

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS ÍON SELETIVAS ANIÔNICAS E CATIÔNICAS
PARA USO EM ELETRODIÁLISE**

Franciéli Müller
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS ÍON SELETIVAS ANIÔNICAS E CATIÔNICAS
PARA USO EM ELETRODIÁLISE**

Franciéli Müller

Tese para obtenção do título de
Doutora em Engenharia

Porto Alegre
2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais
PPGE3M

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS ÍON SELETIVAS ANIÔNICAS E CATIÔNICAS
PARA USO EM ELETRODIÁLISE**

Franciélli Müller
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado em co-tutela no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e no Programa de Master e Doutorado em Polímeros e Biopolímeros da Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais (UFRGS)
Especialidad: Polímeros y Biopolímeros (UPC)

Porto Alegre
2013

Franciéli Müller, M. Sc.

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS ÍON SELETIVAS ANIÔNICAS E CATIÔNICAS
PARA USO EM ELETRODIÁLISE**

TESE DE DOUTORADO

Orientadores: Dr. Carlos Arthur Ferreira
Dra. Elaine Armelin Diggroc

Banca Examinadora:

Dr. Carlos Alemán Llansó – Universitat Politècnica de Catalunya – Barcelona -
Espanha

Dr. Franco Dani Rico Amado - Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas
– UESC

Dr. Francesc Estrany Coda - Universitat Politècnica de Catalunya – Barcelona -
Espanha

Dra. Jane Zoppas Ferreira – PPGE3M - UFRGS

Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues – Instituto de Ciências Exatas e
Tecnológicas - FEEVALE

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

"Fazer o melhor que pudermos no momento atual nos coloca no melhor lugar possível no próximo momento".

Oprah Winfrey

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu mais sincero reconhecimento.

Ao Professor Carlos Arthur Ferreira do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), o meu reconhecimento pela orientação, auxílio e dedicação no desenvolvimento desta Tese e por todo apoio durante a minha pós-graduação.

À Professora Elaine Armelin Diggroc, do Grupo de Innovación en Materiales e Ingeniería Molecular (IMEM), do Departamento de Ingeniería Química da Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), pela orientação no desenvolvimento desta Tese, por seus sábios conselhos, sua entrega, paixão pela ciência e pelo tempo que me dedicou para a realização deste trabalho. Muito obrigada por ter apoiado com muito interesse e dedicação a execução deste trabalho em todas as suas etapas.

Aos demais professores do PPGE3M, que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento durante esta caminhada.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGE3M e ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, assim como ao Departamento de Ingeniería Química da UPC e em especial ao grupo IMEM pela oportunidade de realizar parte de meu doutorado em suas dependências.

A CAPES pela concessão das bolsas de doutorado e doutorado-sanduíche, mediante as quais foi possível a realização do meu doutorado na UFRGS e também o período junto a UPC.

A UFRGS, PPGE3M, CNPq, CAPES e FAPERGS pelo suporte técnico e financeiro para a realização de meu doutorado.

Às alunas bolsistas de iniciação científica, Juliana Schramm e Rafaela Andretta, pela amizade e colaboração na realização dos muitos experimentos durante a realização deste trabalho.

Aos amigos e demais professores do Grupo de Innovación en Materiales e Ingeniería Molecular (IMEM), muito obrigada pela amizade, acolhida, atenção e bem-estar proporcionado durante a minha estada no laboratório.

Aos amigos e colegas do LAPOL e LACOR, muito obrigada pela amizade, parceria, estímulo e por todos os ótimos momentos vividos em suas companhias.

À minha família e em especial aos meus pais, Ilário e Ivone e minhas irmãs, Carla e Ângela, por todo apoio incondicional, por todo incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu esposo Jader, por sua cumplicidade, paciência e inestimável companheirismo.

Ao *Centro de Recerca en NanoEnginyeria* (CRnE) da UPC e sua equipe técnica, a Dra. Lourdes Franco e Dr. Antxon Martinez de Illarduva e a toda a equipe da análise térmica do LAPOL, lhes agradeço pela assistência quanto ao uso de todos os diferentes equipamentos de caracterização.

Por último, quero agradecer a todas as pessoas que de um modo ou outro estiveram ao meu lado. Um forte abraço a todos os amigos e familiares.

PUBLICAÇÕES

Os resultados das pesquisas obtidos durante o período do doutorado (09/2009 – 08/2013) foram publicados ou enviados para sua publicação nas seguintes revistas científicas:

[1] “*Transport of Metallic Ions through Polyaniline-Containing Composite Membranes*”. Carlos A. Ferreira, Jordi Casanova, Marco A. S. Rodrigues, Franciéli Müller, Elaine Armelin, Carlos Alemán. *J. Chem. Eng. Sci.* **2010**, 55, 4801-4807.

[2] “*Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-Suportados a partir de Polianilina: Síntese, Caracterização e Aplicação*”. Franciéli Müller, Franco D. R. Amado, Marco A. S. Rodrigues, Carlos A. Ferreira. *Polímeros.* **2011**, 21, 1-6.

[3] “*New Sulfonated Polystyrene and Styrene Ethylene/Butylene Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis*”. Franciéli Müller, Carlos A. Ferreira, Lourdes Franco, Jordi Puiggali, Carlos Alemán, Elaine Armelin. *J. Phys. Chem. B.* **2012**, 116, 11767-11779.

[4] “*Electrochemical Impedance Spectroscopy employed in the study of the conductivity properties in membranes for electrodialysis*”. Franciéli Müller, Carlos A. Ferreira, Elaine Armelin, Carlos Alemán. *Manuscrito em preparação*, **2013**.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Uma parte do trabalho experimental realizado durante o doutorado foi divulgado em diversos congressos de âmbito nacional e internacional. Na continuação, se detalham os congressos em questão:

- 10º CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 13-17 Outubro, 2009, Foz do Iguaçu, Brasil. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COM POLÍMERO CONVENCIONAL E POLIANILINA PARA USO EM ELETRODIÁLISE.
Franciélli Müller, Ianto C. L. Rocha, Juliana Schramm, Marco A. S. Rodrigues, Carlos Alemán, Carlos A. Ferreira.
- 10º CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros, 13-17 Outubro, 2009, Foz do Iguaçu, Brasil. DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CATIONICAS A PARTIR DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO E POLIANILINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES.
Franciélli Müller, Ianto C. L. Rocha, Juliana Schramm, Marco A. S. Rodrigues, Carlos A. Ferreira.
- 19º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21-25 Novembro, 2010, Campos do Jordão, Brasil.
MEMBRANA POLIMÉRICA ÍON SELETIVA COMPOSTA DE POLIESTIRENO (PS) E COPOLÍMERO EM BLOCO DE ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO (SEBS), SULFONADOS, PARA USO EM ELETRODIÁLISE
Franciélli Müller, Juliana Schramm, Marco A. S. Rodrigues, Carlos A. Ferreira.
- CITEM 2010 - VII Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology, 11-14 Abril, 2010, Sintra, Portugal.

UTILIZAÇÃO DE POLIANILINA EM MATRIZ DE POLÍMERO CONVENCIONAL PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANAS CATIONICAS APLICADAS AO TRATAMENTO DE SOLUÇÕES COM NÍQUEL POR ELETRODIÁLISE.

Franco D. R. Amado, Franciéli Müller, Marco A. S. Rodrigues, Jane Z. Ferreira, FERREIRA, Carlos A. Ferreira.

- XII International Macromolecular Colloquium (IMC) and the 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNAPOL), 7-10 Setembro, 2010, Gramado, Brasil.

HIGH IMPACT POLYSTYRENE (HIPS) AND STYRENE-BUTADIENE BLOCK COPOLYMER (SEBS), SULPHONATED, AS BASIS FOR PRODUCTION OF ION-SELECTIVE POLYMERIC MEMBRANE FOR USE IN ELECTRODIALYSIS.

Franciéli Müller, Juliana Schramm, Carlos A. Ferreira.

- ANQUE/ICCE – International Congress in Chemical Engineering, 24-27 Junho, 2012, Sevilla, Espanha.

ION-EXCHANGE MEMBRANES BASED ON SULFONATED POLYSTYRENE AND STYRENE-ETHYLENE/BUTYLENE-STYRENE BLOCK COPOLYMERS FOR APPLICATIONS IN ELECTRODIALYSIS.

Franciéli Müller, Carlos A. Ferreira, José I. Iribarren, Carlos Alemán, Elaine Armelin.

- XIII Simpósio Latinoamericano de Polímeros, XI Congreso Iberoamericano de Polímeros y V Conferencia Andina 'PVC y Sustentabilidad', 23-26 Setembro, 2012, Bogotá, Colômbia.

INFLUENCE OF POLYSTYRENE MOLECULAR WEIGHT ON THE PROPERTIES OF CATION SELECTIVE MEMBRANES COMPOSED OF PS AND SEBS.

Franciéli Müller, Rafaela Andretta, Carlos Alemán, Elaine Armelin, Carlos A. Ferreira.

- 20° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 4-8 Novembro, 2012, Joinville, Brasil.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ÂNION SELETIVAS PARA UTILIZAÇÃO EM SISTEMA DE ELETRODIÁLISE.

Franciéli Müller, Mauro R. da Silveira, Rafaela Andretta, Carlos A. Ferreira, Andréa M. Bernardes.

- Frontier in polymers science, 21-23 Maio, 2013, Sitges (Barcelona), Espanha.
TRANSPORT OF IONS INSIDE POLYMERIC CATION EXCHANGE MEMBRANES: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES.

Elaine Armelin, Estér C. Mateo, Franciéli Müller, Oscar Bertran, Carlos A. Ferreira, Carlos Alemán.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
PUBLICAÇÕES	VIII
PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS.....	IX
SUMÁRIO	XII
LISTA DE TABELAS.....	XIX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XX
RESUMO	XXIII
RESUMEN.....	XXIV
ABSTRACT.....	XXV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 ELETRODIÁLISE	4
3.1.1 Parâmetros de controle da eletrodialise	6
3.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	11
3.2.1 Classificação das membranas poliméricas íon seletivas	12
3.2.2 Fatores que afetam a seletividade das membranas	16
3.2.3 Morfologia das membranas	17
3.2.4 Membranas para eletrodialise	18
3.2.5 Caracterização das membranas.....	23
3.3 MEMBRANA COM POLIESTIRENO (PS) E COPOLÍMERO EM BLOCO DE ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO (SEBS).....	24
3.3.1 Poliestireno	24
3.3.2 Copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS)	25
3.4 MEMBRANAS ÍON SELETIVAS COM POLÍMEROS CONDUTORES (PICs)	27
3.4.1 Polianilina (PAni)	27
3.4.2 Técnicas de obtenção de membranas com PICs	29
3.5 MEMBRANAS ÍON SELETIVAS A PARTIR DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)	33

4 EXPERIMENTAL	35
4.1 MATERIAIS.....	35
4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA.....	36
4.3 SÍNTESE DAS MEMBRANAS CATIONICAS.....	36
4.4 SÍNTESE DAS MEMBRANAS ANIÔNICAS	38
4.4.1 Síntese do QPVA	38
4.4.2 Preparação das membranas	40
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	40
4.5.1 Absorção de água (Swelling) e Capacidade de troca iônica (CTI).....	40
4.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica	42
4.5.3 Grau de sulfonação.....	42
4.5.4 Viscosidade intrínseca	43
4.5.5 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	43
4.5.6 Análise termogravimétrica (TGA)	43
4.5.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	43
4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.5.9 Microscopia de força atômica (AFM).....	44
4.5.10 Propriedades mecânicas	44
4.5.11 Eletrodiálise.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CATIONICAS.....	48
5.1.1 Grau de sulfonação (GS%), Capacidade de troca iônica (CTI), Absorção de água (Swelling), Condutividade e Parâmetro de solubilidade.....	48
5.1.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	52
5.1.3 Análise térmica.....	54
5.1.4 Propriedades mecânicas	59
5.1.5 Morfologia	61
5.1.6 Estudo da seletividade das membranas	66
5.1.6.1 Extração percentual dos cátions metálicos.....	66
5.1.6.2 Extração percentual dos cátions metálicos.....	67
5.1.6.3 Determinação das curvas de potencial.....	69
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS ANIÔNICAS.....	74
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	77
5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)	78

5.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	80
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
5.2.6 Estudo da seletividade das membranas	84
6 CONCLUSÃO	90
6 CONCLUSION	92
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de um sistema de eletrodialise, contemplando um par de membranas (catiônica e aniônica).	5
Figura 2 – Perfil da concentração do contra-íon nas camadas de polarização em uma membrana.....	8
Figura 3 - Curva corrente-potencial para uma membrana íon seletiva [29].	10
Figura 4 – Esquema de polimerização para obtenção de uma membrana catiônica [40].....	13
Figura 5 – Etapas para obtenção de uma membrana aniônica [40].....	14
Figura 6 – Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon seletiva catiônica homogênea.	14
Figura 7 - Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon seletiva catiônica heterogênea.	15
Figura 8 – Movimento de contra-íons através de membranas íon seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas.....	16
Figura 9 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas [37].	18
Figura 10 – Representação esquemática de uma membrana íon seletiva catiônica [42].....	19
Figura 11 – Fórmula estrutural do poliestireno (PS).	24
Figura 12 - Estrutura química do copolímero em bloco (SEBS).	25
Figura 13 – Representação simplificada da estrutura de um copolímero em bloco do tipo SEBS [51].....	25
Figura 14 – Sequência da reação de sulfonação da membrana PS/SEBS.....	26
Figura 15 – Estrutura geral da PANi.	27
Figura 16 – Estruturas ideais da PANi [52].	28
Figura 17 - Fórmula estrutural do PVA.	33
Figura 18 – Estrutura química da PANi dopada com CSA (X').....	36
Figura 19 – Imagens digitais das membranas sintetizadas: (A) PS/SEBS; (B) PS/SEBS/PAni; (C) HIPS/SEBS_TA; (D) HIPS/SEBS e (E) HIPS/SEBS/PAni..	38
Figura 20 – Sequência da reação para formação do QPVA.	39
Figura 21 - Produto (QPVA) obtido após síntese.	39
Figura 22 – Sistema usado para medidas de condutividade: (a) Arranjo da célula (A)	

Parafusos e porcas usados para fixar a célula, (B) Blocos de Teflon [®] , (C) Eletrodos de contato de aço inoxidável, (D) Membrana polimérica e (b) Célula fechada.....	42
Figura 23 – Célula de ED de bancada de cinco compartimentos.	45
Figura 24– Célula de três compartimentos usada para eletrodialise.	46
Figura 25 – Estrutura química das membranas: a) comercial Selemion [®] AMV (aniônica) e b) comercial Selemion [®] CMT (catiônica) [75].....	46
Figura 26 – Espectros de RMN ¹ H para as membranas (a) HIPS/SEBS, (b) PS/SEBS e polímeros individuais (c) HIPS, (d) SEBS e (e) PS.....	52
Figura 27 – Espectros FTIR-ATR (a) polímeros individuais de PS e SEBS e da membrana sulfonada de PS/SEBS; (b) polímeros individuais de HIPS e SEBS e da membrana sulfonada de HIPS/SEBS. Asterisco indica os estiramentos das vibrações de C-H “no e fora” do plano.	54
Figura 28 – Termogramas de DSC das membranas PS/SEBS e HIPS/SEBS, comparadas com os polímeros individuais (PS, SEBS e HIPS). Todas as curvas se referem ao segundo aquecimento.	56
Figura 29 – Análise termogravimétrica das (a) amostras individuais dos polímeros PS, HIPS e SEBS e (b) membranas HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS, HIPS/SEBS/PAni, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni.....	58
Figura 30 – Curvas de tensão x deformação para as membranas previamente secas em estufa a vácuo com temperatura de 60°C (seca) e expostas a câmara úmida (TU 100%, úmida): a) PS/SEBS, b) PS/SEBS/PAni, c) HIPS/SEBS e d) HIPS/SEBS/PAni.	60
Figura 31 – Micrografia de MEV para os polímeros individuais usados como referência: (a) PS, (b) HIPS e (c) SEBS. A inserção em uma parte de alta ampliação denota uma imagem mostrando a porosidade dentro do filme de PS preparado por evaporação do solvente e seco a temperatura ambiente (escala: 2 µm).	62
Figura 32 – Micrografias da superfície das membranas PS/SEBS: (a) baixa ampliação (antes do tratamento); (b) elevada ampliação (antes do tratamento); (c) baixa ampliação (depois do tratamento); e (d) PS/SEBS/PAni (depois do tratamento).	63
Figura 33 – Micrografias das membranas HIPS/SEBS: (a) baixa ampliação (antes do tratamento), (b) elevada ampliação (antes do tratamento), (c) baixa ampliação (depois do tratamento) e (d) HIPS/SEBS/PAni (depois do tratamento).	64
Figura 34 – Imagens topográficas da superfície das membranas: (a) PS/SEBS, (b) PS/SEBS/PAni, (c) HIPS/SEBS e (d) HIPS/SEBS/PAni. Esquerda: Imagem frontal. Direita: Imagem 3D.	65

Figura 35 - Extração percentual de sódio, níquel e cromo para as membranas Selemion [®] CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	68
Figura 36 - Extração percentual de sódio, níquel e cromo para as membranas Selemion [®] CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	69
Figura 37 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Na ⁺ : (a) membranas Selemion [®] CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni e (b) membranas Selemion [®] CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	71
Figura 38 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Ni ²⁺ : (a) membranas Selemion [®] CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni e (b) membranas Selemion [®] CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	72
Figura 39 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Cr ³⁺ : (a) membranas Selemion [®] CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni e (b) membranas Selemion [®] CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	73
Figura 40 – Representação esquemática das reações a) QPVA e glutaraldeído e b) QPVA e anidrido maleico.	75
Figura 41 - Espectro FTIR das amostras (a) PVA, (b) QPVA, (c) QPVA/GA_2,5, (d) QPVA/GA_5, (e) QPVA/MA_2,5 e (f) QPVA/MA_5.	77
Figura 42 - Análise termogravimétrica das membranas aniônicas produzidas.	79
Figura 43 – Termograma DSC das membranas QPVA/MA comparadas com os polímeros individuais no primeiro e segundo aquecimentos.	81
Figura 44 - Termograma DSC das membranas QPVA/GA comparadas com os polímeros individuais no primeiro e segundo aquecimentos.	82
Figura 45 - Micrografia de MEV para as membranas aniônicas: (A) QPVA/GA_2,5 (B) QPVA/GA_5 (C) QPVA/MA_2,5 e (D) QPVA/MA_5. (Magnificação: 10µm)	84
Figura 46 - Extração percentual de cloreto e nitrato para as membranas Selemion [®] AMV, QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	85
Figura 47 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Cl ⁻ : (a) membranas Selemion [®] AMV, QPVA/GA_5, QPVA/GA_2,5 e (b) membranas Selemion [®] AMV, QPVA/MA_5, QPVA/MA_2,5. Densidade de corrente 3,5 mA/cm ²	88
Figura 48 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de NO ₃ ⁻ : (a) membranas Selemion [®] AMV, QPVA/GA_5, QPVA/GA_2,5 e (b) membranas	

