

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS APARTIR DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO E POLIANILINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

Franciéli Müller*; Carlos A. Ferreira; Juliana Schramm; Ianto C. L. Rocha (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

Membranas cátion seletivas foram desenvolvidas apartir de Poliestireno de alto impacto (HIPS) e polímero condutor (Polianilina - PANI) através do método de mistura mecânica para aplicação em eletrodialise. As membranas foram caracterizadas por condutividade elétrica, MEV, espectrometria Raman, capacidade de troca iônica e absorção de água. Foi utilizada uma célula eletrolítica de bancada de cinco compartimentos para realização dos ensaios. Os ensaios de eletrodialise foram realizados com as membranas produzidas para determinação do seu desempenho no transporte dos íons Na^{+1} e Ni^{+2} . Os resultados de transporte iônico foram comparados com a membrana comercial Selemion[®] CMT.

Palavras-chave: Membrana catiônica, polímeros condutores, polianilina, poliestireno de alto impacto, eletrodialise.

Abstract

Development of Cationic Membranes apart from high-impact polystyrene and polyaniline: Synthesis, characterization and application

Cation selective membranes have been developed as of high impact polystyrene (HIPS) and conducting polymer (PANI) by the method of mechanical mixture for use in electro dialysis. The membranes were characterized by electrical conductivity, SEM, Raman spectrometry, ion exchange capacity and absorption of water. Was used a five-compartment cell for the evaluated tests. The tests of the electro dialysis were performed with membranes produced for the determination of their performance in the transport of ions in Na^{+1} and Ni^{+2} . The results of ion transport were compared with the commercial membrane Selemion[®] CMT.

Keywords: Cationic membrane, conducting polymers, polyaniline, high impact polystyrene, electro dialysis

Introdução

A redução dos índices de poluição industrial é hoje uma preocupação mundial, o que vem estimulando a busca por novas tecnologias para o tratamento de resíduos industriais. Tais tecnologias buscam a recuperação e reaproveitamento de materiais contidos nos resíduos, diminuindo assim, a quantidade de resíduo industrial gerado.

A utilização de técnicas para separação de espécies iônicas e não iônicas que utilizam membranas encontra-se em ampla expansão. Dentre os processos de separação por membranas os mais utilizados são eletrodialise, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa ⁽¹⁾.

A utilização de polímeros condutores na produção de membranas de troca iônica combinam propriedades elétricas de polímeros condutores com propriedades mecânicas de polímeros convencionais ⁽²⁾.

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

Neste trabalho foram desenvolvidas membranas catiônicas a partir de polímero convencional (Poliestireno de alto impacto - HIPS) e polímero condutor (Polianilina - PANI) dopada com diferentes ácidos orgânicos (CSA, DBSA e TSA) pelo método de mistura mecânica para utilização em eletrodialise.

Experimental

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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante e HCl para acidificação do meio. A relação entre monômero e oxidante foi a mesma para todas as sínteses, com valor $K=1,2$ e concentração de HCl 1M ⁽³⁾.

Preparação das Membranas

HIPS (8g) e PANi (2g) foram primeiramente misturados mecanicamente em um Misturador modelo MH-100. Após o material foi moído em um Moinho de Facas Retsch modelo SM 2000.

Para a obtenção das membranas, prensaram-se os grânulos obtidos no misturados em uma prensa com aquecimento de Carver modelo C, a 160°C para evitar a decomposição da polianilina. Utilizou-se 20% de polianilina em massa.

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.

Morfologia

A superfície do filme foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 20. Antes da análise as amostras foram metalizadas com ouro.

Espectrometria Raman

Utilizou-se um equipamento Dilor X-Y equipado de um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier.

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 ^(4,5).

Eletrodialise

Os ensaios foram realizados em células de bancada de cinco compartimentos. 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 eletrodialise 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 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 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} foram NaCl e Ni_2Cl respectivamente, na concentração 0,1M.

Resultados e Discussão

A denominação das membranas foi baseada no tipo de polímero base (HIPS) e pelo ácido orgânico dopante utilizado conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura das membranas sintetizadas.

Membrana	Tipo de dopante
MCP	CSA
MDP	DBSA
MTP	TSA

Condutividade Elétrica

A Tabela 2 apresenta a condutividade eletrônica (σ) das Panis dopadas com diferentes ácidos orgânicos e das Membranas PANI/HIPS produzidas.

Tabela 2 - Condutividade eletrônica (σ) da PANI pura dopada com diferentes ácidos orgânicos e das membranas PANI/HIPS.

Amostra	σ (S/cm)
PAni/CSA	$6,7 \times 10^{+1}$
PAni/DBSA	$4,6 \times 10^{+1}$
PAni/TSA	$5,7 \times 10^{+1}$
MCP	$2,7 \times 10^{-6}$
MDP	$1,9 \times 10^{-6}$
MTP	$2,3 \times 10^{-6}$
Selemion [®] CMT	$< 10^{-10}$

Observa-se na Tabela 2 uma boa condutividade das PANIs puras sintetizadas, indicando a dopagem das mesmas. As membranas processadas pelo método utilizado (Mistura Mecânica com posterior prensagem) apresentam menores valores de condutividade e maior resistividade, fato este pode estar relacionando com o método de processamento utilizado e 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.

