showing ionic resistance similar to that of base membrane was obtained. Membranes containing 10 % or 15% polyaniline were prepared, and they presented electrical conductivities about  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> and ion-exchange capacities around 1.5 meq Cl / g dry membrane. In electro dialysis with the membrane containing 15 % polyaniline (0.1N solutions, 5 Ma, 4h) an increase in chloride ion percentual extraction and a decrease in sulphate ion percentual extraction were obtained. These results show that a modification with polyaniline on a commercial membrane allows to improve its selectivity without increasing ionic resistance or losing ion-exchange capacity.

### Introdução

Com a crescente preocupação quanto a disposição de resíduos industriais cresce cada vez mais a busca por formas alternativas de tratamento que gerem menos resíduos. Neste sentido, a técnica de eletrodiálise vem sendo aplicada ao tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia. A eletrodiálise é um processo de tratamento de efluentes que consiste no transporte de íons através de membranas íon-seletivas por influência de um campo elétrico. As membranas íon-seletivas aniônicas impedem a migração de cátions e permitem a passagem de ânions. Ao contrário, as membranas íon-seletivas catiônicas impedem a migração de ânions e permitem a passagem de cátions. As membranas íon-seletivas apresentam alta seletividade para cátions e ânions.

Porém esta seletividade torna-se menor quando, na solução, coexistem íons de mesmo sinal mas com carga iônica diferente. Este problema pode ser contornado pela modificação da membrana utilizando polímeros condutores. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de uma membrana aniônica modificada com um polímero condutor, com a finalidade de aumentar a seletividade da membrana. Para isso, uma membrana aniônica a base de poliestireno-co-divinilbenzeno foi modificada através da polimerização *in situ* da anilina por oxidação desta com persulfato de amônio. Foram preparadas membranas contendo 10 % e 15 % de polianilina.

## Experimental

### 1- Polimerização *in situ* da anilina na membrana

A membrana pura foi equilibrada em solução aquosa de anilina 0,2 M à temperatura ambiente. Após 24 h de repouso, esta foi imersa em solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0,3 M (pH 1) por duas horas à 25 °C, sem agitação e na ausência de luz. Terminada a polimerização, a membrana foi mantida em água deionizada.

### 2- Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da membrana foi determinada por procedimentos padrões [1], utilizando um Keithley 2400 Source Meter acoplado a um sistema 4 pontas Cascade Microtech CS 4-64.

### 3- Absorção de água – *Swelling*

A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença de peso entre a membrana úmida e a membrana seca a 70°C por 8h. A absorção de água é expressa em mg água/g membrana seca.

### 4- Resistência iônica (RI)

As medidas de resistência iônica foram feitas através da técnica de impedância eletroquímica. Utilizou-se uma célula de quatro eletrodos onde a membrana promove a separação dos dois compartimentos da célula. Os gráficos de impedância foram obtidos através de um analisador Solartron 1255 acoplado a um potenciostato/galvanostato Omnimetro PG19. Antes das medidas, a membrana foi mantida em uma solução de NaCl 0,5N por 24h.

### 5- Capacidade de troca iônica (CTI)

A membrana foi mantida em HCl 1M por 48h e, depois desse período, mais 48h em HCl 0,1M com a finalidade de trocar todos os sítios por íons cloreto. O excesso de HCl foi removido pela lavagem da membrana com água destilada durante uma semana. Após uma semana, a membrana foi imersa em  $\text{KNO}_3$  1M a fim de ocorrer a troca dos íons cloreto pelos íons nitrato. A quantidade de íons cloreto na solução foi determinada pelo método de Volhard [2]. A capacidade de troca

iônica foi expressa em miliequivalentes de cloreto por grama de membrana seca.