Selemion® AMV, QPVA/MA_5, QPVA/MA_2,5. Densidade de corrente 3,5
mA/cm².....89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de separação por membranas comerciais [37]	12
Tabela 2 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise	20
Tabela 3 - Aplicação dos processos de separação por membranas [37].....	22
Tabela 4 - Características das membranas catiônicas	37
Tabela 5 – Características das membranas aniônicas	40
Tabela 6 – Viscosidade intrínseca, Grau de sulfonação (GS%), Absorção de água (Swelling), Capacidade de troca iônica (CTI) e Condutividade medidos para as membranas produzidas com PS ou HIPS, com ou sem PANi	50
Tabela 7 – Propriedades térmicas das membranas sulfonadas e dos polímeros individuais (PS, HIPS e SEBS)	56
Tabela 8 – Propriedade mecânicas obtidas para as membranas cátion seletivas	60
Tabela 9 - Densidades de corrente limite (i_{lim}) correspondentes a cada membrana segundo curvas de polarização.....	67
Tabela 10 - Extração percentual ($E\%$) e Extração em mg/L ($E_{mg/L}$) relacionando o metal permeado com a membrana utilizada. Tempo de ensaio: 240 min	68
Tabela 11 – Espessura, Absorção de água (Swelling) e Capacidade de troca iônica (CTI) medidas para as membranas aniônicas produzidas.....	76
Tabela 12 - Extração percentual ($E\%$) e Extração em mg/L ($E_{mg/L}$) relacionando o íon permeado com a membrana utilizada. Tempo de ensaio: 240 min	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	área da membrana (cm ²)
AEM	membrana aniônica
AFM	microscopia de força atômica
CDCL ₃	clorofórmio delterado
CEM	membrana catiônica
C _f	concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo final
CHMAC	cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil-trimetil-amônio
C _i	concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo zero
CrCl ₃	cloreto de cromo
CSA	ácido cânforsulfônico
CTI	capacidade de troca iônica
CVC	curvas potencial-corrente
D	diálise
DBSA	ácido dodecil benzeno sulfônico
DMSO- <i>d</i> ₆	dimetilsulfóxido delterado
DSC	calorimetria diferencial de varredura
E	potencial elétrico (V)
<i>E</i>	módulo de Young
E _%	extração percentual
ED	eletrodiálise
E _{mg/L}	extração mg/L
F	constante de Faraday (C/mol)
FeCl ₃	cloreto férrico
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
GA	glutaraldeído
GS	grau de sulfonação
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HCl	ácido clorídrico
HClO ₄	ácido perclórico

HIPS	poliestireno de alto impacto
I	corrente (mA); espessura da membrana
i_{lim}	densidade de corrente limite
IPNs	redes interpenetrantes
j	densidade de corrente (mA/cm ²)
J_i	fluxo da espécie i (mol/cm ² .s)
KOH	hidróxido de potássio
MA	anidrido maleico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MF	microfiltração
n	número de pares de membranas
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio
NaCl	cloreto de sódio
NaNO ₃	nitrato de sódio
NF	nanofiltração
NH ₄ OH	hidróxido de amônio
((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	persulfato de amônio
NiCl ₂	cloreto de níquel
η_{ine}	viscosidade inerente
N_m	número de elétrons do monômero envolvidos na reação
n_m	número de moles do monômero
N_{ox}	número de elétrons do oxidante envolvidos na reação
n_{ox}	número de moles do agente oxidante
η_{red}	viscosidade reduzida
OI	osmose inversa
PAni	polianilina
PB	polibutadieno
PE	polietileno
PG	permeação de gases
PICs	polímeros intrinsecamente condutores
PS	poliestireno cristal
p -TSA	ácido p -tolueno sulfônico
PV	pervaporação
PVA	poli(álcool vinílico)

PVAc	poli(acetato de vinila)
PVC	poli(cloreto de vinila)
R	resistência
R_a	resistência aparente do sistema (ohm)
RMN ¹ H	espectroscopia de ressonância magnética nuclear
SEBS	poli(estireno-etileno-butileno)
T_g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
t_i	número de transporte da espécie i
T_m	temperatura de fusão
T_{onset}	maior temperatura de decomposição
T^s	tempo da amostragem (s)
UF	ultrafiltração
UV	ultravioleta
V	volume do compartimento (L)
Z_i	valência da espécie i
ϵ_b	resistência à tração
$\epsilon_{\sigma \max}$	tensão máxima
σ	condutividade elétrica
σ_{\max}	tensão na ruptura

RESUMO

O objetivo principal da presente Tese de Doutorado é o desenvolvimento de membranas poliméricas aniônicas e catiônicas para tratamento de soluções que contenham íons metálicos utilizando o processo de eletrodialise. Neste trabalho foram sintetizadas membranas catiônicas a partir de poliestireno cristal (PS) ou poliestireno de alto impacto (HIPS) com copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) e polianilina (PAni) dopada com ácido canforsulfônico (CSA). Após sulfonação, as combinações dos polímeros foram usadas para produzir membranas íon seletivas por evaporação do solvente com subsequente tratamento térmico. As membranas aniônicas foram sintetizadas a partir de poli(álcool vinílico) (PVA), com inserção de grupos quaternários de amônio na matriz polimérica e posterior reticulação com glutaraldeído e anidrido maleico. Diferentes membranas foram sintetizadas com o propósito de avaliar a combinação de propriedades mecânicas, químicas, eletroquímicas e de transporte iônico. A morfologia e a estrutura das membranas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e espectroscopia de infravermelho. As transições térmicas e estabilidade de todas as membranas foram caracterizadas usando técnicas calorimétricas e comparadas com todos os polímeros individuais. Análises das propriedades físicas (ex. condutividade iônica, capacidade de troca iônica, absorção de água, estabilidade dimensional, propriedades mecânicas, etc.) mostraram que o desempenho das membranas catiônicas que contém PS, é em geral, melhor do que as membranas que contêm HIPS. Os ensaios de eletrodialise para determinação do desempenho das membranas no transporte de íons sódio, níquel, cromo, cloreto e nitrato foram realizados em células de bancada de três compartimentos e mostraram que as membranas produzidas podem ser utilizadas com êxito neste processo de separação. Membranas comerciais Selemion[®] CMT (catiônica) e AMV (aniônica) foram utilizadas para comparar as extrações percentuais dos íons indicados com as membranas produzidas.

RESUMEN

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de membranas poliméricas aniónicas y catiónicas para el tratamiento de soluciones que contienen iones metálicos utilizando el proceso de electrodiálisis. En este trabajo fueron sintetizadas membranas catiónicas a partir de poliestireno cristal (PS) o poliestireno de alto impacto (HIPS) con copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) y de polianilina (PAni) dopada con ácido canforsulfónico (CSA). Después de la sulfonación, fueron utilizadas las mezclas de los polímeros para producir las membranas iones selectivas por evaporación del disolvente con posterior tratamiento térmico. Las membranas aniónicas fueron sintetizadas a partir de poli(alcohol vinílico) (PVA), con la inserción de grupos cuaternario de amonio en la matriz del polímero y posterior reticulación con glutaraldehído y anhídrido maleico. Diferentes membranas fueron sintetizadas con el propósito de evaluar la combinación de propiedades mecánica, química, electroquímica y del transporte de iones. La morfología y estructura de las membranas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía de infrarrojo. La estabilidad y las transiciones térmicas de todas las membranas fueron caracterizadas utilizando las técnicas calorimétricas y se compararon con todos los polímeros individuales. Las propiedades físicas (por ejemplo, la conductividad iónica, capacidad de intercambio de iones, la absorción de agua, estabilidad dimensional, propiedades mecánicas, etc.) mostraron que la performance de las membranas catiónicas que contienen PS es generalmente más alta que las membranas que contienen HIPS. Los ensayos de electrodiálisis para la determinación del desempeño de las membranas en el transporte de iones sodio, níquel, cromo, cloruro y nitrato fueron realizados en una celda de laboratorio con tres compartimientos y mostraron que las membranas producidas pueden ser utilizadas con éxito en este proceso de separación. Membranas comerciales Selemion[®] CMT (catiónica) y AMV (aniónica) fueron utilizadas para comparar las extracciones porcentuales de los iones indicados con las membranas producidas.

ABSTRACT

The main objective of this Thesis is the development of anionic and cationic polymeric membranes for treatment of solution containing metallic ions using electro dialysis process. In this work were synthesized cationic membranes from crystal polystyrene (PS) or high impact polystyrene (HIPS) with styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer (SEBS) and polyaniline (PAni) doped with camphorsulfonic acid (CSA). After sulfonation, blends of polymers were used to produce ion exchange membranes by solvent-casting and subsequent thermal treatment. The anionic membranes were synthesized from poly (vinyl alcohol) (PVA), with insertion of quaternary ammonium groups in the polymeric matrix and subsequent crosslinking with glutaraldehyde and maleic anhydride. Different membranes were synthesized in order to evaluate the combination of mechanical, chemical, electrochemical and ionic transport. The morphology and structure of the membranes were investigated by scanning electron microscopy, atomic force microscopy and infrared spectroscopy. The thermal transitions and stability of all the membranes were characterized using calorimetric techniques and compared with those of the individual polymers. The physical properties (i.e., ionic conductivity, ion exchange capacity, water absorption, dimensional stability, mechanical properties, etc.) showed that the performance of cationic membranes containing PS is generally better than membranes containing HIPS. The tests for determining of performance electro dialysis membranes in the transport of sodium, nickel, chromium, chloride and nitrate ions were performed in a three compartments laboratory cell and showed that the membranes produced can be successfully used in this separation process. Selemion[®] CMT (cationic) and AMV (anionic) commercial membranes were used to compare the percentages extractions of indicated ions with the produced membranes.

1 INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos, estudos com membranas íon seletivas têm feito este tema evoluir, fazendo com que estes materiais passem de ferramentas laboratoriais para produtos industriais com impacto significativo, tanto tecnológico quanto comercial. Atualmente, as membranas íon seletivas estão recebendo uma atenção considerável e estão sendo aplicadas com êxito na dessalinização de água do mar, água salobra, tratamento de efluentes industriais a partir da remoção de contaminantes metálicos [1, 2] e, mais recentemente, também têm sido utilizadas na área de sensores específicos, tais como sensores químicos, ópticos, eletroquímicos, entre outros, com a finalidade de aumentar sua seletividade [3-6].

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 inversa [7, 8].

O processo de separação por membranas através da eletrodialise (ED) vem ocupando um espaço bastante significativo com relação ao tratamento de efluentes contendo íons metálicos. A importância tecnológica deste processo conduz a inúmeros estudos, apresentando-se como uma atrativa alternativa às unidades convencionais (processo físico-químico com produção de hidróxidos metálicos insolúveis) de operação para o transporte, separação, concentração e armazenagem destes íons. O avanço da técnica está sendo ocasionado pelo desenvolvimento de novas membranas íon seletivas e por modificações nas membranas comerciais disponíveis, com a finalidade de melhorar suas propriedades de transporte [8-10].

No Brasil, as membranas atualmente utilizadas neste processo de separação são importadas, o que estimula a pesquisa e desenvolvimento desta tecnologia para beneficiamento às indústrias nacionais. É estratégico e muito importante que várias instituições no Brasil desprendam interesse em diferentes aspectos para a tecnologia de membranas, para assim poder em médio prazo, capacitar e desenvolver empresas no setor, capazes de competir no mercado futuro com as já

existentes empresas internacionais. Entretanto, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento e caracterização de membranas poliméricas aniônicas e catiônicas para utilização em eletrodialise, utilizando como polímero de base o poliestireno para as membranas catiônicas e o poli (álcool vinílico) para as membranas aniônicas.

A possibilidade de fabricar membranas para eletrodialise utilizando tais polímeros, combinados com o copolímero SEBS e polímero condutor, polianilina (PAni) dopada com CSA, pode se tornar uma alternativa para substituir as membranas existentes no mercado brasileiro, tornando o processo de eletrodialise mais acessível e viável às indústrias locais. Além do mais, estimula o desenvolvimento de novas tecnologias, mais baratas, eficientes e que possibilitam ampliar o nicho de aplicações industriais.

Nesse sentido, esta tese de doutorado se propõe a estudar alguns assuntos relevantes para o desenvolvimento de membranas, tais como: membranas com polímeros convencionais e polímero condutor (em especial a polianilina dopada com CSA); as variáveis que influenciam a síntese de membranas dando ênfase às variáveis que afetam as propriedades mecânicas e o desempenho das membranas no processo de eletrodialise. Com relação ao procedimento experimental, serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada ao longo da realização do trabalho, sendo também especificados os equipamentos utilizados na caracterização dos polímeros e das membranas, bem como os empregados para os ensaios de eletrodialise. Na sequência serão apresentados os resultados, as conclusões gerais destes e sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVO

Tendo em vista a importância e aplicabilidade de membranas íon seletivas para a operação de um sistema de eletrodialise, o objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento e caracterização de membranas poliméricas catiônicas e aniônicas para aplicação no tratamento de soluções que contenham íons metálicos utilizando o processo de eletrodialise. São objetivos específicos deste trabalho, otimizar o processo de síntese e determinar a permeabilidade das membranas em soluções contendo íons sódio, níquel, cromo, cloreto e nitrato, além de realizar a análise química das soluções previamente tratadas por eletrodialise.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica aborda conceitos, definições, classificações e tipos de membranas utilizadas em eletrodialise. Estão descritos ainda o mecanismo de condução de íons em membranas poliméricas, os tipos de polímeros utilizados, as técnicas e os métodos de análise das membranas.

3.1 ELETRODIÁLISE

A eletrodialise é um processo de separação por membranas no qual espécies iônicas em solução são transportadas, através de membranas íon seletivas e sob a influência de um campo elétrico, permitindo transformar uma solução eletrolítica em duas outras, uma mais concentrada e uma mais diluída que a concentração original [11, 12]. Embora seu princípio seja conhecido há mais de 100 anos, seu desenvolvimento como processo industrial ocorreu somente a partir dos anos 50, com o desenvolvimento de membranas íon seletivas estáveis, de baixa resistência elétrica e com uma alta seletividade. Atualmente representa um dos mais importantes métodos de separação por membranas para dessalinização de água salobra e água do mar.

A eletrodialise é também aplicada na desmineralização de ácidos orgânicos e açúcares, separação de proteínas e aminoácidos, concentração de ácidos minerais, preparação de soluções isotônicas, estabilização do vinho e tratamento de efluentes industriais [13-18].

Na eletrodialise as membranas são dispostas alternadamente entre dois eletrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), posicionados nas extremidades do sistema. As membranas são separadas uma das outras por espaçadores que formam compartimentos através dos quais as soluções possam circular. Este conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos denomina-se de "stack". Se uma solução contendo espécies iônicas é introduzida nestes compartimentos e um campo elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os

cátions migram em direção ao cátodo e os ânions, em direção ao ânodo.

Como as membranas possuem a capacidade de serem permeáveis a um tipo de íon e excluírem outro, os cátions passam pelas membranas catiônicas, mas são retidos pelas membranas aniônicas. Do mesmo modo, os ânions passam pelas membranas aniônicas, e são retidos pelas membranas catiônicas. Assim haverá um aumento na concentração dos íons em alguns compartimentos (compartimentos de concentração) enquanto em outros haverá uma diminuição na concentração (compartimentos de diluição) conforme Figura 1 [19].

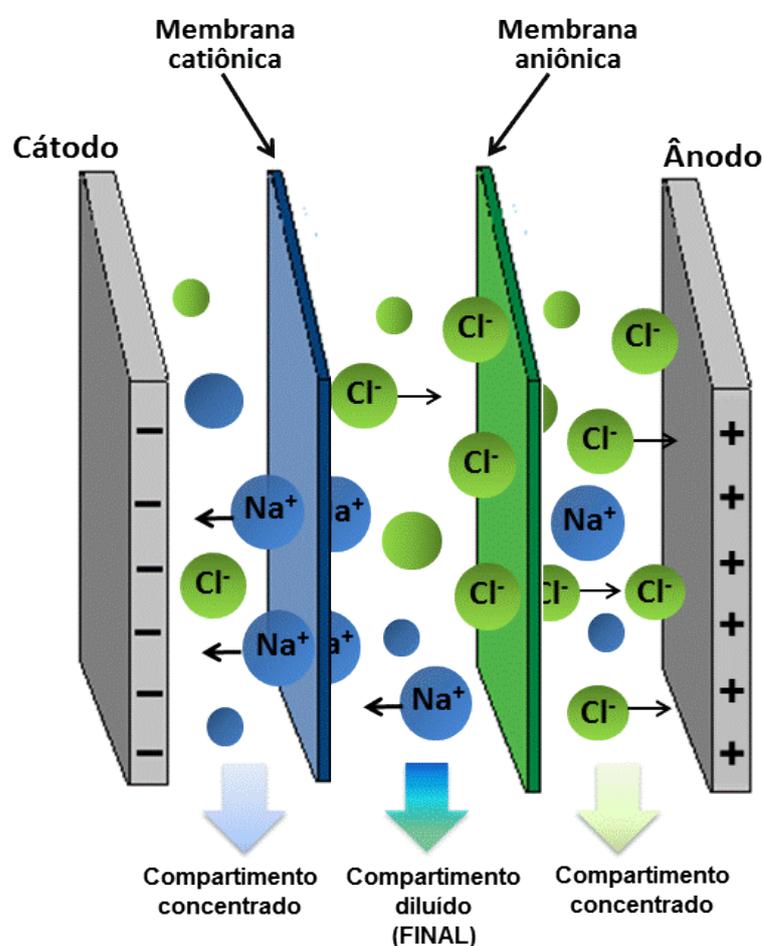


Figura 1 – Representação esquemática de um sistema de eletrodialise, contemplando um par de membranas (catiônica e aniônica).

Uma vantagem significativa desta técnica, comum a outros processos de separação por membrana, é o consumo relativamente baixo de energia requerido. Quando aplicada ao tratamento de efluentes industriais, a eletrodialise apresenta a vantagem de possibilitar a reutilização e recuperação de água e das substâncias químicas presentes [20].

3.1.1 Parâmetros de controle da eletrodialise

A condutividade iônica, a concentração e pH do eletrólito, a corrente elétrica e potencial aplicado, são parâmetros básicos do controle de um sistema de eletrodialise. Entretanto para garantir a viabilidade técnica e um eficiente uso do processo de eletrodialise é fundamental conhecer o comportamento eletroquímico das membranas íon seletivas como sua estabilidade, condutividade e seletividade. Deve-se também respeitar algumas condições específicas dos processos eletroquímicos como polarização por concentração e a densidade de corrente limite.

Os principais parâmetros de avaliação do processo de eletrodialise são número de transporte, extração percentual e resistência elétrica do sistema. Através destes parâmetros pode-se determinar qual membrana é mais adequada e qual é a densidade de corrente limite máxima que pode ser utilizada para uma determinada aplicação.

3.1.1.1 Número de transporte

O número de transporte é utilizado como parâmetro para eletrodialise para muitos autores [21-23]. O número de transporte é a determinação da transferência iônica de diferentes íons através das membranas e é calculada utilizando a equação 1.

$$t_i = \frac{z_i \cdot J_i \cdot F \cdot 1000}{j} \quad (1)$$

Onde: t_i é o número de transporte da espécie i ; z_i é a valência da espécie i ; J_i é o fluxo da espécie i (mol/cm².s); F é a constante de Faraday (C/mol) e j é a densidade de corrente (mA/cm²).

O valor do fluxo da espécie i pode ser calculado pela equação 2.

$$J_i = \frac{V(C_i^s - C_i^o)}{A \cdot T^s} \quad (2)$$

Onde: V é o volume do compartimento (L), C_i^s é a concentração da espécie i no tempo t^s (mol/L); C_i^o é a concentração inicial da espécie i (mol/L); A é a área da membrana (cm²); e t^s é o tempo da amostragem (s).

3.1.1.2 Extração percentual

Expressa percentualmente quanto de massa do íon em questão foi transferido do diluído para o concentrado, conforme equação 3 [24, 25].

$$E_p \% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

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

3.1.1.3 Resistência elétrica do sistema

A resistência elétrica do sistema pode ser conhecida através da determinação de sua resistência aparente, incluindo-se as resistências da membrana e da solução. A resistência da membrana varia de acordo com a natureza do polímero e do processo utilizado para sua fabricação. Ela é dependente da espessura da membrana e será tanto menor quanto mais hidrofílica for a membrana.