Morfologia

A Figura 1 apresenta a micrografia das membranas MCP (A), MDP (B) e MTP (C).

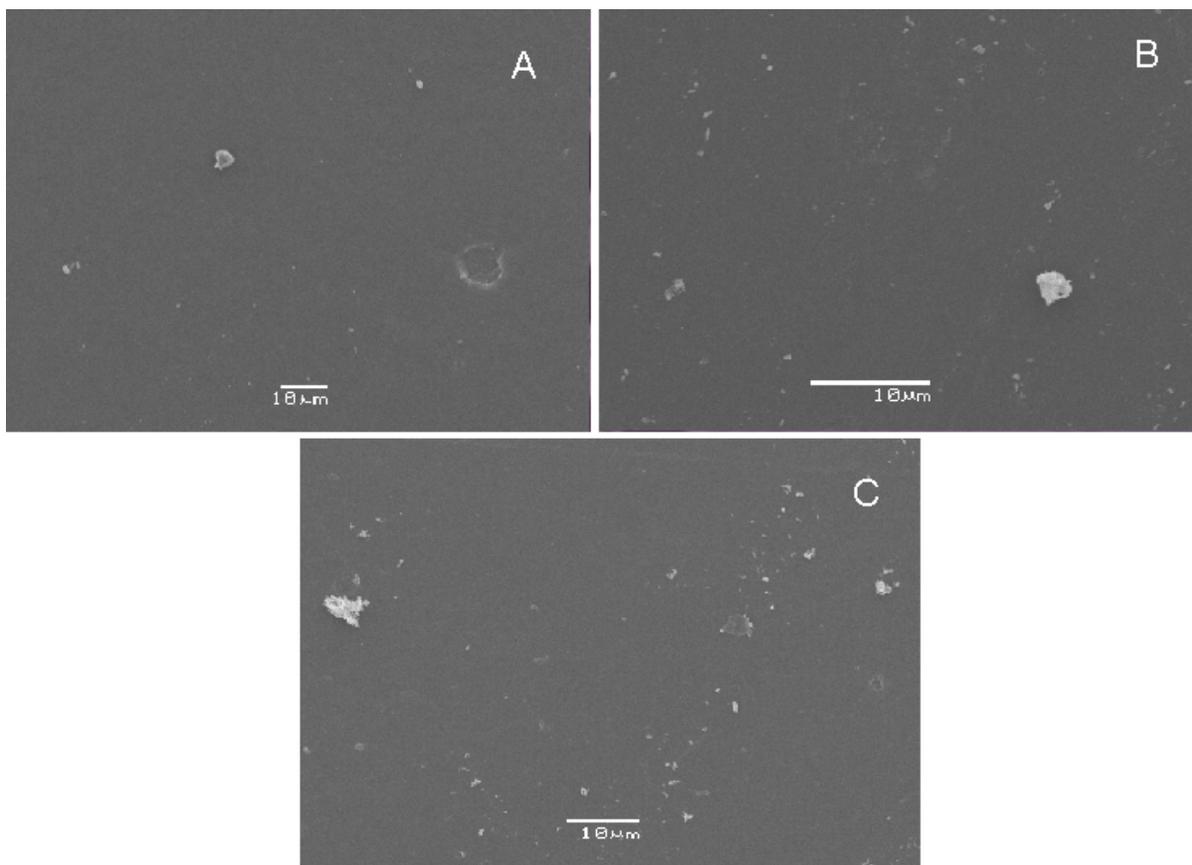


Figura 1 – Micrografia das membranas sintetizadas MCP (A), MDP (B) e MTP (C).

Analisando-se a Figura 1 não é possível verificar diferenças com relação a matriz polimérica, e é possível observar que as membranas apresentam estrutura densa e compacta.

Observam-se algumas diferenças no tamanho das partículas de polianilina, devido ao processo de moagem ou pela mistura não ter sido totalmente eficiente.

Espectrometria Raman

A espectrometria Raman é uma técnica qualitativa importante para identificação de amostras.

Pode-se observar na Figura 2 picos característicos semelhantes para todas as membranas produzidas, onde observa-se o pico em 1167 cm^{-1} referente à ligação C-H dos anéis quinóides. O pico em 1339 cm^{-1} é atribuído à formação de polarons (C-N^+) depois do processo de dopagem. Os picos em 1515 cm^{-1} e 1581 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C=N e C=C, ambos do anel quinóide ⁽⁶⁾. Os picos característicos do HIPS estão localizados em torno de 1000 cm^{-1} referente ao estiramento do anel aromático.

