

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M  
Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL)

**INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES DE MEMBRANAS DE  
BLENDAS DE POLI(ÉTER ÉTER CETONA) SULFONADO**

Luana Graziela Adam

Porto Alegre  
2020  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M  
Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL)

INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES DE MEMBRANAS DE  
BLENDAS DE POLI(ÉTER ÉTER CETONA) SULFONADO

Luana Graziela Adam  
Engenheira Química

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Porto Alegre, 2020

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

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Franciéli Müller - UNISC

Prof. Dr. Marco Antonio Siqueira Rodrigues - FEEVALE

Profa. Dra. Tatiane Benvenuti- UESC

## RESUMO

As mais diversas atividades industriais contribuem para a poluição e descarte inadequado de resíduos no meio ambiente. Esses resíduos devem ser tratados e, se possível, reutilizados no processo produtivo. A eletrodialise é uma técnica de separação por membranas que se mostra promissora no tratamento de efluentes contendo sais metálicos, pois permite recuperar a água e os sais permitindo sua reutilização. Este trabalho investigou a influência da variação de espessura da membrana com polímero puro e também com a preparação de uma blenda do polímero original com um segundo polímero com grau de sulfonação mais baixo, a fim de verificar sua influência na estabilidade dimensional do filme formado. Dois tipos de poli(éter éter cetona) (PEEK), com diferentes massas moleculares (PEEK Victrex 450PF e PEEK Victrex 150PF) foram sulfonados e foram obtidos graus de sulfonação (GS) diferentes, 69% e 50%, respectivamente. Oito membranas foram confeccionadas via dissolução em solvente a partir dos poli(éter éter cetona) sulfonados (SPEEK) resultantes, sendo duas apenas com SPEEK 450, e as demais com percentuais de SPEEK 150 de 10, 20 e 30%, quatro delas na espessura de 80µm e as outras quatro com 160 µm aproximadamente. Após passar por tratamento ácido, as propriedades eletroquímicas e o desempenho na eletrodialise foram comparados com as membranas comerciais HDX 100, da Hidrodex, e Nafion 117, da DuPont. As membranas foram avaliadas em relação ao percentual de absorção de água, condutividade iônica por impedância eletroquímica, capacidade de troca iônica, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e, posteriormente, ensaios de eletrodialise. As blends de membranas apresentaram valores de inchamento menores do que a membrana SPEEK pura em ambas as espessuras. A condutividade iônica e capacidade de troca iônica seguiram a mesma tendência, nas quais as membranas SPEEK 10%, SPEEK 20% e SPEEK 30% apresentaram valores menores para ambas as espessuras em comparação com a SPEEK 450 em ambas as espessuras. Nos ensaios de eletrodialise as blends contendo 20 e 30% do SPEEK 150 apresentaram um transporte percentual de sódio maior do que a membrana de SPEEK 450 para ambas as espessuras.

**PALAVRAS CHAVE:** Transporte percentual, Sulfonação, Inchamento, Eletrodialise PEEK.

## ABSTRACT

The most diverse industrial activities contribute to pollution and inadequate environment waste disposal. These residues must be treated and, if possible, reused in production process. Electrodialysis is a membrane separation technique that is promising in metallic salts effluents treatment, as it allows the recovery of water and salts, allowing their reuse. This work investigated the influence of the thickness variation of the membrane with pure polymer, and also with preparation of a blend of the original polymer with a second polymer with a lower degree of sulfonation, in order to verify its influence on the dimensional stability of the formed film. Two types of poly(ether ether ketone) (PEEK), with different molecular masses (PEEK Victrex 450PF and PEEK Victrex 150PF) were sulfonated and obtained two different sulfonation degrees (SD), 69% and 50%, respectively. Eight membranes were made via solvent dissolution from the resulting sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEKs), two only with SPEEK 450 and six with 10, 20 and 30% of SPEEK 150. Four membranes were prepared with a thickness of around 80  $\mu\text{m}$  and the other 4 with approximately 160  $\mu\text{m}$ . After undergoing acid treatment, the electrochemical properties and electrodialysis performance were compared with commercial membranes HDX 100, from Hidrodex, and Nafion 117, from DuPont. They were evaluated to water absorption, ionic conductivity by electrochemical impedance, ion exchange capacity, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and electrodialysis tests. The membrane blends showed lower swelling values than the SPEEK membrane in both thicknesses. The ionic conductivity and ion exchange capacity followed the same trend, in which the membranes SPEEK 10%, SPEEK 20% and SPEEK 30% showed lower values for both thicknesses compared to SPEEK 450, also in both thickness. In electrodialysis, the blends containing 20 and 30% of SPEEK 150 showed a higher percentage transport of sodium than the SPEEK 450 membrane for both thicknesses.

**KEY WORDS:** Percentage transport, Sulphonation, Swelling, Electrodialysis, PEEK.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema clássico de um <i>stack</i> de eletrodialise de bancada, constituído de um ânodo, de conjunto de membranas e de um cátodo.....	17
Figura 2 - Esquema com as três regiões da CVC.....	20
Figura 3 – Esquema representativo do movimentos dos cátions em membranas catiônicas homogêneas e heterogêneas.....	23
Figura 4 - Estrutura química das membranas Nafion 117 e Dow Membrane apresentando o grupo sulfônico.....	25
Figura 5 - Estrutura química de diversos polímeros aromáticos utilizados para confecção de membranas.....	26
Figura 6 – Célula longitudinal utilizada na espectroscopia por impedância eletroquímica.....	34
Figura 7 - Equipamento STA 600 - Perkin Elmer utilizado para análise termogravimétrica (TGA) das membranas.....	36
Figura 8 - Equipamento ATR/FTIR - Perkin Elmer utilizado para obter os espectros no infravermelho das membranas de SPEEK.....	37
Figura 9 - Esquema de eletrodialise de bancada com três compartimentos.....	38
Figura 10 – Percentual de água absorvida pelas membranas em temperatura ambiente de 22°C.....	40
Figura 11 - Condutividade iônica das membranas medida por impedância iônica em temperatura ambiente de 22°C e umidade relativa de 100% em célula longitudinal.....	42
Figura 12 - Capacidade de troca iônica medida e calculada para cada membrana, baseada no seu grau de sulfonação.....	45
Figura 13 - Termograma TGA e DTG da membrana Nafion 117.....	46
Figura 14 - Termograma TGA e DTG da membrana comercial HDX 100.....	47
Figura 15 - Termograma TGA e DTG da membrana SPEEK 450.....	48
Figura 16 - Espectro comparativo de todas as membranas confeccionadas com SPEEK produzidas.....	49
Figura 17 - Transporte percentual dos íons de sódio pelas membranas após teste de 3 horas em eletrodialise de bancada de três compartimentos.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de separação por membranas.....	15
Tabela 2 - Massas medidas para confecção das membranas com SPEEK 450 e SPEEK 150, valores medidos de espessura e desvio padrão.....	31
Tabela 3 - Corrente limite, corrente utilizada (80%) e densidade de corrente de acordo com a área útil de membrana.....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CTI	Capacidade de troca iônica
CVC	Curva voltagem corrente
ED	Eletrodiálise
GS	Grau de sulfonação
HDX 100	Membrana catiônica comercial
HDX 200	Membrana Aniônica comercial
NMP	N-metil pirrolidona
PEEK	Poli(éter éter cetona)
SPEEK	Poli(éter éter cetona) sulfonado
SPEEK 10%	Membrana de 80 µm de espessura, confeccionada com os polímeros SPEEK 450/SPEEK 150 (90%/10%)
SPEEK 10%+	Membrana de 160 µm de espessura, confeccionada com os polímero sSPEEK 450/SPEEK 150 (90%/10%)
SPEEK 20%	Membrana de 80 µm de espessura, confeccionada com os polímeros SPEEK 450/SPEEK 150 (80%/20%)
SPEEK 20%+	Membrana de 160 µm de espessura, confeccionada com os polímeros SPEEK 450/SPEEK 150 (80%/20%)
SPEEK 30%	Membrana de 80 µm de espessura, confeccionada com os polímeros SPEEK 450/SPEEK 150 (70%/30%)
SPEEK 30%+	Membrana de 160 µm de espessura, confeccionada com os polímeros SPEEK 450/SPEEK 150 (70%/30%)
SPEEK 450	Membrana de 80 µm de espessura, confeccionada apenas com polímeros SPEEK 450
SPEEK 450+	Membrana de 160 µm de espessura, confeccionada apenas com polímeros SPEEK 450
TGA	Análise termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>8</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>13</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1    INDÚSTRIA E AS ÁGUAS DE REUSO.....	14
2.2    MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	14
2.3    MEMBRANAS POLIMÉRICAS ÍON-SELETIVAS.....	21
2.3.1 <i>membranas heterogêneas.....</i>	<i>22</i>
2.3.2 <i>membranas homogêneas.....</i>	<i>24</i>
2.3.3 <i>membranas de polímeros perfluorados .....</i>	<i>24</i>
2.3.4 <i>membranas de polímeros aromáticos.....</i>	<i>25</i>
2.4    BLENDS POLIMÉRICAS .....	27
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.1    SULFONAÇÃO DO PEEK 450 E PEEK 150.....	29
3.2    GRAU DE SULFONAÇÃO POR TITULAÇÃO .....	29
3.3    CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS.....	30
3.4    ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	31
3.5    CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DAS MEMBRANAS.....	32
3.6    CONDUTIVIDADE IÔNICA POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	33
3.7    ESTABILIDADE TÉRMICA.....	35
3.8    ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	37
3.9    ELETRODIÁLISE .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
4.1    SULFONAÇÃO DO PEEK E GRAU DE SULFONAÇÃO (GS) .....	39
4.2    CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS.....	39

4.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	40
4.4	INFLUÊNCIA DAS BLENDS E DA ESPESSURA NA CONDUTIVIDADE IÔNICA .....	42
4.5	CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA .....	44
4.6	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	46
4.7	ESTRUTURA QUÍMICA DAS MEMBRANAS.....	48
4.8	CURVAS DE POLARIZAÇÃO E AVALIAÇÃO NA ELETRODIÁLISE .....	49
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>52</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>55</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Inúmeras indústrias geram efluentes ricos em sais metálicos durante seu processo produtivo. Este poluente, não é degradado no ambiente, o que faz com que tenha alta capacidade de contaminação. O descarte inadequado deste contaminante é uma ameaça tanto ao meio ambiente quanto à saúde. Os métodos de tratamento convencionais que são atualmente utilizados não solucionam efetivamente o problema, pois ainda existe a geração de resíduo contaminado, o lodo, que também não deve ser descartado no meio ambiente. Uma alternativa mais eficiente é a utilização de um processo de separação conhecido como eletrodialise.

A eletrodialise é um processo de separação que utiliza membranas íon-seletivas para recuperar espécies iônicas em meio aquoso. Com esta técnica é possível separar os íons presentes no efluente em uma solução concentrada, que pode ser reutilizada no processo produtivo, e a solução diluída resultante também pode retornar aos tanques da indústria, como água de reuso, diminuindo custos com estes insumos.

Alguns dos fatores que influenciam diretamente na eficiência da eletrodialise são as propriedades das membranas íon-seletivas utilizadas, pois é através das membranas que ocorre o transporte iônico. Dessa forma, é de fundamental importância que as membranas apresentem características adequadas para que apenas íons com a carga específica consigam atravessá-las e os demais sejam barrados.

As membranas comerciais presentes no mercado geralmente possuem um custo elevado para a realidade brasileira ou sua eficiência é limitada. Esses fatores muitas vezes inviabilizam que o processo de separação via eletrodialise seja difundido e incorporado às plantas industriais, especialmente no Brasil. Embora nas últimas décadas membranas com os mais diversos materiais poliméricos tenham sido desenvolvidas, existe a necessidade de aprimorar suas propriedades. Isto pode ser feito mudando sua composição, adicionando agentes modificantes, alterando a forma de obtenção e efetuando procedimentos posteriores a sua produção, tais como pré-tratamentos.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito da utilização de blendas de um mesmo polímero com massas molares diferentes na confecção de

membranas, assim como, avaliar a influência da espessura das membranas nas propriedades. Uma membrana mais espessa pode ser mais resistente mecanicamente e mais durável, o que são características interessantes para aplicação industrial.

## **OBJETIVO GERAL**

- Verificar a influência da espessura e da natureza de blendas de dois grades de PEEK com PEEK sulfonado nas características de membranas catiônicas nas suas propriedades.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sulfonar os dois PEEK com massas molares diferentes, de maneira que seja possível confeccionar membranas.
- Misturar homogeneamente os dois SPEEK obtidos na sulfonação para obter blendas de diferentes espessuras;
- Verificar influência da espessura nas propriedades das membranas;
- Verificar se o aumento de espessura impacta na condutividade iônica, ou seja, se a membrana mais espessa pode se tornar mais resistiva;
- Analisar como as blendas de dois polímeros com graus de sulfonação diferentes impactam nas propriedades de absorção de água, condutividade e capacidade de troca iônica; Não está claro: o que são os graus de sulfonação diferentes?
- Observar se existe variação no transporte percentual devido a mudança de espessura das membranas confeccionadas com dois tipos de SPEEK na eletrodiálise.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INDÚSTRIA E AS ÁGUAS DE REUSO

Com a industrialização e o crescimento demográfico, o aumento no total de água captada nas últimas duas décadas foi de cerca de 80%. Estima-se ainda que até 2030 esse valor aumente em 30% (Macedo, 2018). Tais dados preocupam, pois os recursos hídricos, já tão limitados, podem ser ainda mais comprometidos (Moura Bernardes e Rodrigues, 2014).

Com a disponibilidade de água doce cada vez menor e também devido aos altos custos de captação, condicionamento de potabilização e tratamento dos efluentes, o reuso de água tem se desenvolvido como uma alternativa sustentável (Andrade *et al.*, 2014).

Industrialmente, vários setores necessitam de grandes volumes de água no processo produtivo, mas apenas um percentual pequeno é consumido. Grande parte é utilizada e devolvida aos corpos hídricos após passar por algum tipo de tratamento para recondicionamento (Macedo, 2018).

Na busca por alternativas, uma vez que não é possível diminuir o consumo durante a produção, procuram-se maneiras de reaproveitar de forma inteligente a água excedente, para que ela possa ser reutilizada em alguma etapa produtiva novamente. Métodos de separação por membranas são alvo de estudos como um possível meio de tratamento de efluentes para recuperação tanto do tratado (água potável), quanto do concentrado salino resultante (Quist-Jensen, Macedonio e Drioli, 2015; Zheng *et al.*, 2015; Benvenuti, 2017).

### 2.2 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Nos processos de separação por membranas ocorre a transferência de massa de um compartimento para o outro através dos poros ou canais internos de uma membrana delgada. Esses canais e poros possuem tamanhos e afinidades específicas para que seja possível selecionar quais tipos ou tamanhos de íons devem ser separados. O desempenho da membrana tem grande influência sobre a eficiência do processo de separação, por isso elas são avaliadas de acordo com sua

seletividade, estabilidade térmica e mecânica e propriedades químicas, além da sua morfologia e material do qual é constituído. (Pertile, 2013; Koyuncu *et al.*, 2015).

Existem diversos métodos de separação que utilizam membranas. É possível diferenciá-los e categorizá-los a partir da força motriz que é utilizada no processo. As três principais forças motrizes são: o gradiente de pressão, gradiente de concentração e gradiente de potencial elétrico. Cada um deles necessita de membranas com características e propriedades específicas para funcionar corretamente (Streit, 2011). No Quadro 1 são apresentados os principais e mais utilizados métodos de separação por membranas.

Em escala industrial, os mais utilizados são a filtração e a eletrodialise. A família de processos de filtrações utiliza, como força motriz, o gradiente de pressão e diferenciam-se entre si apenas pelo tamanho de poros que as membranas empregadas possuem. Isso vai definir o tamanho das partículas que cada uma delas vai conseguir separar. Portanto, pode-se utilizá-las isoladamente ou em sequência, de acordo com a necessidade, com os tamanhos de moléculas do efluente ou água a ser tratada ou com o padrão de qualidade da água que se deseja atingir (Streit, 2011).

**Tabela 1 - Processos de separação por membranas.**

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Força Propulsora
Microfiltração	$\Delta P$ (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão	Água e sólidos dissolvidos	Pressão hidrostática
Ultrafiltração	$\Delta P$ (1 – 7 atm)	Coloides e macromoléculas	Água e sais solúveis	Pressão hidrostática
Nanofiltração	$\Delta P$ (5 – 25 atm)	Coloides, macromoléculas e íon divalentes	Água e sais solúveis	Pressão hidrostática
Osmose Inversa	$\Delta P$ (15 – 80 atm)	Todo material solúvel em suspensão	Água (solventes)	Pressão hidrostática
Diálise	$\Delta C$	Moléculas massa molar > 5000	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Gradiente de concentração
Eletrodialise	$\Delta E$	Co-íons	Contra-íons	Potencial elétrico
Permeação de Gases	$\Delta P, \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Gradiente de concentração

Fonte: Adaptado de STREIT, 2011.

No sistema que utiliza gradiente de potencial elétrico como força motriz, tal como a eletrodialise (ED), é aplicada uma corrente ou um potencial elétrico, o que promove a migração dos íons em solução através de membranas íon seletivas. Diferentemente das membranas de filtração, que possuem poros pelos quais as moléculas podem passar, as membranas de eletrodialise possuem grupos funcionais catiônicos ou aniônicos que formam canais de transporte para contra-íons (Baker, 2004; Streit, 2011). As membranas produzidas e caracterizadas neste trabalho foram para utilização no sistema de eletrodialise e são, portanto, membranas íon seletivas.

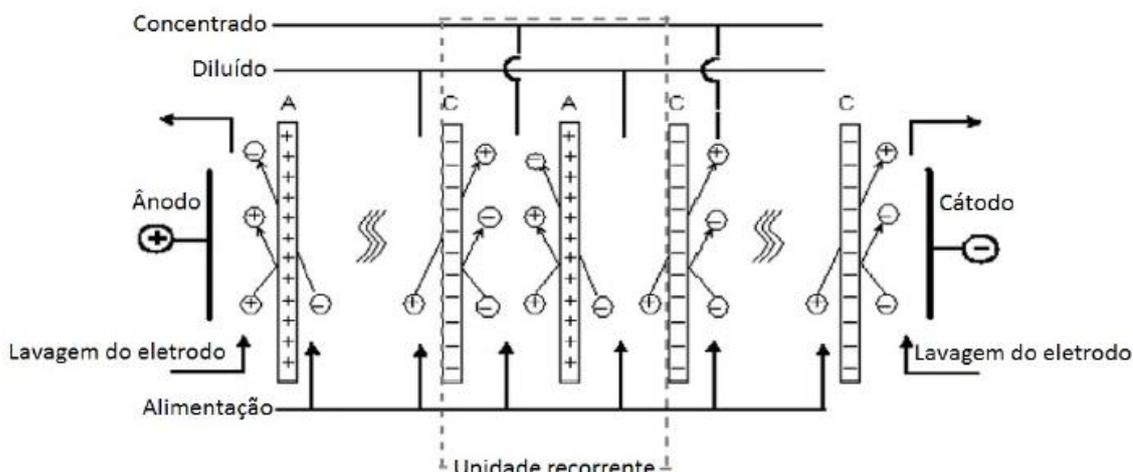
Nas últimas três décadas, o mundo voltou seu olhar para questões ambientais de maneira mais contundente. Foram criadas e reestruturadas legislações ambientais para adequar o processo produtivo e a utilização dos recursos naturais de uma forma mais sustentável (Chen, 2004; Macedo, 2018), a fim de garantir um controle no lançamento de rejeitos no meio ambiente. Atualmente, são diversos os métodos de tratamento de efluentes já desenvolvidos e largamente utilizados mundialmente. Essas técnicas utilizam processos físicos, químicos e biológicos como base, podendo ser filtração, estações de tratamento com microorganismos e processos que utilizam membranas (Wang *et al.*, 2006; Macedo, 2018).