A resistência da solução varia se a mesma for ou não agitada, e é inversamente proporcional à concentração. A resistência aparente inclui as resistências associadas aos eletrodos e as sobre voltagens das reações que ocorrem nos eletrodos e é dada pela equação 4 [26].

$$R_a = \frac{EA}{nI} \quad (4)$$

Onde: R_a é a resistência aparente do sistema (ohm); E é a diferença de potencial entre os dois eletrodos (V); A é a área das membranas (cm²); n é o número de pares de membranas e I a densidade de corrente (mA/cm²).

3.1.1.4 Polarização por concentração e corrente limite

Em um processo de eletrodialise deseja-se se operar a densidades de corrente abaixo da corrente limite, com o objetivo de adquirir o máximo fluxo de íon por unidade de área da membrana. Porém, os níveis de operação são restringidos pela polarização por concentração [27]. Esta polarização ocorre devido à diferença do número de transporte dos íons na membrana e na solução, podendo ser descrita assumindo camadas limites de difusão próximas a superfície da membrana, conforme pode ser observado na Figura 2 [13, 27].

No seio da solução cátions e ânions carregam quantidades aproximadamente iguais de corrente. Já na membrana, devido à exclusão dos co-íons, a corrente é quase que exclusivamente carregada pelos contra-íons. Este comportamento leva a um transporte iônico na membrana muito maior que na solução. Com isso, gradientes de concentração são formados em regiões adjacentes a membrana, denominadas camadas limite de difusão.

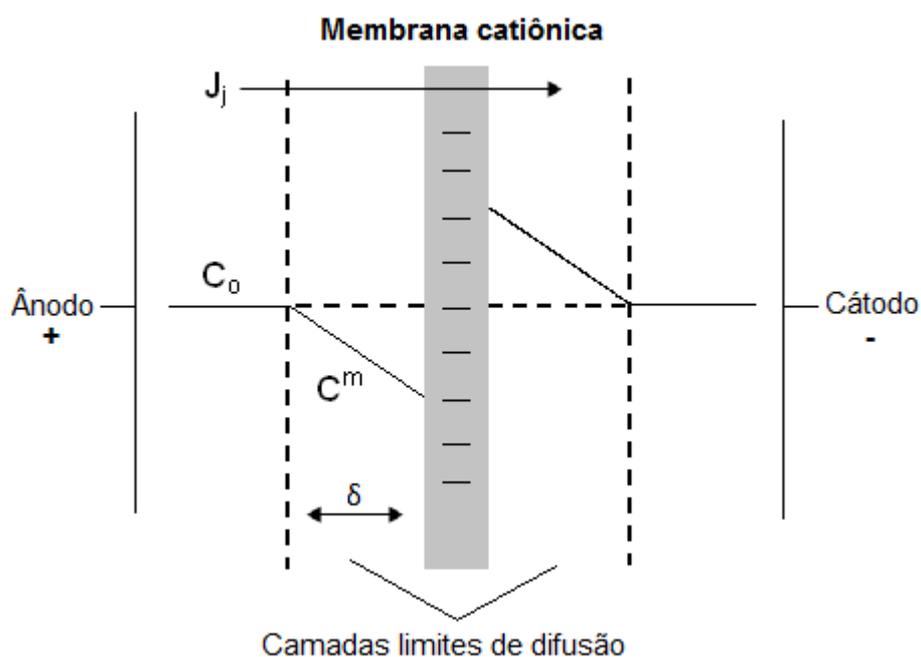


Figura 2 – Perfil da concentração do contra-íon nas camadas de polarização em uma membrana.

(J_i é o fluxo do contra-íon através da membrana, C_0 é a concentração do sal no seio da solução, C^m é a concentração do sal na superfície da membrana, δ é a espessura da camada limite).

Se uma corrente elétrica excessivamente alta for aplicada, a concentração de íons na camada estagnante próxima à membrana cai à zero. Da mesma forma, no outro lado da membrana, vai ocorrer um acúmulo de íons, uma vez que estes chegarão a uma taxa maior do que conseguem difundir para o seio da solução.

Quando esta situação for atingida, o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons até a membrana através da camada estagnante. O valor da corrente em que isso ocorre é denominado corrente limite. A corrente limite é denominada, portanto, como o primeiro valor de corrente no qual o processo passa a ser limitado por difusão [28].

Se na eletrodialise a densidade de corrente limite é excedida, a eficiência do processo diminuirá drasticamente devido a um aumento na resistência elétrica da solução. Além disso, efeitos como a dissociação da água em íons H^+ e OH^- podem ocorrer, causando mudança no pH das soluções na superfície das membranas, causando problemas operacionais adicionais como “scaling” (depósito de hidróxidos metálicos na superfície das membranas). Caso as membranas não sejam resistentes o suficiente a ambientes ácidos ou alcalinos, também pode ocorrer a degradação das mesmas.

Uma das maneiras de se obter o valor desta corrente limite é através das curvas de polarização, ou curvas potencial-corrente (CVC) [29]. A densidade de corrente limite é determinada a partir do método que relaciona a densidade de corrente aplicada, i , com o potencial da membrana obtido [13, 30]. Quando uma membrana íon seletiva é colocada entre duas soluções eletrolíticas, a resposta da densidade de corrente em função do potencial da membrana, representada esquematicamente na Figura 3, é composta por três regiões distintas que permitem identificar a ocorrência de polarização por concentração e determinar o valor da densidade de corrente limite.

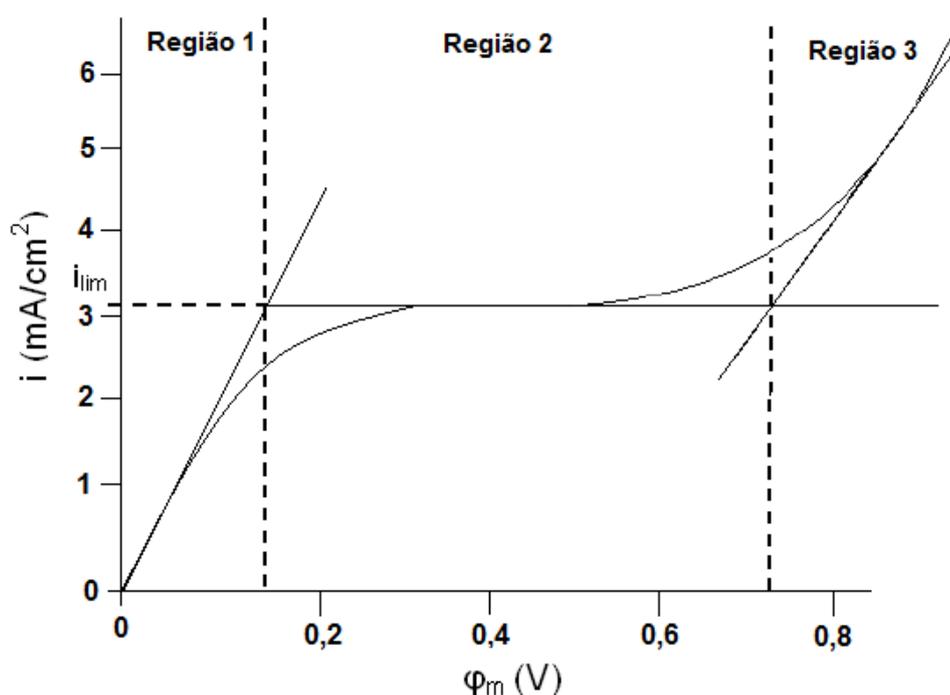


Figura 3 - Curva corrente-potencial para uma membrana íon seletiva [29].

Região 1 - Caracterizada por uma região quase ôhmica da densidade de corrente com relação ao potencial da membrana. Este comportamento corresponde a um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução.

Região 2 – Caracterizada por um patamar correspondendo a densidade de corrente limite onde é produzido um aumento brusco do potencial da membrana, como consequência da polarização pelo transporte de massa: a concentração das espécies iônicas que atravessam a membrana atinge valores próximos a zero na superfície da membrana, ao diminuir bruscamente através da camada limite de difusão.

Região 3 – Caracterizada por um novo aumento da densidade de corrente, a qual pode ser atribuída a distintos fenômenos que acompanham a polarização por concentração: (1) dissociação da água; (2) movimentação dos íons; (3) convecção gravitacional; (4) eletro-convecção [28, 31].

As curvas normalmente são obtidas em uma célula de eletrodialise composta por uma membrana íon seletiva separando dois compartimentos contendo soluções em estudo. Os ensaios consistem de um aumento escalonado da densidade de corrente registrando o potencial da membrana correspondente a cada 2 minutos

num período de estabilização do sistema, de maneira a se obter as curvas, ponto a ponto. O potencial da membrana é medido entre dois eletrodos de referência dispostos próximo a superfície da membrana.

3.2 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

De um modo geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. O fluxo do material através da membrana é favorecido pela variação de força motriz, variação de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura [32-34].

Membranas poliméricas apresentam diversas aplicações que estão relacionadas às características inerentes do material utilizado na sua fabricação. Tanto os materiais poliméricos como os procedimentos utilizados na produção das membranas conduzem ao desenvolvimento de materiais com propriedades específicas.

Mesmo com o atual desenvolvimento da indústria de polímeros, existem poucos polímeros comerciais que podem ser utilizados eficientemente como membranas nas suas diversas aplicações, havendo a necessidade, na maioria das vezes, de se modificar e/ou de se combinar polímeros para que o material se torne mais adequado ao seu papel como membrana [35].

Entre as formas de se misturar polímeros para a confecção de membranas, destacam-se as blendas, as redes interpenetrantes (IPNs) e a copolimerização. Tais misturas objetivam a formação de polímeros contendo grupos iônicos, denominados ionômeros, que apresentam importância fundamental no desenvolvimento de membranas com características especiais.

Os procedimentos complementares para a produção de membranas poliméricas compreendem geralmente reações de funcionalização dos polímeros, de modo a incluir grupos funcionais que propiciem sua utilização como membrana [36]. Os principais processos de separação por membranas com aplicação industriais estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Processos de separação por membranas comerciais [37]

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que Permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão	Água e sólidos dissolvidos	Clarificação de vinhos e cervejas; Concentração de células; Oxigenação de sangue Bioreatores a membrana
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 - 7 atm)	Colóides e Macromoléculas	Água (Solvente); Sais solúveis de baixa massa molar	Fracionamento / concentração de proteínas;
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar. Média 500<MM<2000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas;
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar >5000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar	Hemodiálise; rim artificial; Recuperação de NaOH
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração soluções salinas; Purificação de águas
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Recuperação de hidrogênio; Separação CO ₂ /CH ₄ ; Fracionamento do ar
Pervaporação (PV)	Pressão de ar	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	Desidratação de alcoóis; Eliminação de VOC da água

3.2.1 Classificação das membranas poliméricas íon seletivas

Em função de sua composição e procedimento de preparação, as membranas poliméricas íon seletivas para eletrodiálise dividem-se em dois grupos, as membranas homogêneas e as heterogêneas [38, 39].

3.2.1.1 Membranas homogêneas

Para sintetizar membranas íon seletivas homogêneas, alguns fatores, classificados em três categorias são observados para introduzir grupos funcionais na matriz polimérica:

- Um monômero que contém grupos aniônicos ou catiônicos é copolimerizado com um monômero não-funcionalizado, para eventualmente formar uma membrana de íon seletiva;

- Um filme polimérico é modificado através da introdução de grupos iônicos seja diretamente, pelo enxerto de um monômero funcional, ou indiretamente, pelo enxerto de um monômero não funcional, seguido por uma reação de funcionalização.
- Grupos funcionais aniônicos ou catiônicos são introduzidos no polímero sólido ou em blendas poliméricas e posteriormente dissolvidos em um solvente e processado na forma de filme.

Se a membrana é preparada a partir de um monômero, estireno ou divinilbenzeno são materiais mais comumente utilizados. Na obtenção de membrana catiônica, a polimerização dos monômeros é seguida de uma etapa de sulfonação, conforme representado na Figura 4.

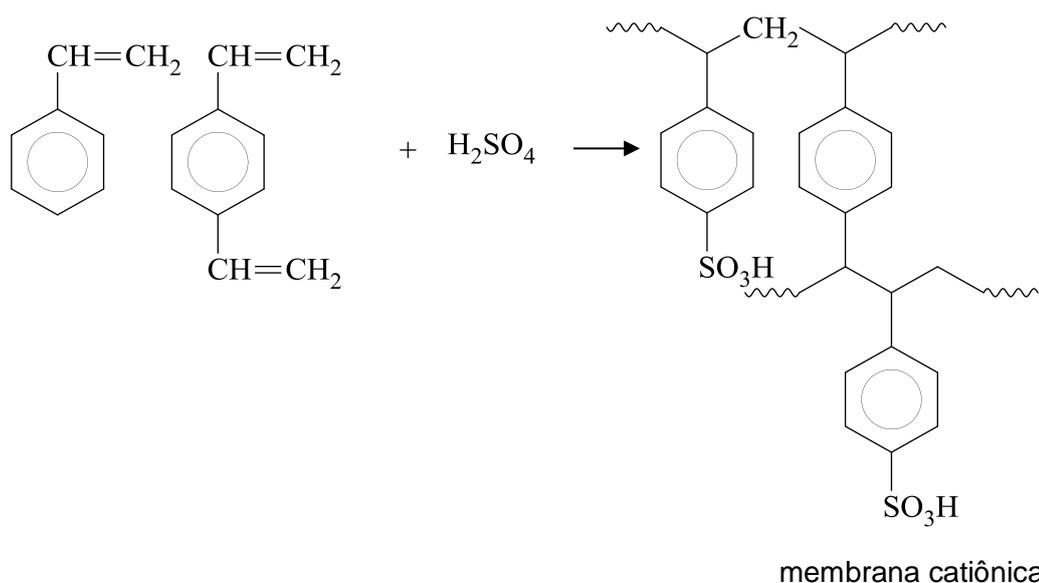


Figura 4 – Esquema de polimerização para obtenção de uma membrana catiônica [40].

Normalmente, apresentam melhores propriedades mecânicas e condutoras do que as heterogêneas, devido a uma melhor distribuição dos grupos funcionais carregados.

Nas membranas aniônicas os grupos funcionais são introduzidos a partir de uma etapa de clorometilação seguida de uma etapa de aminação quaternária, conforme a Figura 5.

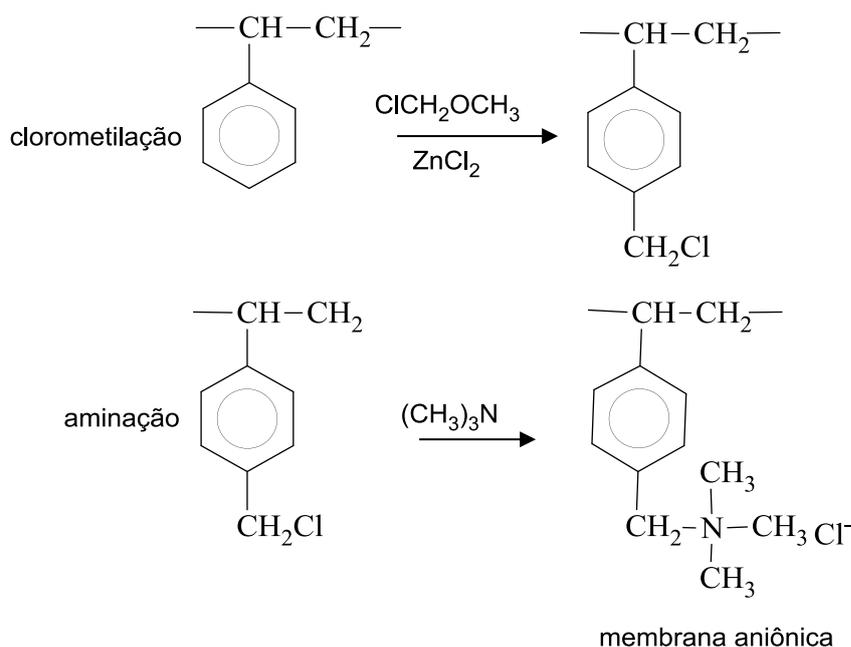


Figura 5 – Etapas para obtenção de uma membrana aniônica [40].

Nas membranas homogêneas, os grupos funcionais de troca iônica são fixos diretamente na estrutura do polímero base e desta forma estão distribuídos de uma maneira mais ou menos uniforme em todo o material (Figura 6), conferindo a estas boas propriedades eletroquímicas com alta seletividade e baixa resistência elétrica [13, 41].

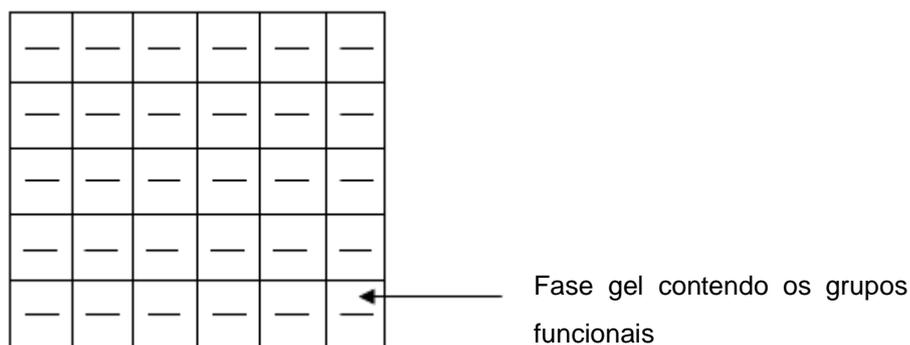


Figura 6 – Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon seletiva catiônica homogênea.

3.2.1.2 Membranas heterogêneas

São preparadas pela mistura de uma resina de troca iônica, com uma matriz polimérica adequada como polietileno, poli(cloreto de vinila) ou polímeros fluorados

[42, 43].

Esta mistura pode ser feita pela fusão ou compressão a quente da resina em um filme formando uma matriz polimérica inerte ou pela dissolução das partículas da resina de troca iônica e do polímero em um solvente apropriado, que após sua evaporação propicia a formação de um filme (Figura 7). No entanto, as membranas heterogêneas podem apresentar algumas deficiências em suas propriedades quando comparadas às membranas homogêneas [13, 41].

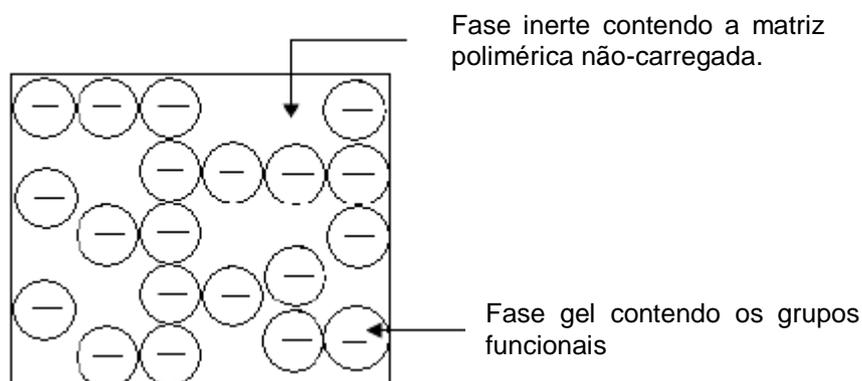
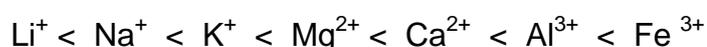


Figura 7 - Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana iônica seletiva catiônica heterogênea.

Para que ocorra transporte iônico através da membrana é necessário que a fase condutora forme um caminho condutor de um lado a outro da membrana. Em uma membrana heterogênea, isso nem sempre ocorre, pois domínios do polímero polieletrólito podem estar muito disperso na matriz polimérica, dificultando o contato entre os mesmos. Assim, o transporte iônico através destas membranas (Figura 8) pode ser dificultado e a resistência elétrica aumentada [40].

A afinidade da resina pelos vários cátions tem influência importante na eficiência do processo, pois é mais difícil deslocar um íon que tem alta afinidade pela resina do que um íon que tem baixa afinidade. Os íons que possuem maior afinidade pela membrana, passarão com maior dificuldade através da mesma.