### 6- Eletrodialise

A eletrodialise foi realizada em uma célula de três compartimentos (figura 1). Como ânodo foi utilizado uma chapa de platina e como o cátodo uma chapa de aço inoxidável. A membrana catiônica utilizada foi Nafion 450 e as membranas aniônicas modificadas com 10% e 15% de polianilina, respectivamente. Os três compartimentos foram preenchidos com a solução de trabalho (100mL). Foram realizadas eletrodialise de soluções compostas de NaCl/HCl (1:1) e de  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), ambas na concentração 0,1M. Os experimentos transcorreram por 4h com uma corrente de  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  sob agitação. Alíquotas de 2mL foram recolhidas a cada uma hora para a análise dos ânions. O teor de cloreto foi determinado pelo método de Volhard [2] e o teor de sulfato pelo método turbidimétrico [3].

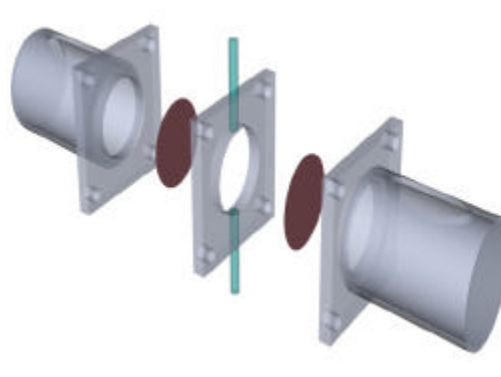


Figura 1- célula de eletrodialise

## Resultados e Discussão

*1- Condutividade elétrica.* A membrana comercial é um isolante elétrico, no entanto, a sua modificação com polímeros condutores a torna semi-condutora. A modificação da membrana com polianilina ocasionou um aumento de condutividade em torno de mil vezes quando comparado com a membrana comercial (tabela 1). A condutividade elétrica medida mostrou que a polianilina encontra-se no seu estado condutor na membrana.

Tabela 1: Condutividade elétrica (CE) da polianilina (Pani) e das membranas comercial (MC), membrana contendo 10% de polianilina (M10) e membrana contendo 15% de polianilina (M15).

	%Pani membrana	na CE (S.cm <sup>-1</sup> )
Pani	100	1x10 <sup>-3</sup>
MC	0	4x10 <sup>-9</sup>
M10	10	7x10 <sup>-6</sup>
M15	15	5x10 <sup>-6</sup>

2- *Absorção de água.* A absorção de água, solução ou solventes por um polímero altera as dimensões da amostra, tornando-a inchada. Assim, a estabilidade dimensional da membrana será maior quanto menor a capacidade do polímero em absorver solução. Por outro lado, quanto maior a afinidade do polímero pela água, ou seja, quanto mais hidrofílico ele for, menor será a resistência ao transporte de íons através da membrana [4]. Pode-se observar na tabela 2 mostra que nas membranas modificadas diminui a absorção de água e o aumento da concentração de polímero incorporado diminui a absorção de água.

Tabela 2: Absorções de água das membranas comercial (MC), membrana contendo 10% de polianilina (M10) e membrana contendo 15% de polianilina (M15).

	Absorção de água (mg / g de membrana seca)
MC	221
M10	185
M15	178

3- *Resistência Iônica.* As membranas devem apresentar baixa resistência elétrica à passagem dos íons, motivo pelo qual se introduz um grande número de grupos de troca iônica, tornando-a mais hidrofílica. Com isso a membrana perde seletividade, permitindo a passagem indiscriminada de ânions (ou cátions, conforme sua funcionalidade) [5]. A modificação com polímeros condutores aumenta a seletividade sem aumentar a resistência iônica [6-10]. A introdução dos polímeros condutores tornou as membranas materiais mais compacto, diminui a capacidade de absorção de água com um pequeno aumento na resistência iônica (tabela 3).

Tabela 3: Resistência iônicas medidas por impedância das membranas comercial (MC), membrana contendo 10% de polianilina (M10) e membrana contendo 15% de polianilina (M15).

	Resistência iônica (ohm.cm <sup>2</sup> )
MC	5,0
M10	5,8
M15	6,0

4- *Capacidade de troca iônica.* A condutividade iônica em polímeros condutores elétricos existe quando estes apresentam condutividade elétrica, ou seja, no estado oxidado, quando existem cargas positivas ao longo da cadeia. Nesse caso, polímeros condutores também podem ser vistos como polímeros de troca iônica [7]. A tabela 4 mostra que com a modificação das membranas não ocorreu uma variação significativa da capacidade de troca iônica.