Fala-se de membranas semipermeáveis, capazes de selecionar íons de cargas positivas ou negativas, desde 1890 quando Ostwald definiu o que se conhece hoje como “potencial de membranas”. Este conceito seria mais tarde reforçado e explicado por estudos de Donnan, em 1911, no qual foi estabelecida uma relação com o gradiente de concentração entre a solução e a membrana. Esta relação ficou conhecida como “Princípio da exclusão de Donnan”. Porém, foi apenas em 1940 que se tem registro da primeira descrição, como se conhece nos dias atuais, de um processo de eletrodialise, por Meyer e Strauss (Buzzi, 2012).

No método de eletrodialise (ED), os íons metálicos são separados através do uso de membranas íon seletivas. O sistema de eletrodialise consiste em uma série de membranas aniônicas e catiônicas, dispostas alternadamente, entre um ânodo (eletrodo positivo) e um cátodo (eletrodo negativo) (Noble; Stern, 1996). Com a aplicação de um potencial elétrico nos eletrodos posicionados nos extremos, o fluxo de íons é direcionado e acelerado em direção aos polos, obedecendo o sentido oposto da corrente elétrica gerada (Güler *et al.*, 2013). Essa migração ocorre porque, quando é gerada uma corrente elétrica, os íons são conduzidos em direção

aos polos carregados. Os cátions migram para o eletrodo negativo e os ânions seguem em direção ao eletrodo positivo, conforme apresentado na Figura 1. É uma técnica amplamente utilizada para dessalinização de água e produção de água potável, mas também pode ser empregada em outros meios, tais como estabilização de vinhos e sucos, tratamento de efluentes, entre outros (Noble; Stern, 1996; Moura Bernardes e Rodrigues, 2014). Os autores falam sobre a utilização de processos como eletrodialise e eletrodialise reversa para fornecimento de água potável e comentam sobre sua diversificada gama de aplicações.

**Figura 1 - Esquema clássico de um *stack* de eletrodialise de bancada, constituído de um ânodo, de conjunto de membranas e de um cátodo.**



Fonte: Adaptado de (Krol, Wessling e Strathmann, 1999).

É função das membranas fazer a seleção de quais espécies iônicas serão separadas. Os cátions atravessam com facilidade uma membrana catiônica e são barrados pela membrana aniônica, de maneira inversa os ânions passam pela membrana aniônica e são impedidos de passar pela membrana catiônica. Desta forma, colocando as membranas catiônicas e aniônicas de maneira alternada no *stack*, é possível formar compartimentos de solução concentrada e diluída também alternadamente (Noble; Stern, 1996), conforme indicado na Figura 1.

O uso da eletrodialise para o tratamento de águas de lavagem da indústria está em ascensão nas últimas décadas. Com esta técnica é possível recuperar a água (diluído) e fazer a separação de um concentrado de íons, sendo que ambos podem ser reutilizados nos sistemas industriais. A técnica de eletrodialise, não apenas concentra íons em uma solução, como também, devido à qualidade do

concentrado gerado, possibilita seu reuso na planta industrial, conseqüentemente reduzindo os custos de produção (Mishra *et al.*, 2014).

A eletrodialise é vantajosa, se comparada à osmose reversa, pois as membranas utilizadas são mais estáveis térmica e quimicamente, permitindo sua utilização em temperaturas e pH. A maior desvantagem seria a limitação da ED em ter capacidade de separar apenas compostos iônicos (Noble; Stern, 1996).

Durante a eletrodialise, o transporte de massa pode ocorrer movido por três forças motrizes: convecção, eletromigração e difusão. A convecção é a força predominante dentro dos compartimentos, no seio da solução, a eletromigração está relacionada à diferença de potencial aplicada ao sistema e a difusão é a responsável pelo transporte dos íons através da membrana (Korzenowski *et al.*, 2008). Esse transporte é possível, pois, com a absorção de água ocorre o inchamento dos domínios hidrofílicos, que são os aglomerados dos grupos funcionais, que formam passagens pelas quais os contra íons conseguem passar (Liu *et al.*, 2015).

Vários parâmetros podem ser modificados no ensaio de eletrodialise buscando melhorar seu desempenho. Existem diversos estudos que fazem este tipo de avaliação, como a observância dos efeitos da alteração de temperatura, concentração, potencial elétrico e vazão volumétrica nos ensaios de ED, no qual foi constatado que todos estes fatores influenciam na eficiência do sistema, sendo a concentração da alimentação o de maior destaque (Sadzadeh; Mohammadi, 2008). Uma análise similar na qual os autores estudaram os efeitos da variação do potencial elétrico e da concentração de sal na eficiência da ED também foi conduzida, concluindo que eletrodialise é capaz de fazer a separação de água com concentrações maiores de sal, tais como 35 g/L, o que seria próximo à água do mar (Banasiak; Kruttschnitt; Schäfer, 2007). Novamente (Sadzadeh; Mohammadi, 2009) continuaram os estudos de 2008 restringindo a avaliação feita previamente em verificar apenas os efeitos da concentração e do potencial elétrico. Concluíram que o aumento da concentração e do fluxo também aumenta a eficiência de corrente. A eletrodialise é uma técnica que pode operar com parâmetros diversificados de acordo com as membranas utilizadas, para obter a melhor eficiência do conjunto equipamento/membrana para a finalidade na qual essa técnica vai ser empregada.

São diversos os fatores que podem ser monitorados durante a eletrodialise. Os mais comuns são condutividade iônica, pH, extração percentual, número de

transporte, polarização por concentração e corrente limite. Alguns destes são medidos continuamente durante a eletrodialise e outros precisam ser avaliados e definidos antes de começar o processo em si, conforme relatado em (Noble; Stern, 1996). Alguns desses fatores influenciam diretamente na eficiência do processo, por exemplo, o controle do pH faz com que não aconteça precipitação do íon sobre a membrana, o que diminuiria a eficiência no transporte dos íons e, portanto, é algo indesejado.

O pH e a condutividade iônica são parâmetros medidos durante o processo de eletrodialise. No caso do pH, nas membranas catiônicas ocorre uma concorrência de transporte entre íon  $H^+$  em solução e o cátion metálico a ser separado. Isto ocorre devido ao raio iônico do  $H^+$  ser muito pequeno, o que confere maior mobilidade, ocasionando o transporte preferencial. Por isso é importante manter o pH do efluente ou soluções de trabalho monitorados, o que também contribui para que não ocorra a precipitação dos sais metálicos, conforme observado por (Bernardes *et al.*, 2000; Huang *et al.*, 2001; Benvenuti, 2017). Quanto à condutividade iônica, o monitoramento se faz importante para acompanhar o transporte e não permitir que atinja valores muito baixos, pois uma condutividade baixa faz com que seja necessário um maior consumo energético do sistema. Exatamente o que foi observado, fazendo com que seja necessário fornecer cada vez mais energia ao processo para continuar transportando íons (Tong, Zhang e Chen, 2016).

A extração percentual é um importante parâmetro para avaliar a eficiência da eletrodialise. Ela pode ser medida durante o processo, por amostragem, ou no final para verificar quanto dos íons foi removido da solução inicial. Este foi um dos parâmetros que os autores utilizaram para avaliar a capacidade do sistema em separar espécies iônicas (Bernardes *et al.*, 2000; Macedo, 2018).

Em solução, cátions e ânions transportam aproximadamente a mesma corrente elétrica. Porém, nos interstícios da membrana o transporte da corrente é realizado, quase que em sua totalidade, pelos contra-íons, devido ao princípio de exclusão (repelência) dos co-íons. Esse fenômeno gera uma diferença de concentração de uma face da membrana para a outra (Scarazzato *et al.*, 2015). No compartimento do diluído, a concentração diminui, conforme o íon se aproxima da membrana, enquanto no compartimento do concentrado, esta concentração, que é maior do que no compartimento do diluído, diminui à medida que se afasta da

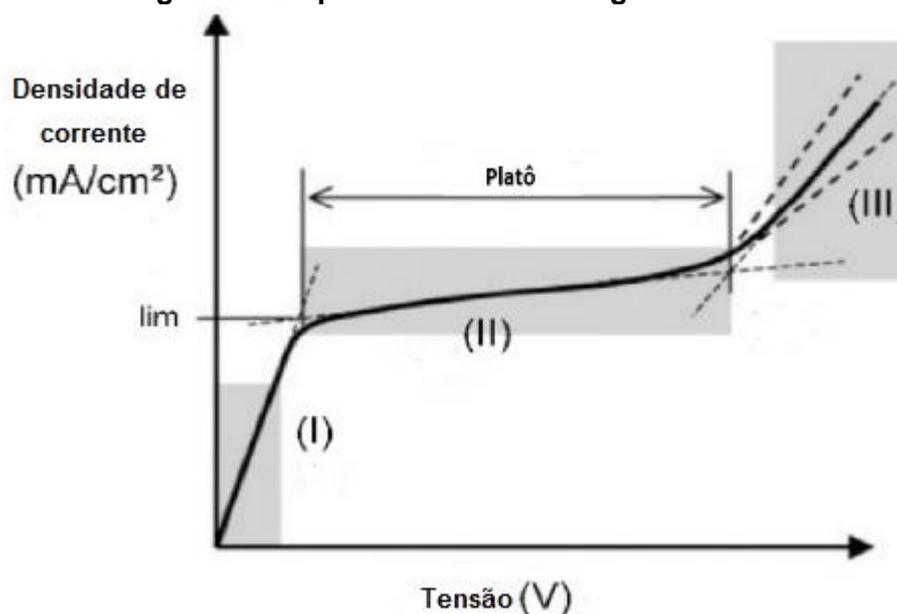
camada limite, em direção ao seio da solução. Este fenômeno é conhecido como “polarização por concentração” (Nakayama *et al.*, 2017).

A magnitude desse fenômeno depende de diversos fatores, que podem ser velocidade de alimentação paralela à superfície da membrana, as propriedades da membrana utilizada, o design da célula de ED e a corrente aplicada à membrana (Lee, Strathmann e Moon, 2006).

Quando a corrente utilizada é muito alta, a concentração na camada limite chega a zero, devido ao excesso de polarização por concentração. Essa corrente elevada é conhecida como “corrente limite”. Neste ponto, o sistema não respeita mais o comportamento ôhmico da relação entre corrente x potencial, uma vez que a concentração tende a zero. Ou seja, não há contra íons suficientes na região da interface para suportar um aumento de corrente (Nakayama *et al.*, 2017).

Para evitar que isso ocorra utiliza-se um valor de corrente abaixo da corrente limite durante a eletrodialise. Para determinar o seu valor são construídas curvas de corrente versus voltagem (CVC), que são caracterizadas por três regiões distintas, conforme Figura 2.

Figura 2 - Esquema com as três regiões da CVC.



Fonte: Adaptado de (BALSTER *et al.*, 2007).

A primeira região, apresenta um equilíbrio linear entre corrente e potencial, é chamada de região ôhmica, pois segue a Lei de Ohm. Na segunda região, *plateau*,

há pouca variação da corrente em relação ao potencial, ou seja, a corrente varia muito pouco com o aumento do potencial. O ponto no qual ocorre a mudança da região I para região II corresponde ao valor de corrente limite. Internamente, ocorre no sistema uma estabilidade na interface da membrana com a solução, enquanto o potencial vai aumentando. A terceira região corresponde à corrente sobrelimite, na qual a corrente volta a aumentar em relação ao potencial aplicado. Porém, este aumento é atribuído ao fenômeno de hidrólise, na qual são formados os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , que vão responder pela parte mais significativa da condução (Ibanez, Stamatialis; Wessling, 2004).

Utilizar uma corrente adequada contribui para alcançar uma maior eficiência de processo. Para evitar efeitos da eletrólise, o que contribui para um melhor controle de pH, além de maximizar o desempenho da corrente de transporte. Utiliza-se cerca de 80% do valor da corrente limite como a corrente de trabalho da eletrodialise, pois esta se provou ser o valor ideal após inúmeras tentativas mostrarem reações e transportes indesejados com valores superiores (Ibanez; Stamatialis; Wessling, 2004; Martí-Calatayud; García-Gabaldón; Pérez-Herranz, 2012).

### 2.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS ÍON-SELETIVAS

Membranas são barreiras físicas que possuem espessuras variadas, podendo ser poliméricas ou não, naturais ou sintéticas. É de acordo com a sua aplicação que define-se o tipo ideal, em função das propriedades adequadas, sendo a seletividade a mais importante delas (Ogungbemi *et al.*, 2019).

As membranas de materiais sintéticos são as mais empregadas em técnicas eletroquímicas. Em grande parte, são constituídas de polímeros modificados ou por reação de funcionalização ou por adição de resina de troca iônica a uma matriz polimérica. Sua morfologia influencia diretamente no desempenho e nas propriedades de transporte iônico (Baker, 2004; Ogungbemi *et al.*, 2019).

Existem categorias nas quais as membranas íon-seletivas podem ser classificadas: como aniônicas ou catiônicas. As aniônicas possuem em sua cadeia grupos funcionais carregados positivamente, portanto, permitem o transporte apenas dos contra-íons, ou seja, dos ânions, enquanto os cátions são repelidos devido às forças de repulsão, conforme explicado pelos autores. De maneira inversa, as

membranas catiônicas possuem em sua estrutura grupos aniônicos, que vão permitir a passagem de cátions e barrar os ânions (Celso, 2003; Güler *et al.*, 2013; Kim, Jo e Nam, 2015).

Os grupos funcionais mais comumente utilizados na obtenção de membranas catiônicas são:  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{PO}_2\text{N}^-$ ,  $-\text{AsO}_3^{2-}$  ou  $-\text{SeO}_3^-$ . Para as membranas aniônicas os principais grupos funcionais são:  $-\text{H}_3\text{N}^+$ ,  $-\text{RH}_2\text{N}^+$ ,  $-\text{R}_2\text{HN}^+$ ,  $-\text{R}_3\text{N}^+$ ,  $-\text{R}_3\text{P}^+$  ou  $-\text{R}_2\text{S}^+$ , de acordo com (Scott, 1998). No presente trabalho, foram confeccionadas membranas catiônicas com grupo funcional  $-\text{SO}_3^-$ .

A seletividade é uma propriedade que é atribuída ao polímero após reação de modificação, na qual grupos funcionais são adicionados à cadeia, ou então com a utilização de uma resina de troca iônica dispersa na matriz polimérica. No caso da resina, é ela que possui os grupos funcionais, então não é necessária a reação de modificação. Necessita-se apenas de uma matriz para formar o filme e, em geral, dão origem a membranas heterogêneas, nas quais os grupos funcionais não estão ligados quimicamente ao polímero base (Amado *et al.*, 2004; Celso, 2007).

### 2.3.1 Membranas Heterogêneas

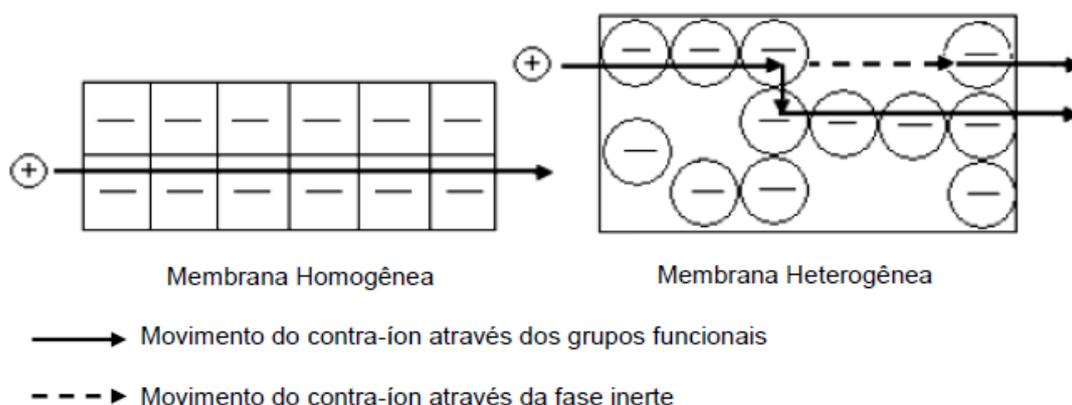
A membrana heterogênea consiste em uma resina trocadora sólida dispersa numa resina ou matriz. De acordo com estudos, comparando as diferenças nas propriedades das membranas homogêneas e heterogêneas, em geral, as últimas possuem propriedades mecânicas elevadas e propriedades eletroquímicas pobres (Vyas *et al.*, 2000; Martí-Calatayud *et al.*, 2014). Isso ocorre devido a algumas limitações que surgem na maneira de dispersar a resina em uma matriz. A dispersão da resina pode ser feita de duas formas: ou por compressão à quente, fundindo as duas partes, ou então por dissolução do polímero base em solvente juntamente com a resina, formando um filme por evaporação de solvente. Contudo, nenhuma das duas formas garante uma dispersão uniforme da resina sobre toda a superfície da membrana, o que pode prejudicar o seu desempenho (Xu, 2005; Martí-Calatayud *et al.*, 2014).

A condutividade iônica dessa membrana tende a ser baixa, pois é dificultada pela sua morfologia. A resistência elétrica é maior em relação às membranas homogêneas, pois os caminhos formados pelos grupos funcionais, nos quais

acontece o transporte iônico de um lado ao outro na membrana, nem sempre formam passagens diretas, conforme apresentado na Figura 5. Isso acontece porque a dispersão da resina pode ocorrer de maneira pouco uniforme, visto que a distribuição é aleatória (Xu, 2005).