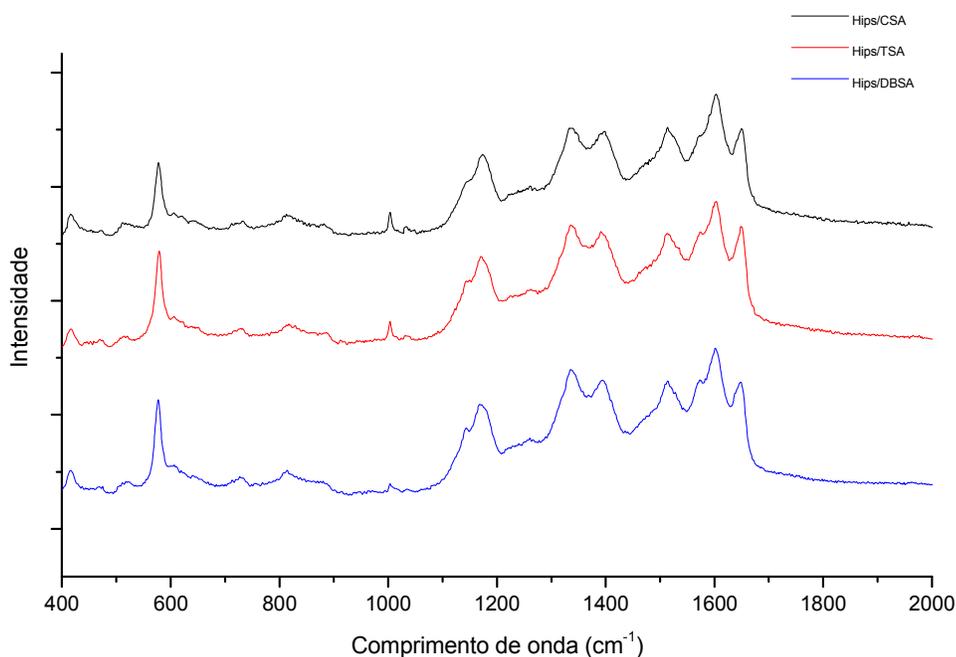


Figura 2 - Espectrometria Raman das Membranas Produzidas.

Capacidade de Troca Iônica (CTI)

A Tabela 3 mostra a capacidade de troca iônica determinada para as membranas sintetizadas e a membrana Selemion® CMT.

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

Membrana	Capacidade de troca iônica ^a
MCP	0,16
MDP	0,17
MTP	0,17
Selemion® CMT	1,70

As membranas produzidas apresentam pequena capacidade de troca iônica. Não houve grande variação na CTI entre as membranas produzidas, provavelmente devido a quantidade de PANI na matriz polimérica ter sido a mesma, e com isso havendo pouca variação do número de sítios ativos SO_3^- .

A membrana Selemion®, seletiva a cátions apresenta maior capacidade de troca iônica, como pode ser visualizado experimentalmente, quando comparadas com as membranas sintetizadas.

Absorção de água

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 (%)
MCP	0,15 - 0,20	4
MDP	0,15 - 0,20	4,1
MTP	0,15 - 0,20	4,6
Selemion® CMT	0,12	20

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.

Como o polímero HIPS apresenta uma estrutura compacta e não porosa, as membranas MCP, MDP e MTP apresentam menor absorção de água devido ao método de processamento utilizado.

Extração de Sódio e Níquel

Foram analisados íons mono e bivalentes de sódio e níquel 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

Membrana	$E_{\%} Na^{+1}$	$E_{mg/L} Na^{+1}$	$E_{\%} Ni^{+2}$	$E_{mg/L} Ni^{+2}$
MCP	10,3	90	15,4	500
MDP	10,4	100	*	*
MTP	5,6	50	*	*
Selemion®	10,4	100	20,4	700

* Ensaio não realizado devido a elevada Resistência Elétrica da Membrana.

As membranas produzidas, tanto para extração de sódio quanto níquel, a MCP mostra melhor desempenho, comparando-se com a Comercial Selemion® CMT.

Alguns ensaios não puderam ser realizados, visto que a resistência elétrica das membranas a passagem de íons estava muito elevada, ocasionando elevado consumo de energia do potencial de eletrodialise, provavelmente devido ao tipo de processamento utilizado.

Conclusões

Como conclusão geral deste trabalho, pode-se afirmar que os polímeros condutores, em especial a polianilina podem ser utilizados em membranas para eletrodialise.

Os resultados obtidos para a espectrometria Raman indicam a incorporação da Polianilina na matriz polimérica.

A análise da condutividade comprovou a eficiência da dopagem das Polianilinas, bem como a diminuição da condutividade elétrica nas membranas, provavelmente devido ao método de processamento utilizado.

O transporte dos íons Na^{+1} e Ni^{+2} através das membranas produzidas foi mais significativo para a MCP, visto que o transporte de Ni^{+2} não pode ser realizado para as membranas MDP e MTP devido a elevada resistência elétrica da membrana.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq, Capes e FAPERGS 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. C. A. Ferreira; F. D. R. Amado; E. Gondran; J. Z. Ferreira; M. A. S. Rodrigues. *Journal of Membrane Science*. 2009, 330, 227-232.
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. F. D. R. Amado, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
6. Silva, J.E.P; Temperini, M.L.A; Torresi, S.I.C. *Electrochemical Acta*, 44, p 1887-1891 (1999).