A afinidade das resinas catiônicas com cátions segue a seguinte ordem:



A afinidade das resinas aniônicas com ânions é:

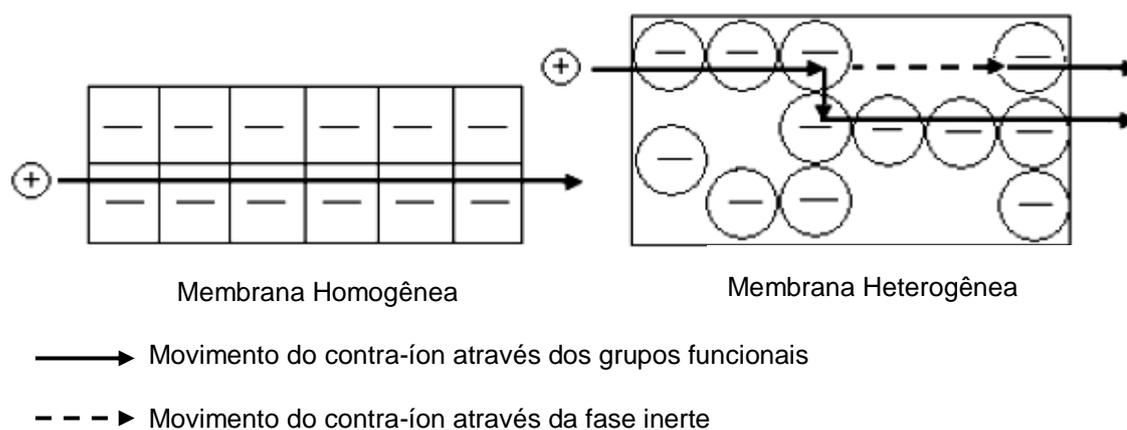


Figura 8 – Movimento de contra-íons através de membranas íon seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas.

3.2.2 Fatores que afetam a seletividade das membranas

A transferência de íons através da membrana é afetada por vários fatores, dentre eles a afinidade entre os íons e os grupos de troca da membrana, que está diretamente relacionada à constante de dissociação dos grupos e à valência dos íons. Alguns outros fatores que afetam a seletividade estão relacionados abaixo [42, 44]:

- Concentração de grupos de troca;
- Valência dos íons;
- Raio iônico, para íons de mesma valência;
- Concentração do eletrólito;
- Hidrofobicidade da membrana;
- Grau de reticulação;
- Morfologia

3.2.3 Morfologia das membranas

As membranas sintéticas, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características físicas e químicas variadas. Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias.

De uma maneira geral, as membranas podem ser classificadas em densas ou porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. A Figura 9 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

Tanto as membranas densas como as membranas porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, podendo ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura [37].

As membranas anisotrópicas caracterizam-se por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), com ou sem poros, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta.

Para membranas porosas, características como distribuição de tamanho dos poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas ou compactas, as características físico-químicas do polímero utilizado bem como a espessura do filme polimérico são parâmetros importantes [37].

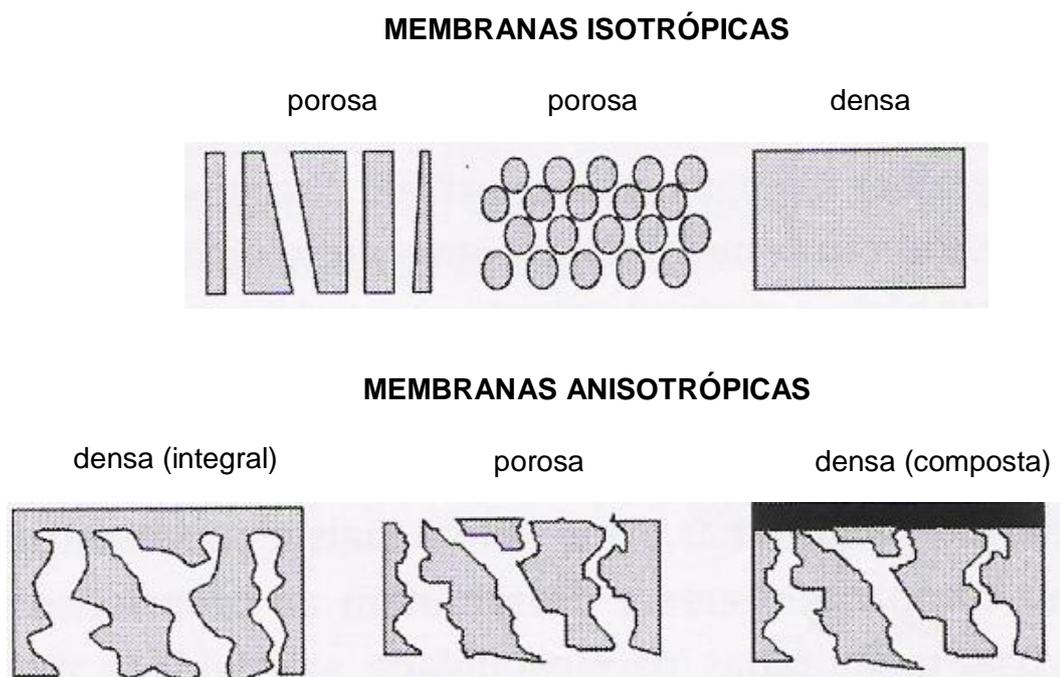


Figura 9 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas [37].

3.2.4 Membranas para eletrodialise

Atualmente, a síntese e modificação de membranas poliméricas íon seletivas para eletrodialise vêm sofrendo um gradativo progresso. No entanto, extensivos estudos ainda estão em curso para desenvolver novos materiais e métodos para a modificação destas membranas, assim como a produção com estruturas mais complexas, que apresentem diferentes funcionalidades e desejável desempenho operacional.

As membranas íon seletivas são um dos componentes principais de um sistema de eletrodialise. Estas membranas são sistemas sólidos eletro carregados química ou fisicamente através da fixação das cargas em matrizes poliméricas por reação de reticulação em polímeros não funcionalizados. As membranas íon seletivas são tradicionalmente classificadas em membranas aniônicas ou catiônicas, dependendo do tipo de grupo iônico ligado a matriz polimérica. Apresentam poros de tamanho de nível molecular, de modo a não permitir um fluxo significativo de água, onde no interior destes poros encontram-se grupos funcionais fixados a matriz polimérica.

As membranas catiônicas possuem grupos funcionais carregados negativamente com teor fortemente ácido (tipicamente grupos sulfonatos) como SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , AsO_3^{2-} e SeO_3^{3-} que somente permitem a passagem dos cátions em solução, rejeitando os ânions (Figura 10). Similarmente, as membranas aniônicas possuem grupos funcionais carregados positivamente com teor fortemente básico (tipicamente grupos amônio quaternários) como NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3P^+ e R_2S^+ , que quando ligados à matriz polimérica permitem a passagem dos ânions em solução, rejeitando os cátions.

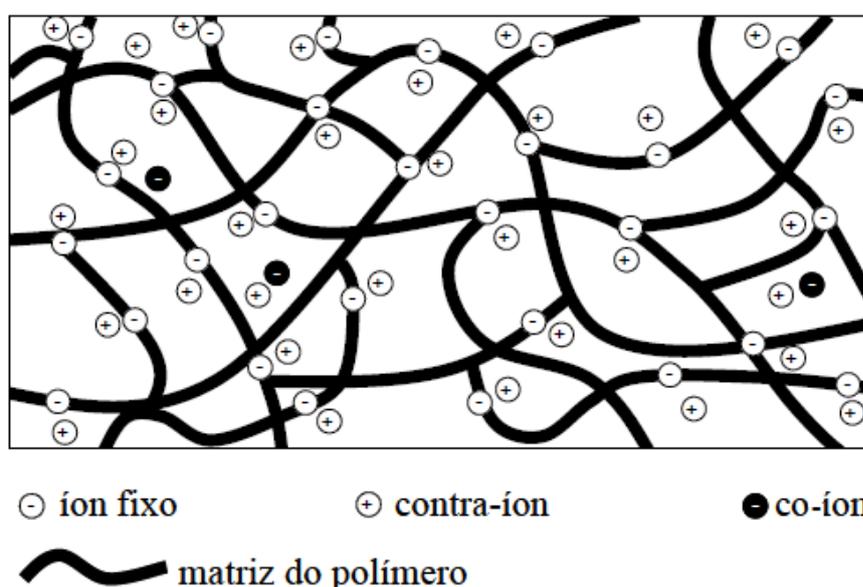


Figura 10 – Representação esquemática de uma membrana íon seletiva catiônica [42].

Estes grupos fazem com que as paredes internas dos poros da membrana apresentem cargas elétricas, de modo que ocorra uma interação eletrostática entre estas cargas fixas e os íons que estão na solução.

Se os grupos funcionais ligados à membrana forem negativos, será favorecida a migração de cátions através dos canais ou *clusters*, e a membrana será catiônica. Por outro lado, se os grupos funcionais forem positivos, será favorecida a migração de ânions e a membrana será aniônica (Tabela 2).

Na solução, a corrente elétrica é transportada por cátions e ânions, porém na membrana, devido às repulsões eletrostáticas, esta corrente será transportada exclusivamente pelos cátions em uma membrana catiônica e pelos ânions em uma

membrana aniônica.

Tabela 2 - Tipos de membranas utilizadas em eletrodialise

Membrana	Carga da membrana	Íons permeados	Íons retidos
Aniônica	positiva	ânions	cátions
Catiônica	negativa	cátions	ânions

Além de permitir a passagem dos íons por migração, a membrana deve ser hidraulicamente permeável à água, permitindo apenas a passagem dos íons acompanhados pela água de suas camadas de hidratação [45].

3.2.4.1 Propriedades desejáveis das membranas

As propriedades das membranas íon seletivas dependem da matriz polimérica e da concentração das cargas fixas. A matriz polimérica determina a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana e o tipo e a concentração das cargas fixas determinam a permosseletividade e a resistência elétrica, mas podem também afetar as propriedades mecânicas da membrana.

De uma maneira geral, as propriedades mais desejadas para as membranas íon seletivas utilizadas em eletrodialise são:

- *Alta permosseletividade:* Uma membrana íon seletiva deve ser altamente permeável aos contra-íons, mas deve ser impermeável aos co-íons [46]. Permesseletividade refere-se à capacidade que a membrana possui em deixar passar alguns íons mais facilmente que outros.
- *Baixa resistência elétrica:* Quanto menor a resistência elétrica a passagem de íons, menor é o consumo de energia do processo de eletrodialise.
- *Alta estabilidade mecânica e dimensional:* A caracterização mecânica das membranas íon seletivas inclui a determinação da espessura, inchamento, estabilidade dimensional, tensão de deformação e permeabilidade hidráulica. A capacidade de inchamento da membrana determina não somente a estabilidade dimensional, mas também afeta a seletividade, resistência elétrica e permeabilidade

hidráulica. O inchamento da membrana depende da natureza do material polimérico, da capacidade de troca iônica e da densidade de ligações cruzadas. Medidas de permeabilidade hidráulica fornecem informações sobre o transporte de componentes através da membrana, tendo a pressão hidrostática como força motriz. A presença de micro furos em uma membrana íon seletiva não somente aumenta a permeabilidade hidráulica, mas invalida sua aplicação [42, 47].

- *Elevada resistência química:* idealmente as membranas devem ser estáveis a diversos produtos químicos na faixa mais ampla possível de pH, e na presença de agentes oxidantes.
- *Baixa difusão de água:* A estrutura morfológica da membrana não deve permitir a passagem de água por difusão.

As propriedades das membranas íon seletivas são de difícil otimização, pois os parâmetros que determinam as diferentes propriedades geralmente têm efeitos opostos, ou seja, um alto grau de reticulação aumenta a resistência mecânica, mas também aumenta a resistência elétrica. Uma alta concentração de grupos de troca iônica na matriz polimérica baixa a resistência elétrica, porém ocorre diminuição na estabilidade mecânica [10, 47].

3.2.4.2 Vantagens dos processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas atingiram o *status* comercial devido a uma série de vantagens inerentes a esta tecnologia:

- *Economia de Energia:* Na grande maioria dos processos, a separação é promovida sem que ocorra mudança de fase. Neste sentido, são processos energeticamente favoráveis.
- *Seletividade:* Em algumas aplicações estes processos se apresentam como a única alternativa técnica de separação. Processos combinados, envolvendo processos clássicos e com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa de separação.

▪ *Simplicidade de Operação e escalonamento:* Normalmente os processos por separação com membranas são simples do ponto de vista operacional e em termos de escalonamento. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membranas da mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensivo em mão-de-obra.

3.2.4.3 Aplicação dos processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade na indústria química, na área médica, biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica e tratamentos de águas industriais e municipais. Na Tabela 3 são apresentados exemplos de aplicações de processos com membranas.

Tabela 3 - Aplicação dos processos de separação por membranas [37]

Área	Aplicações
Química	Quebra do azeótropo benzeno/hexano; Recuperação de H ₂ – Síntese da amônia Fracionamento CO ₂ /CH ₄ ; Fracionamento do ar.
Biotecnologia e Farmacêutica	Separação de substâncias termolábeis; Desidratação de etanol; Purificação de enzimas; Fracionamento de proteínas;
Alimentícia e Bebidas	Concentração de leite; Concentração do soro de queijo; Concentração de suco de frutas; Clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas.
Tratamento de Águas	Dessalinização de águas; Eliminação de traços de orgânicos; Tratamento de esgotos municipais; Desmineralização de águas para caldeiras;
Alimentícia e Bebidas	Concentração de leite; Concentração do soro de queijo e suco de frutas; Clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas.

Tabela 3 – (continuação)

Área	Aplicações
Tratamento de Águas	Dessalinização de águas; Eliminação de traços de orgânicos; Tratamento de esgotos municipais; Desmineralização de águas para caldeiras;
Tratamento de Despejos Industriais	Separação água/óleo; Recuperação de índigo e PVA – Têxtil; Recuperação de íons metálicos; Recuperação de proteínas; Tratamento de águas – Papel e celulose.
Medicina	Rim artificial – Hemodiálise; Pulmão artificial – Oxigenadores; Ar enriquecido com oxigênio; Esterilização de soluções injetáveis.

3.2.5 Caracterização das membranas

As membranas íon seletivas utilizadas em eletrodialise podem ser classificadas conforme suas propriedades mecânicas e elétricas, sua seletividade e estabilidade química.

A caracterização mecânica de uma membrana inclui a determinação de espessura, inchamento por absorção de água ou “*swelling*”, estabilidade dimensional, resistência a tração e permeabilidade hidráulica [47, 48].

A capacidade de inchamento de uma membrana determina, não somente a estrutura dimensional, mas afeta a sua seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. O “*swelling*” de uma membrana depende da natureza do material polimérico e da densidade de ligações cruzadas. O mesmo é expresso pela diferença de massa entre a membrana seca e úmida.

A capacidade de troca iônica (CTI) de uma membrana também é um teste bastante utilizado, sendo esta determinada pela massa equivalente da membrana. No caso de uma membrana catiônica, representa a massa da mesma seca na forma ácida necessária para neutralizar um equivalente de base. Experimentalmente a CTI é determinada pela titulação dos íons fixados nas cargas SO_3^- e NH_4^+ com NaOH e HCl respectivamente [49].

A análise termogravimétrica (TGA) tem sido fundamental na avaliação da estabilidade térmica das membranas. Análises espectroscópicas, tais como Infravermelho e Raman, permitem avaliar a natureza química dos polímeros, bem como acompanhar as reações de funcionalização e obtenção das membranas.

Entre outras técnicas de caracterização, também pode ser mencionado a permissividade e a resistência elétrica das membranas, fatores estes que determinam a quantidade de energia necessária em um processo de eletrodialise.

3.3 MEMBRANA COM POLIESTIRENO (PS) E COPOLÍMERO EM BLOCO DE ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO (SEBS)

3.3.1 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero não-polar, quimicamente inerte, resistente à água e de fácil polimerização. Possui uma cadeia carbônica com um grupo fenila unido a um dos carbonos do grupo vinila. Este é produzido a partir do monômero estireno através de polimerização via radicais livres e sua fórmula estrutural está representada na Figura 11.

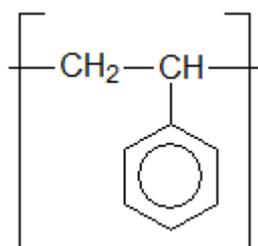


Figura 11 – Fórmula estrutural do poliestireno (PS).

Suas principais qualidades são baixo custo e boa processabilidade e apresenta como desvantagens para muitas aplicações a sua fragilidade e baixa resistência a solventes [50].

Atualmente o PS é utilizado em diversas aplicações como, por exemplo, em embalagens, caixas de CD, copos, gabinetes de computador, utensílios domésticos, membranas poliméricas íon seletivas etc.

3.3.2 Copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS)

O SEBS é um polímero amorfo, obtido através da hidrogenação do SBS. Os copolímeros em bloco do tipo SEBS (Kraton G - Shell Chemical) têm sido utilizados em inúmeras aplicações. A fórmula estrutura do SEBS está representada na Figura 12.

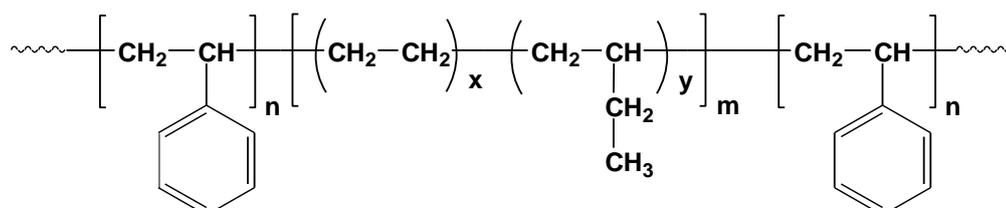


Figura 12 - Estrutura química do copolímero em bloco (SEBS).

Esses copolímeros apresentam blocos de poliestireno nas extremidades da cadeia separados por um bloco central do copolímero etileno-butileno, que será denominado fase borracha. O poliestireno dos blocos das extremidades não é compatível com a fase borracha e tenta se separar do bloco central, mas é impedido devido às ligações químicas com esta fase. Como resultado os blocos de poliestireno se movem para longe da fase borracha formando domínios de poliestireno através da fase borracha [51]. Uma representação idealizada e simplificada deste arranjo é apresentada na Figura 13.

As regiões discretas de poliestireno são representadas como esferas dentro de uma fase contínua formada pelo entrelaçamento das porções etileno/butileno.

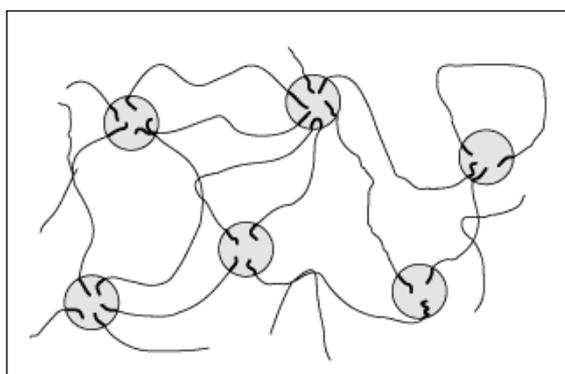


Figura 13 – Representação simplificada da estrutura de um copolímero em bloco do tipo SEBS [51].

A síntese da membrana catiônica proposta para este trabalho teve como componentes principais o poliestireno (PS) e o copolímero em bloco (SEBS),

sulfonados.

A sulfonação foi realizada pela reação de anidrido acético e ácido sulfúrico com uma mistura de poliestireno (PS) e o copolímero em bloco (SEBS). O anidrido acético e o ácido sulfúrico reagem para produzir ácido acetilsulfúrico que, por sua vez, reage com os grupos arila para produzir a membrana sulfonada. A sequência da reação está representada na Figura 14.

