

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ÍON-SELETIVAS COM  
POLIESTIRENO SULFONADO E POLIANILINA DOPADA PARA A  
APLICAÇÃO EM ELETRODIÁLISE**

Marcela Pinheiro Proença

Dissertação para a obtenção do título de mestre  
em Engenharia

Porto Alegre

2009

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ÍON-SELETIVAS COM  
POLIESTIRENO SULFONADO E POLIANILINA DOPADA PARA A  
APLICAÇÃO EM ELETRODIÁLISE**

Marcela Pinheiro Proença  
Engenheira Química

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

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2009

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Prof. Dra. Denise Maria Lenz

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho à  
minha irmã e afilhada Rafaella,  
pela compreensão e torcida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela saúde, luz, energia e coragem para ir em busca dos ideais almejados.

Ao Prof. Carlos Arthur Ferreira pela a oportunidade da realização deste trabalho, por acreditar no meu potencial e por todos os ensinamentos sobre os polímeros condutores.

Aos professores Sandro Campos Amico e Maria Madalena de Camargo Forte pelos ensinamentos, e incentivo durante a realização desse trabalho.

Ao colega Franco Dani Rico Amado, pelos conselhos e dicas sobre membranas e ensaios de eletrodialise.

Ao Marco Antônio Siqueira Rodrigues pela força, e apoio para a realização desse trabalho, e principalmente pelos ensinamentos para a realização dos ensaios das curvas corrente- potencial.

As Prof<sup>as</sup> Andréa Moura Bernardes e Jane Zoppas Ferreira pela ajuda para a execução dos ensaios de eletrodialise no LACOR.

Ao colega Martin Bischoff pela ajuda com a eletricidade nos ensaios de eletrodialise.

A todos os colegas do LACOR e LAPOL, em especial os amigos da sala 121 do LAPOL, pela amizade e parceria, o pessoal da análise térmica, e a colega Micheli Haack do FTIR .

Aos meus pais, Artur e Tania, irmãs, Renata e Rafaella, e aos meus queridos avós Iracema e Telmo, pelo apoio e carinho.

À UFRGS, PPGEM, FAPERGS, e CAPES pelo aprendizado e suporte financeiro.

## **Trabalhos Publicados**

### **Simpósios**

- Development of ion-selective membranes of PANi and SPS and HIPS for application in electrodialysis to the treatment of industrial effluent. GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY- REWAS, Cancun, México, outubro 2008.

### **Congressos**

- Desenvolvimento de membranas íon-seletivas para a utilização em eletrodialise. 17° CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, PR, novembro 2006.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>V</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTA DAS TABELAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTA DOS SÍMBOLOS</b> .....	<b>XIV</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
3.1 PROCESSO DE ELETRODIÁLISE.....	7
3.1.1 <i>Princípio do processo</i> .....	7
3.1.2 <i>Limitações do Processo</i> .....	9
3.1.2.1 Polarização por Concentração .....	10
3.1.2.2 <i>Fouling</i> .....	12
3.1.2.3 <i>Scaling</i> .....	13
3.1.2.4 Transferência osmótica da água .....	14
3.1.3 <i>Parâmetros do Processo</i> .....	14
3.1.3.1 Densidade de corrente limite .....	14
3.1.3.2 Eficiência do processo e utilização da Corrente Limite.....	16
3.1.3.3 Extração Percentual .....	18
3.1.3.4 Número de Transporte .....	18
3.1.3.5 Resistência Elétrica do Sistema .....	19
3.1.4 <i>Aplicações Industriais</i> .....	20
3.1.4.1 Tratamento de Efluentes.....	20
3.1.4.2 Dessalinização de Águas Salobras.....	21
3.1.4.3 Produção de Sal de Cozinha .....	22
3.1.4.4 Indústria Química, de Alimentos e Farmacêutica.....	22
3.2 MEMBRANAS .....	23
3.2.1 <i>Definição</i> .....	23
3.2.2 <i>Morfologia e Estrutura das Membranas</i> .....	25
3.2.3 <i>Membranas Íon- Seletivas</i> .....	26
3.2.3.1 Propriedades de Membranas Íonseletivas.....	27
3.2.3.2 Propriedades Desejáveis para Membranas usadas em Eletrodiálise .....	28
3.2.4 <i>Preparação e Caracterização de Membranas Íon-seletivas</i> .....	29
3.3.4.1 Membranas Íon-seletivas Homogêneas.....	29

3.2.4.2 Membranas Íon-Seletivas Heterogêneas.....	30
3.2.5 Membranas Íon-seletivas com Propriedades Especiais .....	30
3.2.5.1 Membranas Permeoseletivas a Íons Monovalentes.....	30
3.2.5.2 Membranas Íon-seletivas Catiônicas Permeoseletivas a Prótons.....	31
3.2.5.3 Membranas Íon-seletivas Aniônicas com Alta Retenção de Prótons.....	31
3.2.5.4 Membranas Anti Fouling Seletivas a Ânions .....	31
3.2.5.5 Membranas de Íon-seletivas Catiônicas tipo Fluorcarbono .....	32
3.2.6 Obtenção de Membranas por Mistura de ICPs com Polímeros	
Convencionais.....	32
3.3.1 Mecanismo de Condução : Dopagem.....	36
3.3.3 Influência dos ácidos dopantes de ICPs nas propriedades de transporte	
das membranas.....	39
3.3.4 Aplicações dos Polímeros Condutores.....	41
3.3.5 Polianilina.....	41
3.3.5.1 Estrutura e Morfologia da Polianilina.....	42
3.3.5.2 Propriedades da Polianilina .....	44
3.3.5.3 Síntese Química .....	47
3.4 POLIESTIRENO .....	48
3.4.1 Aplicações .....	48
3.5 SULFONAÇÃO DE POLÍMEROS .....	49
3.5.1 Sulfonação Homogênea .....	50
3.5.2 Sulfonação Heterogênea.....	52
3.6.3 Ionômeros Sulfonados.....	52
3.5.4 Agentes de Sulfonação.....	53
3.5.5 Condições de Reação de Sulfonação.....	54
3.5.6 Grau de Sulfonação.....	54
<b>4 EXPERIMENTAL .....</b>	<b>56</b>
4.1 MATERIAIS .....	56
<b>4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA.....</b>	<b>56</b>
4.3 SULFONAÇÃO.....	57
4.3.1 Poli(estireno-sulfonado) - SPS.....	57
4.3.2 Síntese da Polianilina Sulfonada - SPAN.....	60
4.4 Preparação das membranas.....	61
<b>4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....</b>	<b>63</b>
4.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	63
4.5.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	63
4.5.3 Espectroscopia Infravermelho (FTIR).....	64

4.5.4	<i>Morfologia</i>	64
4.5.5	<i>Eletrodialise</i>	64
4.5.5.1	Curvas potencial-corrente	65
4.5.5.2	Análise Química	65
4.5.5.3	Grau de Sulfonação	66
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>67</b>
5.3.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	85
5.5.1	<i>Curvas corrente-potencial</i>	94
5.5.2	<i>Extração de Sódio</i>	99
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Desenvolvimento de membranas de troca iônica e processos relacionados [12].	7
Figura 2 Célula de eletrodialise com três pares de membranas [1].	9
Figura 3 Perfil da concentração de contra-íons(ânions) na camada limite em ambas as superfícies de uma membrana aniônica durante a eletrodialise [25]	11
Figura 4 Esquema de uma típica curva corrente-potencial de uma membrana trocadora de íons [19].	16
Figura 5 Configuração experimental para a determinação da resistência elétrica de membranas de troca iônica [28]	19
Figura 6 Representação esquemática da morfologia das membranas [32]	25
Figura 7 Estrutura esquemática genérica de uma membrana íon-seletiva catiônica [3].	28
Figura 8 Estrutura do ionômero perfluorado <i>Nafion</i> <sup>®</sup> [45]	32
Figura 9 Modelo das bandas para polímero condutor [44]	38
Figura 10 Aplicações dos polímeros condutores [2]	41
Figura 11 Estrutura geral da PANi [61]	42
Figura 12 Aplicação do PS no mercado brasileiro [40]	49
Figura 13 Etapas da obtenção do poli(estireno sulfonado): a) preparação da solução de sulfato de acetila; b) reação de sulfonação c) e d) isolamento do polímero	58
Figura 14 Produto final, <i>SPS</i> .	59
Figura 15 Esquema simplificado da obtenção da PANi e SPAN	60
Figura 16 Membranas desenvolvidas: a) MSPH, b) MSSPH, c) MTSPH e d) MCSPH.	62

Figura 17 Célula de eletrodialise com três compartimentos. ....	65
Figura 18 Termograma da PAni CSA.....	68
Figura 19 Termograma da PAni/TSA.....	69
Figura 20 Termograma da SPAN .....	70
Ffigura 21 Termograma do SPS.....	71
Figura 22 Termograma do HIPS .....	72
Figura 23 Termograma da membrana MSPH .....	73
Figura 24 Termograma da membrana MCSPH.....	74
Figura 25 Termograma da membrana MSSPH.....	76
Figura 26 Termograma da membrana MTSPH .....	78
Figura 27 Termograma das membranas MSPH, MCSPH, MSSPH e MTSPH. .....	79
Figura 28 Termograma de DMA das membranas MSPH, MCSPH e MSSPH. .....	82
Figura 29 Termograma de DMA das amostras de MSPH, MCSPH e MSSPH. .....	84
Figura 30 Espectros FTIR do PS e SPS.....	86
Figura 31 Espectros FTIR da PAni/TSA e das membranas MTSPH e MSPH	87
Figura 32 Espectros FTIR da PAni/CSA e das membranas MCSPH e MSPH. .....	89
Figura 33 Espectros da SPAN e das membranas MSSPH e MSPH.....	90
Figura 34 Espectros FTIR das membranas MSSPH, MCSPH, MSSPH e MTSPH. ....	91
Figura 35 Micrografias da superfície das membranas (A)MSPH, (B) MCSPH, (C) MSSPH e (D) MTSPH.....	93
Figura 36 Curva corrente-voltagem típica da membrana Selemion CMT...	94

Figura 37 Curva corrente-voltagem típica das membranas de troca catiônica, (A) MSPH, (B) MCSPH, (C) MSSPH, e (D) MTSPH, indicando as três regiões características, região ôhmica, região do *plateau*, região da corrente sobrelimite.....96

## LISTA DAS TABELAS

Tabela 1: Processos industriais que utilizam membranas [11].....	24
Tabela 2 Estrutura dos principais polímeros condutores [44].....	36
Tabela 3 Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora), e Pernigranilina. (a) Base leucoesmeraldina (LEB), (b) Base esmeraldina (EB), (c) Base pernigranilina (PNB), (d) Sal esmeraldina (ES) [44]....	43
Tabela 4 Identificação e composição das membranas sintetizadas.....	63
Tabela 5 Perdas de massa das amostras PANi/CSA, MSPH e MCSPH. ....	75
Tabela 6 Perdas de massa relativas as amostras da SPAN, MSPH e MSSPH. .....	77
Tabela 7 – Comportamento Térmico das membranas MSPH, MCSPH, e MSSPH no ensaio de análise TG no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C. ....	80
Tabela 8 - Análise das perdas de massa referentes aos resultados dos termogramas.....	80
Tabela 9 – Resíduos das membranas desenvolvidas oriundos da análise de TGA.....	81
Tabela 10 Módulo de armazenamento das amostras MSPH, MCSPH, MTSPH e MSSPH à temperatura ambiente (25°C). ....	83
Tabela 11 Parâmetros obtidos através de ensaios de curvas corrente- potencial das membranas MSPH, MCSPH, MSSPH, MTSPH e Selemion CMT. ....	98
Tabela 12 Extração percentual de sódio ( $E_p$ , $Na^+$ ) das membranas MSPH, MCSPH, MSSPH, MTSPH e a membrana comercial Selemion CMT, com corrente de 12mA ( densidade de corrente de 0,75mA).....	100

## LISTA DOS SÍMBOLOS

A: área efetiva da membrana ( $\text{cm}^2$ )

CSA: ácido canfor sulfônico

$C_i^s$ : concentração da espécie i no T<sup>s</sup> (mol/s)

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

CVC: curvas potencial-corrente

DBSA: ácido dodecilbenzeno sulfônico

DMFC<sub>s</sub>: células a combustível conduzidas por metanol

ED: eletrodíalise

$E_p$ : extração percentual

F: constante de Faraday

HIPS: poliestireno de alto impacto

J: densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

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

MCSPH: membrana com SPS e HIPS e PAniCSA

MSPH: membrana com SPS e HIPS

MSSPH: membrana com SPS e HIPS e SPAN

MTSPH: membrana com SPS e HIPS e PAniTSA

MTSPH: membrana com SPS e HIPS e PAniTSA

PAni: polianilina

PCE: polímeros extrinsecamente condutores

PCI: polímeros intrinsecamente condutores

PEM<sub>s</sub>: membranas de polímeros eletrólitos

PMFC: célula a combustível com membrana trocadora de prótons

PS: poliestireno

p-TSA: ácido p-tolueno sulfônico

SPAN: polianilina sulfonada

SPS: poliestireno sulfonado

$t_i$ : número de transporte da espécie  $i$

$T_g$ : temperatura de transição vítrea

$T^s$ : tempo de amostragem (s)

$V$ : volume do compartimento (L)

$z_i$ : valência da espécie  $i$

## RESUMO

Atualmente, a preocupação com a redução da poluição industrial tem motivado os pesquisadores na busca de novas tecnologias para o tratamento de resíduos industriais. Tecnologias limpas, como a eletrodialise, são capazes de tratar alguns destes resíduos, como por exemplo o efluente da indústria de galvanoplastia, minimizando os impactos que ocorreriam caso eles fossem descartados diretamente no meio ambiente. O componente principal desta técnica é a membrana na qual ocorre a etapa de retirada dos íons da solução. Atualmente estas membranas são importadas e caras, o que justifica o desenvolvimento de membranas eficientes e acessíveis. Neste sentido, no presente trabalho membranas de poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto (SPS/HIPS), polianilina dopada com ácido canforsulfônico/ poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto (PAniCSA/SPS/HIPS), polianilina sulfonada/ poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto (SPAN/SPS/HIPS), e polianilina dopada com ácido p-tolueno sulfônico/ poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto (PAniTSA/SPS/HIPS) foram desenvolvidas usando o método de mistura química. As membranas foram caracterizadas utilizando as técnicas Análise termogravimétrica (TGA), Análise dinâmico Mecânica (DMA), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Membranas foram submetidas a curvas corrente-potencial e ensaios de eletrodialise em soluções de NaCl e KCl, a fim de determinar o transporte iônico através das mesmas. Os resultados foram comparados com uma membrana comercial Selemion CMT. A extração percentual média para íons de Na<sup>+</sup> obtidos pelas membranas desenvolvidas foi superior a 20%.

Palavras-Chave: membranas íon-seletivas, poliestireno sulfonado, polianilina, eletrodialise.

## ABSTRACT

Nowadays the concern with the reduction of industrial pollution has motivated researchers to found out new technologies for treatment of industrial waste. The clean technologies, as electro dialysis, are capable of treating some these residues, as for example the galvanoplasty's waste, minimizing the impacts that would happen to them if they were discarded directly on the environment.

The main component of this technique is the membrane on which occurs the ions removal stage of the solution. The membranes are imported and expensive what justifies the development of efficient and accessible membranes. In this sense, in the present work membranes of sulfonated polystyrene / high impact polystyrene (SPS/HIPS), polyaniline doped with camphorsulfonic acid / sulfonated polystyrene / high impact polystyrene (PAniCSA/SPS/HIPS), sulfonated polyaniline/ sulfonated polystyrene / high impact polystyrene (SPAN/SPS/HIPS), and polyaniline doped with p-toluenesulfonic acid / sulfonated polystyrene / high impact polystyrene (PAniTSA/SPS/HIPS) were developed using chemical mixture method. Membranes were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). Membranes were submitted to current-voltage curves and electro dialysis experiments with NaCl and KCl solutions, in order to determine ionic transport through them. Results were compared with a commercial membrane, Selemion CMT. The average percent extraction for Na<sup>+</sup> ions obtained by membranes developed were beyond 20%.

Keywords: Ion-selective membranes, Sulfonated polystyrene, Polyaniline, Electro dialysis.

# 1 INTRODUÇÃO

O alto impacto ambiental causado pelas indústrias que atuam na linha de galvanoplastia representa hoje uma preocupação mundial.

No processo de galvanoplastia, através de meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas contendo metais (banhos), camadas metálicas finas são depositadas sobre superfícies de peças metálicas [1]. Este processo industrial apresenta algumas desvantagens que limitam o seu uso, como o alto consumo de água, que torna o fator custo benefício desfavorável, a geração de efluentes tóxicos contendo metais pesados em concentração geralmente acima dos limites permitidos para o seu lançamento em corpos receptores, além da produção de lodo galvânico, classificado como resíduo perigoso conforme a norma NBR 10004 da ABNT [2].

A importância da busca de alternativas ao sistema convencional de tratamento de efluentes é consequência das dificuldades na obtenção de um efluente tratado que esteja adequado aos padrões de lançamento em corpos receptores, considerando-se a concentração de poluentes, lodo gerado, grande consumo de água e de reagentes químicos.

Atualmente tecnologias de separação por membranas estão em constante crescimento e inovação. Entre as técnicas utilizadas destacam-se microfiltração, osmose reversa e eletrodialise.

O desenvolvimento de processos de separação de espécies iônicas que utilizam membranas estimula a aplicação de novos métodos de tratamento de efluentes industriais que possam superar os métodos convencionais existentes. A produção de membranas impulsiona o emprego dessas tecnologias, em especial a eletrodialise, que surge como uma possível solução a problemática da poluição gerada pelas indústrias de galvanoplastia, além de ser um processo mais barato se comparado aos métodos convencionais de tratamento de efluentes utilizados pelas mesmas [1].

A eletrodialise é um processo de separação em massa no qual membranas carregadas eletricamente e uma diferença de potencial elétrico são utilizados para separar espécies iônicas de soluções aquosas, gerando duas soluções, uma concentrada e outra diluída.

A técnica possibilita o reaproveitamento e a recuperação dos resíduos oriundos de processos industriais, evitando o descarte dos mesmos no meio ambiente, sendo classificada como Tecnologia Limpa. Além disso, apresenta a vantagem de não gerar lodo [1].

A eletrodialise foi desenvolvida para ser aplicada na dessalinização de águas salobras, e, em algumas áreas do mundo, é o principal processo na produção da água potável [3]. No Japão, a eletrodialise é usada em grande escala na etapa da pré-concentração para a produção de sal de cozinha a partir da água do mar.

Estimulada pelo desenvolvimento de novas membranas de troca iônica com melhores seletividades, baixa resistência elétrica, melhores propriedades térmicas, químicas e mecânicas, a eletrodialise aplica-se também nas indústrias de processos químicos, alimentos e farmacêutica, bem como na biotecnologia e tratamento de efluentes líquidos, sendo motivo de amplo interesse tecnológico. Outra vantagem da técnica é a possibilidade de concentrar soluções diluídas, o que facilita a recuperação das substâncias químicas presentes, sem a necessidade de adicionar novos reagentes ao processo [3].

Como as membranas utilizadas em eletrodialise não são fabricadas no Brasil, o alto custo de importação torna o processo oneroso para as indústrias brasileiras. Assim, a melhor forma para viabilizar o uso da eletrodialise no Brasil, possibilitando-nos um maior acesso a essa tecnologia, é através da produção de membranas no país.

Atualmente, alguns materiais, como polímeros intrinsecamente condutores e ionômeros sulfonados têm sido alvo do interesse de muitos grupos de pesquisadores, devido a suas inúmeras expectativas tecnológicas, em especial como materiais de troca iônica.

O campo de polímeros intrinsecamente condutores (*Intrinsically Conducting Polymers-ICP*) torna-se um tópico de pesquisa atrativo para físicos, químicos e engenheiros, devido ao seu potencial em aplicações tecnológicas [4]. Contudo, o uso de polímeros condutores puros não é ideal, pois estes são desprovidos de boas propriedades mecânicas. A melhor alternativa para a obtenção de um produto com melhores propriedades é a produção de blendas.

A performance de blendas resulta da combinação de boas propriedades e ao mesmo tempo na redução de características deficientes de cada componente da blenda, obtendo-se uma blenda com propriedades otimizadas [5]. Por isso a combinação única de propriedades eletrônicas e mecânicas das blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais parece ser uma grande promessa para muitas aplicações.

A polianilina é um dos polímeros condutores mais estudados devido a sua estabilidade ambiental, facilidade de síntese e por sua capacidade de ser dopada a uma forma condutora sem trocar o número de elétrons  $\pi$  através da protonação por exposição a um ácido protônico apropriado em uma solução aquosa [6, 7], além do baixo custo do monômero. Os polímeros condutores podem ser aplicados na proteção contra corrosão, em janelas inteligentes, células fotovoltaicas, dispositivos eletrônicos, sensores para gases, biosensores, super capacitores, displays de cristal líquido, entre outras aplicações [7].

Os ionômeros baseados em polímeros aromáticos e especialmente os sulfonados, atualmente, também encontram-se em evidência. A maioria das membranas condutoras são de polímeros sulfonados. Dentre elas destaca-se a *Nafion*<sup>®</sup>, que é um ionômero sulfonado perfluorado desenvolvido pela Dupont, sendo escolhida por várias aplicações eletroquímicas devido a sua alta condutividade a prótons e estabilidade química [8]. A membrana *Selemion*<sup>®</sup> CMT, desenvolvida pela *Asahi Glass Co*, também merece destaque, uma vez que foi a primeira membrana de trocadora de cátions sintetizada, além de apresentar baixa resistência elétrica, é muito aplicada em eletrodialise, na dessalinização de águas salobras e na reutilização de águas residuais [9].

A sulfonação de poliestireno, por exemplo, apresenta uma gama de aplicações, entre elas destacam-se a produção de blendas compatíveis com polímeros não miscíveis, materiais de troca iônica, membranas para osmose reversa e ultrafiltração, plastificantes para concretos livre de macro defeitos, e compósitos condutores [10]. Eisenberg e autores proporam um modelo para explicar a relação existente entre propriedades especiais apresentada por ionômeros e sua morfologia. Esse postulado relata que ionômeros apresentam grupos iônicos ligados

diretamente a cadeia principal do polímero, ao acaso, formam pares de íons como resultado de forças atrativas eletrostáticas fortes [8].

Trabalhos relatam que é possível produzir filmes com mais de um dopante para fornecer propriedades adicionais a performance do produto. Membranas com polianilina sulfonada, polianilina dopada com ácido canforsulfônico (CSA), polianilina dopada com ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA), poliestireno sulfonado e poliestireno de alto impacto (HIPS) foram desenvolvidas com a finalidade de promover melhorias em suas propriedades e eficiência para o emprego em eletrodiálise com aplicação no tratamento de efluentes industriais.

O objetivo deste trabalho é desenvolver membranas de polímeros condutores com polímeros convencionais, caracterizá-las e avaliar o transporte iônico através das mesmas mediante o uso da eletrodiálise, comparando a sua performance com a da membrana comercial Selemion CMT, visando o emprego da técnica como tecnologia limpa nas indústrias de galvanoplastia, facilitando o acesso desta tecnologia no Brasil.

Os ensaios de eletrodiálise foram realizados, primeiramente, com soluções sintéticas de Cloreto de Sódio e Cloreto de Potássio, para em trabalhos futuros, realizá-los com soluções reais, como os efluentes industriais.

## 2 OBJETIVOS

### OBJETIVO PRINCIPAL

Desenvolvimento de membranas íon-seletivas de poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto, polianilina dopada com ácido canforsulfônico/ poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto, polianilina sulfonada/ poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto, e polianilina dopada com ácido p-tolueno sulfônico/ poliestireno sulfonado/ poliestireno de alto impacto para a aplicação em eletrodiálise para tratamento de efluentes industriais.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Avaliar o transporte iônico através das membranas mediante o uso da eletrodiálise;

2) Comparar a sua *performance* com a da membrana comercial *Selemion*<sup>®</sup> *CMT*, visando o emprego da técnica como tecnologia limpa nas indústrias de galvanoplastia, facilitando o acesso desta tecnologia no Brasil.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Processos de membranas eletricamente carregadas apresentam como força motriz do sistema uma diferença de potencial elétrico que tem a capacidade de carregar íons para permitir a passagem da corrente elétrica. Se uma diferença de potencial elétrico é aplicada em uma solução salina, então íons positivos (cátions) migram para o eletrodo negativo (o cátodo), e íons negativos (ânions) migram para o eletrodo positivo (o ânodo) [11].

As membranas eletricamente carregadas são utilizadas para controlar a migração de íons. Há dois tipos de membranas: aquelas cuja passagem de ânions carregados negativamente é permitida, as aniônicas, e outras que permitem a passagem de cátions carregados positivamente, as catiônicas.

A partir do desenvolvimento desses processos, em 1890, Ostwald estudou as propriedades de membranas semipermeáveis e verificou que a membrana é impermeável para alguns eletrólitos e permeável a outros [12]. Ostwald postulou a existência de um então chamado "potencial da membrana" no limite entre membrana e a solução como consequência de uma diferença de concentração. Donnan confirmou esse postulado para o limite de uma membrana de troca iônica e solução (item 3.1).

A partir de 1940, os estudos sobre membranas íon-seletivas começaram a crescer, quando então passaram a ser sintetizadas em razão do interesse em aplicações industriais. Neste ano, Meyer e Strauss propuseram a utilização do processo de eletrodialise, no qual membranas seletivas a ânions e membranas seletivas a cátions foram dispostas em séries alternadas para formar muitas soluções em compartimentos paralelos entre dois eletrodos [13].

Após um período, esse arranjo de membranas dispostas em uma célula de eletrodialise foi reconhecido por apresentar economia para o processo. Em seguida, membranas com baixa resistência elétrica e alta seletividade a íons foram desenvolvidas, passando assim, a impulsionar o emprego de tecnologias que as utilizam para promover a separação de íons.

A combinação de uma diferença de potencial elétrico e membranas carregadas eletricamente, podem ser empregadas em vários arranjos. Eletrodialise, membranas bipolares e células combustíveis, representam processos em que a diferença de potencial é a força propulsora que promove a separação. Na figura 1 é possível obter o histórico do desenvolvimento de membranas de troca iônica a partir de 1890.

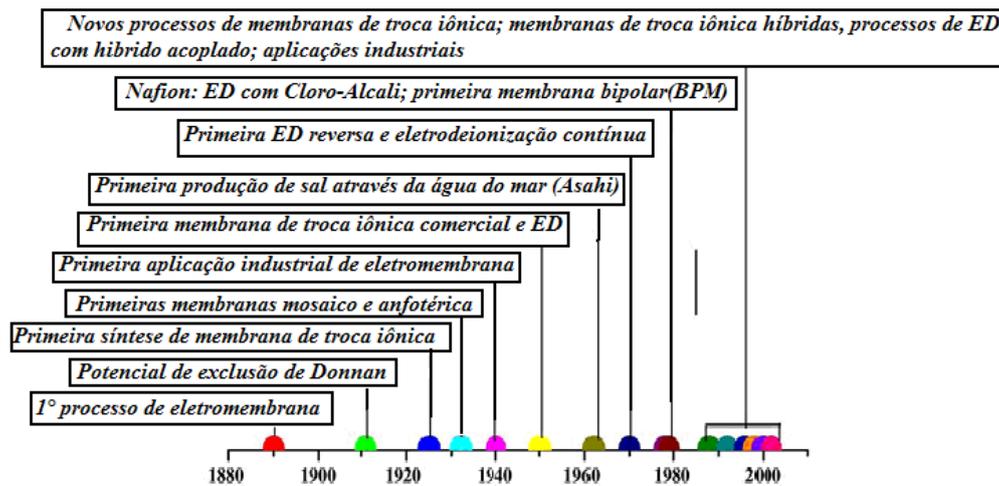


Figura 1 Desenvolvimento de membranas de troca iônica e processos relacionados [12].