Tabela 4: Capacidade de troca iônica (CTI) das membranas comercial (MC), membrana contendo 10% de polianilina (M10) e membrana contendo 15% de polianilina (M15).

	CTI média ( meq Cl / g de memb Seca)
MC	1.46
M10	1.51
M15	1.49

## 5- Eletrodialise.

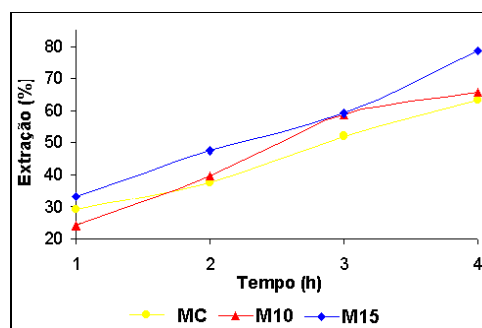


Figura 2- Extração percentual de cloretos, com solução de NaCl/ HCl (1:1) 0,1 M.

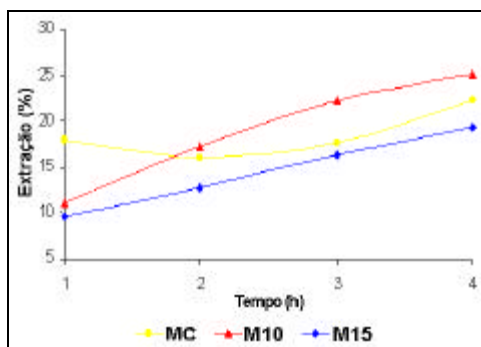


Figura 3- Extração percentual de sulfatos, com solução de  $\text{N}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4\text{Cl}$  (1:1) 0,1 M

As figuras 3 e 4 apresentam a extração percentual utilizando a membrana comercial (MC) e as membranas modificadas. A membrana M15 apresenta menor extração percentual para as soluções de sulfato. A estrutura mais fechada e rígida da membrana (M15) com maior conteúdo de polianilina restringe a passagem dos íons sulfatos, que são divalentes e apresentam maior afinidade por polímeros de troca iônica. A extração percentual de cloretos para a membrana M15 foi maior do que para a membrana comercial e modificada M10.

### Conclusões

A polimerização *in situ* da anilina numa membrana aniônica resulta numa membrana mais compacta. Com esta morfologia as membranas modificadas apresentam baixa na absorção de água adquirindo, conseqüentemente maior estabilidade dimensional. A resistência iônica e a capacidade de troca iônica não ocorreram grandes mudanças de valores. A extração percentual para sulfatos foi menor na membrana M15 que para a membrana M10 e MC. Mostrando assim um aumento na seletividade das membranas.

### Agradecimentos

Agradecemos a Capes, ao CNPq e a FAPERGS pelo suporte financeiro e bolsas.

### Referências Bibliográficas

- [1] ASTM F43-93 (1998), 33-38.
- [2] A. I. Vogel *Análise Orgânica Quantitativa*. Guanabara, Rio de Janeiro, 1981, 256.
- [3] A. D. Eaton *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, Maryland, EUA, 1995, 3-88
- [4] K. Scott *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier Technology, Oxford, UK, 1995.
- [5] D. A. Rockstraw *Separation Science and Technology*, 32 (1997), 1861-1883.
- [6] T. Sata; T. Yamaguchi; K. Matsusaki *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 16633-16640.
- [8] T. Sata *J. Phys. Chem.*, 97 (1993), 6920-6923.
- [9] A. T. Cherif; C. Gavach *Hydrometallurgy*, 21 (1988), 191-201.
- [10] R. F. D. Costa; M. A. S. Rodrigues; J. Z. Ferreira *Separation Science and Technology*, 33, 8 (1998), 1135-1143.