A Figura 3 apresenta uma comparação de como é previsto o transporte em membranas homogêneas e heterogêneas. Nas homogêneas, como o grupo funcional está ligado diretamente na cadeia do polímero, os caminhos formados são mais organizados, pois a distribuição de carga também é mais uniforme. Por outro lado, nas heterogêneas a resina está dispersa sobre o polímero base, sem nenhum padrão de organização definido, isso contribui para que os canais de troca iônica sejam menos lineares, ou seja, mais tortuosos, causando maior dificuldade no transporte (Müller, 2013).

**Figura 3 – Esquema representativo do movimentos dos cátions em membranas catiônicas homogêneas e heterogêneas.**



Fonte: Adaptado de (Müller, 2013).

Uma das membranas heterogêneas utilizadas em eletrodialise é a HDX 100, fornecida pela Hidrodex. Neste trabalho, a membrana catiônica HDX 100 foi utilizada como parâmetro de comparação para as membranas desenvolvidas.

A membrana HDX 100 possui grupos sulfônicos na resina de troca iônica dispersos na matriz polimérica, que são responsáveis por efetuar a troca iônica (Müller, 2013). É uma membrana com reforço e espessura próxima a 450  $\mu\text{m}$  (Martí-Calatayud *et al.*, 2014).

### **2.3.2 Membranas homogêneas**

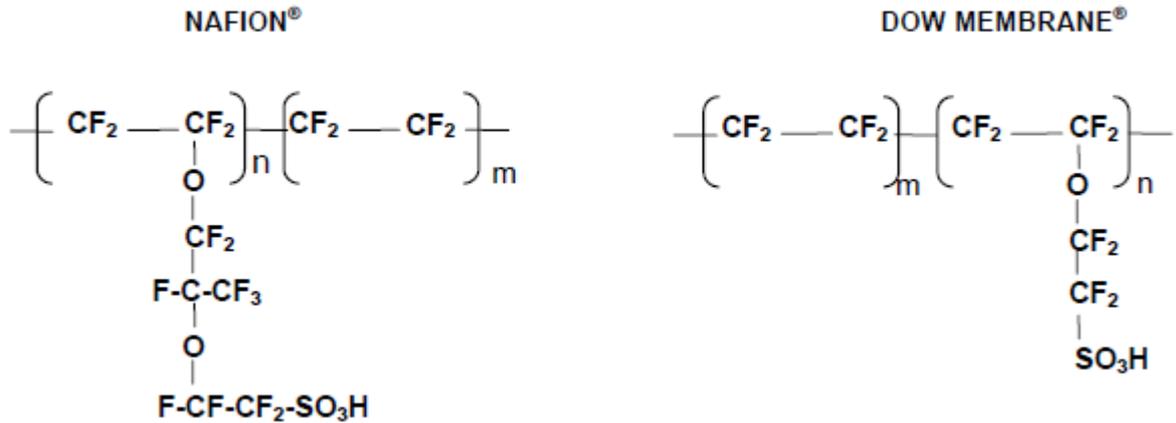
Nas membranas homogêneas os grupos funcionais estão ligados quimicamente á cadeia. Para fazer a inserção desses grupos é necessária uma reação de modificação para funcionalizar o polímero. Para tal, existem três métodos, que são os mais difundidos: o primeiro consiste em copolimerizar um monômero não funcionalizado com outro que já possua grupos funcionais e, posteriormente, formar a membrana. O segundo utiliza uma membrana que é modificada, na qual introduz-se grupos funcionais de forma direta ou indireta, isto é, inserir um monômero já funcionalizado ou inserir um monômero para depois funcionalizá-lo, respectivamente. A terceira alternativa consiste em modificar o polímero sólido, que depois pode ser dissolvido em solvente para formar as membranas (Krol, Wessling e Strathmann, 1999; Xu, 2005; Yee, Zhang e Ladewig, 2013).

De um modo geral, as membranas homogêneas apresentam propriedades condutoras melhores do que as heterogêneas. Isto ocorre porque a distribuição de carga, ou seja, a distribuição dos grupos funcionais, acontece de maneira mais uniforme e ordenada, conferindo-lhe características como baixa resistência elétrica, alta seletividade e melhores propriedades eletroquímicas, se comparadas às membranas com resina (Noble e Stern, 1996; Xu, 2005). No presente trabalho, foram utilizadas, além da membrana comercial Hidrodex catiônica heterogênea, uma membrana catiônica perfluorada comercial e uma membrana catiônica de cadeia aromática desenvolvida em laboratório.

### **2.3.3 Membranas de polímeros perfluorados**

São membranas homogêneas com cadeias formadas por carbonos que possuem ligação com flúor ao invés de hidrogênio. Estão entre os exemplos de membranas amplamente utilizadas em aplicações eletroquímicas, a Flemion, fabricada pela Asahi Glass, a Dow Membrane, fabricada pela Dow Chemical e a Nafion, fabricada pela DuPont. Todas elas possuem o grupo sulfônico como grupo funcional, ou seja, são membranas catiônicas (Zakil, Kamarudin e Basri, 2016; Ogungbemi *et al.*, 2019). Neste trabalho a Nafion 117 foi utilizada como parâmetro de comparação. A Figura 4 apresenta a estrutura química de duas membranas perfluoradas.

**Figura 4 - Estrutura química das membranas Nafion 117 e Dow Membrane apresentando o grupo sulfônico.**



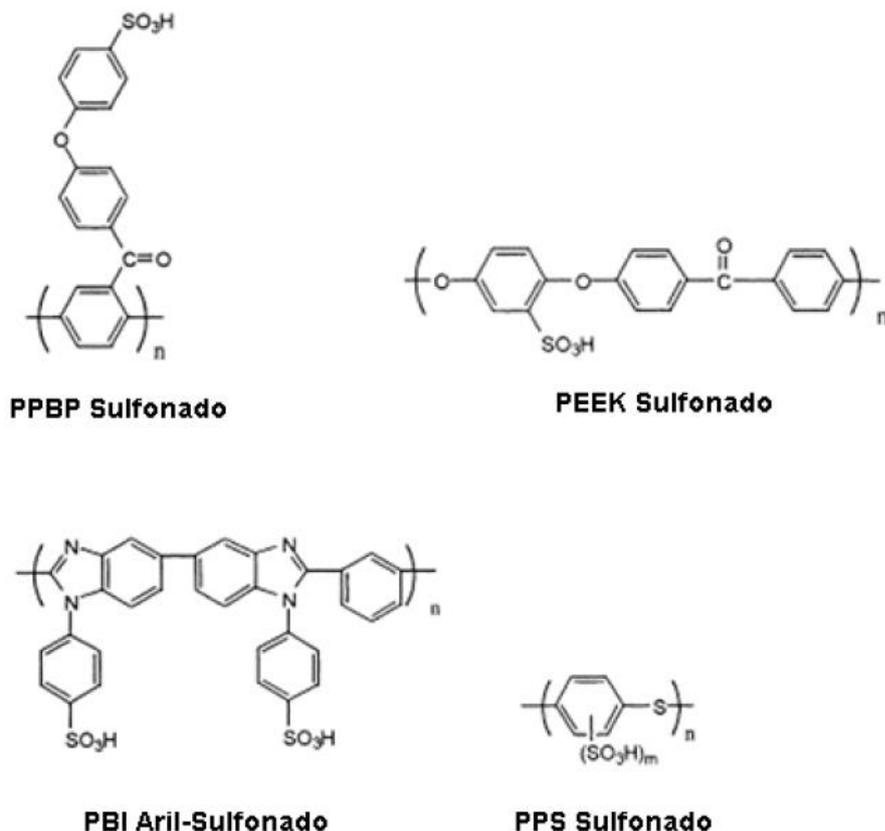
Fonte: adaptado de (Becker, 2007).

Utilizando a Nafion 117 como exemplo, uma membrana com ótimas propriedades eletroquímicas, porém, com custo elevado para aplicações que necessitam de grande quantidade de material, como a eletrodialise, o que dificulta a aplicação em larga escala aqui no Brasil. Por isso a busca de novos materiais, que tenham equilíbrio entre propriedades, desempenho e custo, para confecção de membranas se justifica (Smitha, Sridhar e Khan, 2005; Zakil, Kamarudin e Basri, 2016).

### 2.3.4 Membranas de polímeros aromáticos

São, em geral, membranas produzidas a partir de polímeros rígidos com massa elevada e um ou mais anéis aromáticos na cadeia principal, que possibilita uma reação de substituição eletrofílica ou nucleofílica para inserção do grupo funcional. A Figura 5 apresenta diversos polímeros aromáticos que, após reação de sulfonação, podem ser utilizados para confecção de membranas catiônicas (Rikukawa; Sanui, 2000; Mollá; Compañ, 2015).

**Figura 5 - Estrutura química de diversos polímeros aromáticos utilizados para confecção de membranas.**



Fonte: (Celso, 2007).

Neste trabalho foi utilizado o poli(éter éter cetona) (PEEK), que foi sulfonado para posterior confecção de membrana via dissolução em solvente.

O componente mais importante da técnica de eletrodialise é a membrana pois é através dela que ocorrerá o transporte seletivo, portanto, é necessário que tenha propriedades adequadas. Neste sentido, o poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) apresenta resultados promissores para aplicações eletroquímicas variadas, entre elas a eletrodialise (Mollá e Compañ, 2015; Ogungbemi *et al.*, 2019).

O SPEEK é obtido a partir de um polímero de engenharia, ou seja, de alto desempenho, modificado por uma reação com ácido sulfúrico concentrado. Tanto suas propriedades quanto seu custo reduzido, se comparado à Nafion, fizeram com que ele seja alvo de variados estudos sobre sua aplicação, tanto em células a combustível, quanto na eletrodialise. O material se mostra promissor em testes de bancada aplicados e também nos valores de propriedades como condutividade

iônica, inchamento e capacidade de troca iônica (Kaliaguine *et al.*, 2003; Xing *et al.*, 2004; Nagarale, Gohil e Shahi, 2006; Celso *et al.*, 2009; Mollá e Compañ, 2015). A Figura 6 mostra a estrutura química do SPEEK que é formado por três anéis aromáticos ligados por grupos éteres e um grupo cetona. Sua estrutura com anéis aromáticos lhe proporciona resistência a oxidação, podendo trabalhar em vários pH, e estabilidade térmica, mantendo sua estrutura em temperaturas próximas a 100°C, juntamente com uma fácil funcionalização (Sgreccia, Di Vona e Knauth, 2011).

Membranas de polímeros aromáticos necessitam de uma maior hidratação para ser utilizadas em aplicações eletroquímicas. Apesar do grupo sulfônico ser o mesmo grupo funcional presente na Nafion 117, morfologicamente as duas são muito diferentes. O SPEEK é muito menos hidrofóbico e possui maior separação entre os grupos funcionais, esses são alguns dos fatores que fazem com que também tenha uma maior absorção de água. Com um grau de sulfonação (GS) elevado nos termoplásticos aromáticos é possível obter uma condutividade iônica adequada, porém, se esse valor for elevado demais, a membrana perde estabilidade dimensional e pode até, em casos extremos, se solubilizar em água. Portanto é necessário que o GS seja adequado para equilibrar eficiência com estabilidade (Kreuer, 2001; Sgreccia, Di Vona e Knauth, 2011).

## 2.4 BLENDA POLIMÉRICAS

É considerada como blenda a mistura de dois ou mais polímeros, na qual o componente com a menor proporção represente ao menos 2% do montante total da mistura. As blendas são uma forma de modificar ou agregar propriedades que os materiais individualmente não apresentariam por si só (Thomas, S., Durand, D., Chassenieux, C., Jyotishkumar, 2015).

Para obter as blendas são possíveis dois caminhos: térmico e químico. O primeiro, no qual com auxílio de uma extrusora, aplicando temperaturas elevadas e pressão, os materiais são fundidos e misturados (Dominguez *et al.*, 2015). No segundo, ambos os materiais são dissolvidos em um mesmo solvente, que posteriormente é evaporado para formar o filme. É importante que seja estudada a afinidade entre os polímeros e solvente utilizado, visando garantir que todos os componentes sejam solúveis no meio escolhido (Dutta, Das e Kundu, 2015).

Do ponto de vista estrutural, polímeros semicristalinos têm propriedades físicas superiores aos amorfos. Neste sentido, é comum que um componente da blenda tenha uma cristalinidade mais elevada que o outro (Rathi *et al.*, 2008; Kikkawa *et al.*, 2009). Contudo, é necessária avaliação de compatibilidade entre os materiais, através da avaliação do grau de interação. É interessante que, quando se trabalha com blendas, os polímeros estejam distribuídos uniformemente na membrana, sem formar regiões predominantes de um dos componentes. Mais especificamente, as blendas poliméricas miscíveis, apresentam melhor sinergia dos compostos (Cui, Kerres e Eigenberger, 1998; Yang, 2008; Dominguez *et al.*, 2015).

O grau de sulfonação do polímero aromático tem relação direta com os valores de algumas propriedades. Por exemplo, com um GS elevado é possível obter valores elevados de condutividade iônica e capacidade de troca iônica, porém o valor da absorção de água também aumenta, o que é indesejado, principalmente em aplicações como eletrodialise, na qual a membrana está em contato direto com soluções aquosas. Quando a membrana absorve água, ela sofre um inchamento, ou seja, ela aumenta suas dimensões, o que pode afetar as propriedades e a vida útil das membranas (Mollá e Compañ, 2015).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 SULFONAÇÃO DO PEEK 450 E PEEK 150

As sulfonações foram realizadas utilizando 35 g de poli(éter éter cetona) em pó (PEEK Victrex 450PF e PEEK Victrex 150PF) fornecidos pela Victrex, em reações separadas, utilizando em cada uma 700 mL de ácido sulfúrico comercial (Neon 98%) a 22 °C, com agitação mecânica, com agitador de hélice, e atmosfera inerte de nitrogênio. Toda a massa do polímero em pó foi dosada vagarosamente, utilizando uma espátula, para dentro do balão com o volume total de ácido sulfúrico, tempo total de dosagem foi de 40 min. Depois de transcorrido o tempo de reação de 17 horas, o polímero sulfonado foi transferido para um balão de decantação e precipitado gota a gota em um béquer de 3 L contendo água deionizada com gelo, sob agitação mecânica constante com agitador de hélice. O gelo é necessário, pois a precipitação do polímero libera calor. Após o término da precipitação, lavagens com água deionizada foram realizadas por tempo suficiente até que os polímeros sulfonados atingissem o mesmo pH da água utilizada. A secagem das esferas neutralizadas de SPEEK 450 e SPEEK 150 foram realizadas em estufa com circulação de ar a 60 °C durante 48 horas, sendo posteriormente armazenado em dessecador. A determinação do grau de sulfonação (GS) foi realizada por titulação.

#### 3.2 GRAU DE SULFONAÇÃO POR TITULAÇÃO

A determinação do grau de sulfonação (GS) e da capacidade de troca iônica (IEC) é feita por titulação usando solução de NaOH 0,1 mol/L e indicador fenolftaleína. As seguintes equações são usadas para determinar a GS (1) e o IEC (2):

$$GS(\%) = \frac{n_{SO_3H}}{n_p} = \frac{MW_p \times IEC}{1000 - (80 \times IEC)} \times 100 \quad (1)$$

Onde GS é o grau de sulfonação (em %) e representa a quantidade percentual de meros presentes no polímero que foram modificados através da

ligação de grupamento sulfônicos,  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{MW}_p$  é a massa molar da unidade do polímero.

$$IEC = \frac{n^\circ \text{ meq}_{\text{SO}_3\text{H}}}{\text{massa}_{\text{SPEEK}}} \quad (2)$$

Onde IEC e  $n^\circ$  meq são a capacidade de troca iônica e o número de miliequivalentes, respectivamente. A unidade de massa é expressa em gramas.

O valor do IEC é importante para se determinar o GS, pois aquele determina a quantidade de íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) trocados pelos prótons de seus grupamentos sulfônicos.

Para se obter os valores de IEC, foram realizadas titulações da solução de SPEEK, dissolvido em NMP, com NaOH. O procedimento consiste em preparar três alíquotas do polímero em enlenmeyers, pesando-se aproximadamente 0,3 g do mesmo e dissolvendo em 5 (cinco) mL de N-metil pirrolidona (NMP) a 60°C sob agitação magnética. Quando o polímero for totalmente dissolvido, adicionar 10 mL de água deionizada e 3 (três) gotas do indicador fenolftaleína.

Ao atingir a temperatura ambiente, realizou-se a titulação de cada alíquota com uma solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L (0,1302 mol/L) e a titulação de uma solução de controle branca apenas com 5 (cinco) mL de NMP, 10 mL de água e 3 (três) gotas do indicador fenolftaleína. A solução de controle não é aquecida (Blanco, Nguyen e Schaetzel, 2001; Celso, 2007).

### 3.3 CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram confeccionadas em duas espessuras distintas: 80  $\mu\text{m}$  e 160  $\mu\text{m}$ . A primeira delas utilizando cerca de 0,65 g de polímero sulfonado e 8 mL de solvente n-metilpirrolidona (NMP) e a segunda utilizando 1,3 g de polímero para 10 mL de solvente. Foram produzidas quatro membranas em cada espessura com diferentes percentuais de SPEEK 450 e SPEEK 150 em blendas, conforme Quadro 2. A massa de polímero e solvente de cada amostra foram colocadas em frascos de vidro com tampas com um agitador magnético e foram aquecidas a 80°C até a dissolução estar completa. A solução resultante foi vertida e espalhada em placas de

vidro demarcadas por um molde quadrado de 10 cm de lado. A evaporação do solvente ocorreu na temperatura de 22°C com circulação de ar sobre a bancada do laboratório, de forma lenta, para evitar formação de bolhas. Depois de quinze dias as membranas foram retiradas da placa de vidro e submetidas a uma etapa de lavagem com solução 0,1 mol/L de peróxido de hidrogênio e 0,1 mol/L de HCl para retirada de impurezas e do solvente residual e ativação dos sítios ativos.

**Tabela 2 - Massas medidas para confecção das membranas com SPEEK 450 e SPEEK 150, valores medidos de espessura e desvio padrão.**

Nº	Nome amostra	Massa SPEEK 450 (g)	Massa SPEEK 150 (g)	Espessura (µm)	Desvio padrão (µm)
1	SPEEK 450	0,65	--	88	3,6
2	SPEEK 10%	0,59	0,07	90	3,6
3	SPEEK 20%	0,52	0,13	77	3,6
4	SPEEK 30%	0,45	0,20	80	3,6
5	SPEEK 450+	1,30	--	170	4,6
6	SPEEK 10%+	1,18	0,13	167	4,6
7	SPEEK 20%+	1,04	0,26	177	4,6
8	SPEEK 30%+	0,92	0,39	159	4,6

Fonte: do autor.

As amostras identificadas com o sinal “+” após o nome representam as membranas mais espessas. Os termos 10%, 20% e 30% são representativos da quantidade de massa do SPEEK 150 que foi utilizada para confeccionar cada uma das blendas que deram origem as membranas SPEEK 10%, SPEEK 20%, SPEEK 30%, SPEEK 10%+, SPEEK 20%+, SPEEK 30%+. As amostras 1 e 5 foram preparadas utilizando apenas o SPEEK 450 na sua preparação.