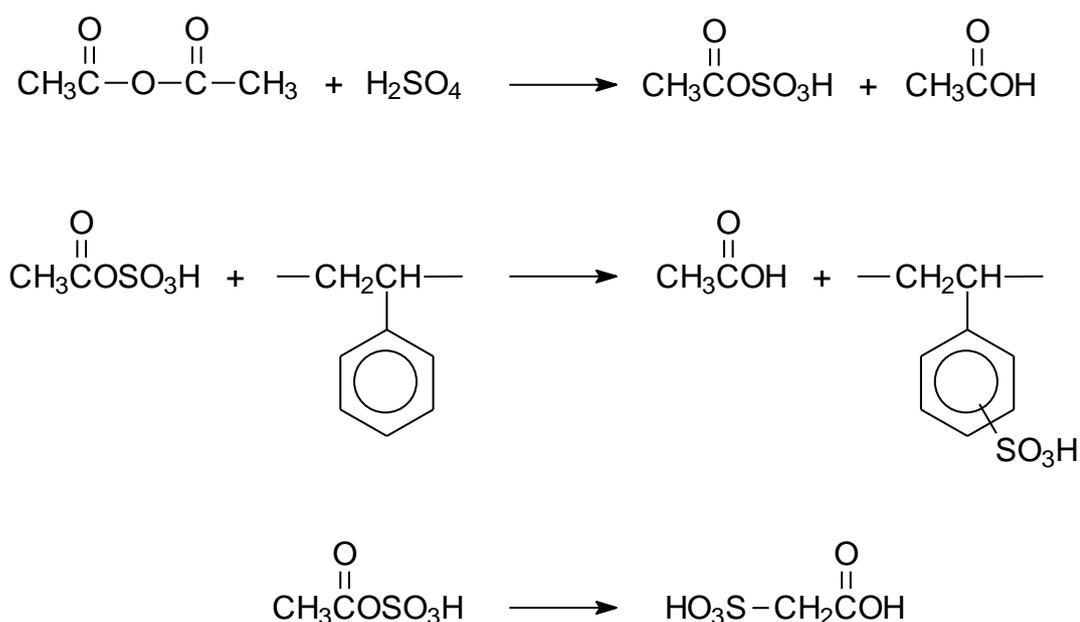


Figura 14 – Sequência da reação de sulfonação da membrana PS/SEBS.

A utilização do copolímero em bloco tem como função melhorar as propriedades mecânicas da membrana sem afetar negativamente nas propriedades elétricas [14]. Para tanto, membranas de troca iônica cátion seletivas, que apresentem alta resistência por longos períodos de tempo e um comportamento mecanicamente estável serão desenvolvidas e estudadas a partir dos polímeros designados anteriormente para serem utilizadas no tratamento de efluentes industriais por eletrodialise.

3.4 MEMBRANAS ÍON SELETIVAS COM POLÍMEROS CONDUTORES (PICs)

3.4.1 Polianilina (PAni)

3.4.1.1 Estrutura química

A PAni é um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições “para” por átomos de nitrogênio. A polianilina possui a seguinte fórmula estrutural geral, apresentando xy unidades repetitivas reduzidas e $x(1-y)$ unidades repetitivas oxidadas.

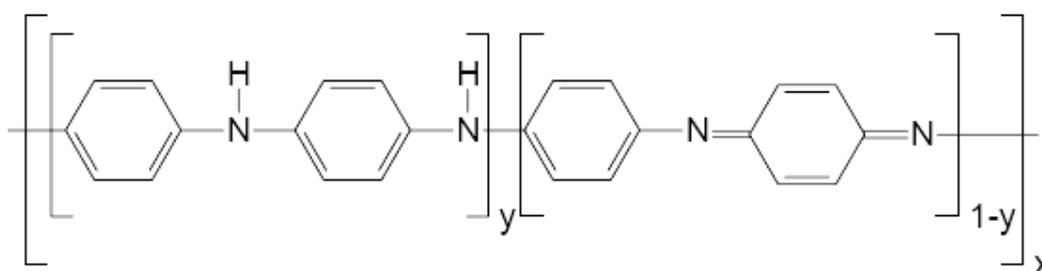


Figura 15 – Estrutura geral da PAni.

A PAni pode se apresentar no estado oxidado ou reduzido, sob uma forma protonada ou não protonada (o estado de protonação do polímero depende da acidez do meio). Apenas a forma oxidada e protonada, conhecida como esmeraldina, é condutora [52].

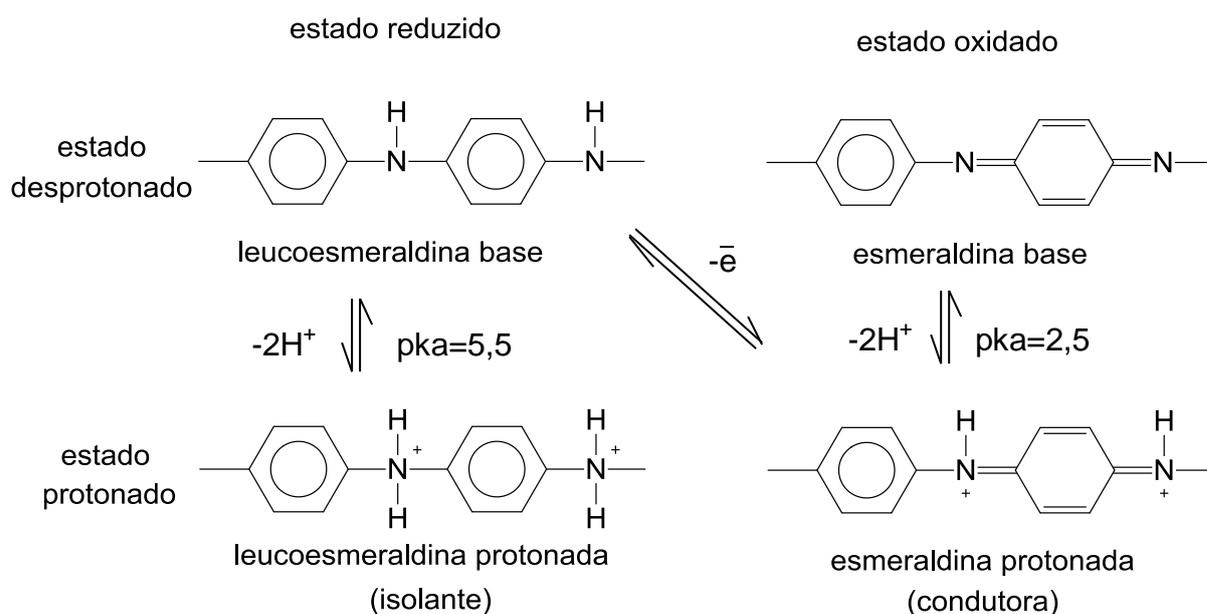


Figura 16 – Estruturas ideais da PANi [52].

3.4.1.2 Superioridade da PANi comparada com outros PICs [44]

- Estabilidade térmica;
- Processabilidade;
- Condutividade;
- Monômero economicamente viável;
- Facilidade de síntese;
- Propriedades modificadas com facilidade;
- Inúmeras possibilidades de aplicações.

3.4.1.3 Síntese

A PANi pode ser obtida por diferentes formas, onde pode-se citar a síntese química e eletroquímica, polimerização enzimática e foto-induzida entre outros métodos especiais [53].

Os métodos mais usuais de síntese são na forma de pó, utilizando-se um oxidante químico apropriado (síntese química), ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes (síntese eletroquímica)

3.4.1.3.1 Síntese química

A síntese química da PANi [54, 55] ocorre através da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. Os agentes oxidantes mais utilizados são o persulfato de amônio e o cloreto férrico. Os meios ácidos mais utilizados são soluções de ácidos inorgânicos como HCl, H₂SO₄, HClO₄ e ácidos orgânicos como canfor sulfônico (CSA), dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e *p*-tolueno sulfônico (TSA), com pH entre 0 e 2 [55].

A concentração de monômero utilizada varia de 0,01 a 2 mol/L, e a razão molar entre agente oxidante e monômero na síntese é expressa pelo parâmetro K (equação 5).

$$K = \frac{N_m n_m}{N_{ox} n_{ox}} \quad (5)$$

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 agente oxidante envolvidos na reação e n_{ox} é o número de moles do agente oxidante.

As propriedades e o rendimento da reação de polimerização da anilina são influenciados pelo valor da constante K. Estudos anteriores demonstraram que quanto maior o valor de K, maior a condutividade da polianilina, e menor o rendimento da reação [44].

3.4.1.3.2 Síntese eletroquímica

Na síntese eletroquímica o monômero é oxidado em uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho), em um eletrólito adequado, pela aplicação de um potencial ou de uma intensidade de corrente suficiente para produzir um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero [52].

3.4.2 Técnicas de obtenção de membranas com PICs

Polímeros condutores vêm sendo utilizados em membranas íons seletivas por

possuírem propriedades de transporte reversivelmente alteradas.

Membranas à base de polímeros condutores ainda têm sido produzidas e estudadas em laboratório. Podem-se obter membranas com polímeros condutores por técnicas eletroquímicas, de polimerização *in situ* ou mistura mecânica de polímeros condutores com polímeros convencionais.

3.4.2.1 Técnica eletroquímica para obtenção de membranas

Vários métodos têm sido estudados para introduzir o transporte de espécies iônicas através de membranas contendo polímeros condutores. A síntese eletroquímica de polímeros condutores em filmes isolantes foi o primeiro método utilizado para produção de membranas.

Basicamente o eletrodo de trabalho é revestido com um polímero isolante dissolvido em um solvente eletrolítico, onde através da aplicação de um potencial ou corrente adequado, o monômero polimeriza na matriz. Dependendo da miscibilidade, o polímero condutor pode ser formado dentro da matriz isolante ou entre o eletrodo e o filme isolante. O primeiro caso ocorre se três condições forem apresentadas pela matriz isolante: (i) inchamento pela solução contendo o monômero e o eletrólito, (ii) um certo grau de miscibilidade com o polímero condutor e (iii) estabilidade na faixa de potencial usada e no meio eletrolítico [56].

3.4.2.2 Método químico de polimerização *in situ* para obtenção de membranas

Polimerização química *in situ* consiste na síntese química do polímero sobre matrizes previamente impregnadas com a solução do monômero (ou oxidante). Pode ser realizada pela adição do monômero e agente oxidante em uma solução contendo um polímero isolante. Membranas poliméricas são obtidas pela subsequente evaporação do solvente [56].

Nicho e Hu [57] usaram este método para produzir blendas de pirrol com poli(álcool vinil) e poli(acetato de vinila). Estes autores dispersaram pirrol em uma solução contendo a matriz polimérica isolante e FeCl_3 como agente oxidante. Após a polimerização e evaporação do solvente, a membrana apresentou boa condutividade elétrica e boa miscibilidade entre o polímero condutor e a matriz isolante.

Ferreira e colaboradores [58] utilizaram a técnica de polimerização *in situ* para modificar membranas comerciais. Os autores usaram membranas Selemion[®] CMT fabricadas com poli(estireno-co-divinilbenzeno) sulfonado, com tela de PVC como suporte e polimerizaram pirrol com FeCl₃ como oxidante. Também polimerizaram anilina com persulfato de amônio como oxidante.

3.4.2.3 Obtenção de membranas por mistura de PICs com polímeros convencionais

A utilização da polianilina em membranas é dificultada devido à sua infusibilidade e pela impossibilidade de solubilizá-la no estado protonado condutor em solventes orgânicos comumente utilizados para o processamento dos polímeros convencionais.

A fabricação de blendas condutoras contendo polianilina para aplicação em membranas, através de mistura com polímeros convencionais tem sido amplamente estudada neste grupo de pesquisa [1, 2, 7, 10, 24, 25, 58, 59]. Diferentes métodos de processamento foram utilizados para preparar as membranas e em seguida foram avaliados o transporte iônico e a microestrutura das membranas.

Dentre os métodos de preparação de blendas de polianilina com polímeros convencionais, encontra-se a mistura mecânica usando misturador contra rotativo ou uma extrusora dupla rosca [51, 60]. Nestes casos o resultado de condutividade dependerá fortemente da miscibilidade e propriedades reológicas dos componentes da blenda.

A velocidade da rosca e a temperatura são algumas variáveis que podem ser ajustadas de acordo com o polímero a ser misturado. A temperatura deve ser suficientemente alta para permitir o escoamento do material, e suficientemente baixa para que não haja degradação do polímero.

A dissolução em solvente, seguido de evaporação é também outro método bastante utilizado para obtenção de blendas poliméricas. Como a solubilidade dos polímeros pode ser diferente, pode ocorrer a segregação de fases durante a evaporação do solvente.

Heeger e Colaboradores [61] representam um grande avanço nesta área com o desenvolvimento de um método de solubilização da PANi. Este método se baseia no uso de “ácidos protônicos funcionalizados” que formam um complexo com o polímero e promovem ao mesmo tempo dopagem e solubilidade para polianilina em vários solventes orgânicos. O próton do ácido reage com os nitrogênios imina da polianilina e converte a forma esmeraldina base para a forma esmeraldina sal condutora. Os grupos funcionais da polianilina protonada são compatíveis com solventes não polares e fracamente polares. Os ácidos dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e canfor sulfônico (CSA) são os mais utilizados.

Amado e Colaboradores [1] desenvolveram membranas de polianilina (PANi) dopada com ácido p-tolueno sulfônico (TSA) e ácido canfor sulfônico (CSA) com poliuretano (PU), e avaliaram a influência da concentração da polianilina e a natureza do dopante nas propriedades das membranas. As membranas foram utilizadas para o tratamento de soluções contendo zinco em eletrodialise. O aumento da concentração de polianilina causa aumento na absorção de água das membranas e do transporte de zinco, devido ao aumento da concentração de grupos SO_3^- . Quanto ao tipo de ácido dopante houve pouca influência no transporte de zinco entre as membranas embora apresentassem diferenças estruturais. Estas membranas apresentaram potencial elétrico na ordem de 100 V.

Com o objetivo de trabalhar em valores de tensão inferiores, Müller e colaboradores [10] desenvolveram membranas poliméricas a partir de poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS) e copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) com polianilina (PANi) dopada com ácido canforsulfônico (CSA) e avaliaram suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Observaram também as propriedades de transporte das membranas em sistema de eletrodialise para solução sintética de cloreto de sódio, utilizando uma membrana comercial Selemion[®] CMT para comparação dos resultados.

3.5 MEMBRANAS ÍON SELETIVAS A PARTIR DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)

Industrialmente, o poli(álcool vinílico) é obtido por hidrólise ou alcoólise direta do poli(acetato de vinila), e a reação pode ser catalisada por ácido ou base. Sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 17.

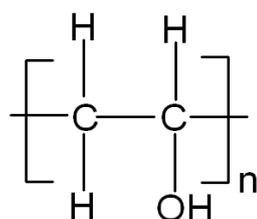


Figura 17 - Fórmula estrutural do PVA.

Ao longo dos anos o PVA vem sendo utilizado com filmes adesivos, embalagens de alimentos resistentes ao oxigênio e em membranas para pervaporação e dessalinização [62].

O principal interesse em utilizar o PVA como matriz polimérica para utilização em membranas íon seletivas encontra-se no fato dele ser um polímero solúvel em água, dispensando o uso de solventes orgânicos para formação de filmes, apresentar elevada resistência mecânica, excelente material anti-incrustante, elevada resistência a produtos químicos e ainda por ter baixo custo [62-65].

Comercialmente o PVA pode ser adquirido com diferentes graus de hidrólise, onde as propriedades finais do PVA dependerão do grau de polimerização e do grau de hidrólise do poli(acetato de vinila) (PVAc), sendo este último responsável por propriedades como cristalinidade, estabilidade térmica, solubilidade e inchamento em água. O filme de PVA parcialmente hidrolisado, na faixa de 75-95%, é facilmente solúvel em água a 40°C, enquanto que os filmes de PVA totalmente hidrolisado, grau de hidrólise maior que 98%, são insolúveis em água a baixa temperatura. Isto ocorre porque no PVA com elevado grau de hidrólise os grupos hidroxila formam fortes ligações de hidrogênio inter e intramolecular com as moléculas do PVA, enquanto que no polímero parcialmente hidrolisado a formação dessas ligações é impedida pelo grupo acetal residual [64].

Dois fatores podem comprometer a utilização de PVA em membranas íon seletivas: sua elevada afinidade pela água que leva a um grau de inchamento muito elevado, comprometendo a estabilidade dimensional da membrana e a falta de grupos iônicos condutores em sua estrutura. Assim, vários métodos têm sido relatados para preparar membranas com alta condutividade iônica baseadas em PVA [64, 66, 67].

Os métodos mais utilizados a fim de tornar uma membrana de PVA “íon seletiva” são introduzir grupos sulfônicos (SO_3^-) ou amônio quaternário (NH_3^+) em sua estrutura. Estudos sobre diferentes técnicas de reticulação visam solucionar os inconvenientes da membrana de PVA para aplicação em eletrodialise. Devido a sua hidrofiliçidade, o PVA reage com uma gama de agentes reticulantes para formar géis. A reticulação dos grupos hidroxilas forma uma rede tridimensional capaz de manter a sua estabilidade química, térmica e mecânica, além de proporcionar maior controle sobre absorção de água e dependendo do agente reticulante e até mesmo permitir a inclusão de grupos iônicos carregados negativamente. Diante da versatilidade apresentada pelo PVA, os métodos descritos para sua reticulação são alcançados através de irradiação, tratamento térmico e reticulação química [23, 62, 64, 68-71].

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Para a síntese da polianilina esmeraldina base foi utilizada anilina (Nuclear, reagente ACS, 99,9%), persulfato de amônio (Synth, reagente P.A.), ácido clorídrico (Sigma, reagente ACS, 37%) e hidróxido de amônio (Synth, reagente ACS), seguindo a síntese relatada por MacDiarmid e Epstein [72]. O polímero resultante foi dopado com ácido canforsulfônico (CSA) (Aldrich, ≥98%).

Para a síntese da membrana catiônica foram utilizados os homopolímeros PS ($M_w=27,5 \times 10^3$ g/mol) e HIPS ($M_w=16 \times 10^3$ g/mol) fornecidos pela Innova S.A (PS-N2380 e HIPS-SR550). O copolímero SEBS fornecido pela Kraton Co. é um copolímero tribloco linear, com dois blocos terminais de PS ($M_w=10,3 \times 10^3$ g/mol) e um bloco central de poli(etileno-co-butileno) (PEB) ($M_w=53,3 \times 10^3$ g/mol). Os solventes e soluções ácidas utilizadas foram: 1,2-dicloroetano (Vetec, reagente ACS, ≥99,0%), anidrido acético (Synth, 99,5%), ácido sulfúrico (Nuclear, reagente ACS, 95-98%), dimetilformamida (Vetec, reagente ACS, ≥99,8%), e metanol (Aldrich, anidro, 99,8%).

Para a síntese da membrana aniônica foi utilizado PVA (Sigma-Aldrich, $M_w=130.000$ g/mol, grau de hidrólise 99%), cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamônio (Sigma-Aldrich, sol. de 60% de CHMAC), álcool isopropílico (Nuclear, reagente P.A., 99,5%), hidróxido de potássio (Vetec, reagente P.A.), álcool etílico absoluto (Vetec, reagente ACS, ≥99,5%), ácido clorídrico (Sigma, reagente ACS, 37%), glutaraldeído (Sigma-Aldrich, 25% em água), anidrido maleico (Aldrich, 95%).

Para os ensaios de eletrodialise foram utilizados os seguintes sais metálicos: cloreto de sódio (Sigma, BioXstra, ≥99,5%), cloreto de níquel (II) (Aldrich, anidro, 99,99%), cloreto de cromo (III) (Aldrich, anidro, 99,99%) e nitrato de sódio (Vetec, reagente ACS).