### 3.1 PROCESSO DE ELETRODIÁLISE

#### 3.1.1 Princípio do processo

O transporte de membranas íon-seletivas é governado pelo mecanismo de exclusão de Donnan, no qual íons que apresentam a mesma carga que aqueles fixados na membrana (coíons) são excluídos e não podem passar através da mesma [9]. Esse efeito é conhecido como exclusão de Donnan e pode ser descrito por um equilíbrio termodinâmico, o qual o cálculo do potencial químico de um componente iônico nas duas fases apresenta uma solução iônica em equilíbrio com uma membrana iônica e pode ser representado pela expressão abaixo que descreve o equilíbrio da concentração [7, 9, 11].

$$\mu_i^m = \mu_i^0 \quad (1)$$

$$\Delta\Phi_{\text{Don}} = \Phi^m - \Phi^0 = \frac{RT}{Z_i F} \ln\left(\frac{C_{i,m}}{C_i}\right) \quad (2)$$

Onde: m refere-se a fase da membrana e 0 refere-se a solução.  $\mu_i^m$  e  $\mu_i^0$  são potenciais eletroquímicos da membrana e da solução respectivamente.  $\varphi_{\text{Don}}$  é o potencial de Donnan e  $\varphi^m$  e  $\varphi^0$  são os potenciais elétricos na membrana e na solução.  $C_i^m$  e  $C_i^0$  são as concentrações da espécie i na membrana e solução respectivamente. R é a constante dos gases e F é a constante de Faraday, T é a temperatura absoluta e  $z_i$  é a valência eletroquímica do íon i.

O arranjo de uma célula de eletrodialise pode ser representado por uma série de membranas catiônicas e membranas aniônicas dispostas alternadamente entre um ânodo e um cátodo formando células individuais [20]. A migração de cargas ocorre quando uma solução iônica é bombeada entre os compartimentos da célula, e um potencial elétrico é estabelecido. As cargas positivas migram em direção ao cátodo, enquanto que as cargas negativas migram em direção ao ânodo. Essa tecnologia que utiliza membranas, por reter alguns íons e permear outros, possibilita a formação de duas soluções, uma concentrada e outra diluída. A força motriz que conduz o transporte de íons entre o ânodo e o cátodo é a diferença de potencial elétrico. A figura 2 mostra o arranjo das membranas em uma célula de eletrodialise com três pares de membranas.

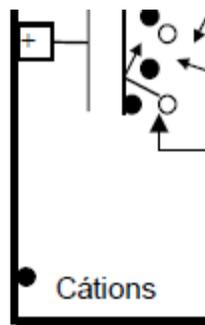


Figura 2 Célula de eletrodialise com três pares de membranas [1].

### 3.1.2 Limitações do Processo

Para o emprego da técnica de eletrodialise algumas condições devem ser consideradas [21]:

- Devem ser usadas soluções aquosas, porém, contaminação com pequenas quantidades de solventes orgânicos são toleráveis;

- É necessário controle com a precipitação e acúmulo de hidróxidos ou sais insolúveis;

- O pH das soluções para a ED convencional próximo ao neutro assegura maior vida útil às membranas;

- Oxidantes fortes devem ser evitados, pois podem danificar as membranas ou diminuir a sua vida útil;

- Eletrólitos orgânicos de alto peso molecular, como detergentes, devem ser controlados pois podem formar incrustações (*fouling*) na membrana;

- A quantidade de sólidos suspensos deve, preferencialmente, ser menor que 1ppm, e o tamanho das partículas não deve exceder 5 $\mu$ m;

-A temperatura deve ser menor que 60°C.

O desenvolvimento de membranas mais resistentes a soluções agressivas e com propriedades melhoradas, tem possibilitado o emprego da eletrodialise mesmo em situações das quais não satisfaçam totalmente esses critérios, porém alguns aspectos técnicos inerente ao processo são responsáveis pela limitação desta tecnologia, como transferência osmótica de água, *fouling*, *scaling*, polarização por concentração e corrente limite [22].

### 3.1.2.1 Polarização por Concentração

A polarização é definida como o conjunto de fenômenos que ocorre durante a passagem de corrente elétrica através de uma interface a uma densidade de corrente superior aquela que a interface pode prontamente transmitir, ou seja, maior do que a densidade de corrente limite [19]. Tal fenômeno dificulta severamente a otimização de processos que utilizam membranas. Isto se deve ao desequilíbrio da resistência da camada limite hidrodinâmica e resistência da membrana, pois esta última torna-se na mesma ordem de magnitude ou até menor que a resistência de camada limite hidrodinâmica, desenvolvendo gradientes de concentração na alimentação da superfície da membrana [23].

A polarização por concentração ocorre quando uma corrente elétrica passa através de uma membrana de troca iônica colocada em uma solução de eletrólito, e uma camada limite é formada na superfície da mesma, a qual provoca o decréscimo da concentração de eletrólito na camada limite em um dos lados da membrana. No outro lado, ocorre um acréscimo da concentração de eletrólito devido a diferença entre as mobilidades dos contra íons na membrana e na solução [24]. Esta situação pode ser observada no gráfico da figura 3, onde  $C^s$  é a concentração de ânions no seio da solução,  $C^m$  é a concentração de ânions na camada limite da solução, e **c** e **d** referem-se ao concentrado e ao diluído, respectivamente.

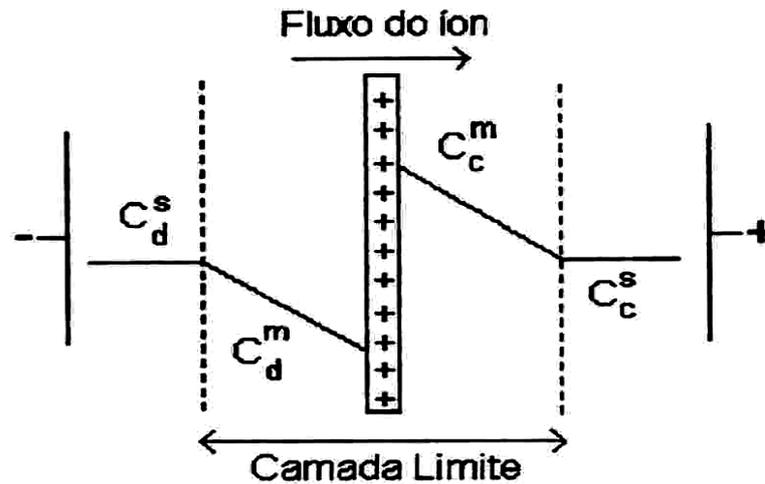


Figura 3 Perfil da concentração de contra-íons(ânions) na camada limite em ambas as superfícies de uma membrana aniônica durante a eletrodialise [25]

A polarização na interface da membrana-solução ocorre quando a migração de íons através da membrana é mais rápida que o transporte de íons do seio da solução até a membrana. Como a eletrodialise é realizada mediante fluxos de solução, a polarização não atua no seio da solução, pois seria destruída pelo fluxo turbulento, mas sim na camada limite formada na interface junto à membrana [26].

A polarização por concentração é um efeito da eficiência de separação por decréscimo da densidade de corrente limite, na qual pode ser severamente afetada pela mesma [13]. Em outras palavras, a polarização por concentração é observada pelo fato de que o fluxo transmembrana não aumenta com o aumento da força motriz, atingindo então um fluxo limite [23], conhecido em eletrodialise com membranas monopolares como densidade de corrente limite. A polarização por concentração na eletrodialise conduz a depleção de íons da camada limite laminar na superfície da membrana da célula contendo a corrente de fluxo diluída, e aumenta os íons na camada limite laminar na superfície da membrana da célula contendo a solução salina.

Segundo MARSHALL e DAUFIN (1995) citado por TULLIO (2007) [20], no início do processo a queda brusca do fluxo deve-se a polarização por concentração, oriunda do desenvolvimento de um gradiente de concentração dos solutos na interface membrana/solução. Num estágio subsequente, o declínio do fluxo continua devido ao efeito conhecido como “*fouling*”, que é responsável pelo aumento da

concentração de solutos na superfície da membrana. O *fouling* é consolidado no final do processo quando o fluxo declina lentamente devido à deposição e acúmulo de partículas na superfície da membrana e a cristalização de solutos muito pequenos sobre a superfície e interior dos poros, levando a incrustação da mesma [20]. Este fenômeno será detalhado no próximo item.

Uma forma de minimizar ou evitar a polarização, é utilizar espaçadores entre as membranas, os quais são constituídos de material inerte e geometria específica de modo a promover um fluxo turbulento na solução, o que resulta numa compressão da camada limite, minimizando a redução do fluxo [21].

### 3.1.2.2 *Fouling*

Os efeitos decorrentes da obstrução de membranas são muito mais severos que os oriundos por polarização por concentração. Isto se deve a adsorção de alguns polieletrólitos, como ácidos húmicos, surfactantes e proteínas, os quais freqüentemente penetram na membrana, resultando na redução da permeabilidade da mesma. Este fenômeno pode ser definido como uma deposição irreversível de partículas retidas, colóides, emulsões, suspensões, macromoléculas, e sais na membrana. Moléculas grandes ou complexos orgânicos carregados, quando presentes na solução aquosa, podem ser impedidos de penetrar nos poros da membrana. Tal impedimento provoca acúmulo dessas substâncias na superfície da membrana bloqueando os poros, acarretando no declínio do fluxo de transporte dos eletrólitos e num aumento da resistência, elevando o consumo de energia do processo [21].

O *fouling* depende de parâmetros químicos e físicos como concentração, temperatura, pH, resistência iônica e interações específicas (pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo) [11].

Existe algumas formas de minimizar o *fouling*. O pré tratamento da solução de alimentação, mudança nas propriedades das membranas, condições de processo e módulo, limpezas química, elétrica, mecânica e hidráulica, são maneiras de minimizar este problema. A redução do fluxo devido ao *fouling* é inevitável, sendo necessário interromper o processo para o procedimento de limpeza com agentes químicos [20]. A limpeza química é um dos mais importantes métodos para a

redução de *fouling* com reagentes químicos sendo empregados separadamente ou combinados. A concentração do reagente e o tempo de limpeza são importantes com relação a resistência química da membrana.

Alguns desses reagentes são:

- Ácidos (fortes como  $H_2SO_4$  , ou fracos como ácido cítrico);
- Alcalis (NaOH);
- Detergentes (não iônicos,alcalinos);
- Enzimas (proteases,amilases, glucanases);
- Agentes complexantes (EDTA, poliacrilatos, hexametáfosfato de sódio);
- Desinfetantes ( $H_2O_2$  e NaOCl);
- Esterilização a gás.

### 3.1.2.3 *Scaling*

O *scaling* indica a precipitação de eletrólitos dentro ou na superfície da membrana, devido a um excesso local no produto de solubilidade, resultando numa diminuição na sua área efetiva. Se o *scaling* ocorre dentro da membrana, o material pode ser destruído. Este problema pode ser resultado de operações acima da corrente limite, as quais causam dissociação da água e, conseqüentemente, mudanças no pH. Uma vez que a solubidade é função do pH, o *scaling* pode ocorrer [21]. O *scaling* na superfície pode conduzir para a deterioração da performance de vários equipamentos de processos como evaporadores, condensadores, membranas para osmose reversa, nas quais são usados em vários processos químicos, bem como na desanilização e plantas de geração de energia. Nos sistemas de desanilização, *scaling* tem sido observado em operações com processos por membrana, como eletrodialise por exemplo, ou próximo à temperatura ambiente.

### 3.1.2.4 Transferência osmótica da água

Durante o processo de eletrodialise, os íons são transferidos de um compartimento para outro, uma diferença de pressão osmótica é gerada conduzindo o transporte osmótico de água do compartimento diluído para o concentrado [27]. O transporte de água pode ser originado por hidratação dos íons, difusão, efeito osmótico ou eletrosmótico e gradientes de pressão e temperatura que ocorrem através da membrana [28]. O fluxo por osmose é parte inerente do processo de eletrodialise, e não pode ser evitado [27]. Quando os íons atravessam a membrana, a água acompanha essa passagem, pois é a camada de hidratação desses íons, e o fluxo de água é proporcional ao fluxo dos mesmos e conseqüentemente, proporcional a corrente aplicada [20].

### 3.1.3 Parâmetros do Processo

A eficiência na performance das membranas utilizadas no processo de eletrodialise pode ser avaliada através de alguns parâmetros como: densidade de corrente limite, extração percentual, número de transporte e resistência elétrica do sistema.

#### 3.1.3.1 Densidade de corrente limite

Quando uma corrente elétrica passa através de uma membrana de troca iônica colocada em uma solução de eletrólito, uma camada limite é formada na superfície da membrana, e a concentração de eletrólitos na camada limite é decrescida devido a polarização por concentração [23], como mencionado anteriormente. A densidade de corrente limite é o primeiro valor no qual a corrente é governada pelo processo de difusão [1]. Neste processo há fluxo de massa ou mols de uma região de maior a outra de menor concentração de uma determinada espécie química (soluto), devido a ação de um gradiente de concentração.

Uma das formas de se obter a densidade de corrente limite é através das curvas de polarização, ou curvas potencial-corrente (CVC). Ibanez e colaboradores

[19] estudaram a polarização por concentração em membranas íon-seletivas catiônicas e observaram três regiões distintas:

Primeira região- Denominada região ômica, onde observa-se uma relação linear entre corrente e potencial, para baixos valores de densidade de corrente. Este comportamento descreve um estado de quase equilíbrio mantido na interface solução/ membrana [28];

Segunda região- Nesta região chamada região da densidade de corrente limite, o *plateau* é observado como consequência da depleção de íons na camada limite hidrodinâmica, decorrente da polarização por concentração;

A densidade de corrente limite (freqüentemente expressa em mA/cm<sup>2</sup>) é a corrente necessária para transferir todos os íons disponíveis. Ela é atingida na segunda região da curva potencial-corrente. O transporte de íons é realizado por difusão e não por migração como acontece na primeira região. Na segunda região da curva uma pequena variação da densidade de corrente limite com o potencial é observada, ocorrendo a estabilidade da corrente na interface membrana/solução, enquanto o potencial aumenta [28]. Como a densidade de corrente aumenta, a polarização por concentração se torna mais evidente, e a concentração na camada limite do diluído diminui, aumentando assim a resistência, tendo como resultado o desvio do comportamento linear [1]

Terceira região- Chamada de “região sobrelimite”, pois após o *plateau* a corrente aumenta novamente. Esta região é caracterizada por apresentar pontos dispersos com relação a primeira e segunda regiões [24]. A dispersão da região sobrelimite pode ser uma indicação da ocorrência de uma instabilidade hidrodinâmica da mesma [24]. Tal fato provém de que a queda de potencial através da membrana e solução adjacente não ocorre acima de um certo período de tempo, pois é medida em um tempo fixado após o aumento da densidade de corrente [24]. Quando o potencial é aumentado e os íons não estão mais disponíveis para a transferência de carga, ocorrerá a dissociação da água para a geração de íons [27]. A eletroconvecção ocorre nessa região, portanto os íons são transferidos não mais por migração (região I) e difusão (região II). Todos os tipos de processos os quais não estão no equilíbrio encontram-se nesta região. A figura 4 apresenta o esquema de uma típica curva potencial-corrente de uma membrana íon-seletiva com as três

regiões características do fenômeno de polarização por concentração e densidade de corrente limite.

Uma maneira de determinar a corrente limite é através do “método das tangentes” [29-30]. Nesse método são traçadas as tangentes às regiões I (ôhmica) e II (densidade de corrente limite) da curva corrente-potencial na qual a densidade de corrente limite é determinada pelo ponto de interseção destas duas retas, representado pela figura 4.

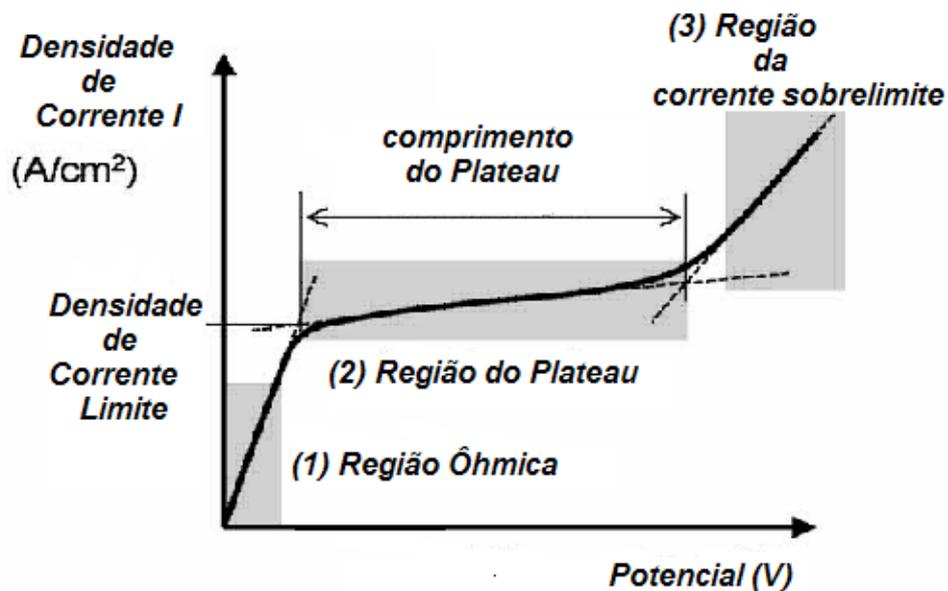


Figura 4 Esquema de uma típica curva corrente-potencial de uma membrana trocadora de íons [19].

### 3.1.3.2 Eficiência do processo e utilização da Corrente Limite

A quantidade de íons transportados através da membrana é diretamente proporcional a corrente elétrica ( $i$ ) ou a densidade de corrente ( $j$ ). A corrente elétrica requerida para remover um número de íons é dada pela expressão da equação 3:

$$i = z F Q \Delta c / e \quad \text{Equação 3}$$

Onde:  $z$  é a valência do íon,  $F$  é a constante de Faraday (1 Faraday=96500 coulomb/eq ou ampere-segundos/eq),  $Q$  é a taxa de fluxo (vazão),  $\Delta c$  é a diferença

de concentração entre a alimentação e o permeado (diluído) (eq/l) e  $e$  a eficiência da corrente. A eficiência da corrente está relacionada com o número de pares de células num stack, que compreende num sistema de membranas, espaçadores e eletrodos, a qual fornece a informação sobre a fração do total da corrente efetivamente aplicada usada na transferência de íons.

No processo de eletrodialise, a extração de íons pode ser elevada mediante o aumento da densidade de corrente, desde que a corrente limite não seja atingida. Uma vez aumentada a densidade de corrente o consumo de energia irá também aumentar, logo não se pode garantir que esse aumento proporcione maior rendimento do processo, considerando-se a extração de íons obtida e a energia consumida [21]. A quantidade de corrente que é realmente utilizada para extrair o eletrólito pode ser calculada através da eficiência de corrente definida pela equação 4 [21]:

$$ec = \frac{F(V_i^0 - V_i^t)eq_i}{nI\Delta t}$$

Equação 4

Onde:  $F$  é a constante de Faraday,  $V$  é o volume da solução de eletrólito  $i$ ,  $eq$  é o número de equivalente-gramas do eletrólito  $i$  em solução, os índices  $0$  e  $t$  correspondem ao tempo inicial e no instante  $t$  do experimento,  $n$  é o número de pares de membranas,  $I$  é a corrente aplicada no sistema e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo do experimento.

Há dois efeitos que podem afetar a *performance* do processo, o fluxo osmótico como já mencionado no item 3.1.2.4, e a exclusão de Donnan. A exclusão de Donnan a altas concentrações iônicas torna o consumo de energia menos favorecido, portanto o processo de eletrodialise é mais competitivo a concentrações relativamente baixas [27].

### 3.1.3.3 Extração Percentual

Exprime em percentagem o quanto de massa do íon da solução ensaiada na eletrodialise foi transferido do diluído para o concentrado [26]. A extração percentual é expressa pela equação 5.

$$E_p \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

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

### 3.1.3.4 Número de Transporte

O número de transporte é a determinação da transferência iônica de diferentes íons através das membranas, é calculada utilizando a equação 6:

$$t_i = \frac{z_i \cdot J_i \cdot F \cdot 1000}{j} \quad \text{Equação 6}$$

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

O valor do Fluxo da espécie  $i$  pode ser calculado através da equação 7:

$$J_i = \frac{V(C_i^S - C_i^0)}{A.T^S} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:  $V$  é o volume do compartimento (L);  $C_i^S$  é a concentração da espécie  $i$  no tempo  $T^S$  (mol/L);  $C_i^0$  é a concentração inicial da espécie  $i$  (mol/L);  $A$  é a área da membrana ( $\text{cm}^2$ ); e  $T^S$  é o tempo da amostragem (s).

### 3.1.3.5 Resistência Elétrica do Sistema

A resistência elétrica das membranas íon-seletivas é um dos fatores que determina a energia requerida de processos de eletrodialise. A resistência específica da membrana é dada em  $\Omega \text{cm}^{-1}$ . A resistência de membranas íon-seletivas é determinada por medidas de condutividade numa célula com três compartimentos, como mostra a figura 5.

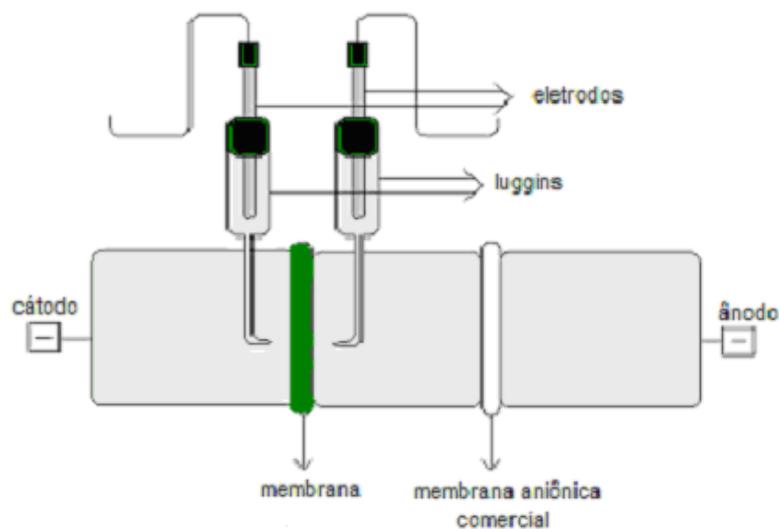


Figura 5 Configuração experimental para a determinação da resistência elétrica de membranas de troca iônica [28]

A queda de potencial através da membrana é medida por eletrodos imersos em capilares Haber-Lugggin, os quais são colocados próximos à superfície da membrana.

### **3.1.4 Aplicações Industriais**

A eletrodialise foi desenvolvida primeiramente para a dessalinização de soluções salinas, especialmente água salobra e água do mar. Esta técnica representa um dos mais importantes métodos de separação por membranas para a concentração de soluções diluídas, separação de eletrólitos de não eletrólitos, produção de água ultrapura, produção de ácidos e bases dos seus sais, tratamento de efluentes industriais e produção de sal de cozinha [21]. A produção de água potável é ainda atualmente a mais importante aplicação industrial da eletrodialise. Mas outras aplicações, como desmineralização do soro do queijo e desadificação do suco de frutas, estabilização do vinho, separação de proteínas e aminoácidos, concentração de ácidos minerais tem ganho importância na indústria [21].

#### **3.1.4.1 Tratamento de Efluentes**

Os efluentes gerados em processos de galvanoplastia podem causar sérios danos ao meio ambiente, caso não recebam o tratamento adequado, pois apresentam elevadas concentrações de metais pesados. Dependendo do tipo e da quantidade de processos utilizados na indústria de galvanoplastia, pode ocorrer acréscimo na geração de poluentes presentes no efluente, os quais, necessitam passar por tratamento antes do lançamento no corpo receptor [21].

A reciclagem ou reuso dessas águas residuárias, para fins diversos, pode minimizar a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios [31]. Antes de tratar os efluentes é preciso conhecer as suas características, como: concentração e forma química dos elementos presentes, para escolher o procedimento mais adequado para o tipo de efluente a ser tratado [21].

A galvanoplastia é uma técnica eletrolítica de deposição de determinados íons metálicos na superfície de corpos metálicos ou não, que visa, principalmente, proteger as peças contra corrosão e promover um acabamento superficial. Esta técnica compreende banhos de deposição metálica e águas de enxágüe (lavagem) [21]. Os efluentes líquidos possuem características diversas, e surgem a partir da água de lavagem a que as peças são submetidas, para fim de acabamento, após passarem por banhos químicos ou eletrolíticos [31].

Amado tratou efluentes de galvanoplastia proveniente da galvanização de peças da Viação Aérea do Rio Grande do Sul (VARIG), via eletrodialise. Estudos mostraram que o tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia via ED usando membranas de PANi e HIPS apresentou seletividade a diversos íons, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^+$  e  $\text{Mg}^+$ . Segundo Amado, as membranas de PANi e HIPS apresentaram permeabilidade a  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cr}^+$  semelhante àquela encontrada com a membrana Nafion 450, enquanto que para transporte dos íons  $\text{Mg}^+$  e  $\text{Ca}^+$ , os resultados encontrados foram menos significativos àqueles obtidos com a membrana comercial [28].

### 3.1.4.2 Dessalinização de Águas Salobras

A produção de água potável a partir de águas salobras é a mais importante aplicação em larga escala da ED, em termos de número de instalações nos Estados Unidos [3]. A unidade mais moderna da eletrodialise opera com polaridade reversa, isto é, o ânodo e o cátodo e com sistemas de célula concentrada e diluída que são trocados periodicamente, prevenindo o *scaling* devido a efeitos de polarização por concentração. Na dessalinização de águas salobras, mais de 2000 plantas com uma capacidade total de mais de 1000 000m<sup>3</sup> de produto de água por dia são instaladas, cuja área de membrana excede 1,5 milhão/m<sup>2</sup> [3]. Na China e na Rússia encontram-se números substanciais de instalações para a produção de água potável [3].

### 3.1.4.3 Produção de Sal de Cozinha

A produção de sal de cozinha a partir da água do mar utiliza a eletrodialise para concentrar cloreto de sódio acima de  $200\text{g.l}^{-1}$  antes da etapa de evaporação [3]. A produção de sal de cozinha a partir da água do mar via ED é quase que exclusivamente empregada no Japão. A produção anual de sal pelo uso da técnica chega a mais de 350.000 toneladas, requerendo mais de  $500.000\text{m}^2$  de membranas de troca iônicas instaladas [3]. O sucesso dessa tecnologia deve-se ao baixo custo, as membranas altamente condutivas com permeabilidade preferencialmente a íons monovalentes [3].

### 3.1.4.4 Indústria Química, de Alimentos e Farmacêutica

O emprego da ED nas indústrias química, de alimentos e farmacêutica tem sido estudado nos últimos anos. Muitas aplicações apresentam economia considerável, e estão prontas para serem estabelecidas nas indústrias, como a desmineralização do soro do queijo, por exemplo.

Conforme Noble e Stern [3], o soro do queijo normal contém entre 5.5% a 6.5% de sólidos dissolvidos em água. Os constituintes primários do soro são lactose, proteínas, minerais, gordura e ácido láctico. Portanto, o soro do queijo representa uma excelente fonte de lactose, proteínas, minerais e vitaminas, no entanto, não é considerado como alimento, uma vez que apresenta alto conteúdo de sal [3]. A remoção do sal ionizado do soro do queijo possibilita a aproximação da sua composição a do leite humano, logo pode ser empregado na produção de alimentos para bebês. A desmineralização parcial do soro do queijo pode ser realizada através da eletrodialise [3].

A remoção de ácido tartárico do vinho é outra aplicação possível da eletrodialise na indústria de alimentos, especialmente na produção de champagne, uma vez que é necessário evitar a formação de tártaro cristalino e ácido tartárico no vinho. Tártaro cristalino e ácido tartárico devem ser reduzidos a valores que não excedam o limite de solubilidade. A remoção de sal de soluções de dextran é outra

aplicação da ED na indústria, e é de significativa importância em processos de larga escala industrial.