### 3.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A absorção de água tem grande influência no transporte dos íons dentro da ED. Se a membrana retém uma certa quantidade de umidade em sua estrutura isso ajuda na formação de aglomerados ou *clusters* formando caminhos pelos quais os contra-íons da solução aquosa vão poder atravessar a membrana, conforme estabelecido pelos autores (Inan *et al.*, 2010). Este fenômeno se deve ao inchamento junto aos domínios hidrofílicos, aumentando sua área superficial e, por consequência, melhorando o transporte iônico (Xi *et al.*, 2015).

Contudo, quanto mais massa de água for retida dentro da membrana, maior será seu inchamento dimensional. Tal fenômeno não é interessante, pois diminui a

resistência mecânica das membranas, o que pode levar a uma falha física da mesma, ou seja, com que ocorram rasgos (Kubasch e Bartha, 2013). A adição de modificantes, inclusão de etapa de tratamento térmico ou químico estão sendo estudadas para tentar diminuir o inchamento sem que seja afetado o transporte iônico e outras propriedades, tais como, condutividade iônica e estabilidade térmica (Inan *et al.*, 2010; Gupta, Madhukar e Choudhary, 2013; Mishra *et al.*, 2014).

O ensaio de absorção de água é utilizado para verificar o potencial de inchamento da membrana, ou seja, a sua estabilidade dimensional, uma vez que quando aplicada à eletrodialise, a membrana se encontrará mergulhada em efluente ou líquido aquoso. Três corpos de prova quadrados, de 1,5 cm de lado, de cada membrana foram separados em frascos individuais com água, nos quais permaneceram durante um período de sete dias, a uma temperatura de 22°C. Findado esse período, a massa úmida foi medida em balança analítica. As amostras foram levadas à estufa à 40°C até atingir massa constante, esta foi considerada a massa seca, também medida em balança analítica. Com a Eq. 3, utilizando os valores da massa úmida e seca foi possível calcular o percentual de absorção de água.

$$I = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

Onde, I = percentual de inchamento,  $m_s$  = massa seca (g) e  $m_u$  = massa úmida (g), conforme descrito em (CELISO *et al.*, 2014).

### 3.5 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA DAS MEMBRANAS

A capacidade de troca iônica (CTI) dá uma boa previsão de como será o perfil de desempenho da membrana. Está relacionado intimamente com o grau de sulfonação do polímero. De um modo geral, a CTI corresponde ao número de equivalentes do contra-íon em determinada quantidade de membrana, conforme (Karas *et al.*, 2014).

O procedimento para determinar a CTI para membranas catiônicas pode ser feito através de titulação ácido-base, com indicador. Nesse método é utilizada uma

solução ácida, para efetuar uma ativação de todos os grupos funcionais, seguida de uma solução salina com concentração um pouco maior, para fazer a substituição do H<sup>+</sup> do grupo funcional pelo cátion do sal. Neste processo os H<sup>+</sup> ficam na solução e podem ser titulados com uma base fazendo uso de um indicador, esse procedimento obteve resultados considerados satisfatórios para os autores (Zuo *et al.*, 2009; Hosseini, Madaeni e Khodabakhshi, 2010; Karas *et al.*, 2014).

Para determinar a capacidade de troca iônica (CTI) das membranas foram utilizados três corpos de prova quadrados de cada membrana, medindo aproximadamente 1,5 cm de lado, que inicialmente foram submersas em 20 mL de HCl 0,1 mol/L durante 72 horas. Em seguida, foram retiradas do ácido e lavadas com água deionizada para remover o excesso de ácido, que pode interferir nos resultados. Então as amostras foram imersas em 50 mL de NaCl 1 mol/L durante 48 horas sob agitação manual eventual (4 a 5 vezes por dia), com objetivo de trocar os íons de hidrogênio presentes nos grupos funcionais das membranas pelos íons de sódio. Ao fim deste período foram utilizadas duas alíquotas de 5 mL para fazer a titulação com NaOH 0,005 mol/L a fim de determinar a quantidade de H<sup>+</sup> na solução. O indicador utilizado foi solução alcoólica de fenolftaleína. A capacidade de troca iônica, Eq. 2, é expressa em miliequivalentes de H<sup>+</sup> por grama de membrana seca.

$$CTI = \frac{\text{Concentração NaOH} \times \text{Volume NaOH}}{\text{Massa membrana seca}} \times \frac{50}{5} \quad (4)$$

Onde a concentração de NaOH é em mol/L, volume em L, massa em g conforme descrito em (MULLER *et al.*, 2012). O fator de multiplicação é obtido da divisão do volume total de NaCl das amostras (50 mL) com o volume da alíquota retirada (5 mL). A unidade final da CTI é em miliequivalente de H<sup>+</sup> por grama de membrana.

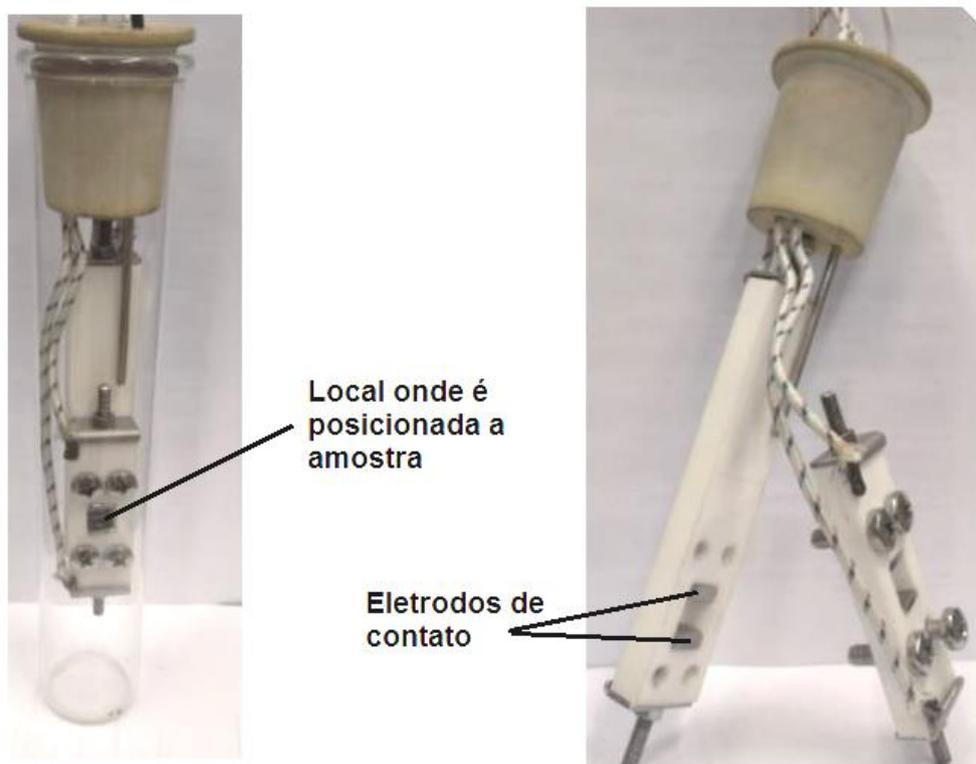
### 3.6 CONDUTIVIDADE IÔNICA POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A condutividade iônica para membranas é a medida da energia gasta pelo sistema para mover os íons através do eletrólito sólido que compõem o sistema. Portanto, quanto menor for a resistência apresentada pela membrana, maior será a condutividade iônica e mais facilmente ocorrerá o transporte. A medida de

condutividade iônica pode ser feita de diversas formas, em células distintas, e é uma das propriedades mais importantes na avaliação de uma membrana de troca iônica (Mikhailenko, Guiver e Kaliaguine, 2008). Para as catiônicas, a técnica mais utilizada consiste em medir a resistividade à condução de prótons contra o fluxo de corrente elétrica alternada ou contínua (Krishnan *et al.*, 2006).

A espectroscopia por impedância eletroquímica é uma técnica amplamente aplicada para obter os parâmetros para o cálculo da condutividade iônica. Para membranas homogêneas, a célula longitudinal, Figura 6, é muito utilizada e apresenta resultados confiáveis, uma vez que as propriedades na face da membrana são aplicáveis ao longo de toda a sua espessura. Com isso os autores conseguiram minimizar a complexidade do sistema, visto que o material é homogêneo, e obter resultados com alta repetibilidade (Xing *et al.*, 2004; Krishnan *et al.*, 2006).

**Figura 6 – Célula longitudinal utilizada na espectroscopia por impedância eletroquímica.**



Fonte: do autor.

Com a célula longitudinal é possível realizar os testes em ambiente controlado, com umidade relativa de 100%, o que é muito interessante já que a membrana será utilizada com alto grau de hidratação. Outra opção de célula é a transversal, porém não é possível um controle tão preciso de umidade e temperatura, assim como, caso a membrana não tenha uma espessura uniforme, o contato com os eletrodos é prejudicado, todos esses fatores foram observados pelos autores. Essas flutuações e variações indesejadas nas leituras faz com que a célula longitudinal seja a mais indicada para este tipo de membrana (Mikhailenko, Guiver e Kaliaguine, 2008).

A condutividade iônica das membranas foi obtida a partir dos valores de impedância medidos com auxílio do aparelho SOLARTRON Impedance/Gain-phase Analyzer (FRA) modelo 1260A em modo de varredura com auxílio do software ZPLOT. Foram utilizadas frequências entre 1 Hz e 10 MHz. O teste foi efetuado em triplicata em cada membrana em amostras retangulares, medindo aproximadamente 1,2 cm x 0,5 cm, em uma célula eletroquímica de medida longitudinal a 100% de umidade relativa. O corpo de prova foi posicionado verticalmente sobre ambos eletrodos, foram apertados os parafusos de forma que a amostra permanecesse firme. A impedância foi medida somente em temperatura ambiente, cerca de 22°C, visto que a eletrodiálise também é um ensaio que ocorre em temperatura ambiente. A Eq. 3 foi utilizada para obter os valores de condutividade iônica.

$$\sigma = \frac{C}{L \times E \times R} \quad (5)$$

Onde,  $\sigma$  = Condutividade iônica (S/cm), C = Comprimento da amostra na célula (cm), R = Resistividade medida no ensaio (Ohm), E = Espessura da amostra na célula (cm) e L = Largura da amostra na célula (cm) (Mikhailenko et al., 2004).

### 3.7 ESTABILIDADE TÉRMICA

A eletrodiálise é uma técnica eletroquímica que normalmente não trabalha em temperaturas acima de 60°C. Porém, outras aplicações podem operar em condições mais severas, como é o caso das células a combustível. A Nafion é referência na área de membranas, porém foi determinado que suas propriedades começam a

diminuir o desempenho por volta dos 80°C em condição hidratada, ou seja, em meio aquoso ou com umidade relativa de 100% (Mollá; Compañ, 2015).

O PEEK é um polímero semicristalino, que possui alta estabilidade térmica. Devido as suas características é amplamente empregado em componentes que necessitam de alto desempenho, tais como peças para aeronaves. Após ser sulfonado, os autores relatam que o polímero torna-se mais maleável e reativo, o que altera um pouco essas características de rigidez e morfológicas (Dominguez *et al.*, 2015). A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do SPEEK é de aproximadamente 140 °C e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) é de aproximadamente 340 °C (Rivière *et al.*, 2016). Com esses valores é possível afirmar que o SPEEK é termicamente estável para uma faixa de trabalho adequada para ED que não opere em condições térmicas severas.

A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). As curvas de TGA foram realizadas em amostras de 10 mg a 15 mg de membrana com auxílio do equipamento (STA 6000 – PerkinElmer), Figura 7. Após três minutos a 30 °C a temperatura foi elevada a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizados como parâmetros para a obtenção das curvas: taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de nitrogênio de 20 mL/min, na faixa de temperaturas de 20°C até 800°C.

**Figura 7 - Equipamento STA 600 - Perkin Elmer utilizado para análise termogravimétrica (TGA) das membranas.**



Fonte: do autor.

### 3.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para verificar possíveis modificações no espectro das blendas. As leituras foram realizadas diretamente nas amostras das membranas num equipamento ATR/FTIR PerkinElmer Spectrum 3 FT-IR Spectrometer, Figura 8. Foram utilizadas amostras quadradas das membranas, com aproximadamente 1,5 cm de lado.

**Figura 8 - Equipamento ATR/FTIR - Perkin Elmer utilizado para obter os espectros no infravermelho das membranas de SPEEK.**

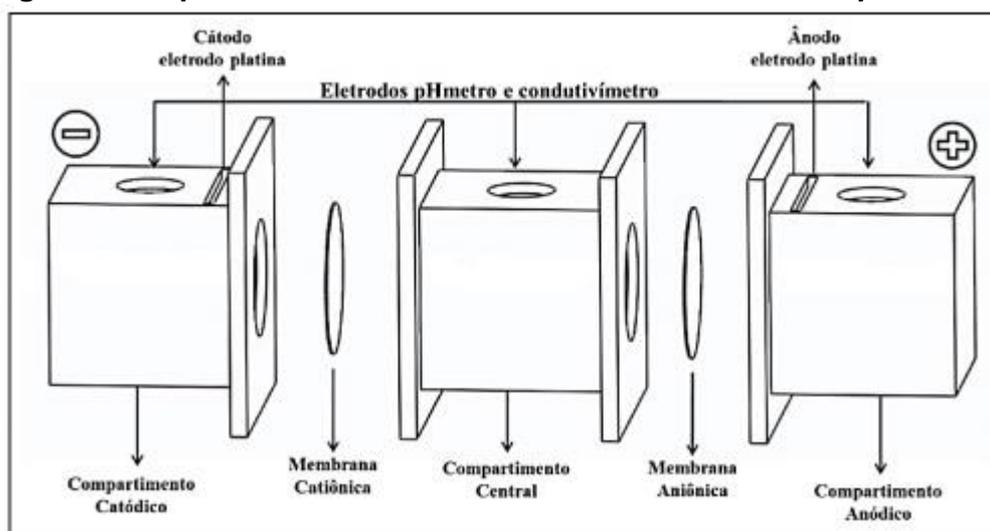


Fonte: do autor.

### 3.9 ELETRODIÁLISE

O ensaio de eletrodialise foi realizado em uma célula de bancada com três compartimentos, Figura 9 com solução salina de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com a finalidade de avaliar as membranas produzidas.

**Figura 9 - Esquema de eletrodialise de bancada com três compartimentos.**



Fonte: do autor.

Os três compartimentos da eletrodialise são de acrílico transparente, e são separados por uma membrana catiônica e outra aniônica, com área efetiva de 16 cm<sup>2</sup>.

No ensaio foi utilizado como solução condutora Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5 g/L. Foram avaliadas as membranas catiônicas, produzidas em laboratório nas duas espessuras e as duas membranas comerciais catiônicas. Como membrana aniônica, foi utilizada, em todos os ensaios, a membrana Hidrodex HDX 200. A solução foi agitada mecanicamente durante toda a duração do teste. Foi mantida uma corrente constante, valor de 80% da corrente limite, e o ensaio transcorreu durante três horas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SULFONAÇÃO DO PEEK E GRAU DE SULFONAÇÃO (GS)

O tempo total de sulfonação dos polímeros foi de 20 horas, sendo 17 horas sob agitação mecânica constante e 3 horas em repouso no balão de decantação para precipitação via gotejamento em água deionizada com gelo. O grau de sulfonação obtido por titulação foi de 69% para o SPEEK 450 e 50% para o SPEEK 150. Apesar de se tratar do mesmo polímero, o fato de apresentarem massas molares diferentes influencia no processo de sulfonação, conforme observado em estudos, pois envolve tempos de dissolução e reação que podem ser variáveis em decorrência do comprimento da cadeia (Guan *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2020). A faixa ideal de GS para confecção de membranas é entre 50-70%, visto que abaixo de 50% a membrana apresenta baixa condutividade iônica e pode não formar filmes bem homogêneos e, acima de 70%, pode ocorrer solubilização do polímero em água (Krishnan *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2020).

### 4.2 CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS

Durante processo de dissolução foi possível observar que as membranas contendo apenas o SPEEK 450 solubilizaram completamente com mais facilidade do que as membranas da blenda, fato que pode ser atribuído tanto à diferença de GS quanto as diferentes massas molares dos polímeros (Guan *et al.*, 2006).

As membranas foram formadas sem bolhas ou deformações críticas, que podem ocorrer caso a taxa de evaporação do solvente seja muito elevada. Apesar do solvente utilizado contribuir como agente plastificante, deixando a membrana maleável, as membranas de blenda apresentaram-se ligeiramente mais quebradiças ao toque do que o filme de SPEEK 450, condição que não persistiu depois que a membrana foi hidratada.

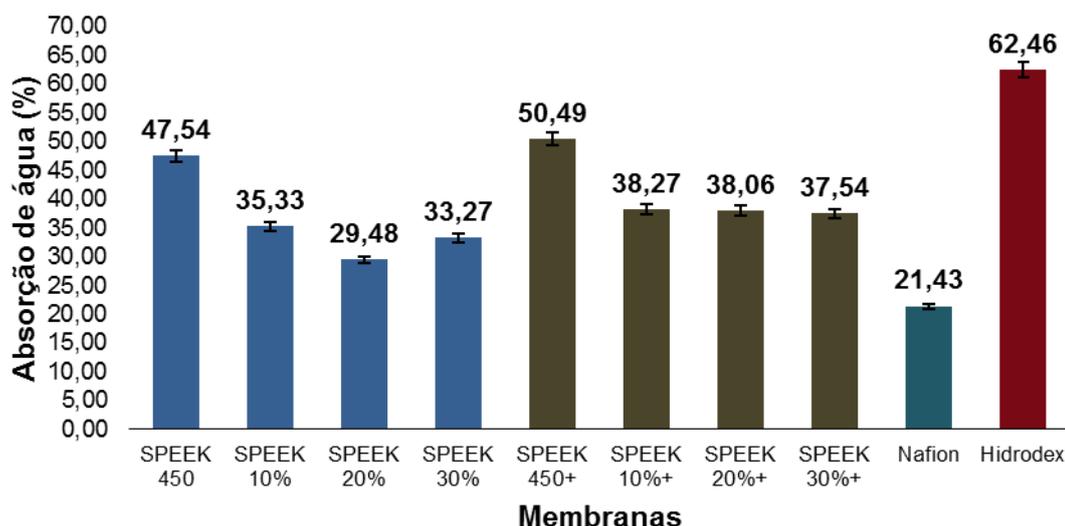
Para retirar o solvente residual, que não é removido apenas com secagem em estufa e evaporação, foi utilizado um tratamento ácido-oxidativo que consiste em ciclos de lavagens em peróxido de hidrogênio 0,1 mol/L e ácido clorídrico 0,1 mol/L. Posteriormente as membranas foram lavadas com água deionizada até atingirem pH neutro. Esse procedimento de tratamento, com ácido clorídrico e peróxido de

hidrogênio, é chamado de ativação e foi realizada com intuito de favorecer o transporte iônico nos sítios ativos, visto que durante o contato com a solução ocorre a adição do próton  $H^+$  nos grupos funcionais que compõem os domínios hidrofílicos das membranas, que podiam, por algum motivo, não estar ocupados por esse próton ou estar ocupados com solvente residual (Jun, Choi e Kim, 2012; Liu *et al.*, 2015).