4.2 SÍNTESE DA POLIANILINA

Para a síntese da polianilina foi utilizado um reator de 2 L de capacidade, com agitação e resfriamento controlados. Os polímeros foram obtidos pela oxidação química da anilina, utilizando persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ como agente oxidante e ácido clorídrico (HCl) para acidificação do meio. A relação entre monômero e oxidante foi a mesma para todas as sínteses, com valor $K=1,2$ (equação 5) e concentração de HCl 1M. O agente oxidante foi adicionado lentamente, mantendo a mistura reacional sob agitação durante 5 h a -5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

A polianilina obtida foi desdopada com NH_4OH e redopada com ácido canforsulfônico (CSA) 1 M. A estrutura química da polianilina dopada com CSA está representada na Figura 18.

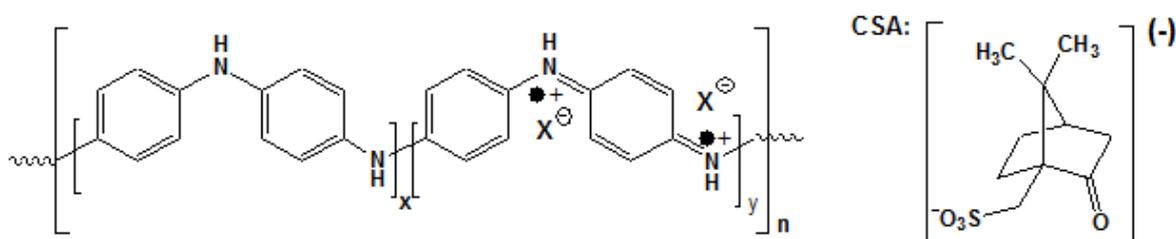


Figura 18 – Estrutura química da PANi dopada com CSA (X^-).

4.3 SÍNTESE DAS MEMBRANAS CATIÔNICAS

As membranas catiônicas foram sintetizadas a partir da sulfonação dos segmentos da cadeia de poliestireno. A reação foi realizada em um balão de três bocas, com agitação mecânica e temperatura controlada, onde 60g de PS (ou 60 g de HIPS) foram dissolvidos previamente em 195 mL de 1,2-dicloroetano. Em um erlenmeyer de 500 mL foram dissolvidos, sob agitação magnética, 15 g de SEBS em 100 mL de 1,2-dicloroetano. Após a completa dissolução, 19 mL de anidrido acético foram adicionados a esta última solução, que posteriormente foi misturada à solução do balão que continha PS (ou HIPS). O conteúdo do balão foi aquecido a 40°C em um banho de óleo. Então, 6 mL de ácido sulfúrico foram adicionados lentamente e a reação foi continuada por um período de 5 horas, onde a temperatura foi mantida a 40°C sob agitação. Após este período, a reação foi resfriada a temperatura ambiente, para então, uma mistura de 50/250 (v/v) metanol/dimetilformamida ser

adicionada. Subsequentemente, a reação foi reduzida em um rotavapor.

Para as membranas produzidas com PANi, a quantidade de polianilina utilizada foi 5% em peso, que foi adicionada à reação depois do período de 5 horas. A reação foi mantida sob agitação durante mais 30 minutos, para sua dissolução.

As membranas foram preparadas em placas de vidro, empregando um laminador para manter a espessura entre (100-150 μm) e posteriormente secadas em estufa durante um período de 15 minutos a uma temperatura de 110°C.

Para as membranas produzidas com HIPS/SEBS, foram testados dois métodos de secagem: a) evaporação lenta do solvente a temperatura ambiente e b) membranas secadas em estufa a 110°C por 15 minutos.

A Tabela 4 apresenta as características das membranas catiônicas desenvolvidas neste trabalho. As imagens digitais para todas as membranas estão representadas na Figura 19.

Tabela 4 - Características das membranas catiônicas

Membrana	Polímero convencional	Polímero condutor	Método de Secagem
<i>PS/SEBS</i>	PS	-	Estufa 110°C
<i>PS/SEBS/PAni</i>	PS	PAni CSA	Estufa 110°C
<i>HIPS/SEBS_TA</i>	HIPS	-	Temperatura ambiente
<i>HIPS/SEBS</i>	HIPS	-	Estufa 110°C
<i>HIPS/SEBS/PAni</i>	HIPS	PAni CSA	Estufa 110°C

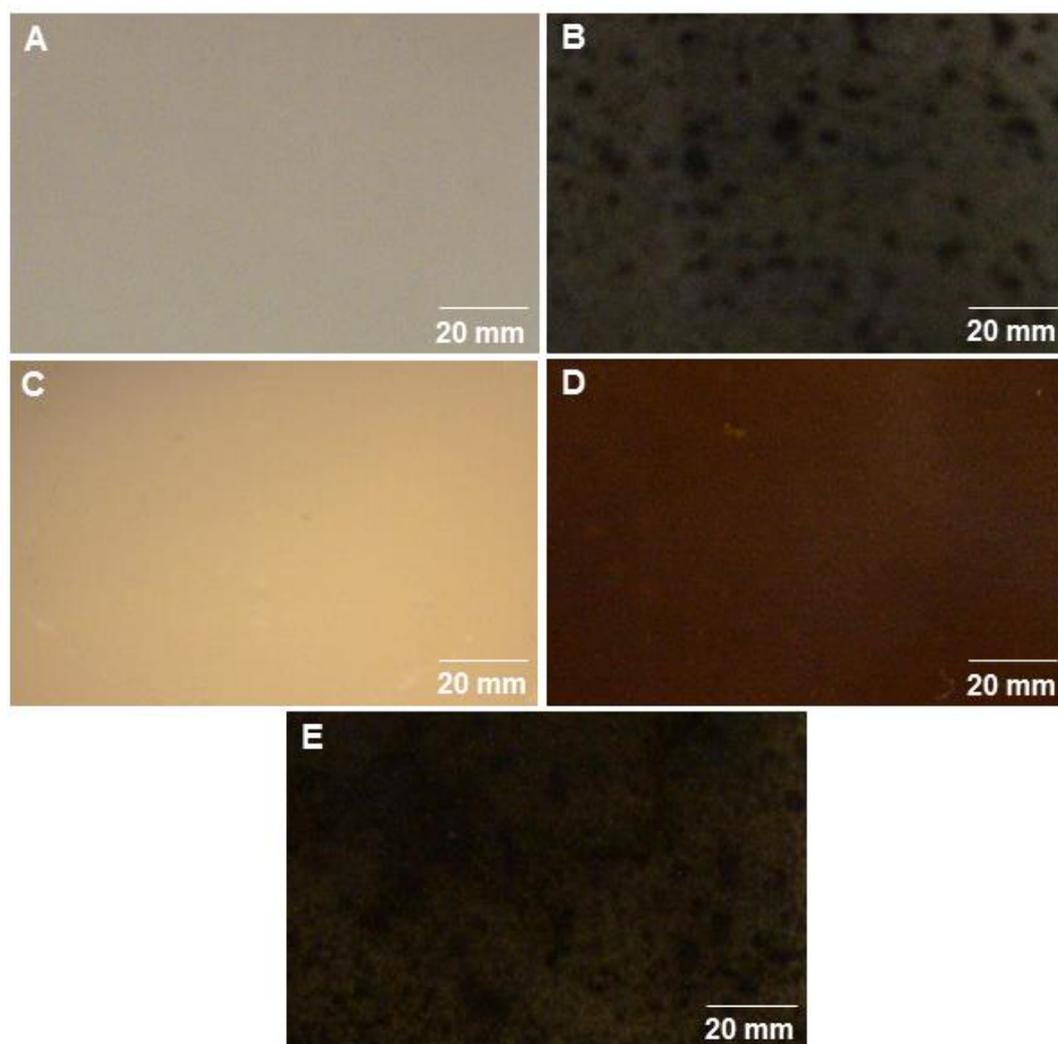


Figura 19 – Imagens digitais das membranas sintetizadas: (A) PS/SEBS; (B) PS/SEBS/PAni; (C) HIPS/SEBS_TA; (D) HIPS/SEBS e (E) HIPS/SEBS/PAni.

4.4 SÍNTESE DAS MEMBRANAS ANIÔNICAS

Inicialmente foi realizada a síntese do poli(álcool vinílico) quaternário de amônio “QPVA”, denotação esta utilizada para a matriz da membrana sem reticulação.

4.4.1 Síntese do QPVA

Para a síntese do QPVA foi utilizado um balão de três bocas com agitação e temperatura controladas. Inicialmente 20 g de PVA foram dissolvidos em uma solução de água deionizada/álcool isopropílico razão 9:1, sob refluxo, a uma temperatura de 90°C. Após a dissolução completa do PVA, a solução foi resfriada

naturalmente até a temperatura de 45°C. Então uma solução de hidróxido de potássio (0,5M) / cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetil-amônio (1M) foi adicionado à solução de PVA. A inserção do agente etrificante com os grupos quaternários de amônio na presença de KOH ocorre nos grupos hidroxilas da cadeia do PVA. A sequência da reação está representada na Figura 20.

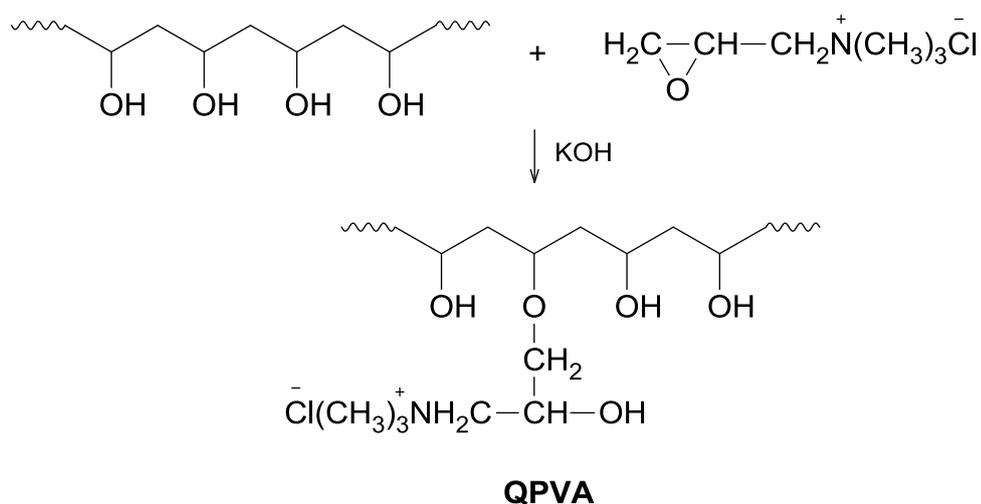


Figura 20 – Sequência da reação para formação do QPVA.

A reação foi agitada continuamente durante 4 horas. Após este período, álcool etílico absoluto foi adicionado para precipitação do produto. O produto obtido (QPVA) foi coletado por filtração e lavado repetidamente com álcool etílico absoluto até pH 7 e posteriormente secado em estufa a vácuo durante 12 horas à 58°C. Na Figura 21 pode ser visualizado o QPVA obtido após a síntese.

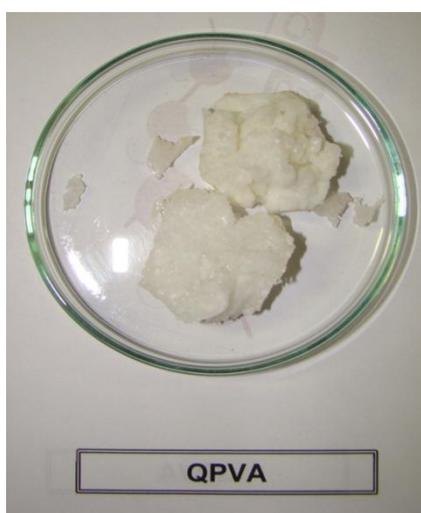


Figura 21 - Produto (QPVA) obtido após síntese.

4.4.2 Preparação das membranas

As membranas foram preparadas através da solubilização de 2g do QPVA em 40 mL de água destilada a 70°C. Após a completa solubilização da amostra, a temperatura da reação foi ajustada para 45°C. Glutaraldeído (GA) e anidrido maleico (MA) foram utilizados como agentes reticulantes, nas concentrações de 2,5 e 5 (wt%). Algumas gotas de ácido clorídrico (0,5 M) foram adicionadas à reação para acidificar o meio e favorecer a reticulação da membrana. A reação permaneceu sob agitação durante aproximadamente 3 horas. A membrana foi produzida a partir do espalhamento da solução sobre placas de vidro e secadas em estufa a 80°C durante 24 horas.

Na Tabela 5 são listadas as abreviações utilizadas para denotar as membranas aniônicas sintetizadas.

Tabela 5 – Características das membranas aniônicas

Membrana	Agente reticulante	Concentração agente reticulante (wt%)
QPVA/GA_2,5	glutaraldeído	2,5
QPVA/GA_5	glutaraldeído	5
QPVA/MA_2,5	anidrido maleico	2,5
QPVA/MA_5	anidrido maleico	5

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

4.5.1 Absorção de água (*Swelling*) e Capacidade de troca iônica (CTI)

Com a finalidade de avaliar a absorção de água (*Swelling*), massas “secas” e “úmidas” das membranas foram observadas (M_{seca} e $M_{úmida}$, respectivamente). As membranas foram equilibradas em água deionizada a 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 h, 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 (Equação 6) [10, 43].

$$\text{Absorção de água} = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \times 100\% \quad (6)$$

Para determinar a capacidade de troca iônica (CTI) das membranas catiônicas, as membranas foram inicialmente equilibradas em 100 mL de HCl 1 M por 72 h; após foram retiradas da solução e lavadas com água destilada, para remover o excesso de ácido. Então as membranas foram imersas em NaCl 1 M, com o objetivo de trocar os íons hidrogênio pelos íons sódio. Esta solução de NaCl foi renovada três vezes, sendo as alíquotas acumuladas para posteriormente ser determinada a quantidade de H⁺ na solução, através de titulação com NaOH 0,005 N. A capacidade de troca iônica é expressa em miliequivalentes de H⁺ por grama de massa seca (Equação 7) [10, 43].

$$CTI = \frac{(V_{NaOH} \times M_{NaOH})}{M_{memb.seca}} \quad (7)$$

onde, V_{NaOH} e M_{NaOH} são o volume utilizado (mL) e a concentração da massa molar (mol/L) da solução de NaOH, respectivamente.

Para determinar a CTI das membranas aniônicas, as membranas foram imersas inicialmente em água destilada durante 24 horas. Na sequência as membranas foram imersas em solução de KOH 1M durante 48 horas, para converter os íons para a forma OH⁻. A membrana foi então lavada várias vezes com água destilada para remover traços da solução de KOH. Posteriormente, a membrana foi imersa em uma solução HCl 0,02 M durante 24 horas. A CTI foi determinada por titulação a partir da redução da acidez após a neutralização da membrana, conforme Equação 8 [73].

$$CTI = \frac{(\eta_{HCl,0} - \eta_{HClapósneut.})}{m} \quad (8)$$

onde, $\eta_{HCl,0}$ é a concentração de HCl na solução inicial, $\eta_{HClapósneut.}$ é a concentração de HCl na solução após a neutralização da membrana, e m é a massa da membrana seca.

4.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As análises de impedância foram realizadas utilizando um analisador de resposta de frequência AUTLAB PGSTAT 3002N/FRA no intervalo de frequência 10kHz – 10mHz e amplitude de voltagem igual a 10 mV a 25°C. As amostras foram colocadas entre dois eletrodos de aço inoxidável, de área 2,3 cm², em pressão constante, conforme Figura 22 b. Os valores de resistência das membranas foram determinados diretamente a partir dos diagramas de Nyquist, utilizando o software Frequency Response Analyser (FRA) versão 4.9 e as condutividades das membranas foram calculadas conforme a Equação 9:

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (9)$$

onde l , A , e R são a espessura da membrana (cm), a área da membrana (cm²) e a resistência (Ω), respectivamente.

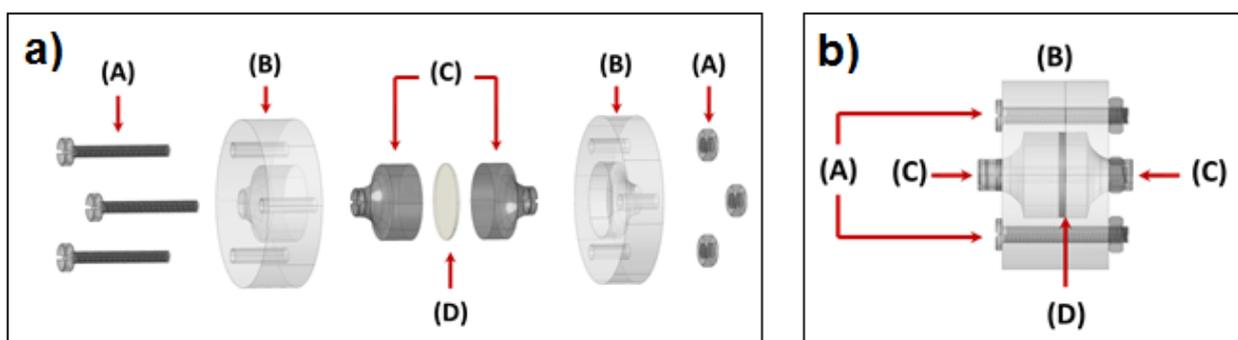


Figura 22 – Sistema usado para medidas de condutividade: (a) Arranjo da célula (A) Parafusos e porcas usados para fixar a célula, (B) Blocos de Teflon®, (C) Eletrodos de contato de aço inoxidável, (D) Membrana polimérica e (b) Célula fechada.

4.5.3 Grau de sulfonação

O grau de sulfonação (GS%) foi determinado seguindo a metodologia do *Standart Test Method ASTM Internacional D5453* [74], e os resultados foram confirmados por espectrometria de RMN¹H (em DMSO-*d*₆ ou CDCl₃) usando um espectrômetro Bruker AMX300 operado a 300.1 MHz.

4.5.4 Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca foi medida a partir da solubilização das membranas em tolueno ou dimetilformamida, usando um Viscosímetro de Ubbelohde, a temperatura ambiente.

4.5.5 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A caracterização estrutural das membranas foi realizada utilizando um espectrofotômetro FTIR Thermo Scientific Nicole 6700. As amostras foram colocadas em um acessório com cristal de diamante (Thermo Scientific Smart Orbit) sob refletância total atenuada (ATR). O espectro de FTIR foi obtido após 32 varreduras a uma resolução de 4 cm^{-1} e intervalo entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, no modo transmitância.

4.5.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As membranas foram analisadas usando um Analisador Termogravimétrico modelo Q50 (TA Instruments) no intervalo de temperatura de 25 a 600°C sob atmosfera de N_2 . A taxa de aquecimento usada foi de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para todas as amostras.

4.5.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises foram realizadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura Q100 (TA Instruments) com taxa de aquecimento de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio e em um intervalo de -90 a 200°C . Devido ao comportamento amorfo dos polímeros utilizados para a síntese das membranas catiônicas, os picos de fusão não foram esperados, e os valores de T_g foram determinados a partir da execução do segundo aquecimento, após o resfriamento da amostra do estado de fusão.

4.5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície do filme e a seção transversal foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Neon 40, equipado com sistema

espectroscópico de energia dispersiva de raio-X (EDX) e operado a 30 kV. As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono e revestidas com uma fina camada de carbono.

4.5.9 Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens topográficas de AFM foram obtidas com *Molecular Imaging PicoSPM* usando um equipamento NanoScope IV com temperatura controlada. A rugosidade (r) foi determinada a partir da aplicação estatística do software Nanoscope, que considera para o cálculo a média de todos os valores registrados da topografia da imagem, excluindo os valores de máximo e mínimo. As medidas de AFM foram realizadas em várias partes das membranas, as quais apresentaram imagens reproduzíveis semelhantes a todas as imagens apresentadas neste trabalho.