Muitas outras aplicações da eletrodialise na indústria farmacêutica têm sido estudadas em escala de laboratório. A maioria delas visa a remoção de sal de soluções contendo agentes ativos que devem ser separados, purificados ou isolados de certas substâncias. As indústrias química e farmacêutica apresentam interesse especial na separação de aminoácidos e outros ácidos orgânicos via eletrodialise. Contudo, a deionização de soro do queijo é a aplicação mais importante da ED na indústria atualmente.

## 3.2 MEMBRANAS

### 3.2.1 Definição

Há várias definições para membranas. Membrana pode ser denominada como uma barreira seletiva entre duas fases [11], a qual restringe total ou parcialmente as espécies presentes nas fases. Outra definição para membrana, é como sendo uma fase permeável ou semipermeável que permite a passagem de certas espécies e restringe o movimento de outras [26].

De modo geral, as membranas podem ser finas ou espessas, sua estrutura pode ser homogênea ou heterogênea [11], o transporte pode ser ativo ou passivo. O transporte pode ser conduzido por diferença de pressão, concentração, temperatura, ou potencial elétrico. As membranas podem ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. A tabela 1 mostra processos que utilizam membranas com aplicação industrial .

Tabela 1: Processos industriais que utilizam membranas [11].

Processos de separação por Membranas	Fase 1	Fase 2	Força Motriz
Microfiltração	L	L	$\Delta P$
Ultrafiltração	L	L	$\Delta P$
Nanofiltração	L	L	$\Delta P$
Osmose Reversa	L	L	$\Delta P$
Pervaporação	L	G	$\Delta P$
Eletrodíalise	L	L	$\Delta E$
Diálise	L	L	$\Delta C$

Legenda:

L- líquida

G - gasosa

### 3.2.2 Morfologia e Estrutura das Membranas

Generalizando, as membranas classificam-se em porosas e densas como mostrado na figura 6.



Figura 6 Representação esquemática da morfologia das membranas [32]

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 [26].

As membranas classificam-se em [32]:

Membranas de primeira geração, as quais compreendem as membranas isotrópicas ou simétricas, possuem poros regulares, quase cilíndricos, que atravessam toda a sua espessura. A espessura das membranas (porosas ou não porosas), compreende uma faixa de 10 a 200  $\mu\text{m}$  [11]. A reduzida utilização no setor industrial deve-se a perdas de carga consideráveis. Além disso, essas membranas apresentam sensibilidade a microorganismos, fraco fluxo de permeado ligado às fortes perdas de carga devido a grande espessura, e uma vida útil relativamente curta, atribuída a sua sensibilidade à hidrólise e aos ataques bacterianos.

As membranas de segunda geração, assimétricas ou anisotrópicas, caracterizam-se por apresentarem um grande gradiente de porosidade interno onde

uma fina película fica situada sobre uma superfície mais grossa. De modo geral, estas membranas são constituídas por um único polímero (anisotrópica integral), caso sejam constituídas de mais de um material, são chamadas de anisotrópicas compostas. As membranas assimétricas ou anisotrópicas são dotadas de boas propriedades mecânicas, proporcionam um melhor fluxo de permeado em relação as isotrópicas e as compostas, além de apresentarem uma boa resistência a ataques químicos e bacterianos. Apenas não suportam altas temperaturas e valores extremos de pH.

As membranas de terceira geração, as membranas compostas, são as mais desenvolvidas. Essas membranas consistem em uma camada de topo muito densa, com espessura de 0.1 a 0.5 $\mu\text{m}$  suportada por uma subcamada porosa, geralmente uma membrana assimétrica, com espessura de 50 a 150  $\mu\text{m}$  [11]. As membranas compostas combinam a alta seletividade de uma membrana densa com a alta taxa de permeação de uma membrana muito fina. A ampla utilização das membranas compostas deve-se à redução do custo operacional em relação às simétricas e assimétricas. As membranas compostas apresentam boa resistência a agentes químicos ( $1 < \text{pH} < 14$ ), solventes, oxidantes, a fortes pressões e altas temperaturas. garante melhor desempenho para as membranas. [11].

### 3.2.3 Membranas Íon- Seletivas

As membranas íon-seletivas são classificadas em membranas íonseletivas aniônicas e membranas íon-seletivas catiônicas, dependendo do tipo de grupos iônicos ligados a matriz da membrana [9].

As membranas íon-seletivas catiônicas contém grupos carregados negativamente, como  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ , fixados na cadeia principal da membrana, permitindo a passagem de cátions e rejeitando os ânions [9].

As membranas íon-seletivas aniônicas contém grupos carregados positivamente, como  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{SR}_2^+$ , fixados na cadeia principal da membrana, permitindo a passagem de ânions e rejeitando os cátions [9].

Estas membranas apresentam uma porosidade controlada. Os poros ou canais formam no seu interior uma rede interconectada que garante a continuidade da

condução iônica de um lado ao outro da membrana. Os grupos funcionais positivos (geralmente grupos amônio quartenários), ou negativos (geralmente grupos sulfonato), ligados fisicamente ou quimicamente à matriz polimérica, encontram-se no interior dos poros [26].

A partir desses grupos, que a migração de seus contraíons é favorecida através da membrana, pois haverá cargas nas paredes internas dos poros [26]. Ou seja, a existência de grupos funcionais negativos fixados a matriz polimérica irá favorecer a migração de cátions através dos poros da mesma. Para a membrana permeável à cátions, dá-se o nome de catiônica. O contrário ocorre com os grupos funcionais positivos, que irão atrair os ânions, favorecendo então a migração dos mesmos através da membrana. Esta membrana será denominada aniônica.

### 3.2.3.1 Propriedades de Membranas Íonseletivas

Nas membranas íon-seletivas cationicas, os ânions fixados estão em equilíbrio elétrico com os cátions móveis nos interstícios do polímero, como indicado na figura 7. A matriz da membrana mostra ânions fixados e cátions móveis (contraíons). Em contraste, os ânions móveis, chamados coíons, presentes na solução a ser permeada através da membrana catiônica, em uma célula de eletrodialise, por exemplo, são quase que completamente excluídos da matriz polimérica, devido a sua carga elétrica que é idêntica aquela dos íons fixados. Esse tipo de exclusão é chamada exclusão de Donnan. Devido à exclusão dos coíons, a membrana íon-seletiva catiônica permite somente a transferência de cátions. O contrário ocorre com as membranas íon-seletivas aniônicas, que carregam cargas positivas fixadas na matriz polimérica. Entretanto, elas excluem todos os cátions e são apenas permeáveis aos ânions [3].

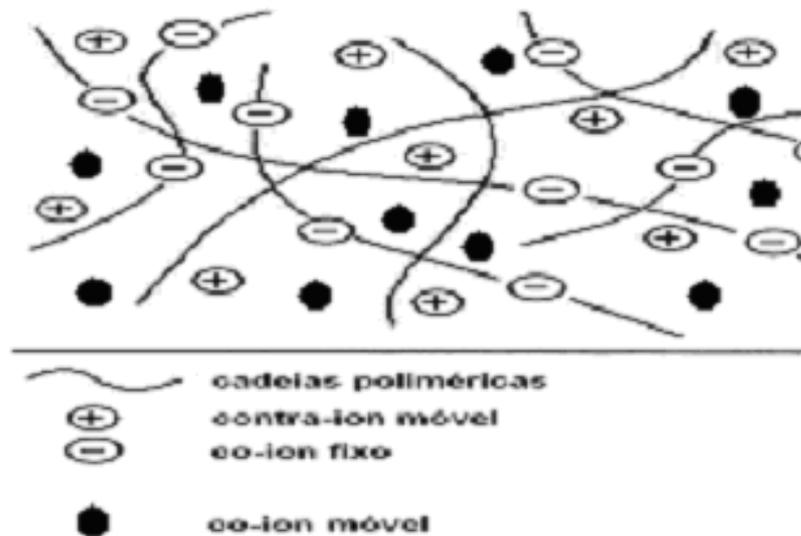


Figura 7 Estrutura esquemática genérica de uma membrana íon-seletiva catiônica [3].

### 3.2.3.2 Propriedades Desejáveis para Membranas usadas em Eletrodiálise

As membranas de troca iônica devem apresentar algumas propriedades que garantem a sua *performance*. As principais propriedades estão listadas abaixo.

a) Alta resistência mecânica e estabilidade dimensional:

As membranas devem ser resistentes e flexíveis, facilitando o seu manuseio, e devem apresentar um baixo grau de inchamento em contato com o ambiente e/ou durante o seu uso.

b) Alta resistência química

A membrana deve ser estável a numa faixa de pH de 0 a 14, inclusive em presença de agentes oxidantes.

c) Alta permissividade iônica:

É a facilidade com que os íons atravessam a membrana. Uma membrana trocadora de íons deve ser altamente permeável aos contra-íons e impermeável aos co-íons.

d) Baixa resistência elétrica

Uma baixa resistência elétrica à passagem de íons através da membrana, garante um menor consumo de energia do processo de eletrodialise.

e) Baixa difusão de água

A membrana deve possuir uma estrutura morfológica que não permita a passagem de água e íons por difusão [26].

### **3.2.4 Preparação e Caracterização de Membranas Íon-seletivas**

A maioria das membranas íon-seletivas comerciais podem ser divididas de acordo com a sua estrutura e modo de preparação, em duas grandes categorias: membrana homogênea, ou heterogênea.

#### **3.3.4.1 Membranas Íon-seletivas Homogêneas**

Membranas íon-seletivas homogêneas são produzidas por polimerização de monômeros funcionais, ou por funcionalização adicional de um filme polimérico por sulfonação [26].

Para a preparação das membranas homogêneas há várias maneiras para introduzir os grupos sulfônicos. A partir do material original, pode-se classificar em três categorias [9]:

(a) Iniciando com um monômero contendo uma carga feita de grupos de troca aniônicos ou catiônicos, que pode ser copolimerizado com um monômero não funcionalizado;

(b) Iniciando com um filme polimérico, que pode ser modificado pela introdução de caracteres iônicos, ou diretamente por grafitação de um monômero funcional, ou indiretamente por grafitação de um monômero não funcional;

(c) Partindo de um polímero ou blenda polimérica pela introdução de cargas aniônicas ou catiônicas, seguida por dissolução do polímero e formação do filme;

Estireno ou divinilbenzeno são os materiais mais utilizados na indústria para a preparação de membranas a partir do monômero, como a membrana íonseletiva tipo

hidrocarbono, por exemplo. Neste procedimento, uma membrana íon-seletiva aniônica fortemente básica é preparada por dois passos: clorometilação e aminação quartenária, e a membrana íon-seletiva catiônica por sulfonação.

#### 3.2.4.2 Membranas Íon-Seletivas Heterogêneas

Essas membranas consistem em finas partículas de troca iônica coloidais embebidas em uma folha inerte de polietileno, resinas fenólicas ou poli (cloreto de vinila).

As membranas heterogêneas são produzidas por fusão e prensagem de uma resina de troca iônica seca com polímeros granulados, ou por dispersão da resina de troca iônica na solução ou fusão de uma matriz polimérica [3]. Da mesma forma, a matriz polimérica pode ser polimerizada *in situ* ao redor das partículas da resina [3]. Tais membranas podem ser preparadas simplesmente por calandragem de partículas de troca iônica em um filme plástico inerte. Outro procedimento é por moldagem seca de filmes poliméricos e partículas de troca iônica [3]. Em geral, as membranas de troca iônica heterogêneas apresentam resistência elétrica relativamente alta.

#### 3.2.5 Membranas Íon-seletivas com Propriedades Especiais

A ampla utilização da técnica de eletrodialise na indústria, propiciou o desenvolvimento de membranas diferenciadas, com propriedades especiais. Entre elas, destacam-se:

##### 3.2.5.1 Membranas Permeoseletivas a Íons Monovalentes

São membranas íon-seletivas que podem separar íons monovalentes de uma solução contendo íons monovalentes e multivalentes. É utilizada para a produção de sal de cozinha oriundo da água do mar. Como exemplos de membrana

permeável à íons monovalentes, citam-se a Neosepta ACS, permeável à ânion monovalente, e Neosepta CMS, permeável à cátion monovalente [3].

### 3.2.5.2 Membranas Íon-seletivas Catiônicas Permeáveis a Prótons

São membranas íon-seletivas tipo anfóteras que são preferencialmente permeáveis a íons hidrogênios [3].

### 3.2.5.3 Membranas Íon-seletivas Aniônicas com Alta Retenção de Prótons

A eletrodialise não pode ser aplicada com membranas tradicionais na recuperação de ácido para o reúso, devido ao alta difusão de prótons através de membranas íon-seletivas aniônicas. Em geral, como os prótons penetram facilmente através de uma membranas íon-seletivas aniônicas, os ácidos não podem apresentar um certo nível de concentração em eletrodialise com alta eficiência. Para solucionar esse problema foram desenvolvidas membranas que exibem baixa permeabilidade à próton, e eficiência na concentração de ácido. [3]

### 3.2.5.4 Membranas Anti Fouling Seletivas a Ânions

Membranas anti *fouling* seletivas a ânions foram desenvolvidas com o objetivo de minimizar a tendência ao *fouling*, uma vez que as membranas íon-seletivas aniônicas são mais sensíveis ao *fouling* que as membranas de troca de cátions. Um método para melhorar a permeabilidade das membranas íon-seletivas aniônicas para grandes ácidos orgânicos, evitando assim o *fouling*, é baseado no ajuste do grau de ligações cruzadas e comprimento de cadeia do reticulador na rede polimérica [3].

### 3.2.5.5 Membranas de Íon seletivas Catiônicas tipo Fluorcarbono

A maioria das membranas íon seletivas convencionais são degradadas por agentes oxidantes, especialmente a elevadas temperaturas. Com o objetivo de adaptar membranas íon-seletivas para a aplicação em plantas cloro-soda, a DuPont desenvolveu a Nafion, uma membrana com excelentes estabilidade térmica e química [3].

O material da membrana consiste de um polímero perfluorado com unidades de tetrafluorpolietileno, ligado a um éter, que por sua vez está ligado a um ácido sulfônico [32]. A membrana é produzida em uma série de etapas, na qual inicia com a síntese do éter perfluorovinil e sua copolimerização com tetrafluoretileno (TFE). [32]. A figura 8 mostra a estrutura do ionômero perfluorado *Nafion*<sup>®</sup>.

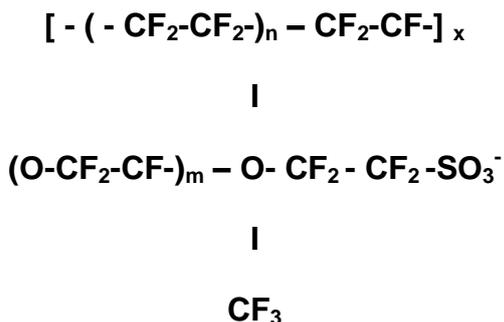


Figura 8 Estrutura do ionômero perfluorado *Nafion*<sup>®</sup> [45]

### 3.2.6 Obtenção de Membranas por Mistura de ICPs com Polímeros Convencionais

Os polímeros intrinsecamente condutores apresentam propriedades mecânicas pobres e difícil processabilidade quando não associados a outros materiais [33, 34].

A preparação de blendas tem surgido como uma estratégia convencional para o desenvolvimento de novos materiais com características específicas [7]. A

*performance* atual de blendas resultantes considera-se ter uma característica potencial combinando suas melhores propriedades e ao mesmo tempo reduzindo as características deficientes de cada componente da blenda, e então obter uma blenda com propriedades otimizadas [7].

A combinação única de propriedades eletrônicas e mecânicas de blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais parece ser uma grande promessa para muitas aplicações [35].

Contudo, durante bastante tempo, a fabricação de blendas condutoras contendo polianilina ou qualquer outro tipo de polímero condutor como componente era limitada devido a sua infusibilidade, impossibilidade de dopagem, e posterior dissolução desses polímeros em solventes orgânicos, como também pela imiscibilidade entre os mesmos [4].

Devido a fortes interações entre as cadeias, polímeros condutores inicialmente sintetizados como: poliacetileno, poli(p-fenileno), polipirrol são insolúveis e infusíveis, o que restringe o seu uso na indústria [36].

Diante dessas restrições, nos anos 90 muitos pesquisadores direcionaram esforços para facilitar uso e processamento dos ICP.

Através do método de solubilização da PAni, desenvolvido por Heeger e colaboradores [4], o qual baseia-se no uso de “ácidos protônicos funcionalizados” (APF) que formam um complexo com o polímero, foi possível reverter essas limitações, possibilitando, ao mesmo tempo, dopagem e solubilidade para a polianilina em vários solventes orgânicos.

A preparação das blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais, pode ser realizada por processo à quente, utilizando uma extrusora dupla rosca do tipo corrotacional. Outra forma de obtenção da blenda, é por dissolução de seus componentes em um solvente comum, seguido por evaporação do mesmo [28].

A produção de blendas de ICP com polímeros termoplásticos por processo em solução é realizada pela mistura da dispersão de ICP com um polímero em um solvente comum a ambos, e o tipo de dispersão obtida é determinada pela

compatibilidade entre o ICP e o solvente. O mesmo deve ocorrer entre o ICP e a matriz polimérica [37].

Cao e colaboradores sugeriram o método de dopagem por inserção do contra-íon para compatibilizar um ICP com um solvente e uma matriz termoplástica. Neste método, a dopagem do ICP é realizada com um ácido protônico funcionalizado apropriado (contra-íon dopante), o qual irá interagir com a matriz em um filme [37, 38].

Em 1992, Cao e colaboradores [38,39] desenvolveram um método de processamento em solução chamado de “processabilidade induzida pelo contra-ânion”, baseado na produção de blendas com polímeros condutores (PAni). Este método provou que polianilina dopada com ácidos protônicos funcionalizados, como ácido canforssulfônico (CSA) ou ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), pode ser co-dissolvida com um polímero em solventes orgânicos.

Nos processos à quente, a polianilina não pode ser processada por métodos comumente empregados nas indústrias de plásticos, devido ao início de sua degradação a temperaturas acima da temperatura de amolecimento ou fusão (acima de 150°C) de alguns polímeros [40]. Além disso, a PAni apresenta propriedades mecânicas de um material frágil e quebradiço. Porém, alguns pesquisadores desenvolveram métodos para melhorar a processabilidade dos polímeros condutores, em específico a polianilina.

Segundo Cao e colaboradores [27], polímeros condutores, como polianilina dopada com ácidos orgânicos, por protonação, podem sofrer melhorias na processabilidade, bem como na compatibilidade de líquidos orgânicos fracamente polares, como já mencionado.

Ácidos protônicos funcionalizados permitem a fabricação de blendas poliméricas e o processamento da polianilina na forma de filmes e fibras de excelente resistência mecânica sem prejuízo da condutividade elétrica [4].

Entre as blendas desenvolvidas associadas à PAni, destacam-se blendas de polietileno, poliestireno, poli (metacrilato de metila), policarbonato, nylon, poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno e poliestireno de alto impacto [28].

As principais vantagens destas blendas são o controle da condutividade, boas propriedades mecânicas, viabilidade econômica e boa processabilidade [4].

### 3.3 POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

Desde a sua descoberta, os polímeros intrinsecamente condutores (ICPs) têm atraído a atenção dos pesquisadores por apresentarem potencial em inúmeras aplicações tecnológicas.

Incluídos na categoria de metais sintéticos, atualmente esses polímeros representam um grande impulso tecnológico devido a grande gama de aplicação em sensores químicos e térmicos [4], dispositivos eletrônicos [4], biosensores [40], janelas inteligentes [4], diodos orgânicos emissores de luz [7,40], dispositivos de Schottky [7], displays de cristal líquido [7], sensores a gás [7], supercapacitores [7], células fotovoltaicas [7], baterias plásticas recarregáveis [7], proteção contra corrosão [7], entre outras.

ICPs são materiais dotados de uma estrutura conjugada ao longo da cadeia, que permite a geração e propagação de portadores de carga. Nessa estrutura conjugada, as ligações entre os átomos de carbono são duplas alternadas formando uma ressonância com deslocalização dos elétrons da ligação  $\pi$ , que podem saltar livremente quando gerados sítios livres na molécula do polímero [41]. Os elétrons do sistema conjugado podem ser removidos através de agentes químicos ou eletroquimicamente com alterações na estrutura molecular e inserção de contra-íons para a compensação de cargas elétricas (dopagem) [42].

Diferente dos polímeros extrinsecamente condutores, que são polímeros isolantes preenchidos com um produto que modifica a sua característica original [43], como um polímero convencional contendo negro de fumo condutor, por exemplo, os PCIs não necessitam da adição de partículas condutoras em sua matriz para conduzir a eletricidade.

Através do desenvolvimento da tecnologia, é possível obter materiais poliméricos que apresentam uma combinação única de propriedades eletrônicas, ópticas de semicondutores e metais, além das características mecânicas, vantagens

no processamento e densidade dos polímeros [43]. A tabela 2 mostra a estrutura dos principais polímeros condutores.

Tabela 2 Estrutura dos principais polímeros condutores [44].



### 3.3.1 Mecanismo de Condução : Dopagem

Inicialmente, devido ao crescimento do setor eletrônico, surgiu a necessidade da produção de plásticos condutores e as indústrias incorporaram cargas condutoras, como fibras metálicas, fibras de carbono ou negro de fumo às matrizes poliméricas convencionais. Esses materiais, como citado no item 3.4, foram denominados como polímeros condutores extrínsecos, pois a incorporação de cargas assegura a condução eletrônica do material [40].

Há uma série de teorias e modelos propostos por pesquisadores para tentar explicar o mecanismo da condutividade elétrica nos polímeros condutores.

O mecanismo de condução em polímeros condutores pode ser explicado por analogia aos semicondutores inorgânicos através do modelo das bandas proposto por *Brédas et al* citado por [2, 50]. Neste modelo, os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia (Highly Occuped Molecular Orbital - HOMO) são representados pela banda de valência (BV), enquanto que os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia (Lower Occuped Molecular Orbital - LUMO), são representados pela banda de condução (BC).

A faixa de energia entre as duas bandas, BV e BC, é denominada *gap* ou banda proibida, região na qual as propriedades elétricas intrínsecas do material são determinadas [51]. A diferença entre materiais isolantes e condutores à nível energético, reside na magnitude da energia da banda *gap* em suas estruturas eletrônicas. Nos materiais isolantes, a zona proibida (*gap*) que separa as bandas de valência (BV) e condução (BC) é bastante larga, enquanto que nos materiais semicondutores ocorre uma redução da mesma, permitindo então a condução elétrica via excitação térmica [50]. Para materiais condutores, ocorre a sobreposição da banda preenchida (banda de valência) com a banda vazia (banda de condução) [52]. Na figura 9 estão indicadas as estruturas das bandas de uma cadeia polimérica contendo (a) dois polarons e (b) um bipolaron.

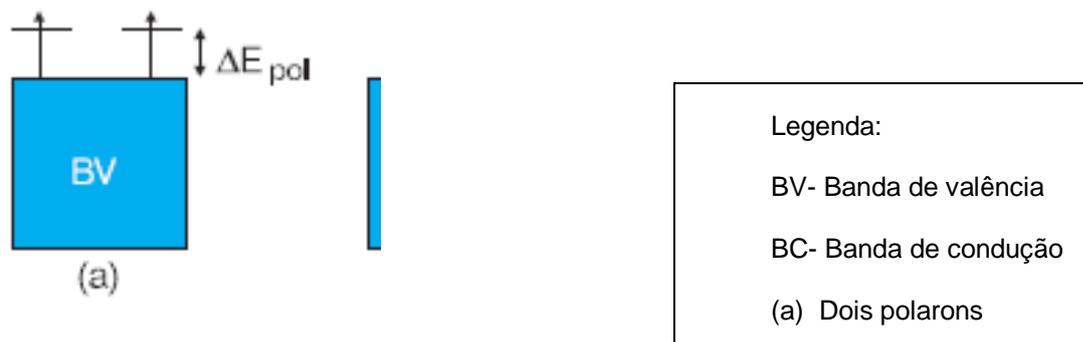


Figura 9 Modelo das bandas para polímero condutor [44]

A literatura define a condução em polímeros condutores (ou polímeros conjugados), como sendo a formação de mecanismos distintos: *sólitons*, *polarons* e *bipolarons*; os quais compreendem em defeitos de carga introduzidos na cadeia polimérica durante a ionização da mesma por um aceitador de elétron [44,51]. Este modelo é o mais aceito atualmente, e baseia-se na formação de níveis de energia entre as bandas de condução e de valência, *polarons* e *bipolarons* [51]. Durante o mecanismo de condução, *polarons* e *bipolarons*, movimentam-se livremente ao longo da cadeia polimérica, resultando em condutividade eletrônica [51].

Os *sólitons*, cargas deslocalizadas na cadeia, podem ser nêutrons (em presença de um radical na cadeia), carregados positivamente (quando ocorre a oxidação da cadeia polimérica), ou carregados negativamente (quando a cadeia polimérica sofre uma redução [51].

Um *polaron*, consiste em um íon radical (radicais cátions ou ânions) associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados na banda *gap*. Quando ocorre a formação do *polaron*, a banda de valência permanece cheia, e a banda de condução vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, pois o nível parcialmente ocupado está localizado na banda *gap* [51].

Os *bipolarons*, são *dications* ou *diânions*, associados a uma forte distorção do retículo.

Como a condutividade em polímeros condutores origina-se através de estados de oxidação e redução, com exceção da PANi que é por protonação, a explicação do mecanismo remete a perda ou ganho de elétrons nas estruturas dos polímeros.

Assim, quando ocorre a oxidação na cadeia polimérica, por exemplo, um cátion radical será formado pela remoção de um elétron da cadeia, constituindo-se em um *polaron*. Ao remover-se um segundo elétron da cadeia polimérica, pode acarretar a criação de mais um estado *polaron*, ou a remoção de um estado *polaron* já existente, constituindo-se em um *bipolaron* [40-51]. Há maior facilidade na formação de um *bipolaron* em relação a formação de dois *polarons*, pois a energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulombiana entre as cargas do mesmo sinal [40].

Segundo Matveeva, que estudou o mecanismo da condutividade elétrica em polímeros conjugados, especialmente formas de PANi dopada com diferentes ácidos, *polarons* e *bipolarons*, são transportadores de cargas dominantes resultantes da dopagem por protonação da PANi, e uma configuração específica de uma ligação dupla entre átomos de nitrogênio e carbono numa cadeia conjugada [52]

### **3.3.3 Influência dos ácidos dopantes de ICPs nas propriedades de transporte das membranas**

Ácidos sulfônicos aromáticos são produzidos por sulfonação de componentes aromáticos com ácido sulfúrico ou ácido sulfúrico fumegante. Em geral, são ácidos fortes, se comparados a ácido sulfúrico, além de higroscópicos, não-voláteis, solúveis em água e solventes polares, e quimicamente estáveis.

Esses ácidos apresentam algumas vantagens quando empregados como dopantes, entre elas:

-Outros grupos funcionais podem ser introduzidos em um núcleo aromático para alterar a propriedade do ácido, o qual pode modificar as propriedades físico-químicas dos polímeros condutores [53].

-Cadeias alquílicas substituídas por ácidos aromáticos são conhecidas por suas propriedades surfactantes, como o ácido dodecil benzeno sulfônico, por exemplo [53].

Dopantes como ácido canforsulfônico (CSA), ácido metano sulfônico e ácido clorídrico, quando adicionados à polianilina na sua forma pura, isolante, podem aumentar a condutividade elétrica em muitas ordens ao polímero.

Pesquisas mostram que com o uso de dopantes funcionalizados é possível obter uma dispersão homogênea modificando as propriedades estruturais, como ocorre com a polianilina, por exemplo [54]. O tamanho, estrutura e natureza da dispersão determinam as características elétricas da blenda, isto é, a resistência à percolação, e a condutividade inicial, como ocorre quando a PAniDBSA é associada ao PS [37].