### 4.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

São apresentados na Figura 10 os valores de inchamento das membranas produzidas em laboratório em comparação com duas comerciais: a Nafion 117, que é uma membrana homogênea, e a Hidrodex HDX 100, que é uma membrana com resina de troca iônica em uma base polimérica e rede de reforço, portanto, heterogênea.

**Figura 10 – Percentual de água absorvida pelas membranas em temperatura ambiente de 22°C.**



Fonte: do autor.

Na Figura 10, as membranas com espessura média de 80  $\mu m$  estão representadas em azul. As membranas com espessura média de 160 micrometros estão representadas em cinza, foi utilizado o símbolo de “+” na sua nomenclatura para indicar que estas são as mais espessas. Em verde está apresentada a membrana Nafion 117 e em vermelho a membrana HDX 100 da Hidrodex.

Valores de inchamento das membranas de SPEEK entre 45-55% ainda mantém boa estabilidade química e térmica, porém impacta na condutividade iônica. Aumentar o grau de sulfonação faz com que a condutividade iônica aumente, mas também aumenta o inchamento, o que, em longo prazo, pode não ser interessante em termos de durabilidade (Gupta, Madhukar e Choudhary, 2013; Haragirimana *et al.*, 2020).

Observa-se na Figura 10, que as membranas com 10%, 20% e 30% de SPEEK 150 apresentam valores de absorção de água inferiores aos valores encontrados para a membrana SPEEK 450 puro em ambas espessuras. Conforme já mencionado, o polímero 450 possui um GS maior do que o SPEEK 150, e quanto maior o grau de sulfonação, maior também o inchamento. Isto explicaria os valores mais reduzidos no inchamento, que para as blendas de membranas chegaram a atingir valores de absorção de água até 38% menor. A espessura não influenciou proporcionalmente no aumento dos valores de absorção, mas devido a maior quantidade de massa utilizada para confecção das membranas, também existe mais grupos funcionais disponíveis para hidratação nas membranas mais espessas. Esse fator contribui para os percentuais mais elevados de absorção de água para as membranas SPEEK 450 +, SPEEK 10%+, SPEEK 20%+ e SPEEK 30%+ em relação as suas equivalentes mais delgadas.

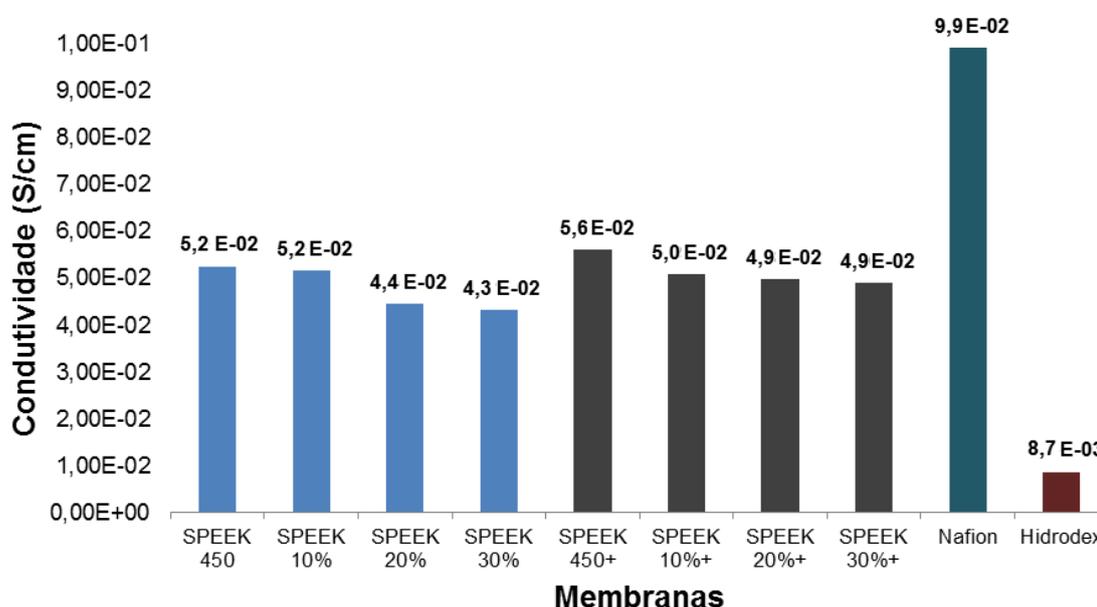
A Nafion não é uma membrana aromática, portanto não necessita de um nível de hidratação tão alto quanto o SPEEK para que tenha ótimas propriedades condutoras. Por possuir regiões altamente hidrofóbicas, da cadeia perfluorada, intercaladas com domínios hidrofílicos dos grupos funcionais, ela naturalmente não absorve tanta água, de acordo com o que foi analisado (Ludvigsson, Lindgren e Tegenfeldt, 2000; Mauritz; Moore, 2004; Kuwertz *et al.*, 2016). Por outro lado a Hidrodex foi a membrana que mais inchou neste trabalho, o que já era esperado de uma membrana que possui uma tela de reforço, justamente para melhorar suas propriedades físico-mecânicas.

Estes resultados dão indícios de uma interação positiva entre os dois polímeros (SPEEK 150 e SPEEK 450), uma vez que a diminuição da absorção de água contribui para uma maior estabilidade dimensional e possivelmente maior durabilidade em contato direto com soluções aquosas.

#### 4.4 INFLUÊNCIA DAS BLENIDAS E DA ESPESSURA NA CONDUTIVIDADE IÔNICA

A eletrodialise é um processo de separação que demanda gasto energético para que ocorra a migração dos íons de interesse. Um dos parâmetros para eficiência de processo diz respeito ao consumo de energia, portanto, é necessário que os componentes da ED tenham o menor impacto possível nesse custo energético do sistema como um todo. Assim, a condutividade iônica é uma das propriedades mais estudadas no desenvolvimento de membranas para aplicações eletroquímicas. A Figura 11 apresenta os valores de condutividade iônica das membranas.

**Figura 11 - Condutividade iônica das membranas medida por impedância iônica em temperatura ambiente de 22°C e umidade relativa de 100% em célula longitudinal.**



Fonte: do autor.

Conforme discutido, a hidratação da membrana tem papel crucial na condutividade iônica e no transporte iônico. Seguindo a mesma tendência de resultados do inchamento, os valores de condutividade iônica para as blendas de membranas foram ligeiramente diferentes, para ambas as espessuras, chegando a ser 20% menor. Além do grau de hidratação, também existe a influência do grau de sulfonação que nas membranas com os dois polímeros, no somatório da mistura,

acaba sendo menor do que na membrana somente do SPEEK 450. O SPEEK 450 por possuir uma massa molar maior do que o SPEEL 150, também acaba possuindo uma tendência a formar mais sítios ativos, contribuindo para que seja mais condutiva (Kafer *et al.*, 2012; Qu *et al.*, 2019).

O aumento da espessura da membrana não influenciou significativamente na condutividade iônica das membranas. Os valores de condutividade iônica medidos foram maiores para as membranas mais espessas, apesar de que a variação foi mais sutil do que o esperado. Este aumento pode estar ligado à relação de que como uma massa maior foi utilizada na confecção das membranas, também existem mais cadeias contendo sítios ativos de grupos sulfônicos disponíveis para fazer o transporte iônico.

Componentes como solvente residual e outros contaminantes, que podem estar presentes na água de neutralização ou mesmo em outras etapas do processo de confecção, mesmo em pequenas quantidades, são ligados a redução nos valores das propriedades eletroquímicas. Por isso é importante a etapa de ativação das membranas, para que, caso exista algum contaminante orgânico ou inorgânico na cadeia, com o tratamento ácido ocorrerá a protonação do grupo funcional, eliminando qualquer elemento indesejado (Narducci, Di Vona e Knauth, 2014).

A Nafion é considerada uma referência em membranas, o que é comprovado por suas propriedades ímpares. Possui uma condutividade iônica alta para um polímero, necessita de uma hidratação baixa, se comparada a polímeros aromáticos, e tem durabilidade, o que contribui para sua eficiência em uma série de aplicações eletroquímicas. Constantemente, estudos são conduzidos utilizando os mais diversos polímeros, para tentar alcançar propriedades similares com um custo reduzido, visto que a Nafion possui um valor elevado para aplicações que necessitam de dezenas de metros quadrados de membrana, conforme estudos e reviews sobre a síntese e análise de propriedades para aplicações eletroquímicas (Rikukawa; Sanui, 2000; Peighambardoust, Rowshanzamir; Amjadi, 2010; Kim, Jo; Nam, 2015; Zakil, Kamarudin e Basri, 2016).

A HDX 100 é uma opção à Nafion 117, devido ao seu custo ser relativamente menor e ser durável para utilização em eletrodialise. Como uma unidade industrial de ED necessita de centenas de membranas para fazer a separação salina de grandes volumes de solução, ela pode ser uma escolha atrativa. A nível industrial é

necessário que o efluente ou solução salina permaneça dentro do sistema por um certo período de tempo, permitindo que ocorra o transporte iônico, então o sistema deve ser dimensionado corretamente, assim como a vazão do sistema.

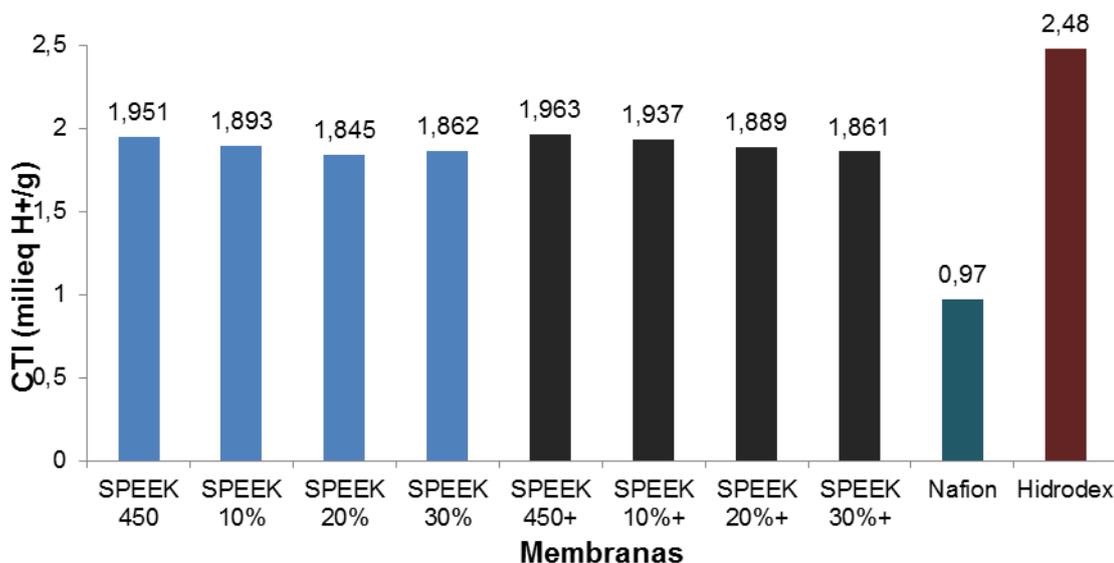
#### 4.5 CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA

Os valores de capacidade de troca iônica (CTI) estão intrinsecamente relacionados com o grau de sulfonação (GS) do polímero. Um valor elevado de CTI facilita o transporte dos íons através da membrana através canais formados pelos grupos funcionais, que estão presentes em maior número conforme o GS aumenta (Stajčić *et al.*, 2015).

É através dos valores de capacidade de troca iônica que é possível verificar a disponibilidade de grupos funcionais na superfície da membrana. Contudo, como evidenciado na literatura (Liu *et al.*, 2015), nem sempre os grupamentos hidrofílicos contabilizados no teste de CTI formam caminhos transitáveis de um lado ao outro. Em alguns casos, devido à estrutura química mais ou menos organizada da matriz polimérica, os canais existentes podem ser tortuosos ou não chegam a atravessar toda a barreira do filme. Devido a isso, o teste de CTI não pode ser analisado individualmente, mas é um bom indicador de viabilidade da membrana para aplicações eletroquímicas (Müller, 2013; Karas *et al.*, 2014).

Conforme evidenciado na Figura 12, a adição de um percentual de SPEEK 150 impactou nos valores de CTI das membranas SPEEK 10%, SPEEK 20%, SPEEK 30%. Novamente, para todas as membranas mais espessas, o valor encontrado foi mais alto do que para as membranas de 80 µm.

**Figura 12 - Capacidade de troca iônica medida e calculada para cada membrana, baseada no seus graus de sulfonação.**



Fonte: do autor.

Apesar de terem sido utilizados percentuais pequenos do SPEEK 150 (10, 20 e 30%), o mesmo possui uma grande diferença no grau de sulfonação se comparado ao SPEEK 450. Como neste teste são medidos os domínios hidrofílicos disponíveis, em teoria, as blendas de membranas possuem menor quantidade de grupos funcionais. Além disso, mesmo que o grau de sulfonação dos dois polímeros fosse o mesmo, ainda haveria uma diferença nos valores encontrados, por causa da diferença na massa molar. A massa molar ponderal ( $M_w$ ) do PEEK 150 e do PEEK 450 é de aproximadamente de 0,65 ou 65%. Então, é possível correlacionar que mesmo para um grau de sulfonação igual, devido a maior representatividade das frações da maior cadeia, haverá uma maior formação de domínios hidrofílicos no SPEEK 450 (Kafer *et al.*, 2012).

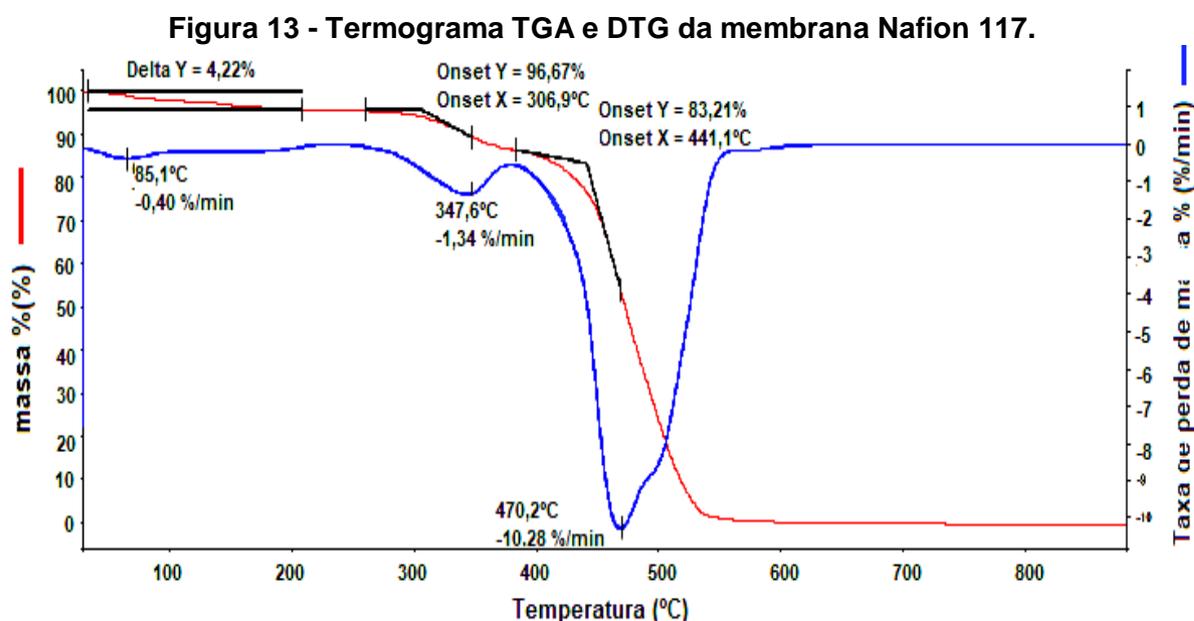
Os valores encontrados estão de acordo com o que é apresentado na literatura para o SPEEK. Estudos trazem valores em torno de  $1,7 \text{ meq.g}^{-1}$  para membranas com grau de sulfonação na casa dos 50%, então para polímeros com GS maiores é natural que esse valor aumente proporcionalmente (Liu *et al.*, 2015).

Na Figura 12, também são apresentados os valores obtidos para as duas membranas comerciais. A Nafion 117, apesar de possuir um valor de CTI mais baixo do que as membranas de SPEEK, tem propriedades eletroquímicas e eficiência superiores, tanto que é referência na área (Peighambardoust, Rowshanzamir and

Amjadi, 2010; Kim, Jo and Nam, 2015; Zakil, Kamarudin and Basri, 2016). E a HDX 100, apesar do valor mais alto dentre todas, não segue a mesma tendência em outras propriedades, como condutividade. O que reforça o postulado anterior de que os resultados de CTI nunca devem ser avaliados isoladamente (Napoli *et al.*, 2013).

#### 4.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Para a Nafion 117 é possível observar três regiões de perda de massa, Figura 13, a primeira próxima a 100°C, que corresponde a perda de umidade, a segunda se refere a perda do grupo funcional sulfônico entre 300-400°C, e a última referente a degradação das ligações C-F, por volta de 400-500°C (Jun, Choi e Kim, 2012).



Fonte: (ADAM, 2016).

