

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COM POLÍMERO CONVENCIONAL E POLIANILINA PARA USO EM ELETRODIÁLISE

Franciéli Müller*; Carlos A. Ferreira; Ianto C. L. Rocha; Juliana Schramm (UFRGS)¹;
Marco A. S. Rodrigues (Feevale)²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul / Escola de Engenharia / Lapol – Caixa Postal 15010 – CEP 91501-970 – Porto Alegre, RS – Brasil

²Centro Universitário Feevale / CEP -93352-000 - Novo Hamburgo, RS – Brasil
*franciellim@yahoo.com.br

Resumo

Blendas de poliestireno de alto impacto-HIPS e polianilina-PANI dopada com diferentes ácidos orgânicos (CSA, DBSA e TSA) foram desenvolvidas com o objetivo de produzir membranas para processo de tratamento de efluentes de galvanoplastia por eletrodialise. O método de processamento utilizado foi o de dissolução em solvente. As membranas foram caracterizadas por espectroscopia FTIR, análise termogravimétrica (TG), condutividade elétrica, capacidade de troca iônica e quantidade de água absorvida. O transporte iônico através da membrana foi avaliado utilizando uma célula eletrolítica de bancada com cinco compartimentos. Os ensaios de eletrodialise foram realizados com as membranas sintetizadas para determinação do seu desempenho no transporte dos íons Na^+ , Ni^{+2} e Cr^{+3} . Os resultados de transporte iônico foram similares aos apresentados pela membrana comercial Selemion[®] CMT usada como comparação.

Palavras-chave: *polímeros condutores, membrana, polianilina, eletrodialise, blenda polimérica.*

Abstract

Synthesis and characterization of membranes with conventional polymer and polyaniline for use in electro dialysis

High impact polystyrene - HIPS and polyaniline - PANI doped with different organic acids (CSA, DBSA and TSA) blends were developed aiming to produce membranes for waste treatment by electro dialysis. The processing method used was to dissolve in solvent. The membranes were characterized by FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TG), electrical conductivity, ion exchange capacity and quantity of water absorbed. The ionic transport of Na^+ , Ni^{+2} and Cr^{+3} ions through the membrane was evaluated using a five-compartment cell. The results were similar to results of commercial membrane Selemion[®] CMT used to compare membrane performance.

Keywords: *Conducting polymers, membrane, polyaniline, electro dialysis, polymeric blend.*

Introdução

A preocupação com a preservação dos recursos hídricos tem crescido nas últimas décadas. Atividades industriais têm levado a utilização de metais pesados que vem contaminando o solo e águas naturais. Dentre as diferentes fontes de contaminação da água, uma das mais importantes é a indústria de galvanoplastia, pois as mesmas geram um considerável volume de efluentes contendo altas concentrações de íons metálicos.

Nas últimas décadas, técnicas de separação usando membranas têm sido estudadas para o tratamento da água para abastecimento público e mais recentemente, para o tratamento de efluentes industriais.

A separação de espécies iônicas através de membranas é uma alternativa para o tratamento convencional utilizado em galvanoplastia. A eletrodialise pode ser uma atraente alternativa para tratamento de efluentes, pois o equipamento é compacto e requer menor consumo de energia elétrica do que outras técnicas, como a osmose reversa ⁽¹⁾.

Polímeros condutores são uma nova classe de polímeros usados para produção de membranas. Estes possuem algumas diferenças relacionadas aos polímeros convencionais, tais como condução elétrica quando estão no estado dopado. Todavia estes polímeros não apresentam boas propriedades mecânicas, sendo necessário o uso de polímero convencional, como poliestireno de alto impacto para a formação das membranas ⁽²⁾.

A possibilidade de fabricar membranas para eletrodialise usando tal polímero, associada com polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos pode se tornar uma alternativa para substituir as membranas existentes no mercado, tornando o processo de eletrodialise mais acessível e viável às indústrias locais.

Experimental

Materiais

Para a síntese da polianilina foram utilizados anilina (Nuclear), (NH₄)₂S₂O₈ (Synth), HCl (Nuclear) e NH₄OH (Synth). Ácido dodecilbenzeno sulfônico, DBSA (Lavrex), ácido canforssulfônico, CSA (Aldrich) e ácido p-toluenossulfônico, pTSA (Vetec) foram empregados para a dopagem da polianilina esmeraldina base.