A esmeraldina base, forma isolante da PAni, pode ser facilmente protonada com uma variedade de ácidos protônicos, como o ácido sulfúrico e ácido hidrocloreídrico, os quais conferem alta polaridade aos polímeros [54].

A relação entre a força do ácido dopante e o potencial de ionização de polímeros conjugados fornecem alta condutividade a complexos dopados como descrito por Han e Elsenbaumer [55].

Ao longo das mudanças elétricas e eletrônicas, a dopagem acarreta alterações na estabilidade térmica, polaridade, e parâmetros de solubilidade, os quais afetam a solubilidade, e dispersabilidade de polianilinas dopadas [54].

Dopantes com longas cadeias poliméricas como ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) podem diminuir o caráter polar do polímero [38,56]. Segundo Cao e colaboradores [38], esse efeito é evidenciado através da solubilidade e dispersabilidade da PAni dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico com solventes não polares, como tolueno e xileno.

### 3.3.4 Aplicações dos Polímeros Condutores

As perspectivas tecnológicas para uso comercial de polímeros condutores projetam-se pela combinação de propriedades e características relativas ao produto, como processabilidade, leveza, condutividade eletrônica, solubilidade em solventes comuns, entre outras. A figura 10 mostra um esquema contendo várias aplicações e propostas para polímeros condutores, em função de suas propriedades.



Figura 10 Aplicações dos polímeros condutores [2]

### 3.3.5 Polianilina

A Polianilina é um importante polímero condutor conjugado, que se destaca entre os demais por sua capacidade de ser dopada a uma forma condutora sem trocar o número de elétrons  $\pi$  (oxidação ou redução) através da protonação por exposição a um ácido protônico apropriado em solução aquosa [58].

O grande interesse tecnológico em torno da PAni e seus derivados, está nas atrativas características do material, como estabilidade química em condições

ambientais, processabilidade, conversão fotoeletroquímica de luz à eletricidade [59], boa reversibilidade redox [59], facilidade de polimerização e dopagem (por ácidos protônicos) [4], associadas ao baixo custo do monômero, além de propriedades únicas.

Estudos garantem que a PANi pode ser processada termicamente quando plastificada com agentes funcionais de protonação como ácidos sulfônicos, ácidos fosfóricos e ésters [60].

### 3.3.5.1 Estrutura e Morfologia da Polianilina

As condições de síntese definem o estado de oxidação da polianilina. A fórmula geral da polianilina pode ser representada pela estrutura mostrada na figura 11, a qual contém  $y$  unidades repetitivas na forma reduzida e  $(1-y)$  unidades repetitivas na forma oxidada.

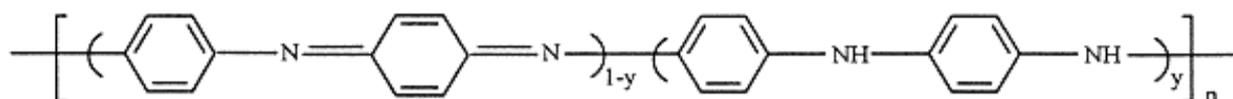


Figura 11 Estrutura geral da PANi [61]

O valor de  $y$  pode sofrer variações contínuas entre 1, cujo polímero apresenta-se completamente reduzido, isto é, contendo apenas nitrogênio amina, e zero, quando o polímero apresenta-se completamente oxidado, isto é, contendo apenas nitrogênio imina [40].

A PANi pode ser considerada como uma classe a parte de polímeros condutores, uma vez que pode ser dopada por protonação, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica [40]. Os nitrogênios imina da PANi podem estar total ou parcialmente protonados, para a obtenção do polímero na forma de sal (forma dopada) [62].

Os principais estados de oxidação da polianilina ocorrem quando  $y$  atinge os valores 0, 0,5 e 1 para as formas pernigranilina, quando o polímero encontra-se na sua forma totalmente oxidada com 50% das aminas convertidas em iminas, esmeraldina, quando polímero encontra-se na sua forma 50% oxidada e com 25% das formas aminas transformadas em iminas, e leucoesmeraldina, quando o polímero apresenta-se na sua forma totalmente reduzida, respectivamente. Os três estados de oxidação mais importantes da PANi estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 Os três estados de oxidação mais importantes da polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e condutora), e Pernigranilina. (a) Base leucoesmeraldina (LEB), (b) Base esmeraldina (EB), (c) Base pernigranilina (PNB), (d) Sal esmeraldina (ES) [44].

Sal de esmera

Base esmeralc

Pernigranilina

---

\* Os valores n

A forma esmeraldina, 50% oxidada, é a mais estável, pois apresenta uma molécula de dopante para cada duas unidades monoméricas [60], e após a dopagem química, realizada por protonação em solução ácida aquosa, o polímero passa de isolante (EB-base esmeraldina) para condutor (ES-Sal esmeraldina), gerando um incremento da condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza em relação à polianilina não-dopada [63]. O grau de protonação decresce com o acréscimo do estado de oxidação do polímero [4]. O parâmetro que descreve a extensão da dopagem nesses sistemas é representado por  $y = [Cl^-] / [N]$  na literatura [63].

Segundo Freitas e colaboradores, os fatores que podem influenciar na condutividade da polianilina são o pH da solução da síntese, o estado de oxidação do polímero e o conteúdo de umidade presente no sistema [43,44]. Além da condutividade elétrica, que pode alcançar a ordem de  $10^2 \text{ S.cm}^{-1}$ , a polianilina apresenta a capacidade de exibir colorações distintas ao variar condições de pH ou potencial elétrico [44, 60].

Após a dopagem química do polímero, é possível reverter esse procedimento por desprotonação ou dedopagem, quando colocada em contato com o polímero na forma de sal, uma base de Brønsted em solução aquosa, como hidróxido de amônio (0,1 a 0,5 mol/L), por exemplo, obtendo-se um pó azul escuro com brilho metálico, a base esmeraldina (EB) [62].

A estrutura e a morfologia da PAni depende do método de síntese, o qual determina a pureza e linearidade da cadeia principal do polímero, como também da dopagem, em específico a natureza do dopante e nível de dopagem, e das condições de processamento do polímero. Portanto a obtenção de estruturas amorfas e cristalinas e morfologias devem-se à variedade de métodos de síntese e dopantes empregados [4].

A microscopia eletrônica de varredura ressalta essa dependência. De acordo com *Wang e colaboradores*, estudos mostraram que a PAni sintetizada quimicamente, isto é, na forma de pó, identificaram uma morfologia granular para amostras dopadas e não dopadas. Porém o tamanho do grão apresentou-se maior para o polímero dopado. Já para os filmes de PAni e derivados, foi identificada uma morfologia fibrilar [64-69].

### 3.3.5.2 Propriedades da Polianilina

A polianilina confere várias propriedades ao material, entre elas destacam-se condutividade elétrica, atividade eletroquímica, ópticas, térmicas, processabilidade, catalíticas e fotovoltaicas.

#### a) Condutividade elétrica

Polímeros condutores como a polianilina, podem adquirir alta condutividade elétrica, quando encontram-se no estado dopado [70]. Os valores da condutividade

podem variar desde isolante até condutor, dependendo do grau de dopagem [71, 72]. É na forma 50% oxidada, esmeraldina, que ocorre o máximo de condutividade da polianilina em função do grau de oxidação [4].

#### b) Propriedades eletroquímicas

O comportamento eletroquímico da PAni é avaliado em função de seus estados de oxidação e protonação através da voltametria cíclica [4]. A voltametria cíclica permite observar os diferentes estados de oxidação e o comportamento da PAni sintetizada quimicamente ou eletroquimicamente quando depositada sobre um eletrodo em solução eletrolítica isenta de monômero [60].

#### c) Propriedades Ópticas

Durante as reações redox da PAni, ocorre mudança de coloração de acordo com o estado de oxidação e protonação. O polímero abrange o amarelo, o verde claro, o verde, o azul e até o violeta, que referem-se às formas protonadas do mesmo, conforme o grau de oxidação: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, respectivamente [4, 60]. A variação nas propriedades ópticas induzida por processos reversíveis em certos materiais, como a dopagem, chama-se eletrocromismo. Tais materiais costumam exibir bom contraste óptico e bom tempo de resposta na mudança de coloração, e podem ser indicados para uso em dispositivos eletrocromáticos [8, 51, 58].

#### d) Propriedades Térmicas

A análise do comportamento térmico dos polímeros é de extrema importância, pois as técnicas de processamento a que estes materiais são submetidos, muitas vezes, utilizam altas temperaturas. Logo, é adequado conhecer as temperaturas de transição, recristalização, fusão, amolecimento e degradação dos polímeros.

Wei e al., citado por Mattoso e Freitas [4], reportaram a Tg da PAni pela primeira vez em 1992, mediante o estudo de filmes de polianilina não dopada (sintetizada quimicamente), obtidos em solução de 1-metil-2-pirrolidona (NMP). As amostras de filme de PAniEB foram submetidas a análise de DMA (análise Dinâmico-mecânica), que mostrou uma variação da Tg (220-140°C) com a quantidade de solvente residual presente na amostra, indicando que o solvente atuava como plastificante para a polianilina, resultando no decréscimo da

temperatura e aumento da faixa de temperatura de processabilidade do material [4, 43].

#### e) Processabilidade

Os polímeros fusíveis, como os termoplásticos, são materiais que adequam-se com facilidade a processamento em artefatos de diferentes formas e tamanhos, o que os permite a viabilização de aplicações tecnológicas [4]. A alta conjugação confere aos PIC uma estrutura muito rígida, que torna difícil a sua solubilização, fusão e deformação termoplástica [60].

A polianilina apresenta vantagens que a destaca entre os polímeros condutores, como estabilidade térmica, e solubilidade a solventes orgânicos quando dopada. A PANi pode ser processada por inúmeras técnicas [4], como:

1. Filmes por solução: formação de filmes por solução através da evaporação do solvente (casting);
2. Filme-gel: géis com microdomínios cristalinos, obtidos por gelificação da solução polímero-solvente antes da evaporação do solvente em condições otimizadas.
3. Filmes depositados por via eletroquímica: obtidos por eletropolimerização do monômero na forma de filmes finos sobre substratos condutores;
4. Fiação por solução: são fibras uniaxialmente orientadas obtidas pela aplicação simultânea de tratamento térmico e estiramento mecânico;
5. Polimerização química *in situ*: obtenção de compósitos poliméricos através do recobrimento superficial de polímeros convencionais pela polimerização *in situ* de polímeros condutores;
6. Blendas poliméricas com polímeros convencionais: obtidas por fusão ou por solução;
7. Técnica de Langmuir-Blodgett: filmes ultra-finos são obtidos por deposição controlada de camadas monomoleculares;
8. Técnica de automontagem: obtenção de filmes ultra-finos através da deposição alternada de polications (polímero condutor) e poliânions (poliácido).

#### f) Propriedades catalíticas

Segundo Gallard e colaboradores [73], a PANi apresenta uma atividade catalítica seletiva. Além disso, a PANi exibe um comportamento catalítico relevante na decomposição do óxido nitroso e na isomeração do butadieno [74].

As propriedades eletrocatalíticas da PANi, permitem a obtenção de um sistema cuja atividade eletroquímica associa dois tipos de processos redox, um vinculado a estrutura do polímero e outro relacionado a vários estados redox possíveis do dopante [60], ambos oriundos da inserção de um heteropoliânion (contraíon).

#### g) Propriedades fotovoltaicas

A polianilina apresenta um comportamento semelhante aos semicondutores tipo p em junções sólidas, pois apresenta efeitos fotoeletrônicos.

Ao ser excitada por diferentes fontes de luz, a PANi produz uma fotocorrente complexa, que sofre influencia da natureza do fluxo luminoso e do estado de oxidação do polímero [60].

### 3.3.5.3 Síntese Química

A PANi pode ser obtida na forma de pó, pela oxidação da anilina em meio ácido. Segundo a literatura [43], os oxidantes mais utilizados são persulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  e o cloreto férrico,  $\text{FeCl}_3$ . Podem ainda ser usados em sua síntese dicromato de Potássio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e permanganato de Potássio,  $\text{KMnO}_4$ .

Como meio reacional, são utilizados soluções de ácidos inorgânicos como HCl, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), e ácidos orgânicos como canfor sulfônico (CSA) ou dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) com pH de 0 a 2 [75].

A relação entre monômero e oxidante pode variar de excesso de monômero, quantidades equimolares até excesso de agente oxidante. Rodrigues e De Paoli estudaram a oxidação da anilina com dicromato de Potássio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , e persulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , e concluíram que, quanto menor a quantidade relativa de oxidante, maior é a condutividade do polímero e menor é o rendimento da reação

[76]. A equação 8 expressa o parâmetro K, que relaciona razão molar entre o monômero e o agente oxidante.

$$K = \frac{n_m \cdot N_m}{n_{ox} \cdot N_{ox}} \quad (8)$$

Onde:

$n_m$ =número de moles de monômero usado na síntese;

$N_m$ =número de elétrons do monômero envolvidos na reação ( 2,5 para a anilina);

$n_{ox}$ =número de moles de oxidante usado na síntese;

$N_{ox}$ =número de elétrons do oxidante envolvidos na reação ( 2 para o persulfato de amônio).

Assim como a síntese química, as condições de síntese eletroquímica influenciam também nas características estruturais e morfológicas do filme formado [75].

Os polímeros condutores podem ser gerados eletroquimicamente por oxidação anódica sobre eletrodos metálicos ou de semicondutores. A síntese eletroquímica ocorre geralmente em uma célula, contendo a solução eletrolítica e o monômero, em meio aquoso ou orgânico [77].

## 3.4 POLIESTIRENO

### 3.4.1 Aplicações

Poliestireno é um polímero não polar, resistente à água, quimicamente inerte e de fácil polimerização [40]. Além de ser adquirido a baixo custo, apresenta boa processabilidade [40].

Quando associado a blendas com polímeros condutores, na forma sulfonada, conduz distribuição randômica de grupos de ácidos sulfônicos na sua cadeia

principal, dando origem a domínios iônicos [78]. Essa associação, confere melhorias na solubilidade e processabilidade dos polímeros condutores.

Em blendas de polianilina dopada, e também naquelas contendo derivados de alguns politiofenos substituídos, ocorre percolação limiar, a qual gera condutividade elétrica no material, e depende do tamanho das partículas, bem como, da eficiência de mistura, e uniformidade dos tamanhos [35]. A figura 12 mostra algumas das aplicações de poliestireno no mercado brasileiro.



Figura 12 Aplicação do PS no mercado brasileiro [40]

### 3.5 SULFONAÇÃO DE POLÍMEROS

Apesar de estudada por vários pesquisadores [79, 80, 81], há carência de informações detalhadas a respeito das reações de sulfonação de poliestireno e propriedades térmicas do produto final [10].

Sulfonação é definida como uma reação de substituição eletrofílica, na qual, um grupamento  $\sim\text{SO}_3\text{H}$  liga-se a uma molécula de um composto orgânico via ligação química ao carbono, ou menos frequentemente, a um átomo de nitrogênio do composto orgânico [82].

Compostos como ácido sulfúrico e trióxido de enxofre, e seus complexos, como sulfato de alquila e alcil, e ácido clorosulfônico, são comumente utilizados como

agentes sulfonantes. Menos freqüentemente, outros componentes como ácido fluorsulfônico, dióxido de enxofre, sulfitos e sulfatos de alquila clorato sulfuril, e ácido sulfônico N-piridinium são também utilizados [82].

Os primeiros relatos sobre sulfonação de polímeros de alta massa molecular, como o poliestireno, foram publicados antes da segunda guerra mundial [79]. Desde então, o emprego de polímeros sulfonados em várias aplicações industriais tem sido reportado. Estes materiais podem ser utilizados satisfatoriamente em inúmeras aplicações industriais, devido ao interesse em suas propriedades mecânicas, e químicas, para a produção de blendas compatíveis de polímeros não miscíveis, materiais de troca iônica, membranas para osmose reversa e ultrafiltração, plastificantes para concretos livre de macro-defeitos, e compósitos condutores [10].

### 3.5.1 Sulfonação Homogênea

Em geral, a reação de sulfonação de PS em uma fase homogênea, é realizada em hidrocarbonetos ou solventes clorados.

TURBAK (1962) sulfonou o PS e poli(viniltolueno) em uma fase homogênea via reação com complexos de fosfato de trietila e trióxido de enxofre, como agentes de sulfonação, em dicloroetano, sem reticulação significativa. Os produtos de sulfonação foram obtidos pela adição de trióxido de enxofre líquido na solução de fosfato de trietila em dicloroetano a 25°C.

MAKOWSKI (1975) e colaboradores [80] prepararam um poliestireno levemente sulfonado pela utilização de complexos de sulfato de acetila como agentes de sulfonação em uma solução de dicloroetano. Nesta reação, as funcionalidades iônicas aleatórias ao longo das cadeias poliméricas foram geradas sem degradação significativa ou reticulação do produto de reação. Esse método de sulfonação homogênea de PS é o mais reportado na literatura.

VINK (1981) [83] preparou ácido poliestireno sulfônico (PSSA) em ciclohexano usando  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ou pentóxido fosfórico ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) como acelerador. A reação foi realizada a uma temperatura levemente elevada (40°C) para prevenir a separação de fase em solução de ciclohexano. Preparou sulfonado por reação homogênea em

uma solução de PS em ciclohexano com uma mistura concentrada de  $H_2SO_4$  e pentóxido fosfórico,  $P_4O_{10}$ .

THALER (1983) [84] realizou a reação de sulfonação de PS também em uma solução de ciclohexano, contudo, sulfatos de alcil solúveis em hidrocarbonetos produzidos pela reação com trióxido de enxofre e ácido clorosulfônico foram usados como agentes sulfonantes. THALER [84] concluiu que a sulfonação de PS com sulfato de acetila é fácil em solventes clorados, porém inefetiva em ciclohexano. A baixa sulfonação deve-se provavelmente a uma menor solubilidade do sulfato de acetila em solventes de hidrocarbonetos.

WEISS (1991) [85] realizou a sulfonação do copolímero tribloco de poli(estireno-etileno/butileno-estireno-SEBS) com uma concentração de grupos  $\sim SO_3H$  acima de 18% em mol com sulfato de acetila como agente sulfonante em solução de dicloroetano [85]. As soluções de dicloroetano e sulfato de acetila foram utilizadas na reação de sulfonação de acordo com o método desenvolvido por MAKOWSKI (1975) [80], exceto o tempo de reação que foi estendido de 1 a 2 horas. Ambos os métodos obtiveram bons resultados.

KUCERA e JANCAR(1998) [82] seguiram o método desenvolvido por MAKOWSKI (1975) [80]. O efeito da concentração de ácido sulfúrico no rendimento da sulfonação foi avaliado para a sulfonação homogênea. Após concluírem seus estudos sobre sulfonação de polímeros de alta massa molar, como o PS, identificaram características relativas ao método de preparação de ionômeros sulfonados. Entre as características observadas, estão:

1. uma distribuição randômica de grupos  $\sim SO_3H$  inseridos ao longo da cadeia de PS;
2. uma heterogeneidade mínima de cadeia-a-cadeia;
3. sulfonação realizada sem degradação significativa do polímero;
4. caracterização de SPS pode ser simplificada pelo uso de polímeros com baixa distribuição de massa molar.

### 3.5.2 Sulfonação Heterogênea

Na reação de sulfonação heterogênea, o polímero sulfonado e o agente de sulfonação apresentam-se em fases distintas. Essa reação apresenta uma vantagem em relação à reação de sulfonação homogênea, pois evita transtornos com maior facilidade com solventes por sulfonação de PS em fase heterogênea, isto é, sólido-líquido ou sólido-gás, uma vez que há agentes de sulfonação (trióxido de enxofre e ácido clorosulfônico, por exemplo) mais efetivos que sulfato de acetila, devido a sua menor solubilidade em hidrocarbonetos.

Conforme Kucera e colaboradores [81], somente Carrol e Eisenberg, e Kim e Salovey mencionaram a reação de sulfonação em fase heterogênea em seus trabalhos. No método de Carrol e Eisenberg, citado por Kucera e colaboradores [81], um fino pó de PS foi misturado a temperatura ambiente com ácido sulfúrico 100% contendo uma concentração razoável de catalisador de íon de prata. A reação se processou em até 15 minutos, porém houve dificuldades na etapa de separação do ácido poliestirenosulfônico da solução.

Kim e Salovey, citado por Kucera [81], descreveram a sulfonação heterogênea sólido-gás de um poliestireno reticulado monodisperso, tratado com trióxido de enxofre sobre ácido sulfúrico fumegante para sulfonar a superfície dos pellets. A fase gás da sulfonação é responsável pela prevenção do inchamento dos pellets de PS [81]

### 3.6.3 Ionômeros Sulfonados

Ionômeros sulfonados são componentes macromoleculares que contém uma quantidade mínima de grupos sulfônicos ( $\sim\text{SO}_3\text{H}$ ) em sua cadeia principal, geralmente inferior a 10% em mol [8,10]. Diferenças nas propriedades do material, entre ionômeros e seus precursores não-iônicos, devem-se a agregação de grupos iônicos em microdomínios, a qual pode atuar como ligações cruzadas e definir o caminho do transporte iônico no material.

Segundo CÁNOVAS [8], Eisenberg e autores propuseram um modelo para explicar a relação existente entre propriedades especiais apresentadas pelos

ionômeros e sua morfologia. Tal postulado, relata que, iônmeros contendo grupos iônicos, ligados diretamente a cadeia principal, de forma aleatória, formam pares iônicos como resultado de forças atrativas eletrostáticas. Os pares de íons agregados formam quádruplos, sêxtuplos e agregados maiores, chamados de múltiplos. Os múltiplos decrescem a mobilidade de segmentos poliméricos adjacentes. Através do aumento do conteúdo de íons, regiões parcialmente imobilizadas iniciam sobreposição. Eventualmente, para alto conteúdo de íons, as regiões imobilizadas começam a formar grandes domínios, chamados de “*clusters*”, no qual o material exibe um comportamento de fases distintas, incluindo uma segunda transição vítrea a altas temperaturas do que aquela da matrix. A restrição nos movimentos provoca arranjos estruturais com alterações do volume livre do polímero [8].

### 3.5.4 Agentes de Sulfonação

Agentes de sulfonação estão classificados de acordo com o tipo de reação a que são associados. Existem três grupos distintos: agentes eletrofílicos, agentes nucleofílicos e agentes que reagem com radicais [81].

A primeira classificação, corresponde aos derivados do trióxido de enxofre, ácido sulfúrico, ácido clorosulfônico, ácido fluorsulfônico, ácido amido-sulfônico, derivados halogenados de ácido sulfúrico, são alguns exemplos de agentes de sulfonação eletrofílicos [81].

A segunda classe agrega agentes como sulfitos, sulfitos hidrogenados, e dióxido de enxofre, os quais reagem com derivados halogenados, e compostos insaturados contendo múltiplas ligações.

A terceira classe é composta por agentes que reagem via radicais livres, como mistura de gases, do tipo dióxido de enxofre e cloro ( $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ - sulfocloração), ou dióxido de enxofre e oxigênio ( $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ - sulfooxidação).

### 3.5.5 Condições de Reação de Sulfonação

Na escolha das condições de sulfonação deve-se considerar alguns fatores. São eles [82]:

1. grau de sulfonação, isto é, o número de grupos  $\sim\text{SO}_3\text{H}$  que entram no anel aromático;
2. o tipo de isômeros formados;
3. rendimento de ácido sulfônico (redução da desulfonação).

As reações de sulfonação descritas na literatura são realizadas, geralmente, numa ampla gama de temperatura, a qual pode variar de  $-20$  a  $300^\circ\text{C}$  [82].

Segundo Kucera [82], sulfonação realizada a altas temperaturas, gera produtos com alto grau de sulfonação. Há outros fatores que influenciam nas propriedades do produto final, como a quantidade de agente sulfonante adicionada à reação, o tempo de reação, e a quantidade de polímero utilizada.

### 3.5.6 Grau de Sulfonação

O grau de sulfonação do polímero indica a percentagem em mol de grupos sulfônicos presentes na cadeia polimérica, e pode ser obtido por titulação volumétrica. As expressões 7,8 e 9 mostram como o grau de sulfonação é calculado.

$$X = \frac{W}{MM} \quad (7)$$

$$M_{\text{NaOH}} = N_{\text{NaOH}} X V_{\text{NaOH}} \quad (8)$$

$$SD = \left( \frac{M}{X} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde:  $M_{(\text{NaOH})}$  é a molaridade da solução padrão de NaOH,  $V_{(\text{NaOH})}$  é o volume da solução (ml) necessário para neutralizar o meio,  $W$  é a massa da amostra (g),  $SD$  é o grau de sulfonação, e  $MM$  é a massa molar da unidade monomérica, 104 para o estireno, e 93,1 para a anilina. [86, 87].

## 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.), e anilina (Nuclear).

Para a síntese da polianilina foram utilizados Persulfato de Amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Synth), Anilina  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  previamente purificada, Ácido clorídrico HCl (Nuclear) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Synth). Ácido canforsulfônico - CSA (Aldrich) e ácido p-toluenosulfônico - p-TSA (Vetec) foram empregados para a dopagem da polianilina esmeraldina base.

Na etapa de sulfonação da polianilina foram usados 1,2 dicloroetano (Synth), ácido clorosulfônico (Vetec) e acetona (Nuclear).

Na etapa de sulfonação de poliestireno, foram utilizados PS cristal, anidrido acético, diclorometano, ácido sulfúrico, 2-propanol, hidróxido de sódio, metanol, cloreto de sódio, biftalato de potássio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ).

Nos ensaios de eletrodialise foram empregados KCl e NaCl (Fluka), sem prévia purificação, e as membranas comerciais Selemion CMT e Selemion AMV.

### 4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA

Para a síntese da polianilina na forma condutora, foi empregado um reator de vidro de 2 litros de capacidade, com agitação mecânica e resfriamento controlados. O polímero foi obtido 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  $K=2,3$  (equação 8) e concentração de HCl=6 M, conforme estudos prévios de otimização das condições de síntese com vistas no melhor rendimento e melhor condutividade [28, 60]. O agente oxidante foi adicionado lentamente, mantendo a mistura reacional sob agitação durante 6 horas a  $-5^\circ\text{C}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) [53, 57].

Após a síntese, os polímeros obtidos foram filtrados, dedopados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e redopados com diferentes ácidos. Produziram-se polianilinas dopadas com *p*-TSA, e CSA. A concentração do ácido dopante usada foi de 1,5 M [26].

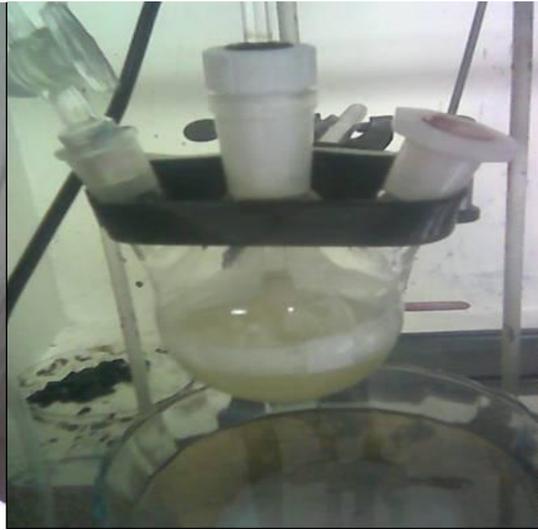
## 4.3 SULFONAÇÃO

### 4.3.1 Poli(estireno-sulfonado) - SPS

Poliestireno puro foi sulfonado a  $70^\circ\text{C}$  com sulfato de acetila de acordo com o procedimento utilizado por Martins [40]. O método é semelhante ao patenteado por Makowski et al., 1975 [80], difere apenas na etapa de solubilização do poliestireno em um outro solvente. Esse método de sulfonação homogênea é o mais descrito na literatura [10, 82]. O roteiro realizado para a obtenção do PS sulfonado compreende 4 etapas distintas, apresentadas na seqüência de fotos da figura 13, e o produto final está visualizado na figura 14.



a)



b)



c)



d)

Figura 13 Etapas da obtenção do poli(estireno sulfonado): a) preparação da solução de sulfato de acetila; b) reação de sulfonação c) e d) isolamento do polímero .