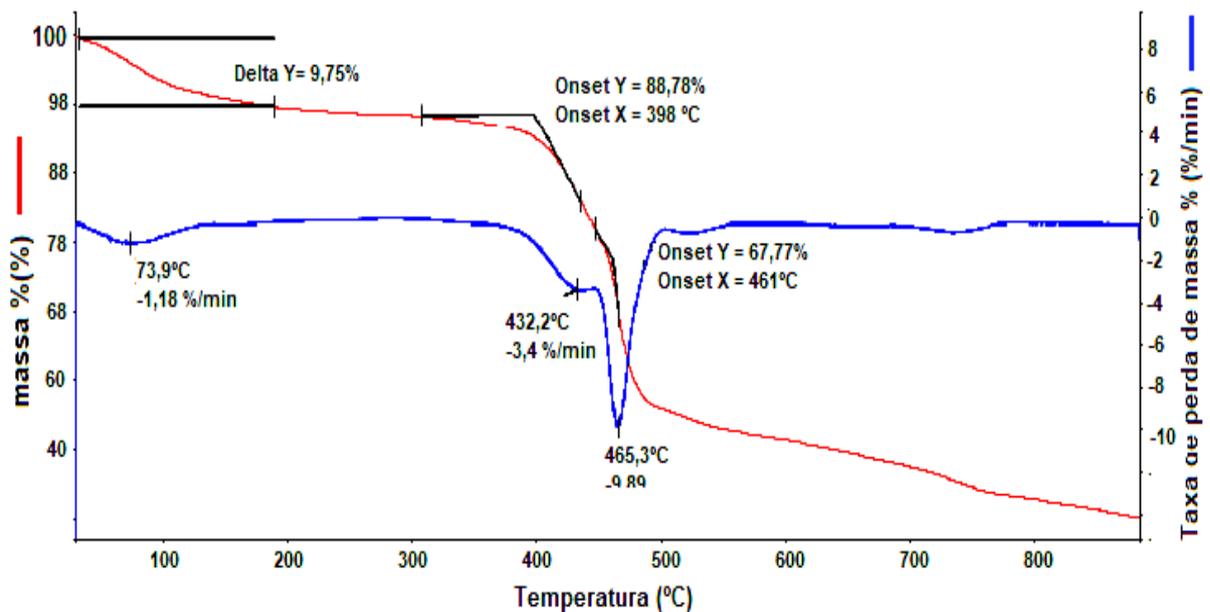
A membrana Nafion 117 é constituída por um polímero menos hidrofílico do que o SPEEK, portanto, seu grau de umidade é naturalmente mais baixo. Além disso, não é percebido nenhum residual de solvente na estrutura da membrana, o que também contribui para uma estabilidade térmica, dimensional e química elevada para um material polimérico (Sgreccia, Di Vona e Knauth, 2011).

A membrana HDX 100 é a única do tipo heterogênea, com reforço, utilizada neste trabalho, o que significa que os grupos funcionais não estão ligados à cadeia do polímero. Neste caso, existe uma matriz polimérica reforçada, na qual está

dispersa uma resina de troca iônica, que será responsável por efetuar o transporte dos íons (Silva e Rouboa, 2012).

Na primeira região de perda de massa, Figura 14, atribuída ao conteúdo de umidade, é notável que a HDX 100 absorve mais água do que a Nafion 117. A segunda e terceira regiões de perda de massa são muito próximas e se referem à degradação do grupo funcional e de toda matriz polimérica, acontecendo por um intervalo grande de temperaturas (250-500°C) (Müller, 2013).

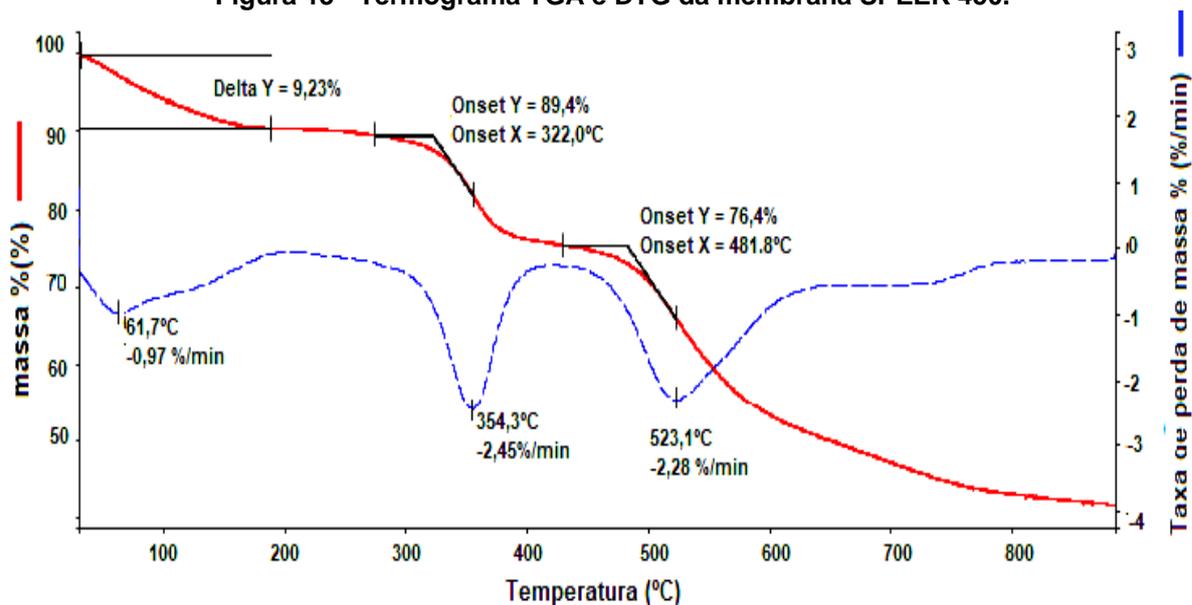
Figura 14 - Termograma TGA e DTG da membrana comercial HDX 100.



Fonte: (ADAM, 2016).

As curvas de TGA das membranas de SPEEK apresentam três regiões de perda de massa bem definidas. A primeira próxima a 100°C referente à perda de umidade, a segunda variando entre 200°C à 400°C devido à perda do grupo funcional e do solvente residual, que ficam sobrepostas por serem degradadas em regiões muito próximas, Figura 15, e a terceira à 450°C referente a degradação da cadeia principal (Celso *et al.*, 2016).

Figura 15 - Termograma TGA e DTG da membrana SPEEK 450.



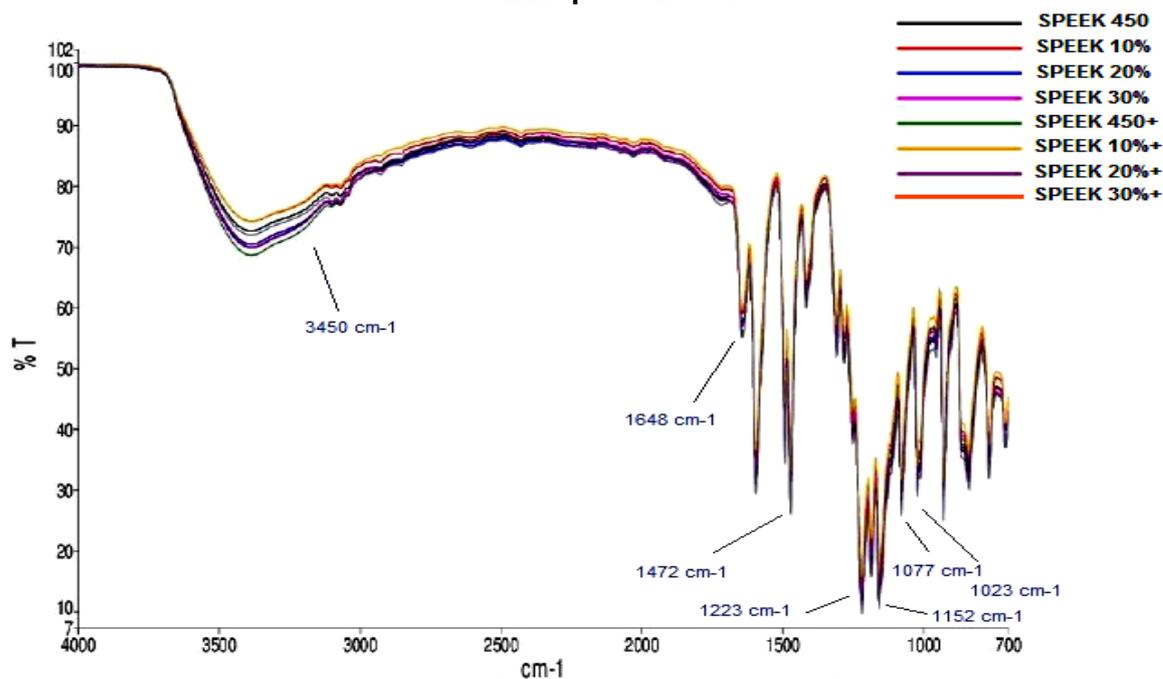
Fonte: (ADAM, 2016).

As membranas de SPEEK, tanto as blendas de membranas quanto as que contém apenas o SPEEK 450, possuem os mesmos compostos, portanto não era esperada uma mudança significativa nas curvas de TGA e DTG, conforme é possível verificar nos termogramas nos Anexos. Em qualquer um dos percentuais utilizados nas blendas de membranas e em ambas espessuras, a estabilidade térmica permanece inalterada. O que muda é a taxa de umidade, degradada na primeira região.

#### 4.7 ESTRUTURA QUÍMICA DAS MEMBRANAS

A estrutura química das blendas foi avaliada utilizando a espectrometria no infravermelho-FTIR, comparando as membranas de SPEEK 450 nas duas espessuras. A Figura 16 apresenta os espectros sobrepostos obtidos para todas as membranas de SPEEK.

Figura 16 - Espectro comparativo de todas as membranas confeccionadas com SPEEK produzidas.



Fonte: do autor.

É possível observar a presença dos picos a 1023 cm<sup>-1</sup>, 1077 cm<sup>-1</sup> e 1223 cm<sup>-1</sup> atribuídos à ligação SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, a 1152 cm<sup>-1</sup> referente à ligação Ar-O-Ar, à 1472 cm<sup>-1</sup> do anel aromático, 1648 cm<sup>-1</sup> atribuído à ligação Ar-C(=O)-Ar e 3450 cm<sup>-1</sup> atribuído ao OH<sup>-</sup> (Jaafar, Ismail e Mustafa, 2007; Yang, 2008; Chen *et al.*, 2012; Mollá; Compañ, 2015). Todas as membranas produzidas apresentam os picos nas mesmas regiões, indicando que a mistura dos polímeros aconteceu da forma esperada.

#### 4.8 CURVAS DE POLARIZAÇÃO E AVALIAÇÃO NA ELETRODIÁLISE

As curvas de polarização permitiram determinar a corrente limite do sistema. Existe uma diferença de mobilidade das cargas dentro do *stack* da ED, o que pode ocasionar uma queda na concentração na camada de interface da membrana. Tal fenômeno pode interferir ou parar completamente o transporte de íons. Para evitar que isso ocorra, são determinadas curvas de corrente x potencial de cada membrana com a intenção de que seja conhecida a corrente limite e então possibilite a escolha da densidade de corrente adequada que será utilizada no teste de ED (Nakayama *et al.*, 2017).

Normalmente, são utilizados valores de corrente de trabalho abaixo da corrente limite, pois valores acima ocasionam não apenas uma baixa eficiência no processo, mas também potencializa a reação paralela de hidrólise da água, adicionando ao sistema mais íons  $H^+$  e  $OH^-$  como observado por (Martí-Calatayud, García-Gabaldón and Pérez-Herranz, 2012; Nakayama *et al.*, 2017).

**Tabela 3 - Corrente limite, corrente utilizada (80%) e densidade de corrente de acordo com a área útil de membrana.**

Membrana	Corrente Limite (mA)	Corrente 80% (mA)	Densidade de corrente ( $mAcm^{-2}$ )
Nafion	43,4	34,7	2,17
HDX 100	40,7	32,6	2,04
SPEEK 450	59,6	47,7	3,00

Fonte: do autor.

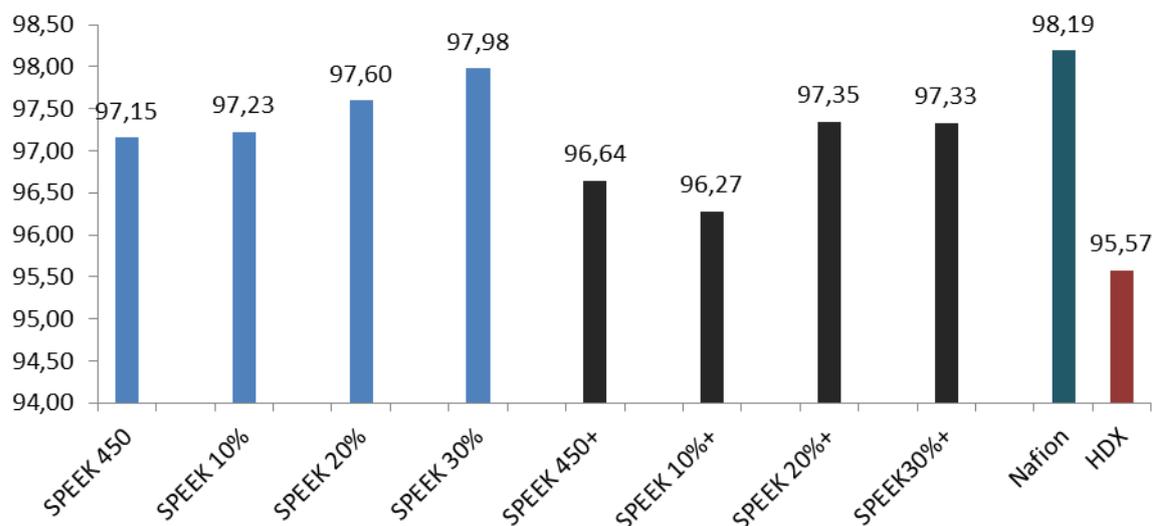
O Quadro 3 apresenta as correntes utilizadas para cada membrana de acordo com o que foi obtido na respectiva curva de polarização. A utilização de uma corrente mais baixa do que a corrente limite pode aumentar a eficiência da ED, uma vez que o efeito da polarização por concentração é reduzido. Como consequência, o pH das soluções utilizadas varia menos e a possibilidade de formar precipitado sobre a superfície da membrana também diminui (Benvenuti, 2012).

Após a caracterização, as amostras foram submetidas a ensaios de eletrodialise de três horas de duração. A condutividade iônica, capacidade de troca iônica e absorção de água influenciam na eficiência da membrana no transporte dos íons (Smitha, Sridhar e Khan, 2003; Celso *et al.*, 2009; Sgreccia, Di Vona e Knauth, 2011; Lu *et al.*, 2013; Martí-Calatayud *et al.*, 2014).

Os resultados do transporte percentual são apresentados na Figura 17, foram feitos testes em duplicata, e é possível notar um aumento regular no transporte para as membranas de 80  $\mu m$  de espessura conforme aumenta o percentual de SPEEK 150 na blenda. Mesmo com uma hidratação menor das blendas de membranas em relação às membranas de um único polímero, comprovada pelo teste de absorção de água, as amostras SPEEK 30% e 20% apresentaram valores de transporte superiores a blenda SPEEK 10% e à SPEEK 450. O comportamento não foi tão regular para as membranas mais espessas, porém, ainda assim, dois percentuais

(SPEEK 20%+ e SPEEK 30%+) apresentaram um valor de transporte mais elevado em relação à SPEEK 450+.

**Figura 17 - Transporte percentual dos íons de sódio pelas membranas após teste de 3 horas em eletrodialise de bancada de três compartimentos.**



Fonte: do autor.

Os resultados obtidos com as membranas confeccionadas em laboratório ficaram próximos à Nafion 117, que é referência para aplicações eletroquímicas. O que mostra que o SPEEK é um material promissor. Destacando-se as blendas de membranas de 20 e 30%. Cabem ainda mais avaliações no que diz respeito à espessura, pois não foram avaliadas propriedades mecânicas neste trabalho, porém essas informações seriam interessantes para aprimorar o entendimento da estrutura. Também seria possível a confecção de blendas com percentuais maiores de SPEEK 150, para analisar qual a proporção ideal entre os dois polímeros. Quanto à membrana HDX 100, por ser a única heterogênea com reforço testada, existe uma variação nos valores das propriedades avaliadas se comparadas às membranas homogêneas. Ela se destaca pela durabilidade e propriedades mecânicas, o que serviria de referência para trabalhos futuros nos quais fossem comparadas a vida útil e resistência a rasgo, tração e perfuro das amostras.

## 5 CONCLUSÕES

As amostras SPEEK 10%, SPEEK 20% e SPEEK 30% apresentaram menor inchamento em relação à SPEEK 450, em consequência de uma menor absorção de água, nas duas espessuras trabalhadas. As demais propriedades, como capacidade de troca iônica e condutividade iônica também apresentaram valores menores que a SPEEK 450, porém não na mesma proporção.

Os valores de capacidade de troca iônica (CTI) das membranas SPEEK 10%, SPEEK 20% e SPEEK 30%, (1,893 mEqH+/g, 1,845 mEqH+/g e 1,862 mEqH+/g, respectivamente) são ligeiramente menores que os valores da membrana SPEEK 450 (1,951 mEqH+/g), comportamento que era esperado, visto que a CTI tem relação com o grau de sulfonação (GS) do polímero, e o SPEEK 150 tem GS menor que a membrana SPEEK 450. Tal comportamento também aconteceu para as membranas mais espessas, nas quais as membranas SPEEK 10%+, SPEEK 20%+ e SPEEK 30%+, (1,937 mEqH+/g, 1,889 mEqH+/g e 1,861 mEqH+/g, respectivamente) são ligeiramente menores que os valores da membrana SPEEK 450+ (1,963 mEqH+/g). A condutividade iônica acompanhou o que foi observado na CTI, uma vez que essas duas propriedades estão relacionadas. As demais características não apresentaram alterações significativas.

Os valores obtidos no ensaio de eletrodialise para SPEEK 10%, SPEEK 20% e SPEEK 30% foram semelhantes (97,23%, 97,60% e 97,98%, respectivamente) aos valores da membrana SPEEK 450 (97,15%). Tal comportamento foi próximo ao que ocorreu para as membranas mais espessas, nas quais as SPEEK 10%+, SPEEK 20%+ e SPEEK 30%+ obtiveram como valor de transporte percentual 96,27%, 97,35% e 97,33%, respectivamente, enquanto a SPEEK 450+ obteve 96,64%. Contudo, analisando os resultados, a variação dos valores de transporte comparando as blendas e a membrana apenas do polímero SPEEK 450 não chegou a 2% no transporte percentual. Estes resultados se mostram promissores, do ponto de vista que, foram efetuadas modificações nas membranas, que causaram alterações na quantidade de água absorvida, quantidade de grupos funcionais disponíveis e, apesar disso, os valores obtidos são muito próximos no transporte percentual em comparação à SPEEK 450. Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que as blendas de membranas absorveram cerca de 25 a 35% menos água do

que a SPEEK 450, ou seja, estavam menos hidratadas. Apesar disto, o transporte percentual de íons através da membrana não foi afetado, independentemente dos valores de espessura das membranas. Ainda é necessário avaliar membranas com espessuras maiores e mais próximas da membrana comercial Nafion, que é de 200  $\mu\text{m}$ , para poder conduzir o teste de desempenho e durabilidade em tempos longos de uso.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na continuidade deste trabalho, sugere-se:

- Avaliar membranas com espessuras maiores, entre 200 e 250  $\mu\text{m}$ ;
- Fazer testes mecânicos para avaliar a resistência à tração, penetração, rasgo e etc;
- Avaliar durabilidade e eficiência em longo prazo em testes de eletrodialise que transcorram durante vários dias ininterruptamente.
- Realizar testes de eletrodialise com outras soluções salinas, contendo níquel, cromo e etc.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, L. G. (2016) *AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PRÉ-TRATAMENTOS NAS PROPRIEDADES DAS MEMBRANAS DE POLI(ÉTER ÉTER CETONA) SULFONADO*, Universidade Feevale. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Amado, F. D. R. *et al.* (2004) “Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electro dialysis”, *Journal of Membrane Science*, 234(1–2), p. 139–145. doi: 10.1016/j.memsci.2004.01.017.