Para a fabricação das membranas foram utilizados poliestireno de alto impacto, HIPS, com teor de polibutadieno de 8,8% na matriz do polímero (Innova S.A.) e polianilina. Para a preparação das membranas em solução foi usado o solvente (CH₂)₂Cl₄ (Synth).

Foram empregados nos ensaios de eletrodialise NaCl, Na₂SO₄ (Nuclear), NiCl₂ e CrCl₃ (Vetec).

Síntese da Polianilina

Para a síntese da polianilina foi usado um reator de 2 litros de capacidade, com agitação e resfriamento controlados. Os polímeros foram obtidos pela oxidação química da anilina, usando (NH₄)₂S₂O₈ como agente oxidante e HCl para acidificação do meio. A relação entre monômero e oxidante foi a mesma para todas as sínteses, com valor K=1,2 (equação 1) e concentração de HCl 1M ⁽³⁾.

$$K = \frac{N_m n_m}{N_{ox} n_{ox}} \quad \text{Equação 1}$$

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

Preparação das Membranas

As membranas foram preparadas misturando-se polímero convencional (HIPS) com o polímero condutor (PANI) pelo método de Dissolução em Solvente.

HIPS (8g) e PANI (2g) foram solubilizados em 25 mL de tetracloroetileno. Após a PANI foi dispersa na matriz polimérica de HIPS durante 30 minutos à temperatura ambiente, usando um agitador Fisaton a 1500 rpm.

As membranas foram produzidas sobre placas de vidro com um laminador para manter a espessura constante, deixando o solvente evaporar lentamente durante 24 horas à temperatura ambiente. Foram utilizados 20% de polianilina em massa.

Espectroscopia Infravermelho

As análises foram realizadas utilizando-se pastilha do material a ser analisado com KBr. Usou-se a técnica de raspagem do filme para a obtenção da pastilha. Foi utilizado um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

Análise Termogravimétrica (TG)

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

Condutividade Elétrica

A condutividade foi medida usando o método padrão das quatro pontas em um equipamento Cascade Microtech CS 4-64, associado a uma fonte Keithley 2400. O método das quatro pontas é baseado na aplicação de corrente elétrica nos terminais externos, e a voltagem medida entre os terminais internos.

Capacidade de Troca Iônica (CTI)

As membranas foram inicialmente equilibradas em 100 mL de HCl 1M por 72 horas; após foram retiradas da solução e lavadas com água destilada, para remover o excesso de ácido. Então as membranas foram imersas em NaCl 1M, com o objetivo de trocar os íons hidrogênio pelos íons

sódio. Esta solução de NaCl foi renovada três vezes, sendo as alíquotas acumuladas para após determinar-se a quantidade de H^+ na solução por titulação com NaOH 0,005 N. A capacidade de troca iônica foi expressa em miliequivalentes de H^+ por grama de massa seca ⁽⁴⁾.

Absorção de água

As membranas foram equilibradas em água deionizada à temperatura ambiente, por um período de 24 horas; após a retirada do excesso de água usando papel absorvente, as membranas foram pesadas e mantidas na estufa a 80°C por um período de 12 horas, e então pesadas novamente. A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença de massa entre a membrana úmida e a membrana seca. A média de absorção de água é expressa em porcentagem ^(2,4).

Eletrodiálise

Os ensaios foram realizados em células de bancada de cinco compartimentos, conforme esquematizados na Figura 1. Foram utilizados eletrodos de titânio platinizado como ânodo e como cátodo.

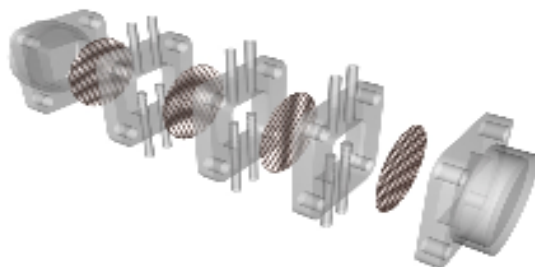


Figura 1 – Célula de cinco compartimentos usada em eletrodiálise.