Figura 14 Produto final, SPS.

Na etapa 1, a solução foi preparada pela mistura de uma quantidade de diclorometano e anidrido acético sob atmosfera inerte ( $N_2$ ). A solução foi resfriada a  $0^\circ C$  e ácido sulfúrico 95-97% foi adicionado cuidadosamente. A mistura da reação foi mantida até obter-se uma solução homogênea clara a temperatura ambiente. O procedimento de preparação do agente de sulfonação antecedeu a reação de sulfonação.

Na etapa 2, uma quantidade determinada de poliestireno foi dissolvida em diclorometano em um balão de três bocas equipado com um agitador mecânico, termômetro, e purgado com  $N_2$  durante toda a reação (2 horas). O balão contendo a solução foi aquecido a  $70^\circ C$  sob agitação por 2 horas. A solução tornou-se amarela clara após a adição do agente de sulfonação. A adição de 2-propanol por 30 minutos cessou a reação. Após o término, a solução é resfriada a temperatura ambiente.

Na etapa 3, SPS foi precipitado mediante o gotejamento da solução preparada em um volume de 1L de água fervida. Após, o produto foi filtrado e seco em uma estufa. Após a secagem, o produto foi submetido à moagem criogênica, obtendo-o então na forma de pó. Em sequência, SPS em pó passou por inúmeras lavagens d'água, para promover a eliminação do solvente e hidrólise do sulfato de acetila. Depois, o produto foi filtrado e seco em uma estufa.

Na última etapa, o grau de sulfonação da amostra de  $PS-SO_3H$  foi determinado por titulação com solução padrão de  $NaOH$   $0,01 mol.L^{-1}$  em metanol. As titulações foram realizadas pela dissolução de 200mg de SPS em 50ml de metanol. O grau de

sulfonação (SD) é expresso como percentual em mol de unidades repetidas de estireno sulfonado. O polímero sulfonado obteve 22% de grau de sulfonação.

### 4.3.2 Síntese da Polianilina Sulfonada - SPAN

A PANi HCl sintetizada foi utilizada como precursora para obtenção da SPAN. A mesma foi solubilizada em 270 mL de 1,2 dicloroetano, sendo aquecida até 80°C. A seguir, gotejou-se lentamente uma solução de ácido clorosulfônico em 1,2 dicloroetano na solução contendo PANi durante 30 minutos. A reação foi mantida por 5 horas sob agitação com um sistema de refluxo, para evitar a perda do dicloroetano.

Ao término do período de reação, todo o dicloroetano foi retirado. Em uma etapa seguinte acrescentou-se água para promover a hidrólise, elevando a temperatura a 100°C, deixando reagir por mais 4 horas. Finalmente o produto foi precipitado em acetona, filtrado sob vácuo e seco em estufa a 60°C durante 24 horas. O grau de sulfonação obtido para a SPAN foi 23%. A figura 15 mostra uma sequência simplificada da obtenção da polianilina dopada e a polianilina sulfonada.

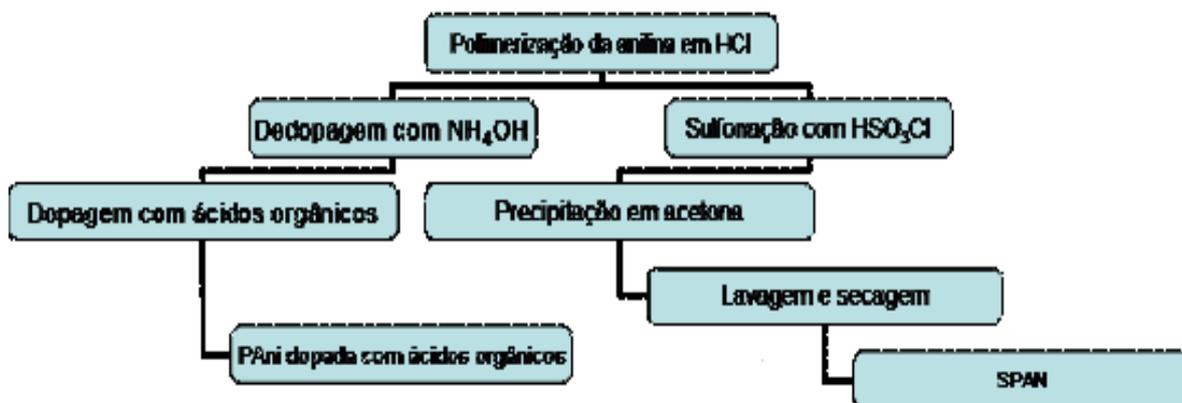


Figura 15 Esquema simplificado da obtenção da PANi e SPAN

#### 4.4 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram preparadas misturando poliestireno de alto impacto (HIPS), polianilina na forma condutora e poliestireno sulfonado de acordo com o método descrito a seguir.

HIPS, PANi e SPS foram solubilizados em um solvente comum, como tetracloroetileno. Para a solubilização de SPS, foi acrescentado ao tetracloroetileno uma quantidade mínima de dimetilformamida (DMF). Após, a PANi foi dispersada na matriz polimérica de SPS/HIPS, usando um agitador Fisaton a 1000 rpm.

A solução obtida permaneceu em repouso por 2 horas, para evitar a formação de bolhas. Após este período, as membranas foram produzidas sobre placas de vidro com um especímetro com fresta sobre vidro de 0,25mm, deixando o solvente evaporar lentamente durante 24 horas a temperatura ambiente. A quantidade total de solvente usada foi de 25 mL. Foram utilizados 10% e 20% em massa de polianilina e poliestireno sulfonado, respectivamente. A figura 16 mostra as membranas SPS/HIPS, SPAN/SPS/HIPS, PANiTSA/SPS/HIPS, e PANiCSA/SPS/HIPS (ver tabela 2).



a)



b)



c)



d)

Figura 16 Membranas desenvolvidas: a) MSPH, b) MSSPH, c) MTSPH e d) MCSPH.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram denominadas conforme o polímero base (matriz), e tipo de dopante (

Tabela 4):

Membrana	HIPS(%)	SPS(%)	PAni(%)	Dopante	SPAN (%)
MSPH	80	20	0	-	-
MCSPH	70	20	10	CSA	-
MTSPH	70	20	10	p-TSA	-
MSSPH	70	20	10	-	10

Tabela 4 Identificação e composição das membranas sintetizadas

### 4.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

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

### 4.5.2 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As membranas foram analisadas na forma de filme, com tamanho de 200 x 70 mm, utilizando um Analisador Dinâmico Mecânico modelo DMA 2980 da TA

Instruments, em um intervalo de temperatura de  $-100$  a  $150$  °C. A taxa de aquecimento usada foi de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  com frequência de  $1\text{Hz}$ .

### **4.5.3 Espectroscopia Infravermelho (FTIR)**

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 modelo Spectrum 1000 da Perkin Elmer.

### **4.5.4 Morfologia**

A análise superficial das membranas foi efetivada utilizando microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 20. As amostras foram previamente metalizadas com ouro.

### **4.5.5 Eletrodialise**

Para os ensaios de eletrodialise, foi utilizado um sistema compreendido por uma célula de três compartimentos, eletrodos de platina e aço inoxidável, os quais foram empregados como ânodo e cátodo, respectivamente, uma membrana aniônica, a Selemion AMV (Asahi Glass), e as membranas catiônicas produzidas no laboratório, as quais estão relacionadas na tabela 1, bem como a membranas catiônica Selemion CMT (Asahi Glass), para comparação da eficiência.

As membranas foram fixadas entre espaçadores presentes entre os compartimentos da célula. O fluxo turbulento foi promovido por meio de bombas. A célula com capacidade de  $700\text{ml}$  de volume em cada compartimento, e as membranas permaneceram equilibradas na solução de trabalho por 24 horas antes dos ensaios. Uma pré-eletrodialise de 20 minutos antecedeu os ensaios, para atingir um estado pseudo-estacionário entre membrana e solução. Após esse procedimento, ocorreu a troca das soluções por novas, e o ensaio foi reiniciado. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada. A corrente

aplicada em todos os ensaios foi de 12mA, em um tempo de ensaio de 180 minutos. As membranas desenvolvidas foram ensaiadas 3 vezes afim de obter a reprodutibilidade dos resultados. A figura 17 mostra uma célula de ED com três compartimentos.

Figura 17 Célula de eletrodialise com três compartimentos.

#### 4.5.5.1 Curvas potencial-corrente

As curvas potencial-corrente foram obtidas na mesma célula utilizada nos ensaios de eletrodialise. A área de trabalho de todas as membranas foi de  $16\text{cm}^2$ . A queda de potencial através das membranas, foi medida por eletrodos de calomelano imersos em capilares de Luggins, seguido da medida da diferença de potencial entre os dois lados da membrana. Um fluxo turbulento foi promovido por meio de bombas. Soluções sintéticas de NaCl e KCl na concentração de 0,01M, foram empregadas em ambos os lados da membrana. A variação do potencial foi monitorada em intervalos de tempos de 2 minutos, com o aumento da corrente continuamente.

#### 4.5.5.2 Análise Química

O fotômetro de chama modelo Digimed DM-61, possibilitou a determinação das concentrações de sódio das alíquotas retiradas da solução NaCl 0.01M do compartimento do meio, durante os ensaios de ED. Antes da análise, as alíquotas de NaCl foram diluídas para possível leitura do equipamento.

#### 4.5.5.3 Grau de Sulfonação

O grau de sulfonação da SPAN e PS foram determinados por titulação volumétrica. Empregou-se um titulador automático modelo titroline alpha da Schott para a efetivação da técnica. Os reagentes utilizados foram: hidróxido de sódio, metanol, fenolftaleína e biftalato de potássio.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

Em geral, o processamento de membranas envolve etapas de mistura nas quais os polímeros são submetidos a temperaturas relativamente altas, por isso a necessidade do conhecimento do comportamento térmico dos materiais utilizados. Um exemplo de processamento realizado sob altas temperaturas em etapas de misturas é a extrusão. Visando um aprofundamento no perfil térmico dos materiais, foram realizados ensaios termogravimétricos (TG).

O termograma da figura 18 apresenta a análise termogravimétrica da PAni dopada com CSA, onde observam-se diferentes estágios de variação de massa durante a degradação da amostra, cada um sendo representado por um pico na DTG (derivada da curva termogravimétrica) relativos à temperatura onde o processo de decomposição apresenta velocidade máxima. O primeiro pico em 76,6°C, refere-se à perda de umidade residual e outros compostos instáveis formados durante a síntese do polímero [26]. O segundo e terceiro picos na DTG em 286,5°C e 331,1°C, referem-se à perda de massa relativa à decomposição do ácido dopante [26]. A quarta perda de massa, na DTG em 468,2°C, pode ser atribuída à degradação da cadeia polimérica do HIPS( termograma da figura 21).

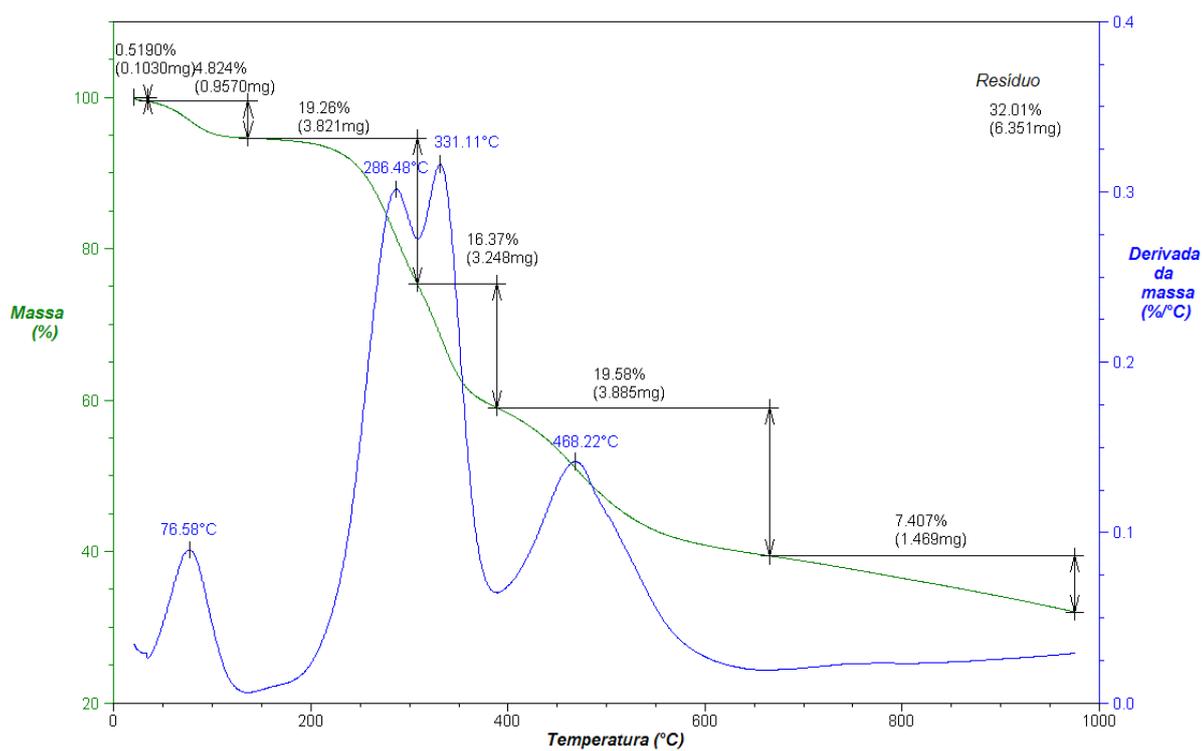


Figura 18 Termograma da PAni CSA

O termograma da figura 19 apresenta a análise termogravimétrica da PAni dopada com CSA, onde observam-se diferentes estágios de variação de massa durante a degradação da amostra, cada um sendo representado por um pico na DTG (derivada da curva termogravimétrica) relativos à temperatura onde o processo de decomposição apresenta velocidade máxima. O primeiro pico em 75,7°C, refere-se à perda de umidade residual e outros compostos instáveis formados durante a síntese do polímero [26]. O segundo e terceiro picos na DTG em 262,4°C e 314,6°C, referem-se à perda de massa relativa à decomposição do ácido dopante [26]. A quarta perda de massa, na DTG em 514,7°C, pode ser atribuída à degradação da cadeia polimérica do HIPS( termograma da figura 21).

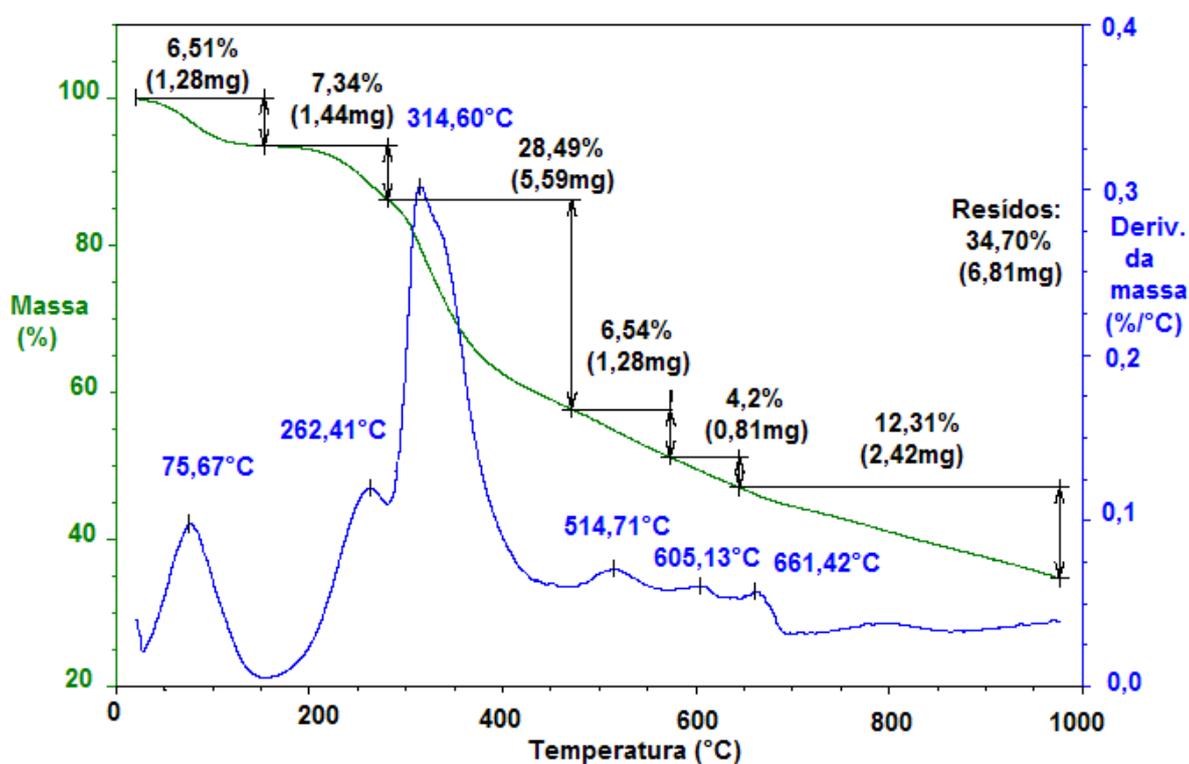


Figura 19 Termograma da PAni/TSA

No termograma da figura 20, são evidenciados os picos na DTG da amostra SPAN do ensaio. O primeiro, em 93,2°C, refere-se à perda de umidade residual e outros compostos da síntese do polímero. Os segundo, terceiro e quarto picos em 311,2°C, 772,9°C e aproximadamente 860°C podem ser atribuídos à degradação da cadeia polimérica. A SPAN apresentou teor de resíduos superior à PANi/CSA, significa que o polímero sulfonado tem maior resistência à decomposição que a PANi não modificada [26].

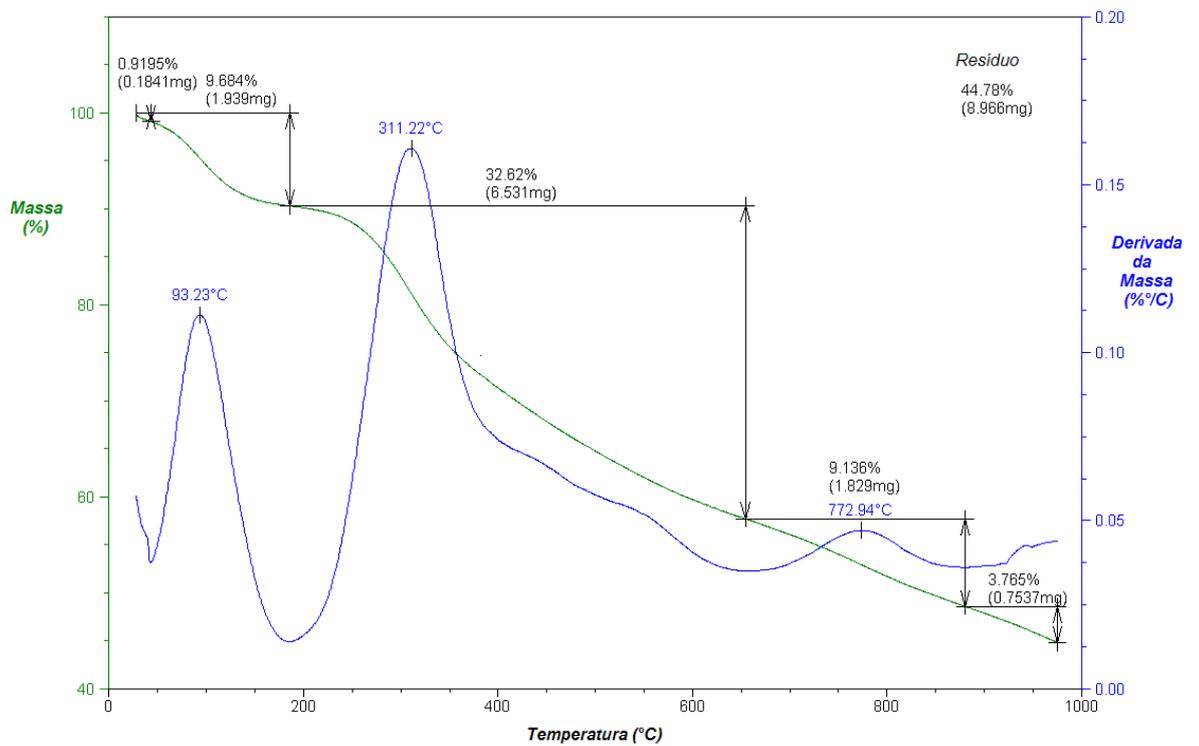


Figura 20 Termograma da SPAN

O termograma da figura 21 mostra o início da perda de massa do SPS com a temperatura em aproximadamente 200°C, A perda de massa relativa à cadeia polimérica do SPS é atribuída ao pico na DTG de 472,5°C.

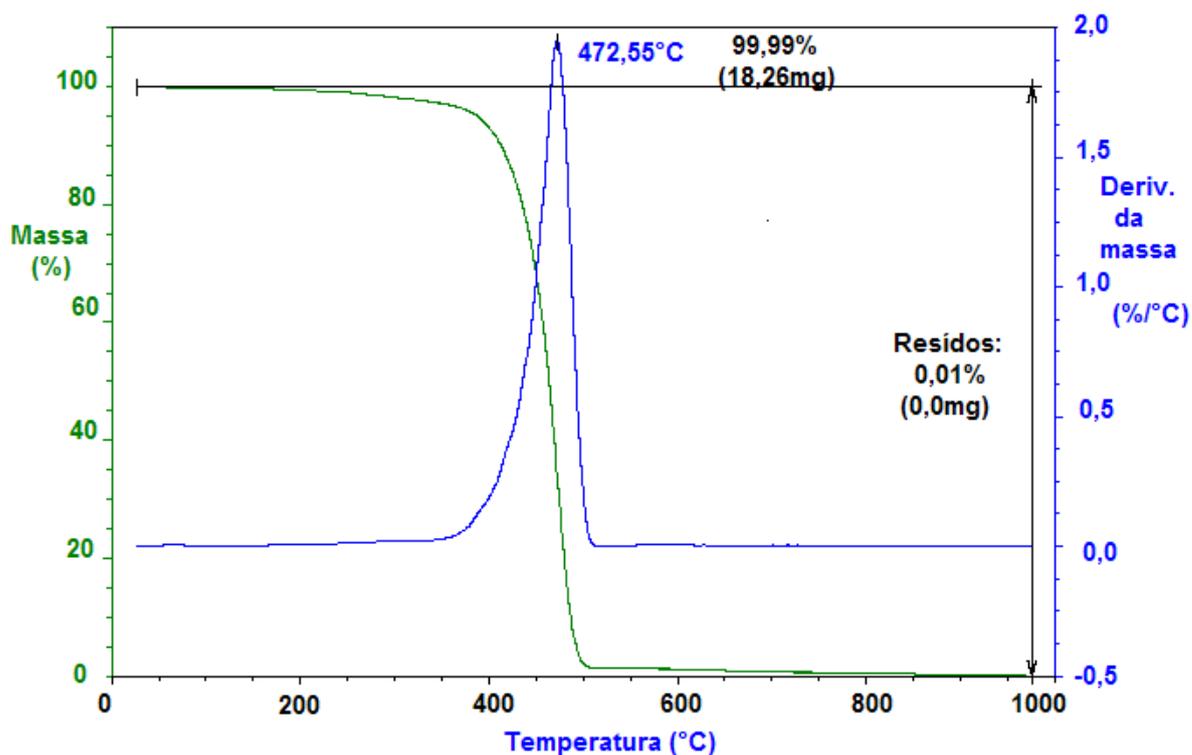


Figura 21 Termograma do SPS

O termograma da figura 22 mostra a perda de massa no pico da DTG do HIPS com a temperatura 439,7°C, atribuído à perda da cadeia polimérica.

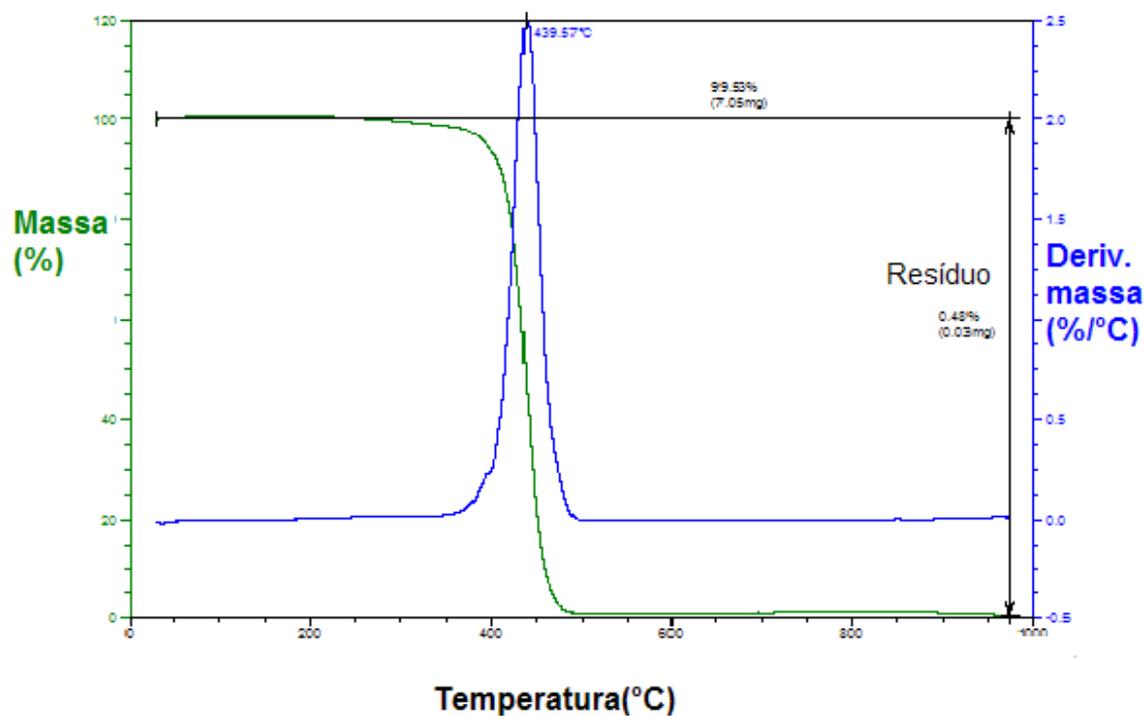


Figura 22 Termograma do HIPS

Na figura 23, observa-se um perfil de degradação da membrana MSPH bastante diferente daquele da PAni. Observa-se que a decomposição ocorre em duas etapas: a primeira ocorre com pico DTG em 145,7°C, correspondendo ao início da degradação da cadeia de SPS, e a segunda, atribuída à decomposição da cadeia polimérica do HIPS, ocorre com velocidade máxima em 455,9°C (termogramas das figuras 21 e 22) [26]. O primeiro processo pode ser atribuído à perda de compostos pouco estáveis termicamente presentes nas amostras de SPS.