4.5.10 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das membranas foram avaliadas usando uma máquina universal de ensaios (Zwick GmbH & Co., modelo Z2.5/TN1S) com software de teste integrado (testXpert, Zwick). As amostras usadas para os testes de tensão-deformação consistem de corpos de provas retangulares com dimensões de 30 mm de comprimento x 4 mm de largura. As propriedades mecânicas das membranas foram determinadas a partir das curvas de tensão-deformação derivadas de ensaios de tração uniaxial. Especificamente, estas propriedades foram módulo de Young (E), alongação na tensão de ruptura (σ_{\max}), limite de elasticidade ou tensão máxima ($\epsilon_{\sigma_{\max}}$) e resistência à tração ou tensão na ruptura (ϵ_b). Todos os ensaios mecânicos foram conduzidos à temperatura ambiente. Os parâmetros mecânicos relatados neste trabalho foram baseados na média entre 10 medidas independentes para cada membrana, seca ou úmida. As membranas secas correspondem ao filme polimérico após tratamento térmico, enquanto que as membranas úmidas referem-se às membranas secas após imersão em água deionizada à temperatura ambiente durante 24 h.

4.5.11 Eletrodialise

4.5.11.1 Curvas corrente-potencial

As curvas foram obtidas em uma célula de eletrodialise de cinco compartimentos composta por uma membrana íon seletiva separando dois compartimentos contendo soluções de um mesmo eletrólito, conforme representado na Figura 23.

Os ensaios consistem de um aumento escalonado da densidade de corrente registrando o potencial da membrana correspondente a cada 2 min num período de estabilização do sistema, de maneira a obter as curvas, ponto a ponto. O potencial da membrana é medido entre dois eletrodos de referência dispostos próximo a superfície da membrana.

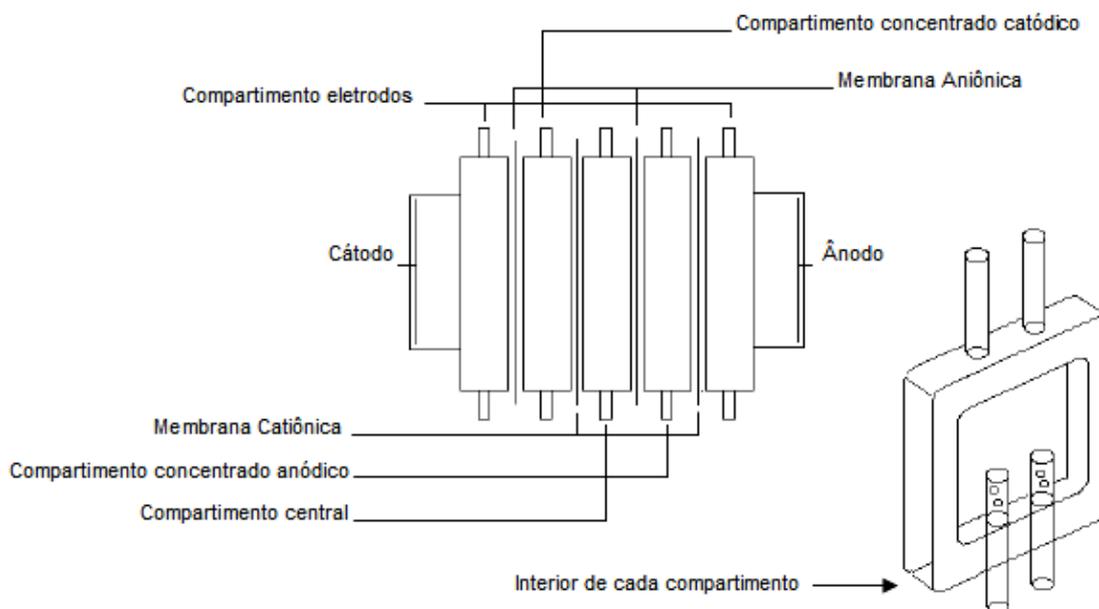


Figura 23 – Célula de ED de bancada de cinco compartimentos.

4.5.11.2 Ensaio em célula de bancada

Os ensaios foram realizados em células de bancada de três compartimentos, conforme esquematizados na Figura 24. Foi utilizado eletrodo de titânio/rutênio como ânodo e eletrodo de cobre como cátodo.

O volume utilizado em todos os compartimentos foi de 200 mL. As membranas foram imersas na solução de trabalho por 48 h para haver equilíbrio

entre a membrana e a solução. Além das membranas aniônicas e catiônicas desenvolvidas (Tabelas 4 e 5), foi utilizado um par de membranas comerciais Selemion[®] AMV (aniônica) e Selemion[®] CMT (catiônica) (Asahi Glass Co.) (Figura 25) para comparação dos resultados.

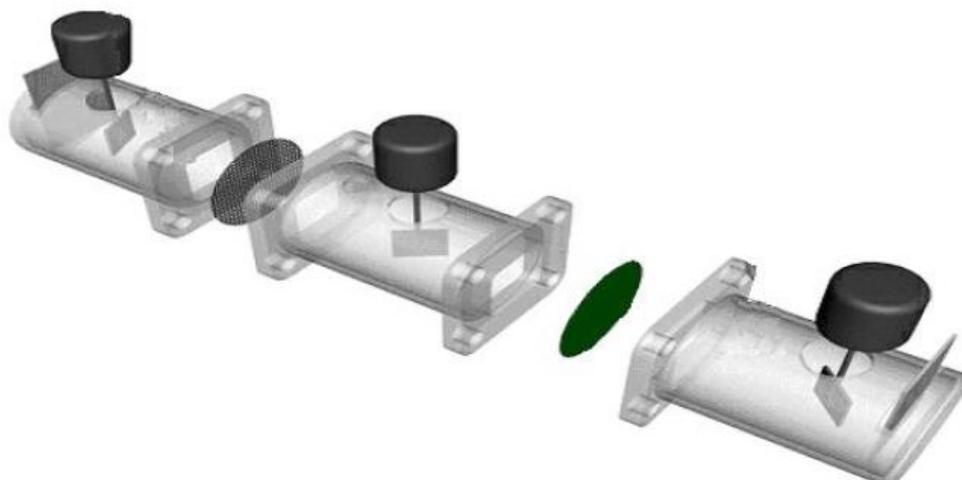


Figura 24– Célula de três compartimentos usada para eletrodialise.

Os ensaios foram realizados aplicando uma densidade de corrente de 3,5 mA/cm² para todas as membranas processadas, com tempo de ensaio de 240 min. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. A área das membranas utilizada foi de 10 cm².

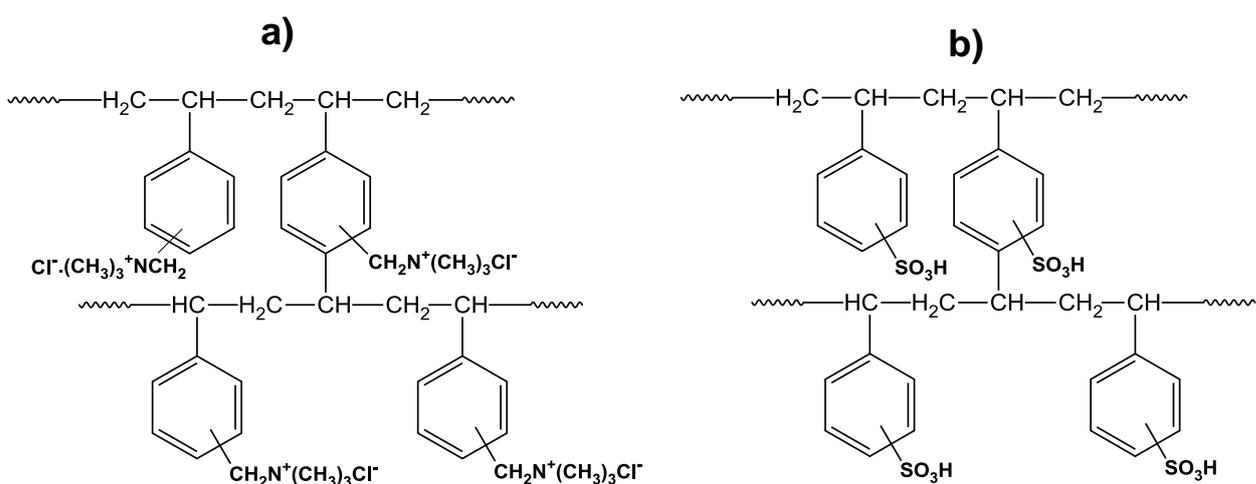


Figura 25 – Estrutura química das membranas: a) comercial Selemion[®] AMV (aniônica) e b) comercial Selemion[®] CMT (catiônica) [75].

As soluções sintéticas utilizadas para determinação de Na^{+1} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Cl^{-} e NO_3^{-} foram preparadas a partir de NaCl , NiCl_2 , CrCl_3 e NaNO_3 na concentração 0,1 M. Para os eletrodos, foi utilizada solução de Na_2SO_4 na concentração 0,1M.

4.5.11.3 Análise química dos metais em solução

A concentração de sódio foi determinada por fotometria de chama, em um fotômetro (Digimed DM-61). As concentrações de níquel, cloretos e nitratos foram determinadas por cromatografia iônica em um cromatógrafo (DIONEX – ICS 3000). A concentração de cromo foi determinada por absorção atômica em um Espectrofotômetro (Jasco model 7800).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão aqui apresentados foram divididos em dois subcapítulos:

No primeiro subcapítulo será abordada a análise detalhada das propriedades das membranas catiônicas sintetizadas a partir de PS (ou HIPS) na presença do copolímero SEBS. Ainda, foram avaliadas as condições de processamento, propriedades interfaciais e a influência da inserção de um polímero condutor, PANi, dopada com ácido canforsulfônico na matriz polimérica da membrana. Na sequência, foram determinadas as propriedades de transporte das membranas, quanto à extração de íons sódio, níquel e cromo através do processo de eletrodialise, utilizando soluções sintéticas que continham os íons metálicos a serem analisados. As extrações percentuais utilizando as membranas sintetizadas foram comparadas com os resultados obtidos por uma membrana comercial catiônica Selemion[®] CMT (Asahi Glass Co.).

O segundo subcapítulo apresenta as propriedades das membranas aniônicas sintetizadas com PVA quaternário de amônio e reticulada com glutaraldeído e anidrido maleico, nas concentrações de 2,5 e 5%. Foi analisada a influência da concentração dos agentes reticulantes na estrutura das membranas, assim como o desempenho no transporte de íons cloreto e nitrato durante os ensaios de eletrodialise. Os resultados das extrações percentuais utilizando as membranas sintetizadas foram comparados com os resultados obtidos por uma membrana comercial aniônica Selemion[®] AMV (Asahi Glass Co.).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CATIÔNICAS

5.1.1 Grau de sulfonação (GS%), Capacidade de troca iônica (CTI), Absorção de água (Swelling), Condutividade e Parâmetro de solubilidade

A sulfonação das membranas foi realizada a partir da reação do anidrido acético e ácido sulfúrico quando da mistura de PS ou HIPS e SEBS. Assim, a reação

do anidrido acético com o ácido sulfúrico produz o ácido acetilsulfúrico, que por sua vez, reage com os grupos arila para produzir a membrana sulfonada [76]. O tempo de reação é um fator crucial, pois, embora o número de ácidos sulfônicos aumente nos anéis aromáticos de estireno durante o tempo de reação, a estabilidade química e o desempenho das membranas utilizadas na eletrodialise, podem diminuir com o aumento do tempo de reação.

As membranas parcialmente sulfonadas sintetizadas são solúveis em solventes polares apróticos comuns (ex., clorofórmio, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, e dimetilformamida) e completamente insolúveis em solventes apolares. As membranas que contém PANi-CSA são parcialmente solúvel em todos os solventes mencionados para as demais membranas, com exceção do clorofórmio. A solubilidade também é altamente dependente do número de grupos sulfônicos incorporados à matriz do polímero.

A Tabela 6 resume as principais propriedades das membranas poliméricas catiônicas produzidas neste trabalho. A membrana HIPS/SEBS apresentou baixa viscosidade intrínseca em solução de tolueno, enquanto PS/SEBS apresentou a maior viscosidade intrínseca determinada por viscosimetria capilar em dimetilformamida (esta membrana foi insolúvel em tolueno).

As viscosidades reduzida e inerente (η_{red} e η_{ine} , respectivamente) da membrana PS/SEBS, aumentam progressivamente com a diminuição da concentração. Este comportamento anormal pode ser atribuído às forças iônicas produzidas pela mobilidade dos íons fixados a matriz polimérica, devido à presença dos contra-íons dos grupos sulfônicos. A membrana PS/SEBS exibiu o maior grau de sulfonação, tendo melhores propriedades de polieletrólitos do que a membrana HIPS/SEBS. Deste modo, os polieletrólitos expandem-se em solventes polares como dimetilsulfóxido, dimetilformamida ou em solução aquosa. Os valores de viscosidade apresentados na Tabela 6 para as membranas PS/SEBS, em solução de dimetilformamida foram calculados usando a equação de Fuoss e Strauss [77] e não podem ser estimados por simples extrapolação da η_{sp}/C para a concentração zero.

Tabela 6 – Viscosidade intrínseca, Grau de sulfonação (GS%), Absorção de água (Swelling), Capacidade de troca iônica (CTI) e Condutividade medidos para as membranas produzidas com PS ou HIPS, com ou sem PANi

Membrana	Viscosidade Intrínseca ^{a)} (dL/g)	GS ^{b)} (%)	Absorção de água (wt %)	CTI ^{c)} (mequiv·g ⁻¹)	Condutividade ^{d)} (S/cm)
HIPS/SEBS_TA	-	11	36	0,42	$1,1 \times 10^{-8}$
HIPS/SEBS	0,02 [*]	11	13	0,36	$1,6 \times 10^{-9}$
HIPS/SEBS/PAni	0,08 [*]	9	8	0,51	$7,1 \times 10^{-9}$
PS/SEBS	1,43 [#]	13	18	0,86	$6,3 \times 10^{-9}$
PS/SEBS/PAni	1,32 [#]	11	14	1,24	$1,5 \times 10^{-7}$

^{a)} Medidas em viscosímetro de tubo capilar em *tolueno e [#]dimetilformamida a 30°C. A viscosidade intrínseca do PS, HIPS e SEBS em tolueno é 0,23, 0,16 e 0,15 dL/g. ^{b)} Medidas de acordo com o procedimento indicado na norma ASTM D5453-12 [74]. ^{c)} Medidas por titulação. ^{d)} Medidas por AC impedância em estado sólido e a temperatura ambiente.

O percentual de absorção de água aumentou com o aumento da concentração dos grupos sulfônicos, como pode ser observado para as membranas PS/SEBS. Os grupamentos SO_3^- formam microdomínios ligados por canais, por onde ocorre o transporte de íons, devido à elevada hidrofobicidade do grupo SO_3^- . A absorção de água e o número de moléculas de água coordenadas pelo grupo SO_3^- das membranas HIPS/SEBS foram reduzidos após a secagem em estufa. Este resultado está associado tanto com um aumento da densidade de empacotamento das moléculas quanto à redução do volume livre para o transporte de íons.

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.

A absorção de água é ligeiramente mais elevada para as membranas preparadas com PS (18% e 14% para PS/SEBS e PS/SEBS_PAni, respectivamente) do que para as membranas produzidas utilizando HIPS (13% e 8% para HIPS/SEBS e HIPS/SEBS_PAni, respectivamente). Estes resultados são apresentados às membranas secas em estufa, muito embora a membrana seca à temperatura ambiente (HIPS-SEBS_TA) tenha exibido absorção de água superior (36%). Isto

deve ser atribuído ao fato de que esta membrana apresenta uma estrutura morfológica mais porosa do que as demais, conforme pode ser observado por MEV (Subseção 5.1.5.1).

A capacidade de troca iônica para as diferentes membranas produzidas é apresentada na Tabela 6. A CTI é maior para as membranas que contém PS do que para as membranas que contém HIPS. Ainda, para as membranas com HIPS, o CTI é maior para HIPS/SEBS_TA (0,42) do que para a membrana HIPS/SEBS (0,36), demonstrando a influência do processo de secagem das membranas. As CTIs das membranas contendo PANi são maiores do que para as membranas sem polímero condutor. Isto pode ser atribuído tanto à hidrofiliabilidade da PANi-CSA, que facilita o transporte dos íons, quanto à maior condutividade iônica alcançada pelas membranas com polímero condutor (Pani_CSA). Assim, a membrana PS/SEBS_PAni apresentou a maior condutividade iônica e CTI (Tabela 6). Da mesma forma, os valores destas duas propriedades são maiores para a membrana HIPS/SEBS_PAni do que para a membrana HIPS/SEBS.

O grau de sulfonação (GS), que é dependente do tempo de reação, foi quantificado por fluorescência de UV e confirmado por espectroscopia RMN¹H. Como o tempo de reação foi mantido constante para a síntese de todas as membranas, as pequenas variações nos valores do GS devem ser atribuídos a composição da matriz polimérica das membranas. Além disso, o GS, que variou de 9,3% a 13,1%, foi menor do que os relatados na literatura para membranas comerciais e não comerciais [41, 78].

Análises de RMN¹H (Figura 26) confirmam o baixo grau de sulfonação das membranas poliméricas [79-81]. Os picos principais, atribuídos aos anéis aromáticos das unidades de poliestireno, são observados entre 6,4-7,2 ppm. Os espectros de RMN¹H para as membranas PS/SEBS e PS/SEBS_PAni exibem um pico largo na faixa de 7,4 ppm, correspondente aos prótons aromáticos de C-H adjacentes aos grupos sulfônicos e um pico adicional em 8,2 ppm correspondente ao grupo dinâmico de OH. No entanto, a membrana HIPS/SEBS apresenta um pico modesto do C-H aromático em aproximadamente 7,4 ppm, indicando uma proporção muito baixa de C-H adjacente aos grupos sulfônicos comparados com os apresentados na membrana PS/SEBS. Assim sendo, entende-se que o HIPS com SEBS necessitaria

de um tempo de reação maior com anidrido acético e ácido sulfúrico, para produzir então, uma sulfonação mais efetiva da cadeia polimérica da membrana íon seletiva.

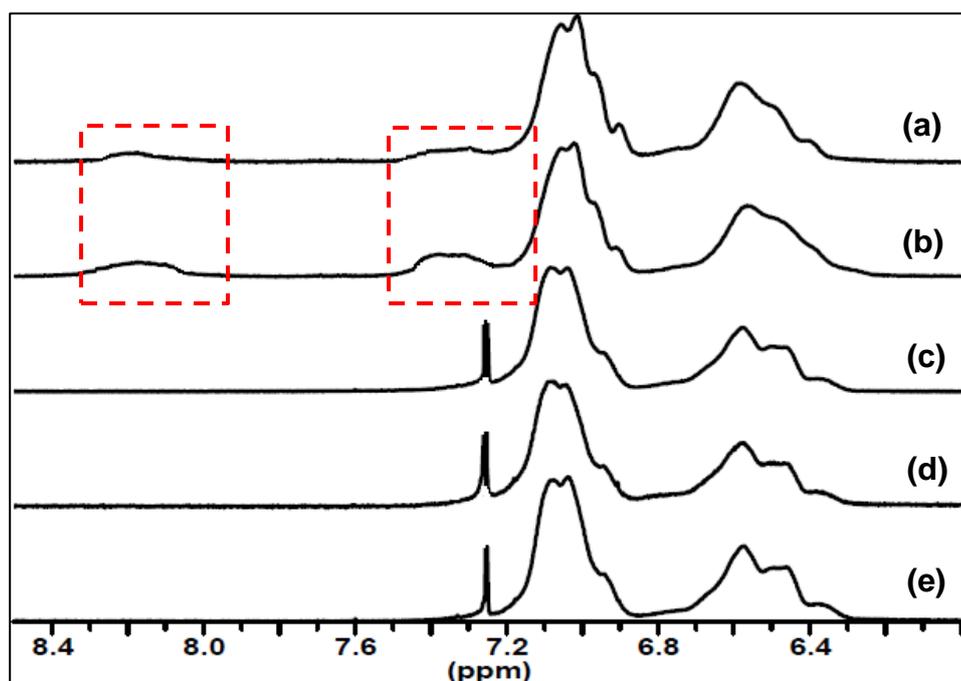


Figura 26 – Espectros de RMN¹H para as membranas (a) HIPS/SEBS, (b) PS/SEBS e polímeros individuais (c) HIPS, (d) SEBS e (e) PS.