O volume utilizado em todos os compartimentos foi de 500 mL. As membranas foram imersas na solução de trabalho por 48 horas para haver equilíbrio entre a membrana e a solução. Um pseudo estado estacionário foi alcançado com um pré-ensaio de eletrodiálise com duração de 15 min. A membrana aniônica utilizada foi a Selemion AMT (Asahi Glass Co.) e as membranas catiônicas foram as membranas sintetizadas (Tabela 1) e a Selemion (Asahi Glass Co.) para comparação.

Os ensaios foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente de $3\text{mA}/\text{cm}^2$ com tempo de ensaio de 240 min. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. A área das membranas utilizadas foi de 10cm^2 .

As soluções utilizadas para determinação de Na^+ , Ni^{+2} e Cr^{+3} foram NaCl, Ni_2Cl e Cr_3Cl respectivamente, na concentração 0,1M.

Resultados e Discussão

As membranas foram denominadas conforme o tipo de polímero base e ácido orgânico dopante conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura e características das membranas sintetizadas.

Membrana	Polímero	Tipo de dopante
MCS	HIPS	CSA
MDS	HIPS	DBSA
MTS	HIPS	TSA

Espectroscopia FTIR

A Figura 2 mostra o espectro das membranas HIPS / PANIs. Os picos em 1448cm^{-1} e 1572cm^{-1} são atribuídos ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide e benzenóide respectivamente. Em 701cm^{-1} pode-se observar o pico referente ao estiramento da ligação C-H do anel benzênico. Entre $2915\text{-}2916\text{cm}^{-1}$ observa-se o pico que pode ser atribuído as ligações CH_2 ⁽⁵⁾. A dopagem da polianilina pode ser observada nos picos $1120\text{-}1126\text{cm}^{-1}$ e 1133cm^{-1} pela formação dos polarons $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$, onde Q é o anel quinóide. Os picos em 1030cm^{-1} e 1005cm^{-1} são correspondes às ligações S=O do ácido sulfônico utilizado como dopante. O pico observado em $3400\text{--}3500\text{cm}^{-1}$ é atribuído ao grupo imino da polianilina.

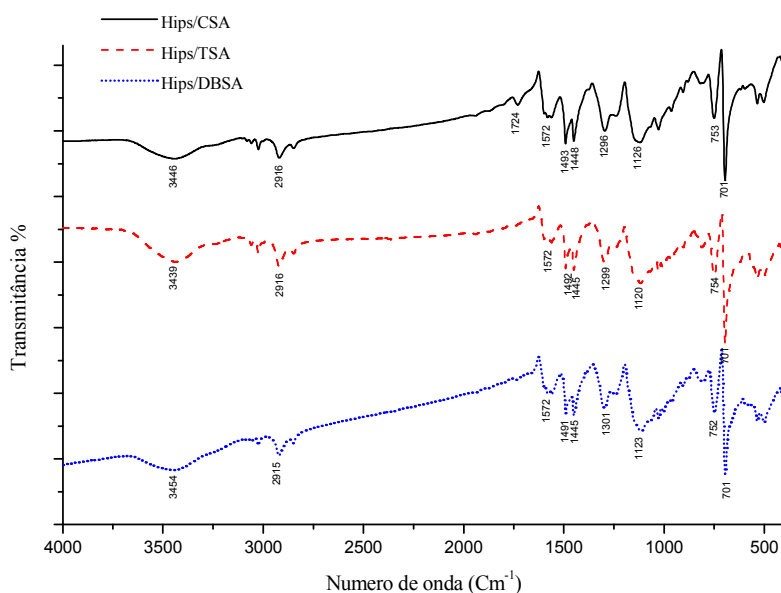


Figura 2 – Espectro FTIR das membranas Sintetizadas.

Análise Termogravimétrica (TG)

Analisando-se a curva termogravimétrica da Figura 3 pode-se observar nas membranas analisadas que a degradação inicia-se em torno de 240°C, o que possibilita o processamento das membranas com HIPS/PANI para o uso em eletrodialise até a temperatura de 200°C.