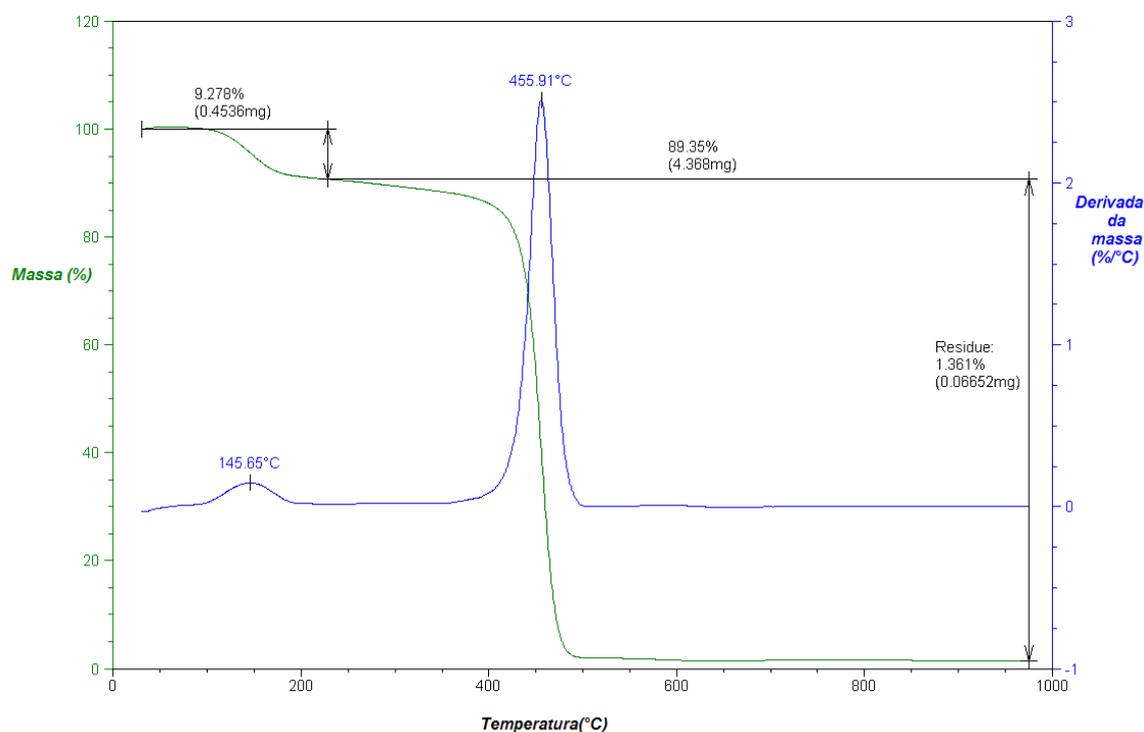


Figura 23 Termograma da membrana MSPH

Na figura 24, pode-se observar três processos distintos de perda de massa da amostra MCSPH. As duas primeiras em 156,4°C e 301,5°C correspondem à perda pela amostra de compostos instáveis (oligômeros e dopante CSA) presentes na amostra de PS-SO<sub>3</sub>H. A segunda perda, 301,5°C, corresponde à decomposição do dopante CSA e pode ser atribuída à volatilidade e à interação de cada grupamento ácido com o polímero [26]. A terceira, 460,6°C, é relativa à decomposição dos polímeros constituintes da amostra (SPS, HIPS, PAni/CSA) e que está relacionada com a afinidade do polímero com o ácido dopante da PAni. A associação da PAni/CSA com a matriz SPS/HIPS, através da blenda, promoveu um aumento da resistência térmica da membrana MCSPH, isto pode ser observado pela análise dos termogramas das figuras 20, 25 e 26. Os picos de perda de massa da membrana MCSPH em relação aqueles obtidos com a PAniCSA, sofreram deslocamento inicial de 76°C para 156,4°C. Tal deslocamento pode ser atribuído à incorporação da PAniCSA à matriz SPS/HIPS.

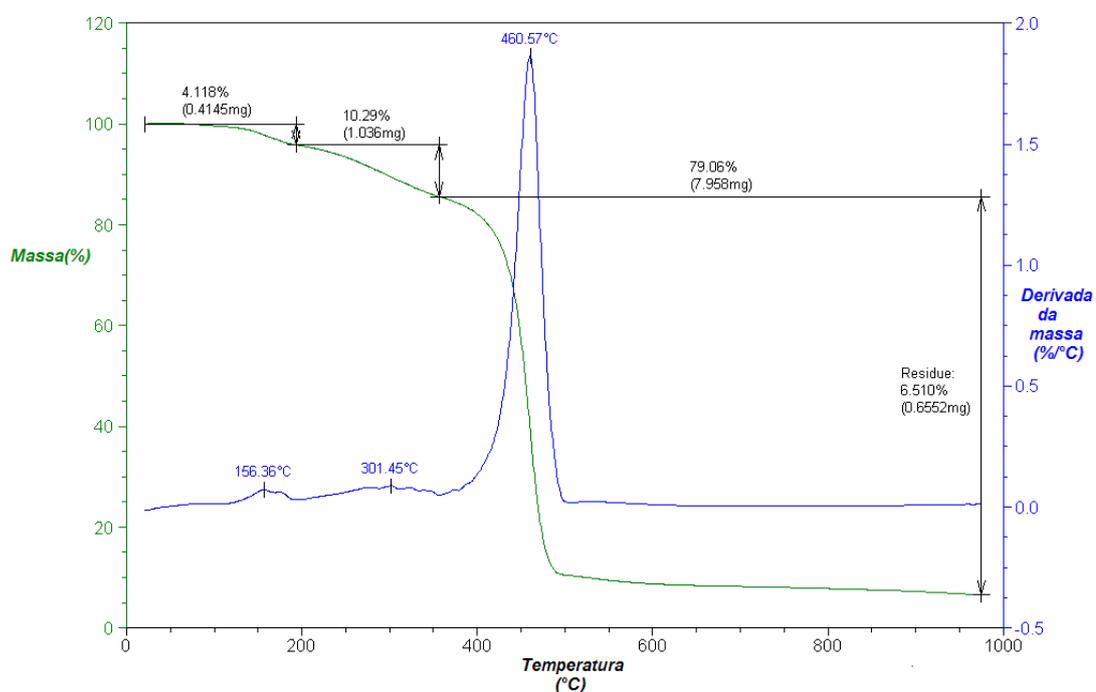


Figura 24 Termograma da membrana MCSPH

A tabela 5 mostra as perdas de massa nos picos da DTG relativos as amostras da PAni/CSA, MSPH e MCSPH.

Tabela 5 Perdas de massa das amostras PAni/CSA, MSPH e MCSPH.

	1°Perda	2° Perda	3° Perda	4° Perda
Amostra	T(°C)	T(°C)	T(°C)	T (°C)
	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)
PAni/CSA	76,6	286,5	331,1	468,2
MSPH	145,6	-	455,9	-
MCSPH	156,3	301,4	460,5	-

Na figura 25, o termograma apresenta o comportamento térmico da membrana MSSPH com três picos de DTG, sendo os dois primeiros relativos à perda de massa relacionada com o PS-SO<sub>3</sub>H, e a SPAN, respectivamente. O terceiro pico DTG refere-se à cadeia polimérica da amostra da membrana MSSPH. Os termogramas das figuras 20, 23 e 25 demonstram que a incorporação da SPAN à matriz SPS/HIPS foi efetivada, uma vez que esta promoveu um aumento na resistência térmica da membrana MSSPH. Isto pode ser evidenciado pelo deslocamento dos picos de perda de massa da SPAN e MSSPH.

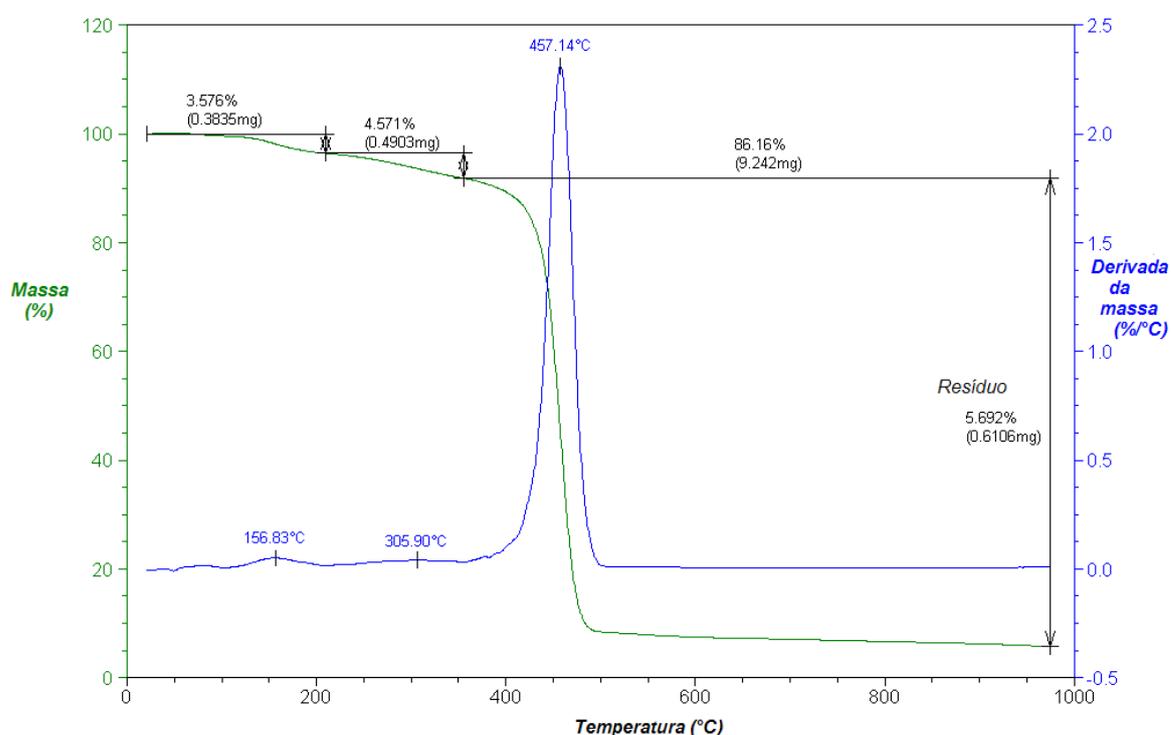


Figura 25 Termograma da membrana MSSPH

A tabela 6 mostra as perdas de massa relativas as amostras da SPAN, MSPH e MSSPH.

Tabela 6 Perdas de massa relativas as amostras da SPAN, MSPH e MSSPH.

	1°Perda	2° Perda	3° Perda	4° Perda
Amostra	T(°C)	T(°C)	T(°C)	T (°C)
	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)
SPAN	93,2	311,2	772,9	860
MSPH	145,6	-	455,9	-
MSSPH	156,8	305,9	457,1	-

Na membrana MTSPH, o primeiro pico na DTG em 131,4°C na figura 26 corresponde ao início da perda de massa relativa ao PAniTSA e SPS (termogramas das figuras 19 e 21, respectivamente). O segundo pico na DTG em 459,8°C, representa a perda de massa da cadeia polimérica, PAni TSA, mais de 28,5% degradada, SPS e HIPS( termogramas das figuras 19, 21, e 22, respectivamente).

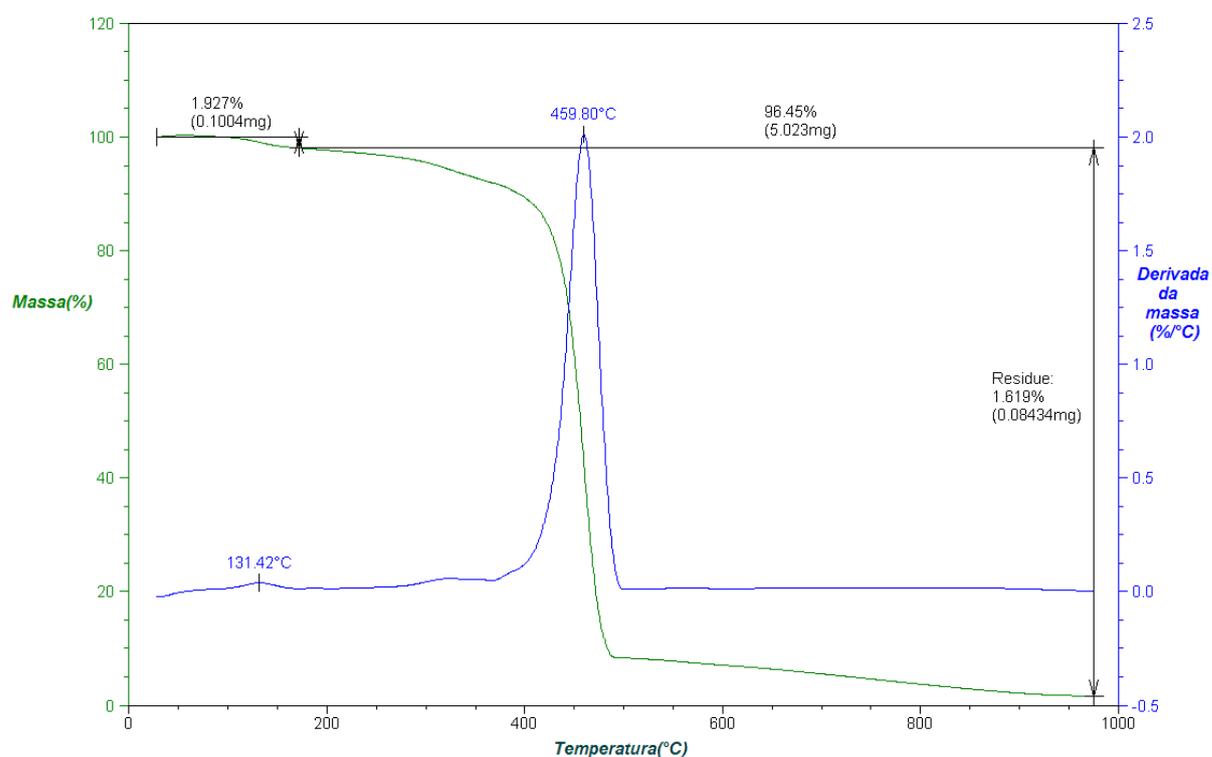


Figura 26 Termograma da membrana MTSPH

Na figura 27, observa-se o início da degradação para a amostra MSPH (em vermelho na legenda) em torno 120°C (pico DTG em 145,7°C), enquanto que para as membranas contendo polianilina, a degradação inicia-se em torno de 130°C (pico DTG em 157°C), o que indica que as membranas cuja composição incluem PAni podem ser submetidas a temperaturas mais altas, contanto que sejam inferiores a 157°C. Portanto, as membranas que possuem PAni na sua composição apresentam maior estabilidade térmica que as demais, e perfis das curvas semelhantes.

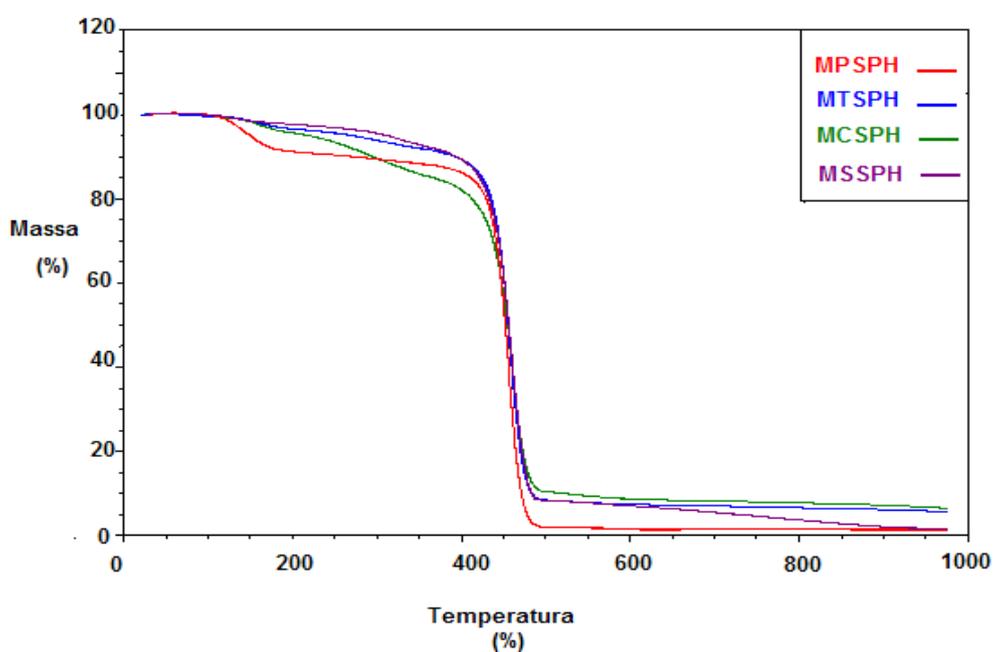


Figura 27 Termograma das membranas MSPH, MCSPH, MSSPH e MTSPH.

As tabelas 7, 8 e 9 mostram o comportamento térmico das membranas, a análise das perdas de massa referentes aos resultados dos termogramas, e resíduos das membranas desenvolvidas oriundos da análise de TGA, respectivamente.

Tabela 7 – Comportamento Térmico das membranas MSPH, MCSPH, e MSSPH no ensaio de análise TG no intervalo de temperatura de 25 a 1000°C.

<b>Membrana</b>	<b>Pico na DTG (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
<b>MSPH</b>	455,9	89,3
<b>MCSPH</b>	460,5	79,0
<b>MSSPH</b>	457,1	86,1
<b>MTSPH</b>	459,8	96,4

Tabela 8 - Análise das perdas de massa referentes aos resultados dos termogramas.

<b>Amostra</b>	<b>1°Perda</b>		<b>2°Perda</b>		<b>3°Perda</b>	
	<b>T(°C)</b>	<b>Massa(%)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Massa(%)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Massa(%)</b>
<b>MSPH</b>	145,6	9,2	-		455,9	89,3
<b>MCSPH</b>	156,3	4,1	301,4	10,3	460,5	79,0
<b>MSSPH</b>	156,8	3,5	305,9	4,5	457,1	86,1
<b>MTSPH</b>	131,4	1,9			459,8	96,4
<b>PAni/CSA</b>	76,6	4,8	286,5	19,2	331,1	18,4
<b>PAni/TSA</b>	75,7	6,5	262,4	7,3	314,6	28,5
<b>SPAN</b>	93,2	9,7	311,2	32,6	772,9	9,1
<b>SPS</b>	-	-		-	472,5	99,9
<b>HIPS</b>	-	-		-	439,6	99,5

Tabela 9 – Resíduos das membranas desenvolvidas oriundos da análise de TGA

<b>Membrana</b>	<b>Resíduos (%)</b>
<b>MSPH</b>	1,3
<b>MCSPH</b>	6,5
<b>MSSPH</b>	5,7
<b>MTSPH</b>	1,6
<b>PAni/TSA</b>	34,7
<b>PAni/CSA</b>	32
<b>SPAN</b>	44,8

A diferença nos valores dos resíduos obtidos na análise TG na tabela 9, pode ser parcialmente atribuída a estrutura e estabilidade térmica dos dopantes. As membranas MCSPH e MSSPH, as quais contém PAni/CSA e SPAN respectivamente, apresentam razoável resistência à decomposição em atmosfera de N<sub>2</sub>, o que justifica uma maior quantidade de resíduo, isto se deve aos anéis benzênicos presentes na estrutura da PAni. Entretanto, a membrana MTSPH apresentou menor quantidade de resíduos, resultado que pode ser atribuído a estrutura do dopante, uma vez que apresenta um radical CH<sub>3</sub> ligado a um anel aromático, portanto uma estrutura mais simples em relação a membrana MCSPH, cuja estrutura aromática é conjugada, tal como os hidrocarbonetos naftênicos. Outro fator que provavelmente possa ter influenciado na maior decomposição da membrana MTSPH, em relação às demais contendo PAni, deve-se a escolha da amostra a ser analisada, pois a PAni pode não estar dispersa de forma homogênea na matriz de SPS e HIPS na mesma. Logo, a preparação das membranas, o tipo de dopante e a representatividade da amostra escolhida podem causar diferenças nos resultados da análise TG.

## 5.2 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

As membranas utilizadas em eletrodialise devem apresentar resistência mecânica suficiente para a realização dos ensaios, sem que haja danos físicos ao material. Para isso, é necessário que essas membranas sejam submetidas à ensaios de DMA (Análise Dinâmica Mecânica).

No termograma DMA da figura 28 observa-se que as membranas MCSPH e MSSPH apresentam um comportamento semelhante, comparando-as com a MSPH, cujo módulo de armazenamento é visivelmente superior às demais membranas. A adição de PANi à blenda promoveu a plastificação da matriz, SPS/HIPS, diminuindo o seu módulo de armazenamento, fornecendo flexibilidade à membrana, como observado nas amostras de MCSPH e MSSPH. Portanto, membranas contendo PANi apresentam menor resistência mecânica do que a MSPH.

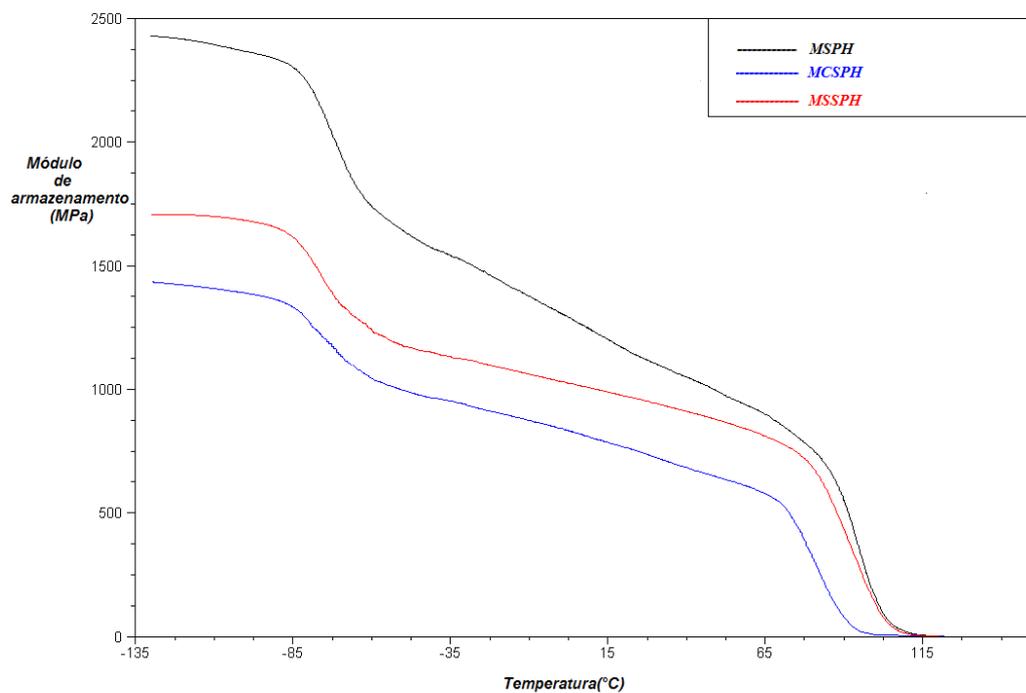


Figura 28 Termograma de DMA das membranas MSPH, MCSPH e MSSPH.

A tabela 10 mostra o módulo de armazenamento das amostras MSPH, MCSPH, MTSPH e MSSPH à temperatura ambiente (25°C).

Tabela 10 Módulo de armazenamento das amostras MSPH, MCSPH, MTSPH e MSSPH à temperatura ambiente (25°C).

Membrana	Módulo de Armazenamento (MPa)
MSPH	1126
MCSPH	750
MSSPH	980
MTSPH	-

Os resultados de DMA também podem ser analisados através do módulo de perda ( $E''$ ). Na figura 29, os picos correspondentes à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PB e PS são evidenciados em aproximadamente  $-70^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ , respectivamente, onde as frações rígida e elástica, são relativas ao PS e PB, respectivamente. Observa-se maior decréscimo no módulo de perda das amostras de membranas contendo PANi do que a amostra de MSPH. As frações elásticas das amostras, as quais referem-se à PB correspondente ao HIPS, apresentam valores equivalentes da  $T_g$ , enquanto que as frações rígidas das mesmas relativas ao HIPS, sofrem maior alteração na  $T_g$ .

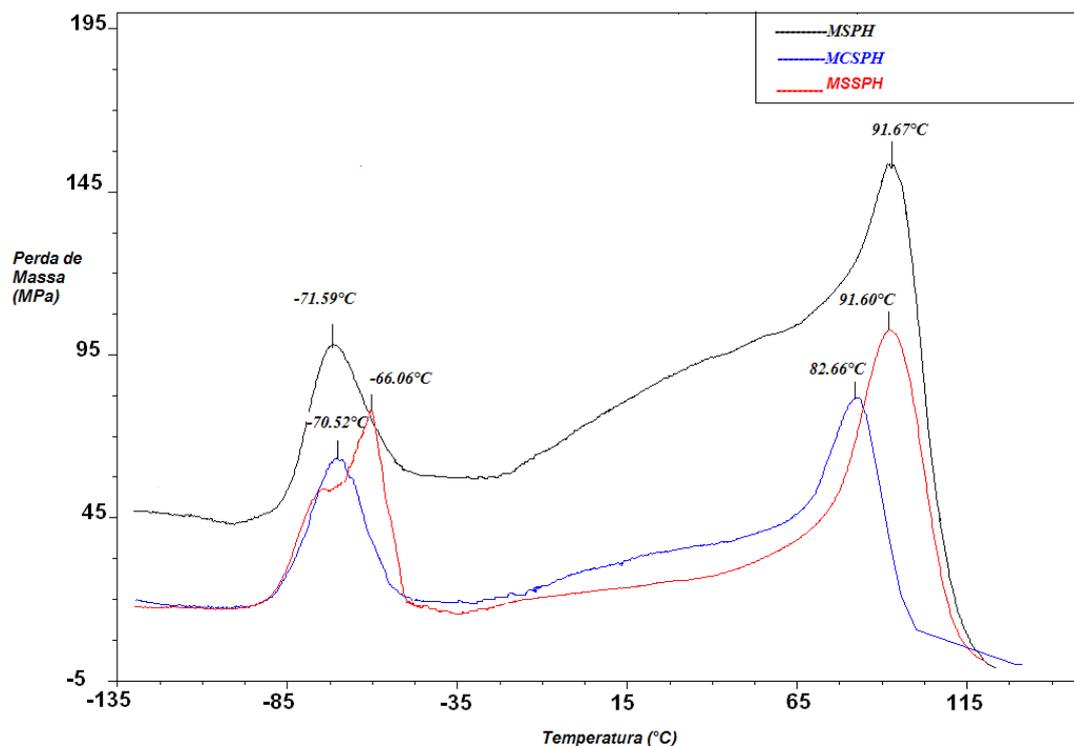


Figura 29 Termograma de DMA das amostras de MSPH, MCSPH e MSSPH.

Nota-se que o termograma da amostra contendo SPAN (MSSPH) apresenta a transição nas proximidades da Tg do polibutadieno PB na forma de um pico duplo. De alguma maneira, a SPAN interagiu com a fração elástica do HIPS provocando mudança em seu comportamento mecânico, o qual foi detectado pelo DMA. Aparentemente houve um deslocamento da Tg do PB para temperaturas superiores, tornando o elastômero mais rígido.

Por outro lado, esta influência não é observada sobre a fração rígida do HIPS, (composta pelo Poliestireno PS), já que o termograma DMA da amostra MSSPH apresenta a Tg do PS na mesma temperatura da amostra sem SPAN, a MSPH, situada ao redor da temperatura de 92° C.

Comportamento oposto é observado na amostra contendo PAni/CSA (MCSPH), na qual o polímero condutor aparentemente afetou a Tg da fase PS (diminuição da Tg de 92,7°C para 82,7°C) sem afetar praticamente o valor da Tg da fase PB do HIPS.

Deste conjunto de resultados pode-se afirmar que a SPAN apresenta compatibilidade com elastômeros, enquanto a PAni/CSA apresenta maior compatibilidade com plástico.

## 5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS MEMBRANAS

### 5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Amostras de PAni/CSA e SPAN foram analisadas por FTIR para comprovar a efetivação da dopagem e da sulfonação, respectivamente. O mesmo foi feito com as membranas MSPH, MCSPH, MSSPH e MTSPH, visando verificar o efeito da incorporação do polímero condutor na matriz de SPS e HIPS.