Andrade, L. H. *et al.* (2014) “Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor”, *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V., 126, p. 21–29. doi: 10.1016/j.seppur.2014.01.056.

Baker, R. W. (2004) *Membrane Technology and Applications*, *Membrane Technology and Applications*. doi: 10.1016/S0376-7388(00)83139-7.

Banasiak, L. J., Kruttschnitt, T. W. e Schäfer, A. I. (2007) “Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration”, *Desalination*, 205(1–3), p. 38–46. doi: 10.1016/j.desal.2006.04.038.

Becker, C. M. (2007) “Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas”.

Benvenuti, T. (2012) “Avaliação Da Eletrodialise No Tratamento De Efluentes De Processos De Eletrodeposição De Níquel”, p. 7–115.

Benvenuti, T. (2017) *Tatiane Benvenuti, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Bernardes, a. M. *et al.* (2000) “Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electro dialysis”, *Metal Finishing*. Elsevier Science Inc., 98(11), p. 52–114. doi: 10.1016/S0026-0576(00)83558-8.

Blanco, J. F., Nguyen, Q. T. e Schaetzel, P. (2001) “Novel hydrophilic membrane materials : sulfonated polyethersulfone Cardio”, 186, p. 267–279.

Buzzi, D. C. (2012) *Aplicação da eletrodialise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico*.

Celso, F. (2003) “Obtenção, Funcionalização E Caracterização De Ipn Compostas De Poliuretano E Poliestireno”, p. 1–93.

Celso, F. (2007) “Desenvolvimento De Membranas Poliméricas Para Células

a Combustível Baseadas Em Poli(Éter Éter Cetona Sulfonado) Contendo Derivados Do Benzoimidazol E Ácido Fosfotúngstico”, p. 1–109. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Celso, F. *et al.* (2009) “SPEEK based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified with benzimidazole derivatives”, *Journal of Membrane Science*, 336(1–2), p. 118–127. doi: 10.1016/j.memsci.2009.03.017.

Celso, F. *et al.* (2016) “Electrical conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone) based composite membranes containing sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane”, *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V, 305, p. 54–63. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.112.

Chen, G. (2004) “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, 38(1), p. 11–41. doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.006.

Chen, J. *et al.* (2012) “Properties improvement of SPEEK based proton exchange membranes by doping of ionic liquids and  $Y_2O_3$ ”, *Progress in Natural Science: Materials International*. Elsevier, 22(1), p. 26–30. doi: 10.1016/j.pnsc.2011.12.005.

Cui, W., Kerres, J. e Eigenberger, G. (1998) “Development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes”, *Separation and Purification Technology*, 14(1–3), p. 145–154. doi: 10.1016/S1383-5866(98)00069-0.

Dominguez, S. *et al.* (2015) “Study of the thermal properties of miscible blends between poly(ether ketone ketone) (PEKK) and polyimide”, *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd, 62, p. 179–185. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.10.024.

Dutta, K., Das, S. e Kundu, P. P. (2015) “Partially sulfonated polyaniline induced high ion-exchange capacity and selectivity of Nafion membrane for application in direct methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 473, p. 94–101. doi: 10.1016/j.memsci.2014.09.010.

Guan, R. *et al.* (2006) “Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes”, *Journal of Membrane Science*, 277(1–2), p. 148–156. doi: 10.1016/j.memsci.2005.10.025.

Güler, E. *et al.* (2013) “Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis”, *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 446, p. 266–276. doi: 10.1016/j.memsci.2013.06.045.

Gupta, D., Madhukar, A. e Choudhary, V. (2013) "Effect of functionality of polyhedral oligomeric silsesquioxane [POSS] on the properties of sulfonated poly(ether ether ketone) [SPEEK] based hybrid nanocomposite proton exchange membranes for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 38(29), p. 12817–12829. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.070.

Haragirimana, A. *et al.* (2020) "An effective strategy to enhance the performance of the proton exchange membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone)s", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), p. 10017–10029. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.180.

Hosseini, S. M., Madaeni, S. S. e Khodabakhshi, A. R. (2010) "Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes", *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V., 362(1–2), p. 550–559. doi: 10.1016/j.memsci.2010.07.015.

Huang, R. Y. M. *et al.* (2001) "Pervaporation separation of water/isopropanol mixture using sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes: Transport mechanism and separation performance", *Journal of Membrane Science*, 192(1–2), p. 115–127. doi: 10.1016/S0376-7388(01)00539-7.

Ibanez, R., Stamatialis, D. F. e Wessling, M. (2004) "Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, 239(1), p. 119–128. doi: 10.1016/j.memsci.2003.12.032.

Inan, T. Y. *et al.* (2010) "Sulfonated PEEK and fluorinated polymer based blends for fuel cell applications: Investigation of the effect of type and molecular weight of the fluorinated polymers on the membrane's properties", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), p. 12038–12053. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.084.

Jaafar, J., Ismail, A. F. e Mustafa, A. (2007) "Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application", *Materials Science and Engineering A*, 460–461, p. 475–484. doi: 10.1016/j.msea.2007.02.095.

Jun, M.-S., Choi, Y.-W. e Kim, J.-D. (2012) "Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell", *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V., 396, p. 32–37. doi: 10.1016/j.memsci.2011.12.008.

Kafer, K. A. *et al.* (2012) “Influência da massa molar do PEEK no grau de sulfonação e nas propriedades macroscópicas”, p. 1–9.

Kaliaguine, S. *et al.* (2003) “Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application”, in *Catalysis Today*, p. 213–222. doi: 10.1016/S0920-5861(03)00235-9.

Karas, F. *et al.* (2014) “Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), p. 5054–5062. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.074.

Kikkawa, Y. *et al.* (2009) “Effect of phase structure on enzymatic degradation in poly(L-lactide)/ atactic poly(3-hydroxybutyrate) blends with different miscibility”, *Biomacromolecules*, 10(4), p. 1013–1018. doi: 10.1021/bm900117j.

Kim, D. J., Jo, M. J. e Nam, S. Y. (2015) “A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 21, p. 36–52. doi: 10.1016/j.jiec.2014.04.030.

Korzenowski, C. *et al.* (2008) “Purification of spent chromium bath by membrane electrolysis”, *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), p. 960–967. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.110.

Koyuncu, I. *et al.* (2015) *Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration, Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*. doi: 10.1016/B978-1-78242-121-4.00003-4.

Kreuer, K. D. (2001) “On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 185(1), p. 29–39. doi: 10.1016/S0376-7388(00)00632-3.

Krishnan, P. *et al.* (2006) “Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 163(1), p. 2–8. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.112.

Krol, J. J., Wessling, M. e Strathmann, H. (1999) “Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: Current-voltage curves and water dissociation”, *Journal of Membrane Science*, 162(1–2), p. 145–154. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00133-7.

Kubasch, C. e Bartha, J. W. (2013) “Water uptake of a low- $\kappa$  dielectric film: Combining capacitance and gravimetric measurements”, *Microelectronic*

*Engineering*. Elsevier B.V., 106, p. 177–181. doi: 10.1016/j.mee.2013.01.013.

Kuwertz, R. *et al.* (2016) “Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion?? membranes”, *Journal of Membrane Science*, 500, p. 225–235. doi: 10.1016/j.memsci.2015.11.022.

Lee, H. J., Strathmann, H. e Moon, S. H. (2006) “Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity”, *Desalination*, 190(1–3), p. 43–50. doi: 10.1016/j.desal.2005.08.004.

Liu, W. *et al.* (2020) “New sulfonated poly (ether ether ketone) composite membrane with the spherical bell-typed superabsorbent microspheres: Excellent proton conductivity and water retention properties at low humidity”, *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V., 452(February), p. 227823. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227823.

Liu, X. *et al.* (2015) “Effect of residual casting solvent content on the structure and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes”, *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 492, p. 48–57. doi: 10.1016/j.memsci.2015.05.038.

Lu, W. *et al.* (2013) “Preparation of anion exchange membranes by an efficient chloromethylation method and homogeneous quaternization/crosslinking strategy”, *Solid State Ionics*. Elsevier B.V., 245–246, p. 8–18. doi: 10.1016/j.ssi.2013.05.005.

Ludvigsson, M., Lindgren, J. e Tegenfeldt, J. (2000) “FTIR study of water in cast Nafion films”, *Electrochimica Acta*, 45(14), p. 2267–2271. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00438-7.

Macedo, T. H. (2018) *AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO DE CLORETOS, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Martí-Calatayud, M. C. *et al.* (2014) “Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions”, *Journal of Membrane Science*. doi: 10.1016/j.memsci.2014.04.033.

Martí-Calatayud, M. C., García-Gabaldón, M. e Pérez-Herranz, V. (2012) “Study of the effects of the applied current regime and the concentration of chromic acid on the transport of Ni<sup>2+</sup> ions through Nafion 117 membranes”, *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V., 392–393, p. 137–149. doi:

10.1016/j.memsci.2011.12.012.

Mauritz, K. A. e Moore, R. B. (2004) "State of Understanding of Nafion", *Chemical Reviews*, 104(10), p. 4535–4586. doi: 10.1021/cr0207123.

Mikhailenko, S. D., Guiver, M. D. e Kaliaguine, S. (2008) "Measurements of PEM conductivity by impedance spectroscopy", *Solid State Ionics*, 179(17–18), p. 619–624. doi: 10.1016/j.ssi.2008.04.020.

Mishra, A. K. *et al.* (2014) "Enhanced mechanical properties and proton conductivity of Nafion-SPEEK-GO composite membranes for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 458, p. 128–135. doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.073.

Mollá, S. e Compañ, V. (2015) "Nanocomposite SPEEK-based membranes for Direct Methanol Fuel Cells at intermediate temperatures", *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 492, p. 123–136. doi: 10.1016/j.memsci.2015.05.055.

Moura Bernardes, A. e Rodrigues, M. A. S. (2014) *Electrodialysis in water treatment, Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*. doi: 10.1007/978-3-642-40249-4\_6.

Müller, F. (2013) "Membranas Poliméricas Íon Seletivas Aniônicas E Catiônicas Para Uso Em Eletrodialise", p. 1–105.

Nagarale, R. K., Gohil, G. S. e Shahi, V. K. (2006) "Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane", *Journal of Membrane Science*, 280(1–2), p. 389–396. doi: 10.1016/j.memsci.2006.01.043.

Nakayama, A. *et al.* (2017) "A boundary layer analysis for determination of the limiting current density in an electrodialysis desalination", *Desalination*. Elsevier B.V., 404, p. 41–49. doi: 10.1016/j.desal.2016.10.013.

Napoli, L. *et al.* (2013) "Effects on nafion 117 membrane using different strong acids in various concentrations", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 16(3), p. 151–156. doi: 10.14447/jnmes.v16i3.4.

Narducci, R., Di Vona, M. L. e Knauth, P. (2014) "Cation-conducting ionomers made by ion exchange of sulfonated poly-ether-ether-ketone: Hydration, mechanical and thermal properties and ionic conductivity", *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 465, p. 185–192. doi: 10.1016/j.memsci.2014.03.073.

NOBLE, R. D. e STERN, S. . (1996) *Membrane separations technology: Principles and applications*, *Chemical Engineering Science*. doi: 10.1016/S0009-

2509(96)90039-1.

Ogungbemi, E. *et al.* (2019) “Fuel cell membranes – Pros and cons”, *Energy*. Elsevier Ltd, 172, p. 155–172. doi: 10.1016/j.energy.2019.01.034.

Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. e Amjadi, M. (2010) “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), p. 9349–9384. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.

Pertile, C. (2013) *Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Qu, S. *et al.* (2019) “Improving the proton conductivity of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes by incorporating a crystalline nanoassembly of trimesic acid and melamine”, *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, (xxxx). doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.074.

Quist-Jensen, C. A., Macedonio, F. e Drioli, E. (2015) “Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse”, *Desalination*. Elsevier B.V., 364, p. 17–32. doi: 10.1016/j.desal.2015.03.001.

Rathi, P. *et al.* (2008) “Crystalline-amorphous interaction in relation to the phase diagrams of binary polymer blends containing a crystalline constituent”, *Journal of Physical Chemistry B*, 112(20), p. 6460–6466. doi: 10.1021/jp800275p.

Rikukawa, M. e Sanui, K. (2000) “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 25(10), p. 1463–1502. doi: 10.1016/S0079-6700(00)00032-0.

Rivière, L. *et al.* (2016) “Specific heat capacity and thermal conductivity of PEEK/Ag nanoparticles composites determined by Modulated-Temperature Differential Scanning Calorimetry”, *Polymer Degradation and Stability*, 127, p. 98–104. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.015.

Sadrzadeh, M. e Mohammadi, T. (2008) “Sea water desalination using electrodialysis”, *Desalination*, 221(1–3), p. 440–447. doi: 10.1016/j.desal.2007.01.103.

Sadrzadeh, M. e Mohammadi, T. (2009) “Treatment of sea water using electrodialysis: Current efficiency evaluation”, *Desalination*. Elsevier B.V., 249(1), p. 279–285. doi: 10.1016/j.desal.2008.10.029.

Scarazzato, T. *et al.* (2015) “Current-voltage curves for treating effluent

containing HEDP: Determination of the limiting current”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(4), p. 831–836. doi: 10.1590/0104-6632.20150324s00003511.

Scott, K. (1998) “Membranes for electrochemical cells”, *Handbook of Industrial Membranes*, p. 773–790. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856172332500210>.

Sgreccia, E., Di Vona, M. L. e Knauth, P. (2011) “Hybrid composite membranes based on SPEEK and functionalized PPSU for PEM fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 36(13), p. 8063–8069. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.073.

Silva, V. B. e Rouboa, A. (2012) “An activation procedure applied to fluorinated and non-fluorinated proton exchange membranes”, *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 103, p. 27–33. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.12.042.

Smitha, B., Sridhar, S. e Khan, A. A. (2003) “Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, 225(1–2), p. 63–76. doi: 10.1016/S0376-7388(03)00343-0.

Smitha, B., Sridhar, S. e Khan, A. A. (2005) “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review”, *Journal of Membrane Science*, 259(1–2), p. 10–26. doi: 10.1016/j.memsci.2005.01.035.

Stajčić, A. *et al.* (2015) “Novel membrane-supported hydrogel for removal of heavy metals”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), p. 453–461. doi: 10.1016/j.jece.2015.01.005.

Streit, K. F. (2011) “Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise”, p. 182.

Thomas, S., Durand, D., Chassenieux, C., Jyotishkumar, P. (2015) *Handbook of Biopolymer-Based Materials*.

Tong, X., Zhang, B. e Chen, Y. (2016) “Fouling resistant nanocomposite cation exchange membrane with enhanced power generation for reverse electrodialysis”, *Journal of Membrane Science*. Elsevier, 516, p. 162–171. doi: 10.1016/j.memsci.2016.05.060.

Vyas, P. V. *et al.* (2000) “Studies on heterogeneous cation-exchange membranes”, *Reactive and Functional Polymers*, 44(2), p. 101–110. doi: 10.1016/S1381-5148(99)00084-X.

Wang, X. J. *et al.* (2006) "Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor", *Process Biochemistry*, 41(4), p. 824–828. doi: 10.1016/j.procbio.2005.10.015.

Xi, J. *et al.* (2015) "Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery", *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V, 285, p. 195–204. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.104.

Xing, P. *et al.* (2004) "Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, 229(1–2), p. 95–106. doi: 10.1016/j.memsci.2003.09.019.

Xu, T. (2005) "Ion exchange membranes: State of their development and perspective", *Journal of Membrane Science*, 263(1–2), p. 1–29. doi: 10.1016/j.memsci.2005.05.002.

Yang, T. (2008) "Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications", *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 33(22), p. 6772–6779. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.08.022.

Yee, R. S. L., Zhang, K. e Ladewig, B. P. (2013) "The Effects of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ion Exchange Preparation Conditions on Membrane Properties", p. 182–195. doi: 10.3390/membranes3030182.

Zakil, F. A., Kamarudin, S. K. e Basri, S. (2016) "Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, p. 841–852. doi: 10.1016/j.rser.2016.07.040.

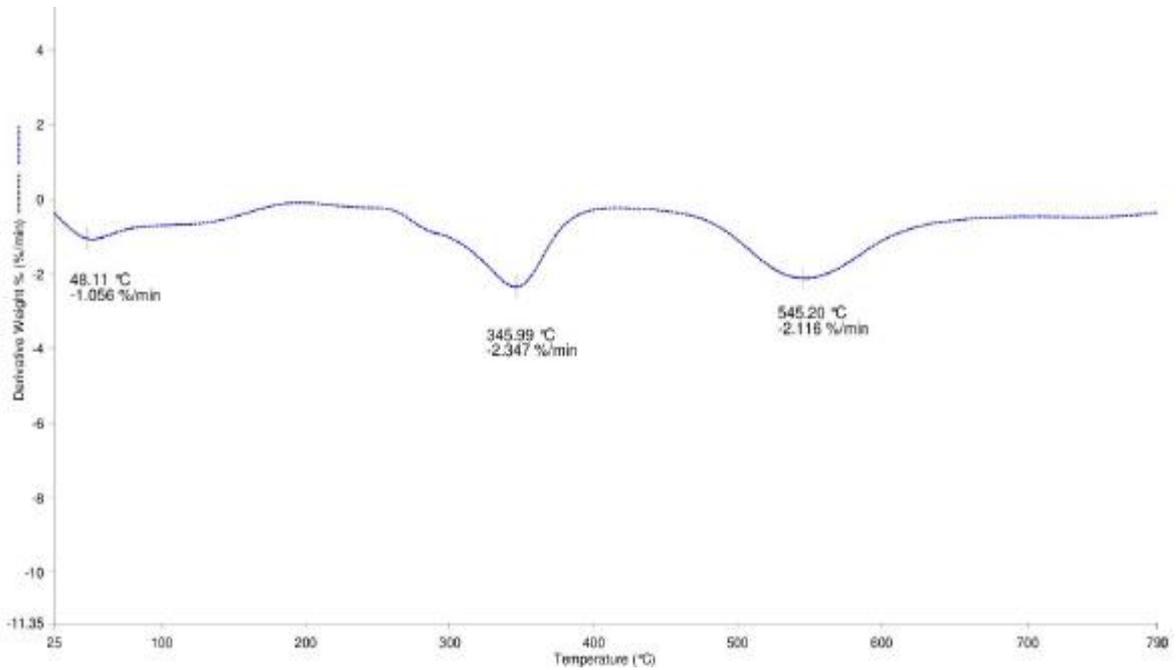
Zheng, Y. *et al.* (2015) "The treatment of cyanide from gold mine effluent by a novel five-compartment electrodialysis", *Electrochimica Acta*, 169, p. 150–158. doi: 10.1016/j.electacta.2015.04.015.