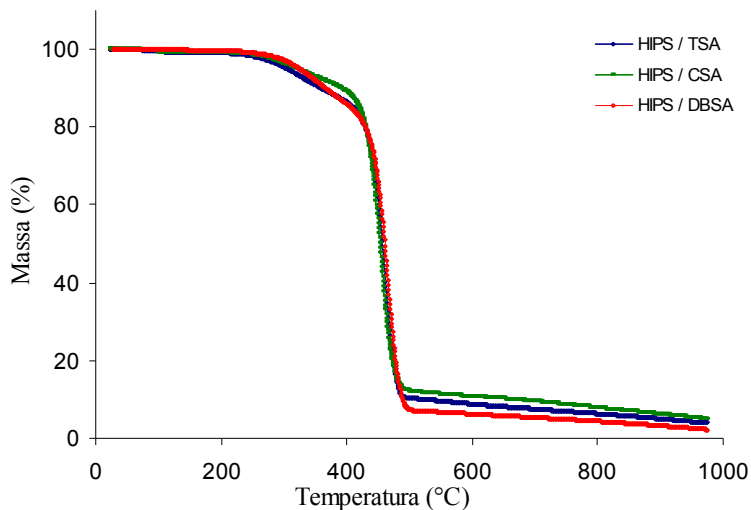


Figura 3– Análise termogravimétrica das membranas

Condutividade Elétrica

Polímeros condutores estão sendo utilizados em membranas com o objetivo de diminuir a resistência elétrica das mesmas e por conseqüência diminuir a resistência elétrica do sistema. A Tabela 2 apresenta a condutividade eletrônica (σ) da PANi pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas HIPS/PANIs.

Tabela 2 - Condutividade eletrônica (σ) da PANi pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas sintetizadas.

Amostra	σ (S/cm)
PANI/CSA	$6,7 \times 10^{+1}$
PANI/DBSA	$4,6 \times 10^{+1}$
PANI/TSA	$5,7 \times 10^{+1}$
MCS	$7,4 \times 10^0$
MDS	$1,2 \times 10^0$
MTS	$2,9 \times 10^0$
Selemion® CMT	$< 10^{-10}$

O decréscimo da condutividade eletrônica das membranas em relação aos polímeros condutores pode ser entendido pelo fato da matriz polimérica das membranas ser isolante elétrica e pelo polímero condutor não estar totalmente disperso na matriz polimérica.

A condutividade da membrana Selemion[®] CMT medida pelo método das quatro pontas é menor que a sensibilidade do equipamento utilizado.

Capacidade de Troca Iônica (CTI)

A capacidade de troca iônica de uma membrana é determinada pelo seu peso equivalente, que no caso de uma membrana catiônica, é a massa da membrana seca na forma ácida necessária para neutralizar um equivalente de base ⁽⁶⁾. A Tabela 3 mostra a capacidade de troca iônica determinada para as membranas sintetizadas e a membrana Selemion[®] CMT.

Como a quantidade de PANI na matriz polimérica foi a mesma para todas as membranas sintetizadas, não houve grande variação do número de sítios ativos SO₃⁻, mantendo a CTI constante.

Os valores de CTI determinados para as membranas MCS e MTS apresentam valores maiores, o que pode estar associado a uma maior hidrofiliabilidade da PANI/TSA e PANI/CSA, facilitando o transporte de íons.

Tabela 3 - Capacidade de troca iônica (CTI) das membranas com Pani e da Membrana Selemion.

Membrana	Capacidade de troca iônica ^a
MCS	0,30
MDS	0,25
MTS	0,35
Selemion [®] CMT	1,70

As membranas Selemion[®] CMT, seletivas a cátions apresentam maior capacidade de troca iônica, como pode ser visualizado experimentalmente, quando comparadas com as membranas sintetizadas, provavelmente por serem suportadas e sulfonadas.

Absorção de água

A capacidade de inchamento da membrana influencia não somente na sua estabilidade dimensional, mas também na seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. Assim, a estabilidade dimensional da membrana será tanto maior quanto menor a afinidade do polímero pela água. Por outro lado, quanto maior a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons ^(2,4).

A Tabela 4 mostra a espessura e absorção de água determinadas para as membranas sintetizadas e para a Membrana Selemion® CMT.

Tabela 4 - Relação entre absorção de água e espessura das membranas Sintetizadas e da Membrana Selemion® CMT.