Os espectros dos pós de PS e SPS, mostrados na figura 30, foram obtidos de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ , porém para a análise dos grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ , estes foram mostrados na faixa de  $800$  a  $1400\text{cm}^{-1}$ . A figura 30 fornece os espectros dos pós de PS e SPS, compreendidos numa faixa de  $800$  a  $1400\text{cm}^{-1}$ , onde são evidenciados os picos referentes a sulfonação. Os picos em destaque são  $1031\text{ cm}^{-1}$ ,  $1123\text{ cm}^{-1}$  e  $1179\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos à vibração do estiramento simétrico de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ , ao anion sulfonado ligado ao anel fenil, e as bandas de vibrações de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ , respectivamente. Nota-se que no espectro do SPS a vibração  $\nu_{\text{as}}$  (S-O) em  $1179\text{ cm}^{-1}$  aparece dentro de uma banda larga na região  $1145\text{cm}^{-1}$ - $1270\text{cm}^{-1}$ , a qual difere do espectro da amostra de PS, evidenciando a presença de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ . [10]

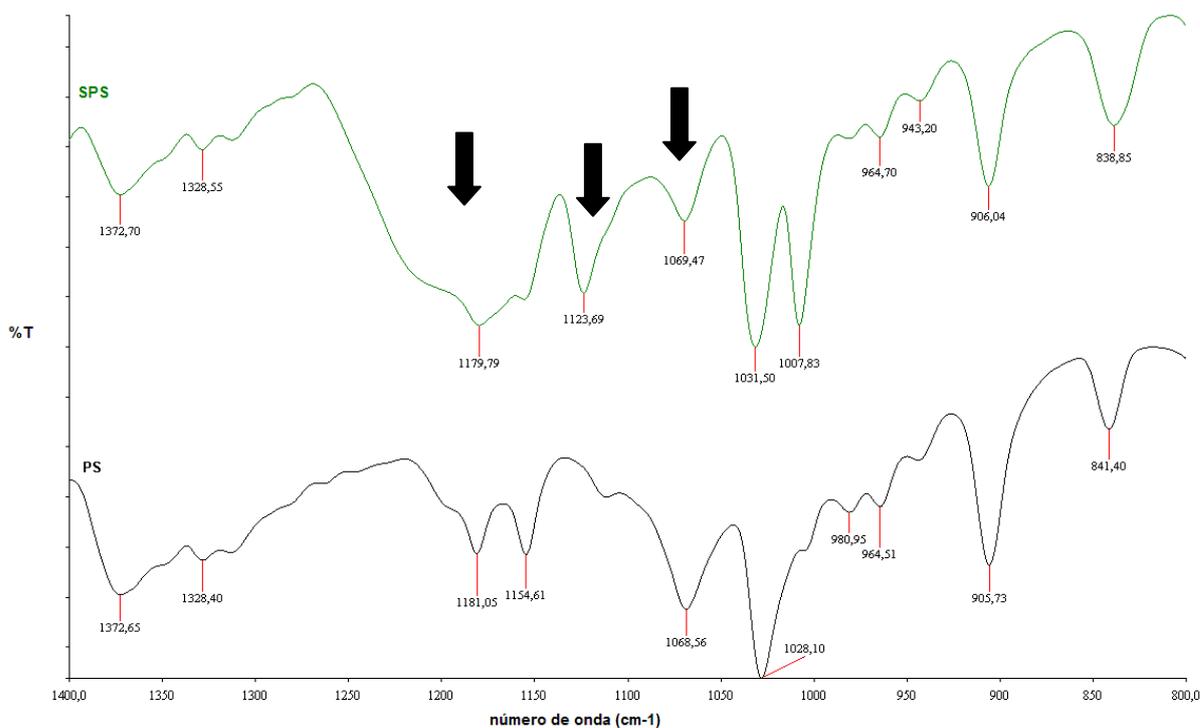


Figura 30 Espectros FTIR do PS e SPS

A figura 31 fornece os espectros da PAni/TSA e das membranas MTSPH e MSPH. Nos espectros da PAni/TSA e das membranas MSPH e MTSPH, nota-se a presença dos picos de absorção em  $1028\text{cm}^{-1}$ , relativo às ligações S=O do ácido p-toluenosulfônico, utilizado como dopante, em  $1301\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação angular das ligações C-N, e em  $1122\text{cm}^{-1}$  e  $1133\text{cm}^{-1}$ , correspondentes à formação dos polarons  $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$  [26].

Segundo Martins e colaboradores, a absorção em  $1127\text{cm}^{-1}$  resulta do ânion sulfonado ligado ao anel fenila, o que evidencia a sulfonação, em ambas as membranas, bem como a dopagem que apresenta-se mais evidente no espectro da amostra de PAni/TSA. Nos espectros correspondentes as amostras MTSPH e MSPH, na figura 31, observa-se uma banda em aproximadamente  $1180\text{cm}^{-1}$ , a qual é atribuída a presença dos grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  [10, 40].

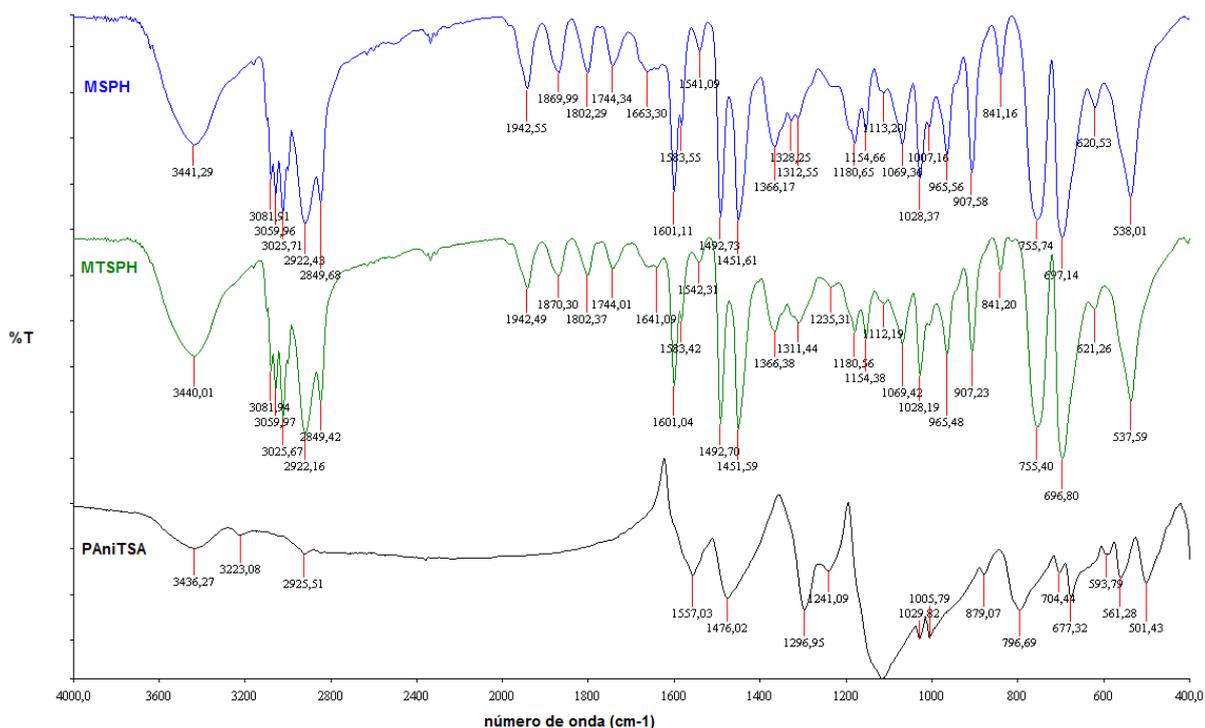


Figura 31 Espectros FTIR da PAni/TSA e das membranas MTSPH e MSPH

A figura 32 fornece os espectros da PAni/CSA e das membranas MSPH e MCSPH, onde observa-se a presença dos picos de absorção em  $602\text{cm}^{-1}$ ,  $699\text{cm}^{-1}$  e  $1070\text{cm}^{-1}$ , os quais, são atribuídos à presença de grupos sulfônicos substituídos no anel fenila. A diminuição da banda em  $755\text{cm}^{-1}$ , é evidenciada com sulfonação do polímero, indicando que os hidrogênios foram substituídos por grupos sulfônicos no anel fenila. A absorção máxima em  $815\text{cm}^{-1}$  e  $880\text{cm}^{-1}$ , são indicativas de 1,2,4-trissubstituintes [54].

Nos espectros da PAni/CSA e das membranas MSPH e MCSPH, nota-se a presença dos picos de absorção em  $1034\text{cm}^{-1}$ , relativo às ligações S=O do ácido canforsulfônico, utilizado como dopante, em  $1301\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação angular das ligações C-N, e em  $1122\text{cm}^{-1}$  e  $1133\text{cm}^{-1}$ , correspondentes à formação dos polarons  $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$  [26].

Segundo Martins e colaboradores, a absorção em  $1127\text{cm}^{-1}$  resulta do ânion sulfonado ligado ao anel fenila, o que evidencia a sulfonação, em todas as membranas, bem como a dopagem no espectro da amostra de MCSPH. No espectro correspondente à amostra MCSPH, na figura 32, observa-se uma banda larga em aproximadamente  $1180\text{cm}^{-1}$ , a qual é atribuída a presença dos grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  [10, 40].

A banda de absorção em  $1308\text{cm}^{-1}$  corresponde à deslocalização  $\pi$ -elétron induzida no polímero por protonação, como aparece no espectro da MCSPH [73]. As bandas de absorção situadas em  $1477\text{cm}^{-1}$  e  $1560\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide e benzóide, respectivamente [26].

A presença dos picos de absorção em  $2922\text{cm}^{-1}$  e  $2852\text{cm}^{-1}$  caracterizam as vibrações de estiramento C-H alifático assimétrico e simétrico, as quais indicam a presença de alquil substituintes. O pico em  $3029\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à ligação C-H da cadeia de polibutadieno [26]. A detecção de um pico largo em aproximadamente  $3400\text{cm}^{-1}$  indica a presença de grupos hidroxilas de grupos de  $\text{SO}_3\text{H}$  [10].

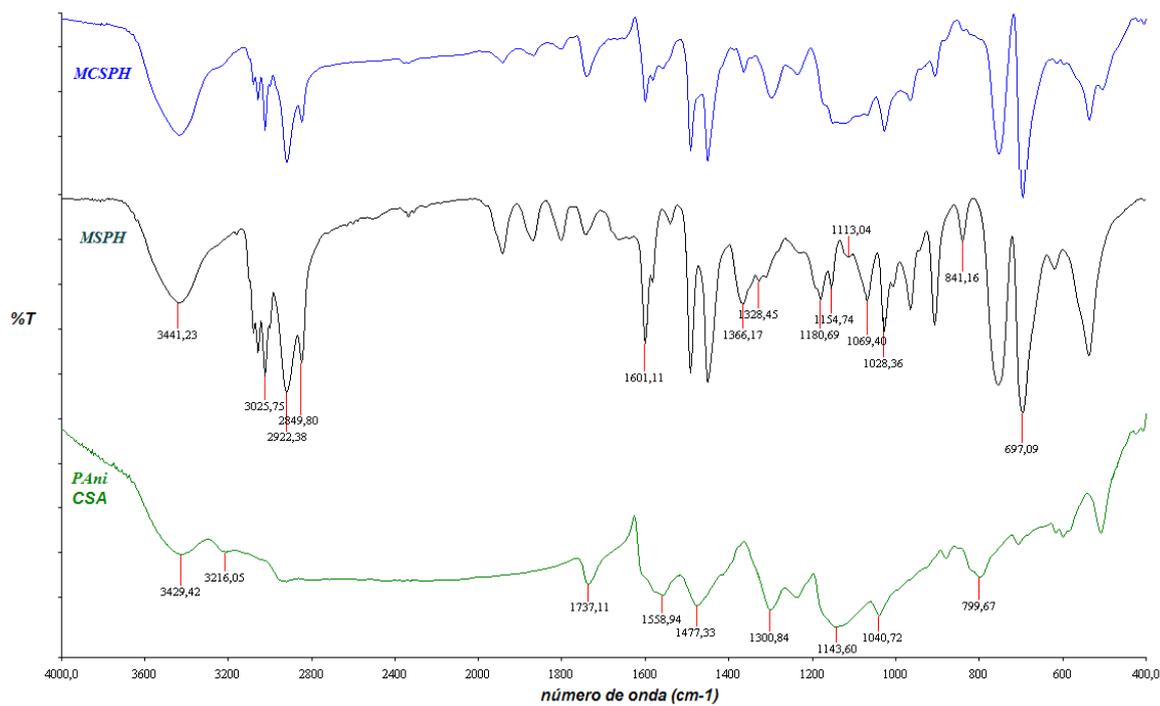


Figura 32 Espectros FTIR da PANi/CSA e das membranas MCSPH e MSPH.

A figura 33 fornece os espectros da SPAN e das membranas MSPH e MSSPH. No espectro relativo à amostra MSPH, na figura 33, os picos em  $697\text{cm}^{-1}$ , e  $1601\text{cm}^{-1}$ , referem-se às ligações C-H e C-C do anel benzênico, respectivamente. A presença de picos de sulfonação situados na faixa de  $800$  a  $1400\text{cm}^{-1}$  é observada, assim como a banda de absorção em  $2922\text{cm}^{-1}$ , relativa as ligações  $\text{CH}_2$ , e o pico em  $3028\text{cm}^{-1}$ , o qual refere-se as ligações C-H do PB (HIPS).

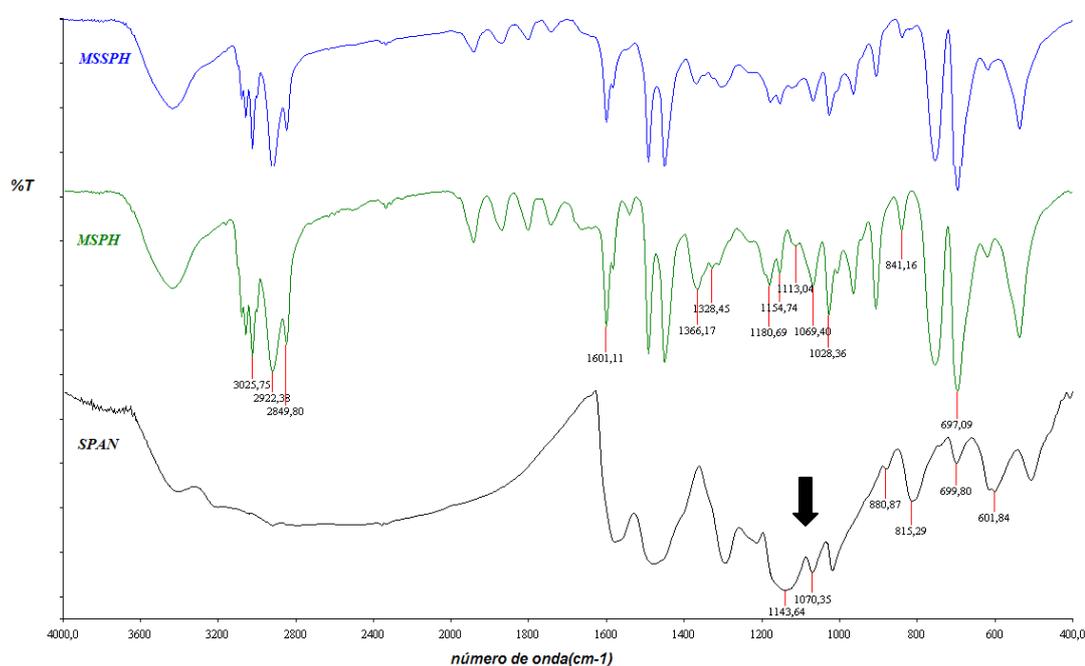


Figura 33 Espectros da SPAN e das membranas MSSPH e MSPH.

A figura 34 apresenta os espectros das amostras das membranas de MSPH, MCSPH, MSSPH e MTSPH, onde é possível observar os picos de sulfonação que se encontram na faixa de 800 à 1400 $\text{cm}^{-1}$ .

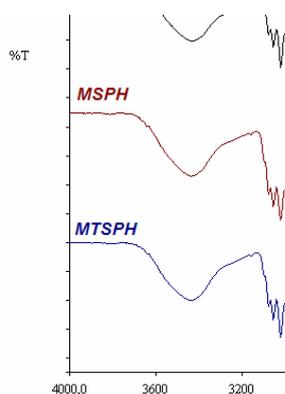


Figura 34 Espectros FTIR das membranas MSSPH, MCSPH, MSSPH e MTSPH.

## 5.4 MORFOLOGIA

A análise da microestrutura da superfície das membranas foi obtida por microscopia eletrônica de varredura. A partir desta técnica procurou-se verificar a ocorrência da incorporação do polímero à matriz de SPS e HIPS.

A figura 35 apresenta as morfologias superficiais das amostras de MSPH(A), MCSPH(B), e MSSPH(C). A textura superficial da figura 35(A) é caracterizada pelo aparecimento de imperfeições, provavelmente devido a presença de agregados de grupos sulfônicos na superfície da membrana [10-40].

Na figura 35(B) é perceptível a incorporação da PANi à matriz polimérica, onde as áreas mais claras correspondem à matriz de poliestireno e as áreas mais escuras à PANi dopada. Tal fato comprova que a dispersão da PANi/CSA na matriz de SPS e HIPS, através do uso de solventes apropriados, foi executada com eficácia. Na figura 35(C) observa-se uma membrana de estrutura densa e compacta. Observa-se também algumas partículas de polianilina de diferentes tamanhos, cuja origem deve-se basicamente aos processos de moagem e mistura, os quais, na maioria das vezes, apresentam heterogeneidade nos resultados.

Na figura 35(D), chama a atenção a presença de agregados sulfônicos, que apresentam-se melhor distribuídos que na figura 35(A). Esses agregados relativos à amostra MPSPH, presentes na figura 35(D), são atribuídos à introdução do ácido p-tolueno sulfônico à matriz polimérica de SPS e HIPS.

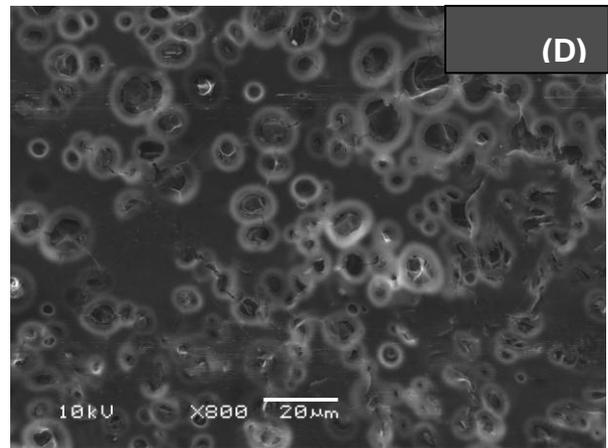
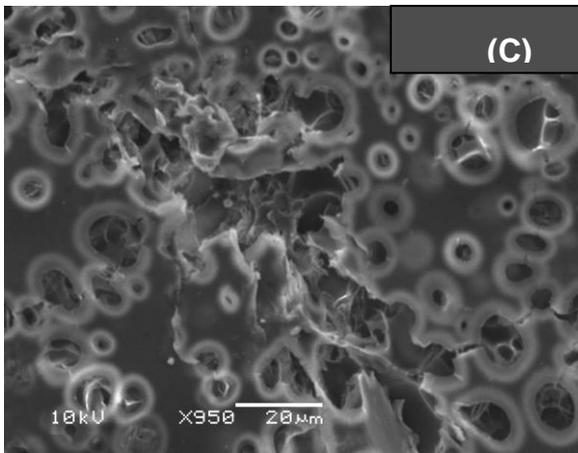
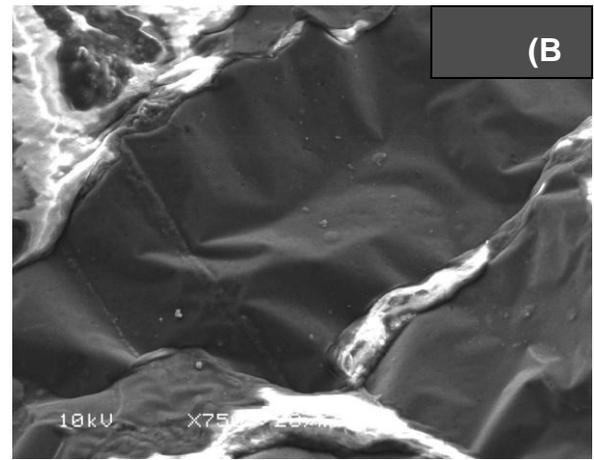
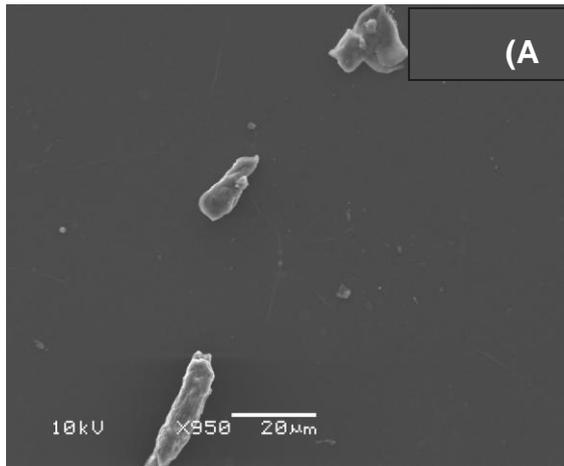


Figura 35 Micrografias da superfície das membranas (A)MSPH, (B) MCSPH, (C) MSSPH e (D) MTSPH.

## 5.5 ANÁLISE DA SELETIVIDADE DAS MEMBRANAS

### 5.5.1 Curvas corrente-potencial

A figura 36 apresenta uma típica curva potencial-corrente da membrana Selemion CMT, em que as três regiões características são observadas. Na primeira região, uma relação linear entre corrente e potencial fornece a resistência ôhmica da solução e da membrana entre os eletrodos de referência.

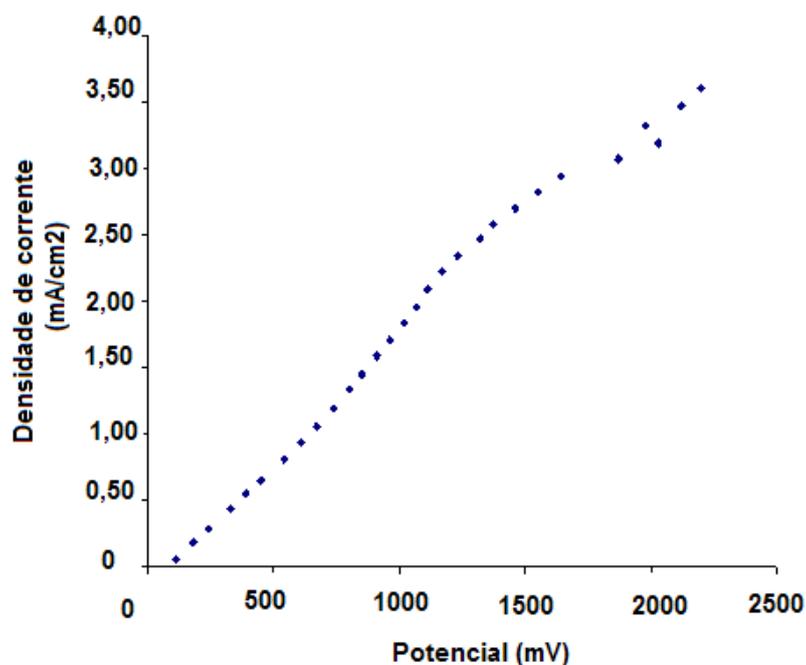
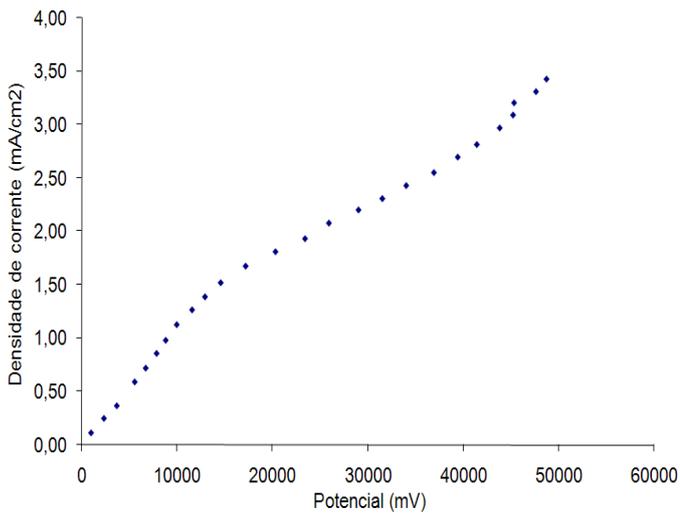


Figura 36 Curva corrente-voltagem típica da membrana Selemion CMT.

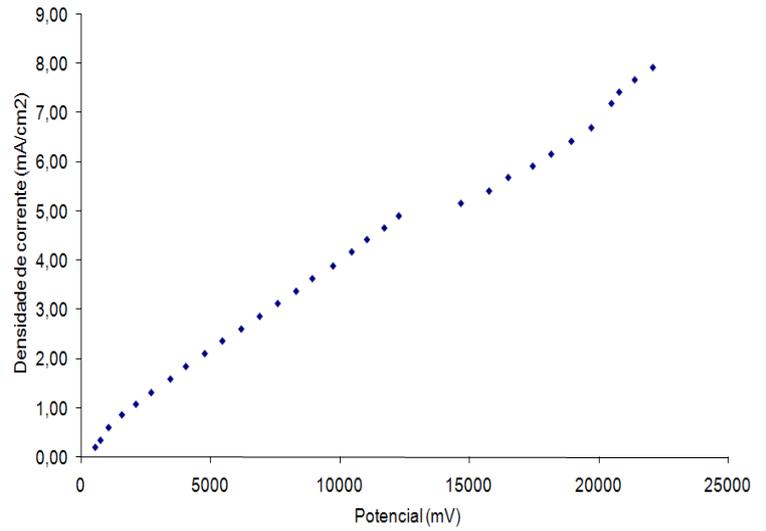
Na segunda região, um *plateau* é formado pela depleção de íons na camada limite hidrodinâmica, denominado como corrente limite, cujo valor aproximado é  $3\text{mA/cm}^2$ . Alguns experimentos evidenciam o comprimento do *plateau* difere pra diferentes membranas, e pode estar relacionado à morfologia da superfície das membranas de troca iônica, isto é, a distribuição de mais ou menos fases condutivas [16].

Após, nota-se a terceira região, também chamada de região da corrente sobrelimite, cujo comportamento difere da segunda, marcando o início do fenômeno de polarização por concentração em eletrodialise, caracterizado por apresentar descontinuidade nos pontos, corrente à alta força motriz ou queda de potencial. Durante um longo período acreditava-se que a terceira região era atribuída a geração de ácido ou base por dissociação da água. Essa hipótese foi baseada em evidências experimentais de mudanças de pH observadas na desalinização com membranas íon-seletivas aniônica. Mais tarde, a ausência da dissociação da água na região da corrente sobrelimite diluiu esse argumento [16]. Pesquisadores estudaram balanços de massa de membranas íon-seletivas aniônica e catiônica, e verificaram que o transporte iônico ocorre, em geral, através de outro mecanismo [16]. Segundo Rubinstein, o comportamento na terceira região, deve-se ao fenômeno da eletroconvecção, que é uma convecção não gravitacional causada pela interação de um campo elétrico, o qual desestabiliza a camada limite hidrodinâmica. Esse fenômeno deve-se a não-uniformidade da superfície da membrana, geometria ou morfologia [16].