Zuo, X. *et al.* (2009) "Preparation of organic-inorganic hybrid cation-exchange membranes via blending method and their electrochemical characterization", *Journal of Membrane Science*, 328(1–2), p. 23–30. doi: 10.1016/j.memsci.2008.08.012.

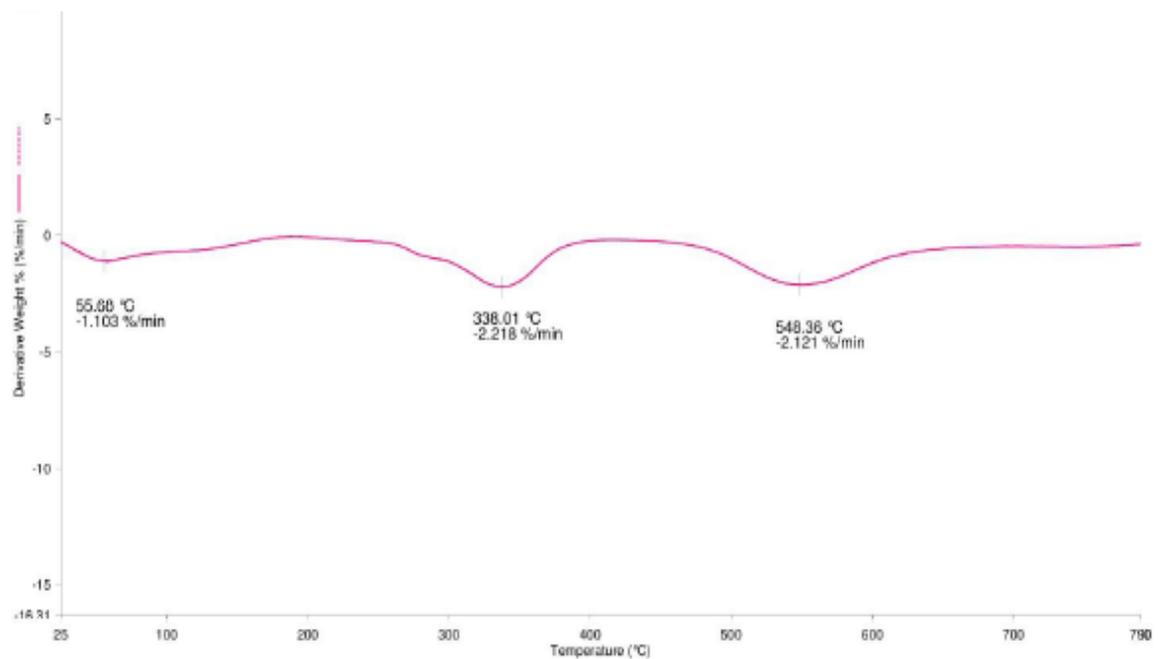
## ANEXOS

Termogramas DTGA das membranas de SPEEK. a) SPEEK, b) SPEEK 10%, c) SPEEK 20%, d) SPEEK 30%, e) SPEEK+, f) SPEEK 10%+, g) SPEEK 20%+, h) SPEEK 30%+.

a)

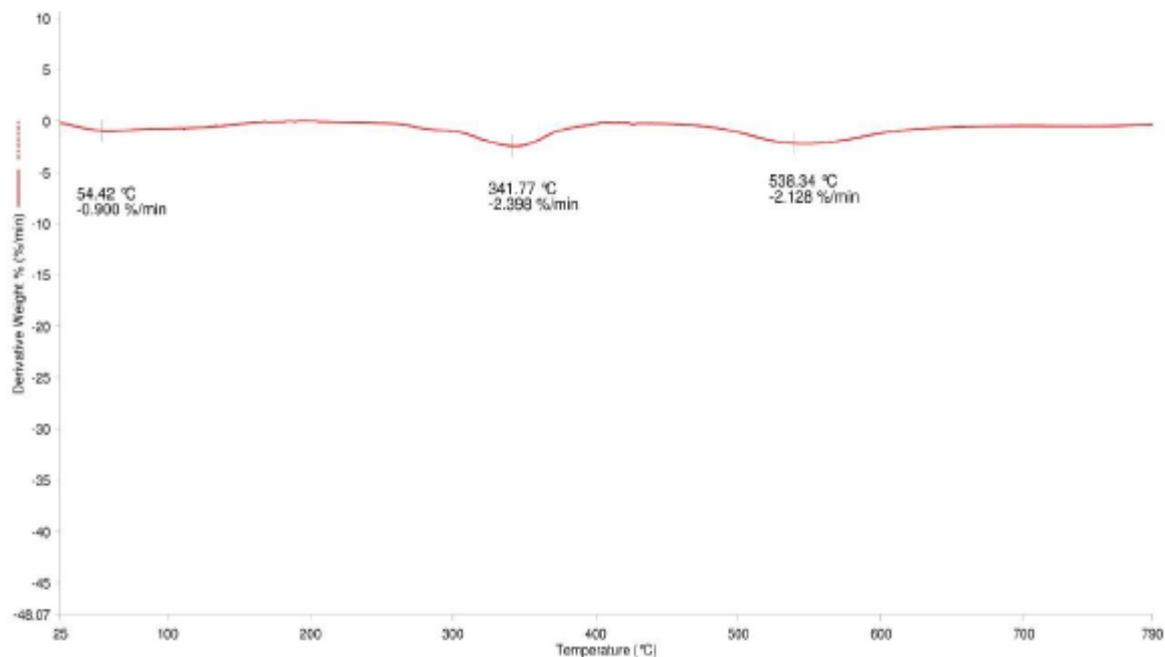


b)

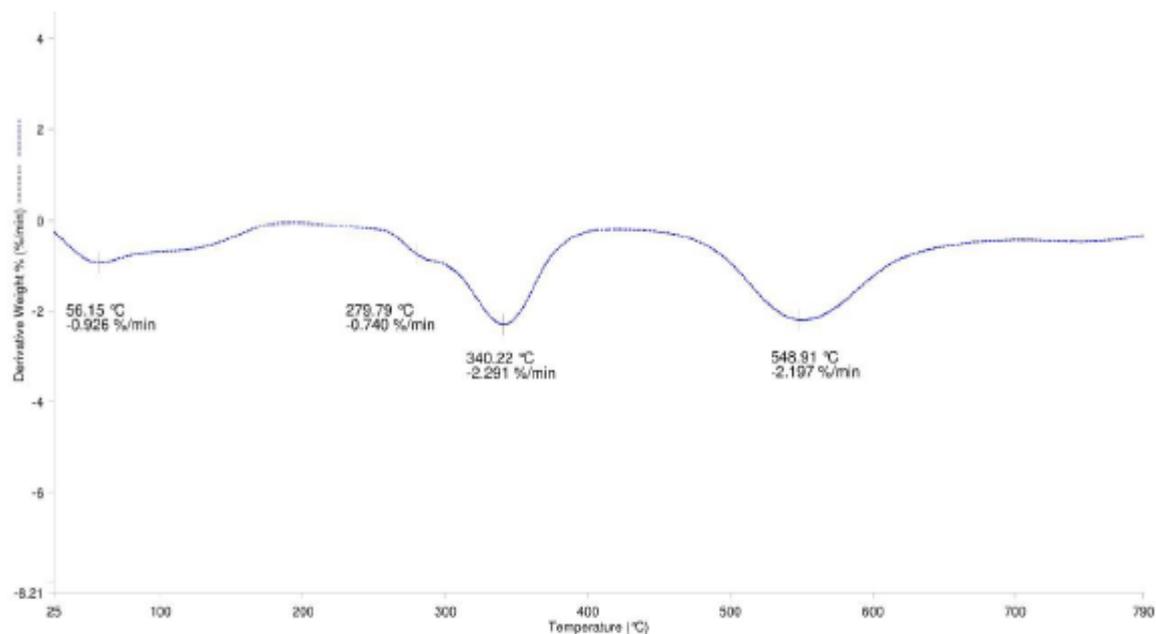


Termogramas DTGA das membranas de SPEEK. a) SPEEK, b) SPEEK 10%, c) SPEEK 20%, d) SPEEK 30%, e) SPEEK+, f) SPEEK 10%+, g) SPEEK 20%+, h) SPEEK 30%+ (continuação).

c)

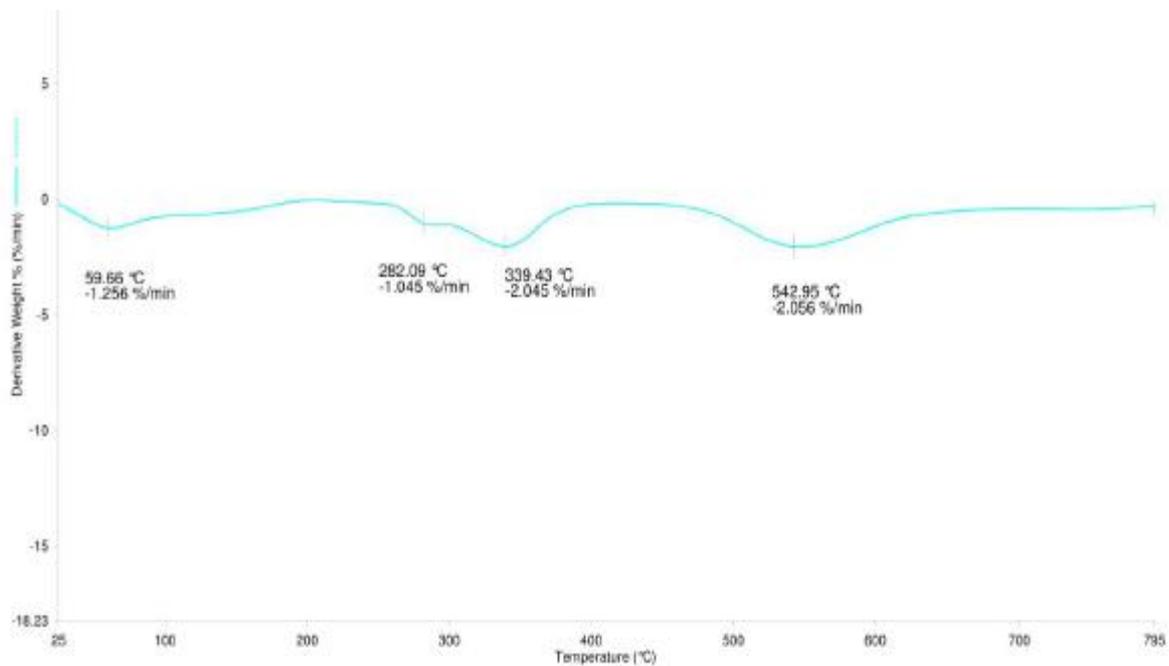


d)

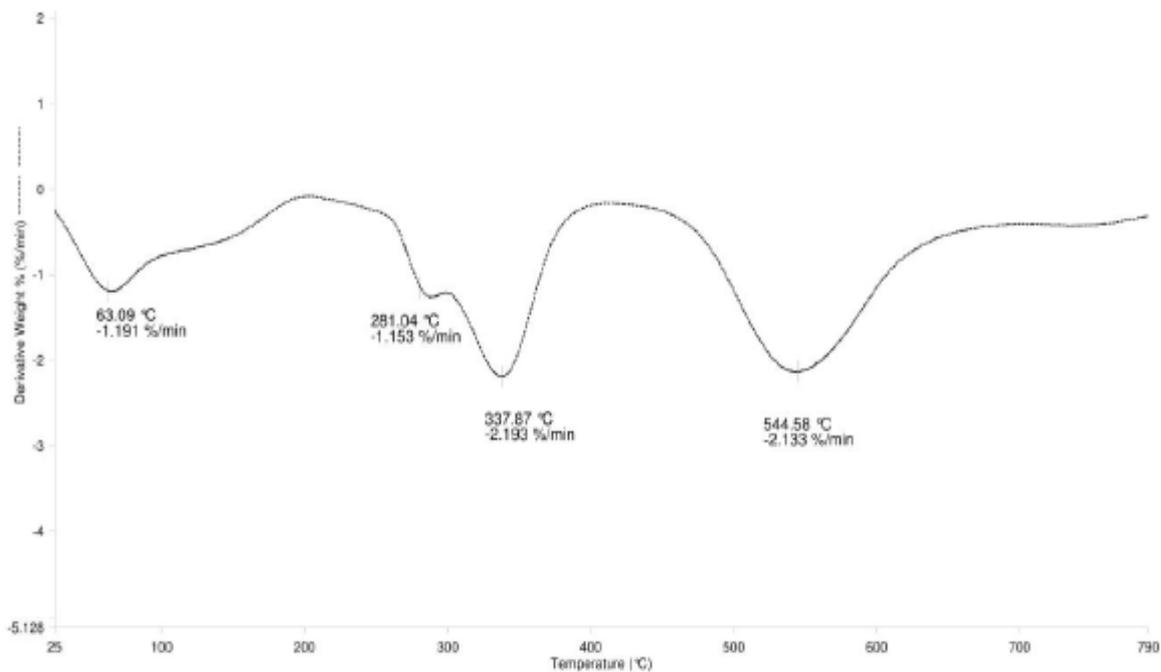


Termogramas DTGA das membranas de SPEEK. a) SPEEK, b) SPEEK 10%, c) SPEEK 20%, d) SPEEK 30%, e) SPEEK+, f) SPEEK 10%+, g) SPEEK 20%+, h) SPEEK 30%+ (continuação).

e)

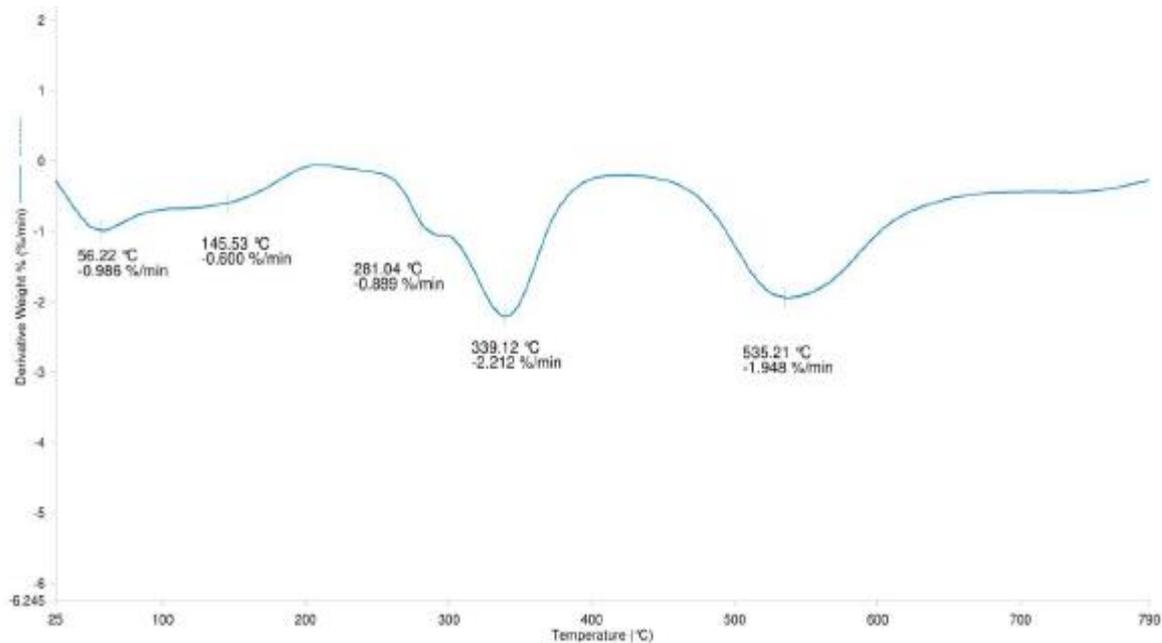


f)

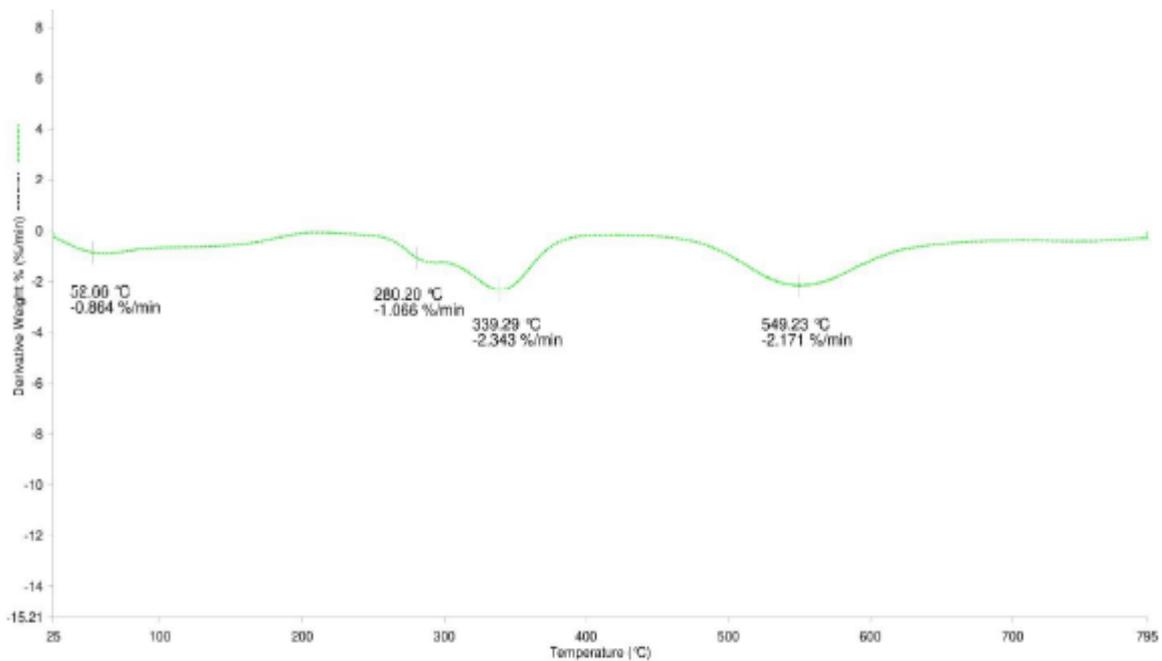


Termogramas DTGA das membranas de SPEEK. a) SPEEK, b) SPEEK 10%, c) SPEEK 20%, d) SPEEK 30%, e) SPEEK+, f) SPEEK 10%+, g) SPEEK 20%+, h) SPEEK 30%+ (continuação).

g)



h)



Fonte: do autor.