Membrana	Espessura (mm)	Absorção de água (%)
MCS	0,10 - 0,15	9
MDS	0,10 - 0,15	6,6
MTS	0,10 - 0,15	11,9
Selemion® CMT	0,12	20

Constata-se que as membranas que utilizam o ácido dopante TSA apresentam maior inchamento, devido à maior hidrofilicidade do ácido com relação aos demais.

A membrana Selemion® apresenta um maior percentual de absorção de água do que as membranas sintetizadas. Mesmo possuindo espessura semelhante as demais, essa diferença pode estar relacionada ao fato a membrana Selemion® ser suportada.

Extração de Sódio, Níquel e Cromo

Durante os ensaios de eletrodialise foram analisados íons mono, bi e trivalentes de sódio, níquel e cromo respectivamente, sendo a extração percentual dos mesmos relacionados na Tabela 5.

Tabela 5 – Extração percentual ($E_{\%}$) e Extração em mg/L ($E_{mg/L}$) relacionando o metal permeado com a membrana utilizada. Tempo de ensaio: 240 minutos

Membrana	$E_{\%} Na^{+1}$	$E_{mg/L} Na^{+1}$	$E_{\%} Ni^{+2}$	$E_{mg/L} Ni^{+2}$	$E_{\%} Cr^{+3}$	$E_{mg/L} Cr^{+3}$
MCS	0,3	5	2,6	60	5,1	10
MDS	1,4	10	0,8	20	7,0	15
MTS	3,2	30	1	20	2,4	5
Selemion®	5,4	50	3,6	90	21,9	45

Analisando-se o transporte dos íons para as membranas sintetizadas, observa-se que a extração de sódio foi maior para a MTS. Já para níquel observa-se que a MCS representa melhor transporte. Para íons cromo a MDS mostrou melhor desempenho. Os resultados obtidos são significativos quando comparados com a membrana Comercial Selemion® CMT.

Devem-se considerar alguns aspectos importantes quanto ao tipo de ácido dopante utilizado, ou seja, TSA e DBSA são ácidos aromáticos e CSA é um ácido cíclico. A influência da estrutura do ácido dopante nas propriedades de transporte através da membrana é de fundamental importância, uma vez que os grupos SO_3^- são responsáveis pelo transporte iônico.

Quando se utiliza DBSA como contra-íon existe um forte impedimento estérico, sendo mais difícil a formação dos canais preferenciais para o transporte iônico, diferente dos outros ácidos, como demonstram os resultados. Apenas para extração de cromo a membrana MDS se destacou entre as demais.

Conclusões

Através dos resultados obtidos pelas técnicas espectroscópicas pode-se concluir que a polianilina está incorporada na matriz polimérica.

Os resultados de análise térmica mostram que as membranas podem ser utilizadas até a temperatura de 200°C, iniciando-se a partir desta a degradação das membranas.

Através da medida de propriedades físico-químicas como absorção de água e capacidade de troca iônica (CTI), observou-se a influência do ácido dopante da polianilina nas propriedades de transporte através da membrana, uma vez que os grupos SO_3^- são os responsáveis pelo transporte iônico. As membranas produzidas com polianilina dopada com TSA e CSA apresentaram maior absorção de água e CTI.

O transporte de Na^+ foi o mais representativo, comparando-se as membranas sintetizadas com a Selemion® CMT. Observou-se que cada membrana possui transporte diferenciado para cada íon, provavelmente devido ao tipo de ácido utilizado.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq e a FAPERGS (projeto PRONEX) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. F. D. R. Amado; M. A. S. Rodrigues; D.A. Bertuol; A. M. Bernardes; J. Z. Ferreira; C. A. Ferreira. *Journal of Membrane Science*. 2009, 330, 227-232.
2. F. D. R. Amado, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
3. P. S. Freitas, Tese de Doutorado. Universidade de Campinas, 2000.
4. H. Strathmann, *Electrodialysis and related processes*, in R.D. Noble and S. Stern (Ed), Membrane Separations Technology – Principles and Applications, Elsevier, New York, 1995, Vol. 5, 213-281.
5. R.M Silverstein; G.C Bassler; T.C Morrill. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley Ed; New York, 1991.
6. W.Y Hsu, T.D Gierke. *Journal of Membrane Science*. 1983, 13, 307-326.