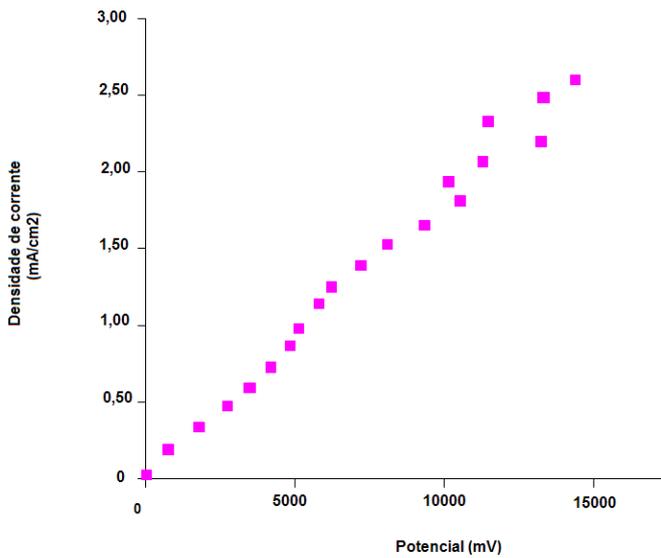
As escalas das curvas diferem para possibilitar uma melhor visualização do ponto de inflexão. As curvas potencial-corrente foram realizadas visando a determinação da corrente limite para uso posterior nos ensaios de eletrodialise. Observa-se na figura 37, que todas as membranas apresentam as três regiões características.



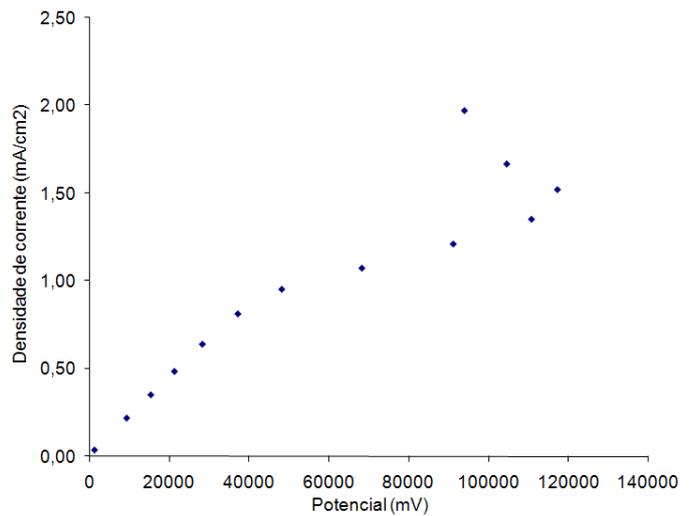
**(A)**



**.....(B)**



**(C)**



**(D)**

Figura 37 Curva corrente-voltagem típica das membranas de troca catiônica, (A) MSPH, (B) MCSPH, (C) MSSPH, e (D) MTSPH, indicando as três regiões características, região ôhmica, região de *plateau*, região da corrente sobrelimite.

O *plateau* foi observado em todas as membranas desenvolvidas, inclusive na MSSPH, porém como o ensaio da curva potencial-corrente ultrapassou a terceira região da curva em muitos pontos, há uma maior dispersão nessa região após a região do *plateau* com relação as demais membranas.

O *plateau* é atingido sob correntes limites diferentes, devido a estrutura e capacidade de seletividade a íons  $\text{Na}^+$  de cada membrana. Fatores como síntese do polímero, dopagem, tipo de dopante, sulfonação, agente sulfonante, e preparação das membranas, podem interferir nos valores de corrente limite, condutividades iônica e elétrica, e de transporte iônico.

A tabela 11 contém os parâmetros obtidos nos ensaios das curvas potencial-corrente correspondentes às membranas desenvolvidas MSPH, MCSPH, MSSPH, MTSPH e a membrana comercial, Selemion CMT. Nos ensaios foram analisados parâmetros como o potencial da membrana, corrente limite, potencial da célula, densidade de corrente, e resistência da membrana. A área das membranas empregadas na eletrodialise é  $16\text{cm}^2$ .

Nota-se que dentre as membranas ensaiadas, a membrana MCSPH apresentou uma densidade de corrente superior às demais, inclusive a comercial, Selemion CMT, o que significa que esta membrana tem a capacidade de permear maior fluxo de íons que as outras na eletrodialise. Como o emprego da técnica visa o tratamento de efluentes industriais, o resultado obtido com a membrana MCSPH é significativo para o transporte de íons  $\text{Na}^+$  e serve de estímulo para a aplicação desejada. Além disso, concluiu-se que as membranas contendo PANi, dopada ou sulfonada, como a MCSPH e a MSSPH, apresentaram menor resistência elétrica se comparada a MSPH, exceto a MTSPH, cujo dopante é TSA. Esse resultado está associado a condutividade elétrica da membrana.

Tabela 11 Parâmetros obtidos através de ensaios de curvas corrente-potencial das membranas MSPH, MCSPH, MSSPH, MTSPH e Selemion CMT.

<b>Membrana</b>	<b>Potencial da membrana (mV)</b>	<b>Corrente limite (mA)</b>	<b>V(célula) (V)</b>	<b>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Resistência da membrana (ohm/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>MSPH (A)</b>	14560	24,3	33,4	1,52	37,44
<b>MCSPH (B)</b>	14680	<b>82,6</b>	41,3	<b>5,16</b>	11,10
<b>MSSPH (C)</b>	8090	24,41	29,6	1,53	20,71
<b>MTSPH (E)</b>	37200	12,98	50,9	0,81	179,12
<b>Selemion CMT (D)</b>	1870	49,2	20,3	3,08	2,37

Conforme os parâmetros abordados na tabela 11, as membranas MCSPH e MSPH apresentam praticamente o mesmo potencial da membrana, sendo que através das curvas corrente-potencial realizadas com a primeira, obteve-se uma corrente limite 3,4 vezes maior que a da membrana MSPH, provavelmente devido à introdução de CSA à PANi. Isto se deve ao processo de dopagem da PANi, que após a inserção contraíon dopante (CSA), ocorre a compatibilização do ICP com o solvente e a matriz [37-38], favorecendo a formação de sítios ativos [26] responsáveis pela condutividade elétrica e iônica do material. Logo, a dopagem da

PAni confere maior condutividade iônica e elétrica à blenda. Concluiu-se então, após uma análise geral dos parâmetros obtidos nas curvas potencial-corrente, que a MCSPH deveria apresentar melhores condições na efetivação do transporte iônico por eletrodiálise, uma vez que obteve maior corrente limite (82,6mA), apesar de possuir maior resistência elétrica e potencial comparados à membrana comercial. Este resultado indica que a membrana MCSPH tem a uma maior capacidade para a seletividade a íons  $\text{Na}^+$  que as demais, uma vez que possui uma corrente limite superior, conferindo-lhe maior condutividade iônica.

De acordo com os parâmetros da tabela 11, a membrana MTSPH consumiu mais energia que as demais, uma vez que os potenciais da membrana e da célula foram os mais altos atingidos. As membranas sulfonadas apresentaram potenciais menores, principalmente a que contém SPAN, a MSSPH, o que representa uma vantagem quanto ao consumo de energia durante os ensaios.

As membranas MSPH, MSSPH e MCSPH apresentaram resultados próximos aqueles obtidos com a Selemion CMT, principalmente no que diz respeito à densidade de corrente.

### **5.5.2 Extração de Sódio**

A análise dos resultados obtidos através dos ensaios de eletrodiálise mostrou que a membrana MCSPH apresentou maior extração percentual de  $\text{Na}^+$ , indicando que o dopante, CSA, inserido à PAni, promoveu uma maior permeação de íons através da mesma.

Conforme os resultados mostrados na tabela 10, nota-se que a natureza e estrutura do dopante, conduzem a diferentes extrações de  $\text{Na}^+$  nas condições a que os ensaios foram submetidos.

Segundo a literatura [1], é recomendado utilizar uma corrente de 50 a 80% da corrente limite encontrada para o sistema. No entanto, como a MCSPH apresentou uma corrente limite superior as demais, a corrente de 12mA aplicada nos ensaios de eletrodiálise não representa 50% da corrente limite obtida nas curvas de corrente-potencial. Essa corrente foi utilizada para a comparação da eficiência das

membranas no processo da eletrodialise. Logo, pode-se esperar que se a eletrodialise fosse conduzida com uma corrente maior, de 50% da corrente limite da MCSPH, a extração de Na<sup>+</sup> seria superior.

Porém, não foi possível aplicar uma corrente de 50% da *i limite* encontrada nas curvas corrente-potencial da MCSPH, pois se esse procedimento fosse efetivado, as demais membranas estariam efetuando o transporte de íons via difusão, e não por migração, como realizado.

Apesar das diferenças nos valores mostrados na tabela 9, obteve-se extrações de Na<sup>+</sup> aproximadas, o que deve-se as condições aplicadas nos ensaios de eletrodialise e ao tipo de dopante empregado.

Membranas com PANi e HIPS, foram desenvolvidas e ensaiadas em uma célula de eletrodialise, com solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M e corrente de 100mA. A membrana contendo CSA como dopante obteve extração de Na<sup>+</sup> de 43,8%, e a aquela contendo TSA como dopante, resultou numa extração de Na<sup>+</sup> de 30,4%, enquanto que a comercial Nafion apresentou 43% de extração de Na<sup>+</sup> [26]. Resultados próximos aos encontrados e referidos na tabela 12.

A tabela 12 mostra os resultados das análises de extração de Na<sup>+</sup> correspondente a cada membrana.

Tabela 12 Extração percentual de sódio (E<sub>p</sub> Na<sup>+</sup>) das membranas MSPH, MCSPH, MSSPH, MTSPH e a membrana comercial Selemion CMT, com corrente de 12mA ( densidade de corrente de 0,75mA).

<b>Membrana</b>	<b>E<sub>p</sub> Na<sup>+</sup>(%)</b>
<b>MSPH</b>	25,2
<b>MCSPH</b>	30,8
<b>MSSPH</b>	27,6
<b>MTSPH</b>	29,6
<b>Selemion CMT</b>	23,5

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com a análise dos perfis térmicos das membranas MSPH, MCSPH e MSSPH, obtidos através da Análise Termogravimétrica(TG), conclui-se que as membranas com maior resistência térmica, foram aquelas cujo conteúdo apresentava polianilina na blenda, MCSPH e MSSPH. Ambas as membranas apresentaram perda de massa inicial com pico em 156°C contra 145°C da MSPH. No entanto, a MTSPH apresentou a primeira perda de massa no pico na DTG em 131,4°C, provavelmente devido aos processos de preparação da membrana, a qual envolve a distribuição do polímero na matriz polimérica, e de dopagem da PAni. As membranas com polianilina resistiram melhor à decomposição com aplicação de temperatura em atmosfera de N<sub>2</sub>, restando maior teor de resíduo após a realização da análise, isto se deve a presença e estrutura dos dopantes secundários na blenda, pois o SPS atua como dopante.

A análise dinâmico mecânica (DMA) permitiu a avaliação do comportamento mecânico das membranas desenvolvidas. A membrana MSPH à temperatura ambiente apresentou um módulo de armazenamento de 1126MPa, superior a 980MPa e 750MPa alcançados pelas amostras de MSSPH e MCSPH, respectivamente. A introdução de PAni à blenda alterou as propriedades mecânicas das mesmas, promovendo a plastificação da matriz, fornecendo flexibilidade, diminuindo o módulo de armazenamento.

Analisando o comportamento do módulo de perda com a temperatura, as membranas contendo PAni (MCSPH e MSSPH) apresentaram maior decréscimo no seu módulo de perda comparada a MSPH, comprovando a plastificação fornecida pela introdução de PAni à blenda.

A análise dos espectros infravermelho por FTIR das membranas permitiu identificar a presença de grupos sulfônicos nos picos 1040 cm<sup>-1</sup>, 1154 cm<sup>-1</sup> e 1180cm<sup>-1</sup> em todas as membranas, o que afirma a execução da reação de sulfonação de PS, e PAni. Nos gráficos de FTIR das amostras PAni/CSA, PAni/TSA e SPAN em pó, foi possível confirmar a incorporação desses polímeros à matriz polimérica de SPS e HIPS. Os espectros apresentaram aspectos de somatório de

cada um dos espectros individuais. A análise do gráfico de FTIR correspondente as amostras de SPS e PS, confirmou a efetivação da reação de sulfonação.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras mostraram a presença de agregados ricos em grupos sulfônicos na amostra de MSPH, concluindo-se então que a reação de sulfonação foi executada com êxito. Na análise da superfície da amostra de MCSPH, a incorporação de PANi na matriz polimérica de SPS e HIPS tornou-se evidente, através da visualização de regiões mais claras e outras mais escuras, que correspondem à matriz SPS/HIPS e a PANi, respectivamente. Na análise da amostra da MSSPH, foi observada uma estrutura densa e compacta, além de partículas de polianilina de diferentes tamanhos, as quais devem-se aos processos de moagem e mistura, que em geral, apresentam heterogeneidade nos resultados.

Os ensaios de curvas potencial-corrente mostraram que a membrana com maior densidade de corrente foi a MCSPH, com uma corrente limite de 82,6mA. Tal fato confere a membrana MCSPH maior permeabilidade a íons que as demais membranas analisadas, o que significa que um maior fluxo de íons deverá passar através da mesma.

A análise dos resultados da extração de  $\text{Na}^+$  das membranas obtida através dos ensaios de eletrodialise, confirmou os resultados obtidos pelas curvas potencial-corrente. A membrana MCSPH apresentou maior extração de  $\text{Na}^+$  que as demais, 30,76%, resultado atribuído a introdução de CSA à PANi, conferindo maior transporte de íons à MCSPH. No entanto, os ensaios de eletrodialise com a MCSPH, foram conduzidos com potencial de trabalho superior, comparado a Selemion CMT, MSPH e MSSPH, o que significa um maior gasto de energia. Conforme os resultados obtidos, conclui-se que as membranas desenvolvidas estão aptas ao emprego em células de ED para tratamento de efluentes. O poliestireno quando sulfonado atua como dopante, portanto confere condução iônica à blenda, representando uma inovação para a produção de membranas para essa finalidade.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As perspectivas futuras para este trabalho apontam na direção da produção de membranas poliméricas para o tratamento de efluentes, realizando os ensaios de eletrodialise com as membranas, porém com soluções reais, como efluentes industriais. Após análise de resultados, deve-se procurar aumentar a adição de agente de sulfonação na reação de sulfonação, tanto para a produção de SPAN como SPS, variando alguns parâmetros de reação, como temperatura, tempo, e quantidade de PS e PANi, à medida que estes atuam diretamente nas propriedades do produto final, entre elas a condutividade iônica, que é a propriedade de interesse. O grau de sulfonação obtido deve ser um valor suficiente para a obtenção da máxima extração de íons, porém não extremamente alto, afim de evitar grandes perdas de rendimento na etapa de isolamento do polímero sulfonado, que torna-se hidrofílico, como ocorre com o SPS. A SPAN também torna-se hidrofílica quando altamente sulfonada, portanto o grau de sulfonação deve ser moderado. O objetivo a ser buscado será produzir membranas íon- seletivas para tratamento de efluentes industriais, e extrair o máximo possível de íons com gasto de energia reduzido. Os cátions a serem tratados pela técnica devem ser íons monovalentes, bivalentes e trivalentes, afim de avaliar a influência da sua valência, e raio atômico sobre a seletividade das membranas no processo de ED.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODRIGUES, M. A. S., Estudo do transporte iônico dos complexos de zinco através da membrana íon seletiva Selemion AMV, Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2002) UFRGS.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR10004. Classificação de Resíduos Sólidos, 1987.
3. 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.
4. MATTOSO, L. H. C., “Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades”, Química Nova, 19 (1996), p. 388-399.
5. CAI, H., SHAO, K., ZHONG, SHUANGLING, Z., ZHAO, C., ZHANG, G., LI, X., NA, H., “Properties of composite membranes based on sulfonated poly( ether ketone)s (SPEEK)/ phenoxy resin (PHR) for direct methanol fuel cells usages”, *Journal of Membrane Science*, 297 (2007) p. 162-173.
6. FAEZ, R., GAZOTTI, W. A., De Paoli, M-A, “An elastomeric conductor base don polyaniline prepared by mechanical mixing”, *Polymer*, 40 (1999) p.5497-5503.
7. S. SARAVANAN, S, MATHAI, C.J., ANANTHARARAMAN, M. R., VENKATACHALAM, S., PRABHAKARAN, P. V., “Investigations on the electrical and structural properties of polyaniline doped with camphor sulphonic acid”, *J. Phys. Chem.*67 (2006) 1.

8. CÁNOVAS, M. J., SOBRADO, I., SANZ, J., ACOSTA, J.L., LINARES, A., "Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene NMR and impedance studies", *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 461-469.
9. XU, T., "Ion exchange membranes: State of their development and perspective-Review", *Journal of Membrane Science*, 263 (2005) p. 1-29
10. MARTINS, C.R., RUGGERI, G., DE PAOLI, M-A., "Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene", *J.Braz.Chem.Soc.*,14(2003) 797-802.
11. MULDER, M., Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Enschede, The Netherlands, (1996) p. 1-557
12. AMADO, F.D.R.; Produção e caracterização de membranas catiônicas para eletrodialise com polímeros convencionais e polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos, Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (1996) UFRGS.
13. XU, T., "Ion exchange membranes: State of their development and perspective-Review", *Journal of Membrane Science*, 263 (2005) p. 1-29
14. KIM, D. H., CHOI, J., HONG, Y.T., KIM, S. C., Phase separation and morphology control of polymer blend membranes of sulfonated and nonsulfonated polysulfones for direct methanol fuel cell application, *Journal of Membrane Science*, 299 (2007) p. 19-27.
15. BERTAZZOLI, R., LANZA, M.R.V., "Tratamento eletroquímico de efluentes cianídricos: ensaios preliminares em um reator piloto", Anais do XII Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica, p. 633-636, Gramado, RS, 22-26 de abril, 2001

16. BECKER, C. M.; "Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas". (Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2007) UFRGS.
17. JUNG, B., KIM, B., YANG, J. M., "Transport of methanol and protons through partially sulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell", *Journal of Membrane Science*, 245 (2004) p. 61-69.
18. COSTA, D. A.; Células combustíveis: uma abordagem contemporânea, Trabalho de conclusão do curso de Física da Universidade Católica de Brasília. 2007, p.8.
19. IBANEZ, R., STAMATIALIS, D.F., WESSLING, M., Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 239 (2004) p.119-128.
20. TULLIO, L. T., Isolamento e caracterização do glicomacropéptido do soro de leite, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Curitiba (2007) UFPR.
21. ROCZANSKI, A.O., Recuperação da água de retenção do processo de eletrodeposição de ouro por eletrodialise, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Blumenau (2006) Universidade Regional de Blumenau
22. MARDER, L., Emprego da técnica de eletrodialise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2002) UFRGS.

23. TANAKA, Y., "Limiting currenty of an ion-exchange membrane and of an electro dialyzer", *Journal of Membrane Science*, 266 (2005) p. 6-17.
24. KROL, J.J., WESSLING, M., STRATHMANN, H., Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation, *Journal of Membrane Science*, 162 (1999) p.145-154.
25. PISMENSKAYA,N.; NIKONENKO, V; AUCLAIR,B.;POURCELLY, G. Transport of weak electrolyte anions through anion exchange membranes Current-voltage characteristics. *Journal of Membrane Science*, v.189, p. 129-140, 2001.
26. AMADO, F.D.R.; Produção e caracterização de membranas catiônicas para eletrodialise com polímeros convencionais e polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos, Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (1996) UFRGS.
27. OSTERHOLM, J-E., et al., Counter-ion induced processibility of polyaniline: Conducting melt processible polymer blends, *Synthetic Metals*, 69 (1995) 97-100.
28. AMADO, F.D.R.; "Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais com diferentes ácidos orgânicos", Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. Porto Alegre (2006) UFRGS.
29. LEBON, F.et. al., Electrotransport of proton and divalent cations through modified cation exchange membranes, *J. Electroanalytical Chemistry*, 386 (1995)p. 25-37.

30. 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.
31. J. BRESAOLA, R. ; CARRARA, S.M.C.M. ; XXVII Congresso Interamericano de engenharia Sanitária e Ambiental-Reuso de águas Residuárias geradas em processos de galvanoplastia, (2000) p.1-6.
32. PELEGRIN, D. C., Microfiltração tangencial de efluente sanitário após o tratamento biológico, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis (2004) Universidade Federal de Santa Catarina.
33. MANEA, C., MULDER, M., Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications, *Journal of Membrane Science*, 206 (2002) 443-453.
34. PARK, J.S., PARK, J.W, RUCKENSTEIN, E., Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels, *Polymer*, 42 (2001) p.4271-4280.
35. LASKA, J., K. Zak, A. Pron, "Conducting blends of polyaniline with conventional polymers", *Synthetic Metals*, 84 (1997) 117-118.
36. LASKA, J., PRON, A., ZAGÓRSKA , M., LAPKOWSKI, S., LEFRANT, S., Thermally processable conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, 69 (1995) 113-115.
37. ROICHMAN, Y., TITELMAN, G.I, SILVERSTEIN, M.S., SIEGMANN, A., NARKIS, M., Polyaniline synthesis: influence of powder morphology on

- conductivity of solution cast blends with polystyrene, *Synthetic Metals*, 98 (1999) 201-209.
38. CAO, Y., SMITH, P.; HEEGER, A. J.; Polyaniline with surfactant counterions: Conducting polymer materials which are processable in the conducting form, *Synthetic Metals*, 55-57 (1993) p. 3471-3482.
39. YANG, J.P., RANNOU, P., PLANÈS, J., PRON, A., NECHTSCHHEIN, Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion, *Synthetic Metals*, 93 (1998) 169-173.
40. MARTINS, C.R., *Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: preparação e caracterização*, Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Campinas (2002) Universidade Estadual de Campinas.
41. 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.
42. SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A., Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 225 (2003), 63-76.
43. FREITAS, P. S., *Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento*, Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Campinas (2000) Universidade Estadual de Campinas.
44. FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P.S.; KOSIMA, K. O.; RUGGERI, G.; De PAOLI, M-A. *Atualidades em Química- Polímeros Condutores*, *Química Nova na Escola*, 2000, p. 13-18, nº 11.

45. SPINACÉ, E.V., Desenvolvimento de células a combustível do tipo PEMFC no IPEN, *Journal of Power Sources*, 166 (2007), 87-91
46. A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein, "A novel class of conducting polymers", *Faraday Discuss Chemical Society*, 88 (1989), 317-332.
47. ROCHA FILHO, R. C.; Nobel 2000 - Polímeros condutores: Descoberta e aplicações, *Química Nova*, 12 (2000) 11-14.
48. HERRMANN, P. S. P. Macdiarmid- Trabalho e entusiasmo produzindo ciência. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, julho-setembro, v.14, p.4-9, n.º 003-São Carlos-Brasil, ABPol.
49. ZUCOLOTO, V. Processamento por fusão de compósitos poliméricos condutores elétricos. São Carlos-SP, Universidade Federal de São Carlos, 1999. Dissertação de Mestrado.
50. JESUS, J. R., Obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de membranas poliméricas SPEEK/PANI de condução mista, Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis (2005) Universidade Federal de Santa Catarina.
51. BERTON, A.N.B.; "Eletropolimerização de 0-aminofenol e caracterização dos filmes formados. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. Curitiba, UFPR, 2005, 1-167.
52. MATVEEVA, E.S., "Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline- The role of bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network", *Synthetic Metals*, 79 (1996) 127-139.

53. ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D.N.; Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; Nalwa, H.S.; Willey, J. (Ed.), v.2 (1997), 528-531
54. SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L. ; REYNOLDS, J. R.; Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker (Ed), New York, NY, (1998) p.963-1061
55. HAN, C.C.; ELSENBÄUMER, R.L.; Protonic acids: Generally applicable dopants for conducting polymers, Synth.Met. 28 (1989) 437.
56. SCHACKLETTE, L.W.; HAN, C. C.; Solubility and dispersion characteristics of polyaniline, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 328 (1994) 173-178.
57. KUMAR, K.K.S., GEETHA, S., TRIVEDI, D.C., Freestanding conducting polyaniline film for the control of electromagnetic radiations. Current Applied Physics, 5, 603-608, 2005.
58. HWANG, G-W., WU, K-Y., HUA, M-Y., LEE, H-T., CHEN, S-A., "Structures and properties of the soluble polyanilines N-alkylated emeraldine bases" Synthetic Metals, 92 (1998) 39-46.
59. ZHU, H., MU, S., "Effect of fenton reagent on the synthesis of polyaniline", Synthetic Metals, 123 (2001) 293-297.
60. FREITAS, P.S., DE PAOLI, M-A., Reactive processing of polyaniline in a banbury mixer, Synthetic Metals, 102 (1999) 1012-1013.
61. Sedenková, M. Trchová, N.V. Blinova, J. Stejskal, "In Situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid", *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1638-1644.
62. SCHERER, R., Estudo das propriedades da membrana aniônica para eletrodialise modificada com polímeros condutores eletrônicos, Dissertação

- de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS, 2000, 28.
63. PINTO, N.J., SINHA, G.P. ALIEV, F.M., "Frequency-depedent conductivity and dielectric permittivity of emeraldine base and weakly doped poly (o-toluidine)", *Synthetic Metals*, 94 (1998) 199-203.
64. WANG, F.; TANG, J.; WANG, L.; ZHANG, H.; MO, S.; *Mol. Cryst. Liq.* 160 (1988) 175.
65. HUANG, W.S., HUMPHREY, B.D., MACDIARMID, A.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 82 (1986), 2385.
66. MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R.M.; BULHÕES, L.O.S.; MACDIARMID, A. G. ; *J. Polym. Sci.: Polym Chem.* 32 (1994) 2147.
67. KITANI, A.; KAYA, M.; TSUJIOKA, S. I.; SASAKI, K.; *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.* 26 (1988), 1531
68. WAN, M.; *Synthetic Metals* 31 (1989) 51.
69. MANTOVANI, J.G.; WARMACK, R.J.; ANNIS, B.K.; MACDIARMID, A.G.; SCHERR, E.; *J. Appl. Polym.Sci.* 40 (1990) 1693.
70. WANG, X.-H.; GENG, Y-H.; WANG, L-X.; JING, X-B, WANG, F-S., Thermal behaviors of doped polyaniline, *Synthetic Metals*, 69 (1995) 265-266.
71. CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C.; MACDIARMID, A. G.; *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
72. KANER, R.B.; MACDIARMID, A.G.; *Scient. Am.* 60 (1988) Feb.
73. GALLARD, J.; NECHTSCHHEIN, M.; SOUTIF, M.; TRAYNARD, R.; *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1963) 2209.

74. GENIÈS, E.M.; BOYLE A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.; *Synthetic Metals*, 36 (1990) 139.
75. LETHEBY, H.; *Journal Am. Chemical*, 15 (1862) p.161.
76. RODRIGUES, M.A.; DE PAOLI, M-A.; *Synthetic Metals*, 41-43, (1991) 2957.
77. CHANG, W-P.; WHANG, W-T.; *Polymer* 37 (1993) 4229.
78. FU, Y.; WEISS, R. A.; *Synthetic Metals*, 84 (1997) 129-130.
79. TURBAK, A.F.; *Ind.Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1 (1962) 275
80. MAKOWSKI, H.S.; LUNDBERG, R.D.; SINGHAL, G.H.; *US pat.* 3.870.841, 1975.
81. KUCERA, F.; JANCAR, J.; Preliminary study of sulfonation of polystyrene by homogeneous and heterogeneous reaction, *Chem. Papers*, 50 (1996) 224-227
82. KUCERA, F.; JANCAR, J.; Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A Review, *Polymer Engineering and Science* , 38 (1998) 783-792.
83. VINK, H.; *Macromol. Chem.*; 182 (1981) 279.
84. THALER, W.A.; *Macromolecules* 16 (1983) 623.
85. WEISS, R.A.; et. al., *Polymer* 32 (1991) 1867.
86. SAVADOGO, O.; Emerging membranes for electrochimical systems Part II. High temperature composites membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) applications. *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 135-161.
87. LEHTINEN, T.; et. al. Electrochemical characterization of PDVF-Based proton conducting membranes for fuel. *Electrochimica Acta*, 43 (1998), p.1881-1890