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi realizada para confirmar a sulfonação e a composição estrutural das membranas poliméricas. Os espectros de FTIR-ATR dos polímeros individuais (PS, SEBS e HIPS) foram comparados com as membranas sulfonadas (PS/SEBS e HIPS/SEBS). A Figura 27 apresenta os espectros das membranas catiônicas sintetizadas. Os principais picos do PS (Figura 27a) são observados em 3079, 3058, e 3025 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento C-H do anel aromático; em 2917 e 2848 cm^{-1} (estiramento de C-H alifático); 1600, 1490, e 1450 cm^{-1} (estiramento C=C do anel aromático); e em 1027 e 904 cm^{-1} (deformação angular de C-H no plano); fortes bandas de absorção em 748, 694, e 538 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações angulares de C-H fora do plano.

As bandas características do copolímero SEBS (Figura 27a) podem ser observadas em 3060, 3025, 2918, 2850, 1602, 1493, 1456, 1375, 756, 698, 543 cm^{-1} . Em comparação com o PS, este espectro evidencia um aumento

significativo das bandas associadas ao C-H dos grupos alifáticos, em aproximadamente 3000 cm^{-1} .

A reação de sulfonação produz dois novos intensos picos em 1215 e 1161 cm^{-1} no espectro da membrana PS/SEBS (Figura 27a), que correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico das vibrações S=O, respectivamente, indicando a eficiência da reação de sulfonação [82].

Outra absorbância forte, que pode ser atribuída estiramento C-S, é observada em 1124 cm^{-1} . O aparecimento de picos característicos em 1030 e 1004 cm^{-1} associados ao estiramento simétrico dos grupos $-\text{SO}_3^-$ e ao estiramento no plano do anel fenílico *p*-substituído, respectivamente, confirmam a sulfonação da membrana PS/SEBS. Além disso, a banda de absorção larga e fraca, entre 3600 e 3300 cm^{-1} observada na membrana sulfonada indica a presença de um número significativo de grupos $-\text{OH}$ provenientes dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, confirmando que as membranas foram sulfonadas com êxito.

Comparando os espectros do HIPS, SEBS e HIPS/SEBS (Figura 27b) pode-se concluir, conforme esperado, que a membrana HIPS/SEBS também foi sulfonada com êxito. Assim sendo, as principais bandas de absorção características dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ detectadas nos espectros das membranas não foram identificadas nos polímeros individuais (HIPS, PS e SEBS) usados como referência.

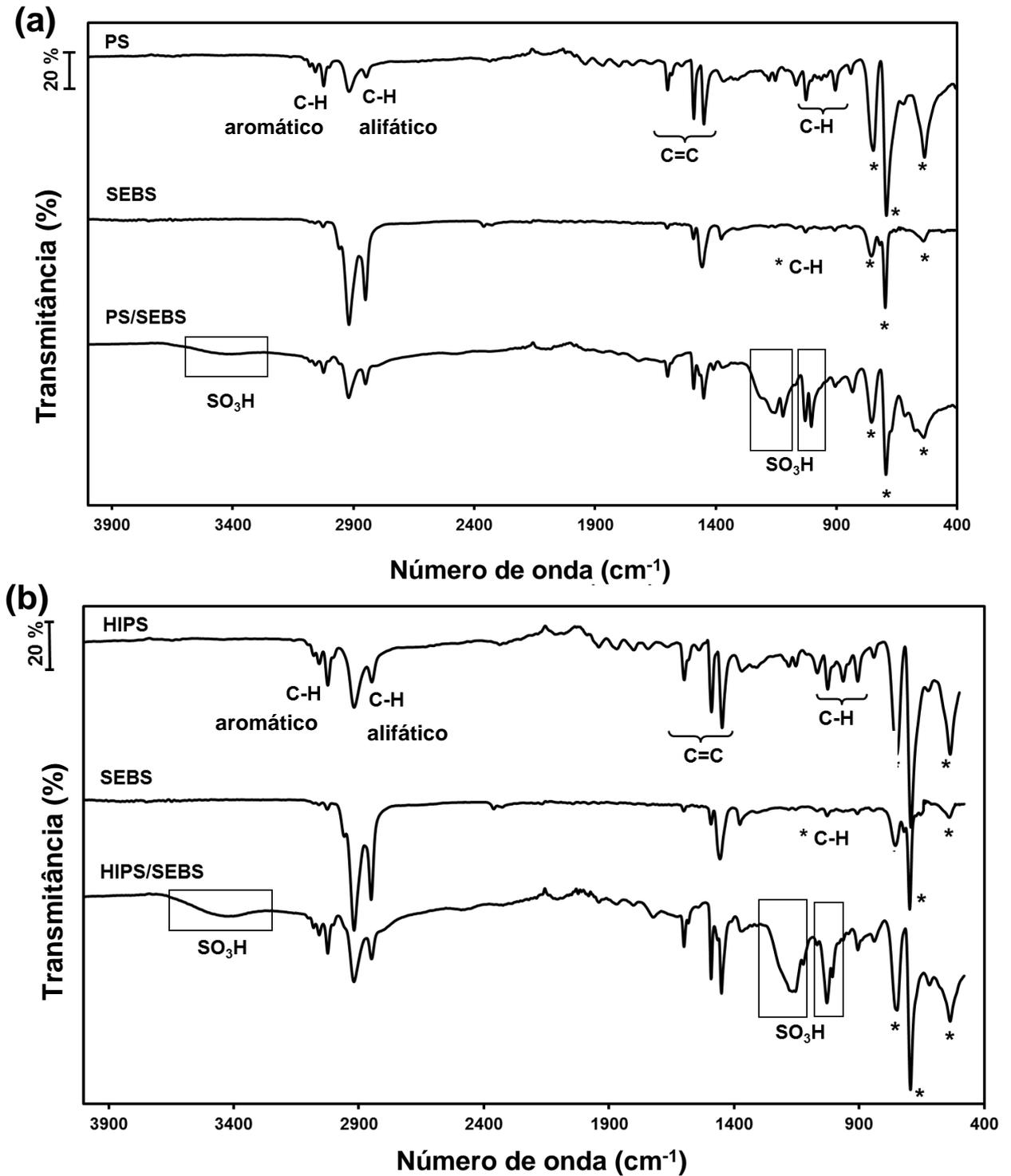


Figura 27 – Espectros FTIR-ATR (a) polímeros individuais de PS e SEBS e da membrana sulfonada de PS/SEBS; (b) polímeros individuais de HIPS e SEBS e da membrana sulfonada de HIPS/SEBS. Asterisco indica os estiramentos das vibrações de C-H “no e fora” do plano.

5.1.3 Análise térmica

A maioria das membranas íon seletivas é derivada de polímeros amorfos. Polímeros amorfos geralmente englobam um volume livre que é maior do que o volume livre mínimo, obtido a partir da diferença no volume específico, quando ocorre a transição do estado líquido para o estado vítreo no equilíbrio hipotético.

Assim, o comportamento térmico dos polímeros amorfos pode influenciar significativamente na densidade de empacotamento das suas cadeias poliméricas. Todas as membranas sintetizadas neste trabalho foram previamente secadas em estufa a vácuo com temperatura de 60°C, antes de serem realizadas as análises de TGA e DSC.

5.1.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Nenhum pico endotérmico, a partir do processo de fusão, foi detectado nas curvas de DSC das membranas sintetizadas. Este comportamento está relacionado ao tipo de material utilizado, ou seja, os polímeros PS, HIPS são amorfos e não pronunciam resposta para T_g , com exceção do copolímero SEBS.

O SEBS exhibe três transições que podem ser atribuídas ao relaxamento α dos segmentos de PS ($T_{g\alpha} = 93^\circ\text{C}$), a relaxamento β ($T_{g\beta} = -57^\circ\text{C}$), e temperatura de fusão do bloco elastomérico ($T_m \sim 17^\circ\text{C}$). Este último pico corresponde ao pico endotérmico máximo apenas depois da primeira T_g . A pequena área da fusão endotérmica ($\Delta H = 20,5 \text{ J/g}$) indica que existe uma pequena porcentagem de cristalinidade no material [83] (Figura 28). O PS apresenta apenas uma transição vítrea próxima de 104°C . A curva do SEBS resulta em uma mistura com a temperatura de transição vítrea ($T_{g1} = 127^\circ\text{C}$) maior do que dos dois componentes individuais.

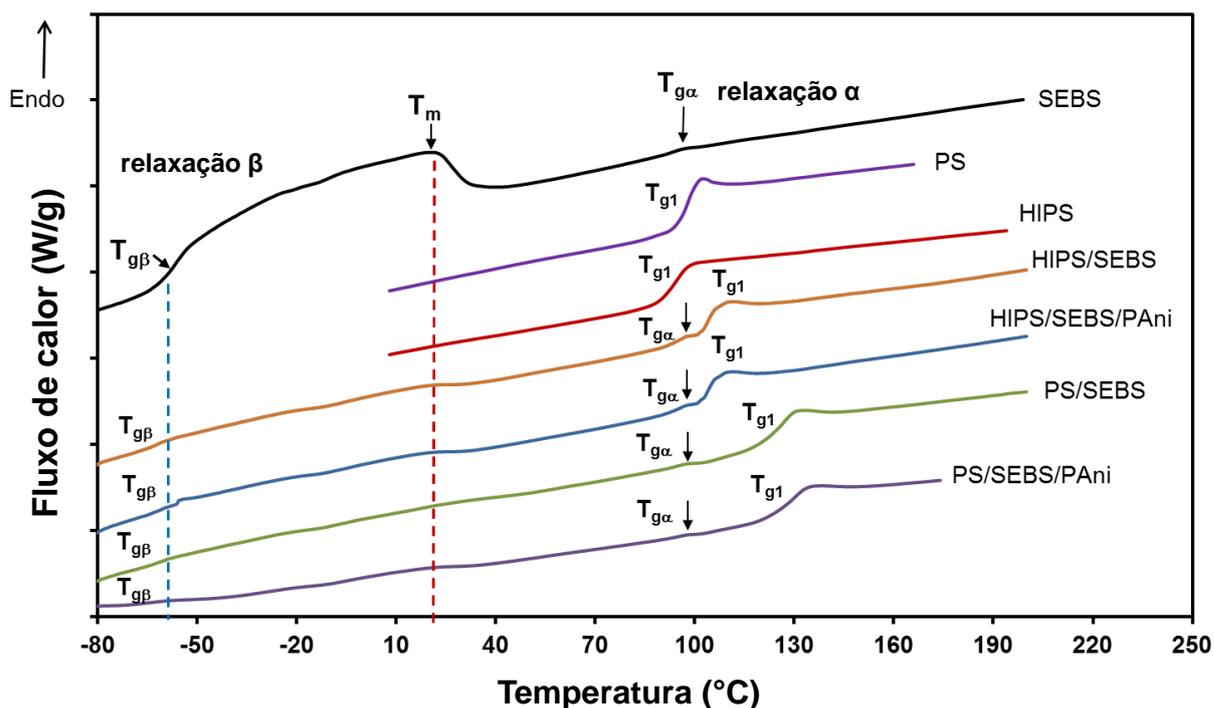


Figura 28 – Termogramas de DSC das membranas PS/SEBS e HIPS/SEBS, comparadas com os polímeros individuais (PS, SEBS e HIPS). Todas as curvas se referem ao segundo aquecimento.

A incorporação de PAni-CSA (5 wt%) na matriz polimérica de PS/SEBS não afetou significativamente as propriedades térmicas da membrana, tal como pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades térmicas das membranas sulfonadas e dos polímeros individuais (PS, HIPS e SEBS)

Amostra	T_{g1}^a (°C)	$T_{g\beta}^a$ (°C)	$T_{g\alpha}^a$ (°C)	T_m^a (°C)	ΔH (J/g)	$T_{d,5\%}^b$ (°C)	$T_{d,50\%}^b$ (°C)	T_{onset}^b (°C)	Resíduo ^c (%)
PS	104	-	-	-	-	388	426	428	0,04
HIPS	95	-	-	-	-	393	437	437	1,10
SEBS	-	-57	93	17	20,5	406	450	454	0,16
PS/SEBS	127	-60	95	17	0,72	303	403	411	3,24
PS/SEBS/PAni	130	-63	95	17	0,68	281	403	410	5,46
HIPS/SEBS	97	-61	104	16	0,79	247	436	446	4,43
HIPS/SEBS/PAni	96	-56	104	18	0,58	246	434	439	10,7

^a Temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m) obtidas por DSC. ^b Temperaturas de decomposição obtidas por TGA para 5 e 50% de perda de massa. T_{onset} é a temperatura onde as amostras mostram uma significativa perda de massa. ^c Amostra residual a 600°C sob atmosfera de nitrogênio.

5.1.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas para os polímeros PS, HIPS e SEBS estão representadas na Figura 29a, onde pode ser observado somente um evento de degradação térmica. A maior temperatura de decomposição (T_{onset}) é observada na amostra de SEBS (Tabela 7).

No entanto, as membranas apresentam três eventos bem definidos de degradação térmica, conforme pode ser observado na Figura 29b. De acordo com a literatura [50, 80], o primeiro evento (entre 50 e 200°C) pode ser atribuído à perda de água residual que ficou retida nas amostras, devido às interações com os grupos sulfônicos. O segundo evento, que ocorre em torno de 250-340°C, pode ser atribuído à eliminação dos grupos de ácido sulfônico. Finalmente, o terceiro evento térmico, que depende da composição das membranas, corresponde à degradação da cadeia polimérica.

Comparando as curvas termogravimétricas das membranas HIPS/SEBS e HIPS/SEBS_TA, pode ser observado que a membrana submetida ao processo de secagem em estufa (HIPS/SEBS) sofreu uma eliminação parcial de ácido sulfônico. A perda de massa observada em torno de 250-340°C é menor para as amostras secas em estufa do que para a secada à temperatura ambiente (HIPS/SEBS_TA).

Shi e Holdcroft [80] relataram que não somente as membranas altamente sulfonadas aumentam a perda de peso na região de 50-200°C, mas que também as etapas de degradação destas amostras são mais nítidas do que aqueles com baixo grau de sulfonação. Estas características confirmam a hipótese sobre a formação de uma forte interação intermolecular entre os grupos de ácido sulfônico e moléculas de água.

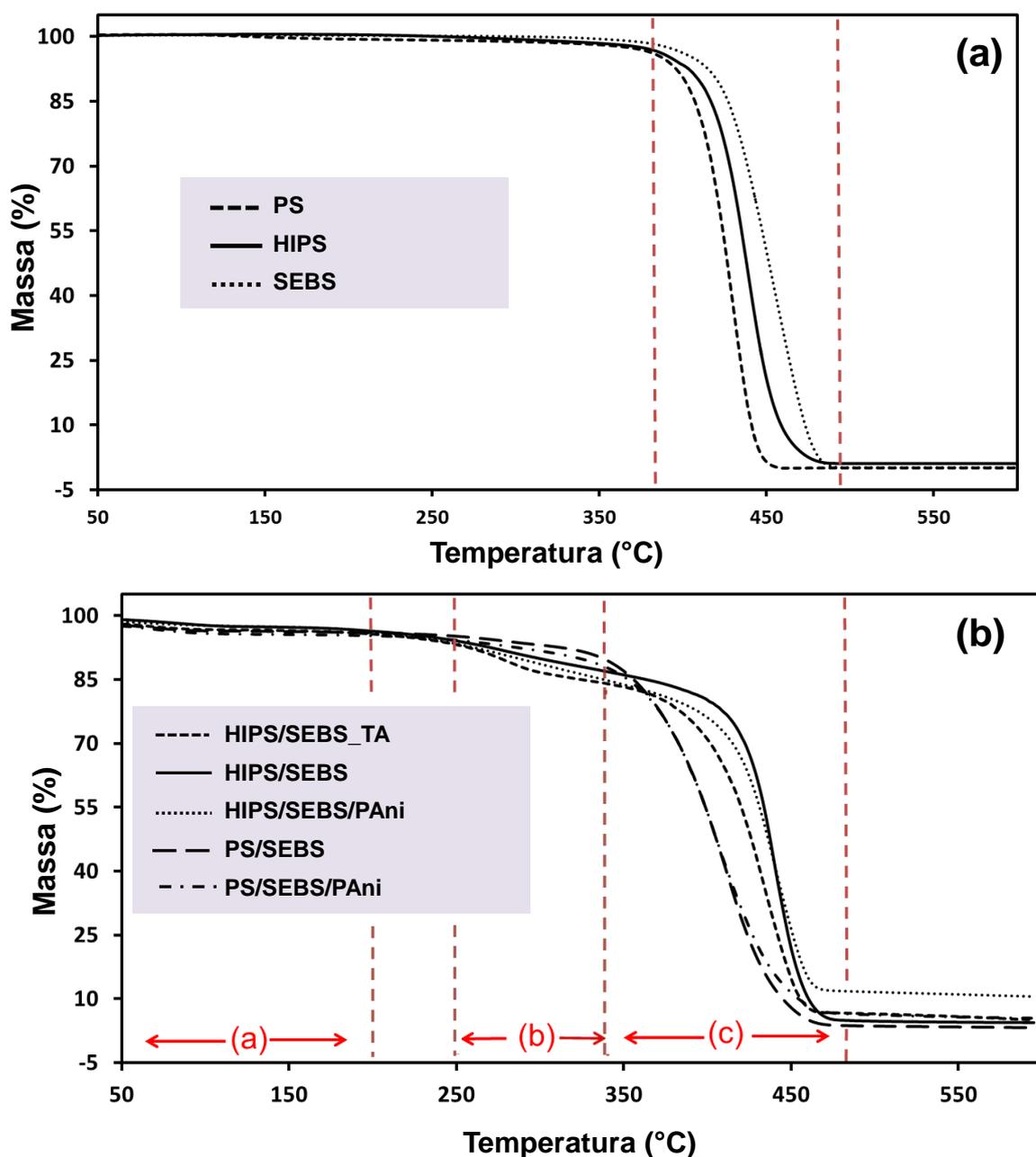


Figura 29 – Análise termogravimétrica das (a) amostras individuais dos polímeros PS, HIPS e SEBS e (b) membranas HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS, HIPS/SEBS/PAni, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni.

Por outro lado, a presença de uma baixa concentração de PAni_CSA (5 wt%) não influenciou na estabilidade térmica das membranas, apesar de a amostra residual a 600°C ser maior do que para as misturas sem polímero condutor (isto é, 5,5% e 10,7% para o PS/SEBS/PAni e HIPS/SEBS/PAni, respectivamente). As temperaturas de degradação estão listadas na Tabela 7.

5.1.4 Propriedades mecânicas

As curvas de tensão x deformação das membranas PS/SEBS, PS/SEBS/PAni, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni estão representadas na Figura 30, e o módulo de Young, resistência a tração e alongação na ruptura estão listados na Tabela 8.

A fim de evitar a influência negativa da densidade de empacotamento associada ao volume livre nas cadeias dos polímeros amorfos, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico antes da realização das curvas de tensão x deformação. Assim, o tratamento térmico foi realizado para estabilizar os polímeros amorfos, promovendo densificação da matriz polimérica. Isto limita a mobilidade da cadeia polimérica, e minimiza o efeito induzido de plastificação da membrana por pequenas moléculas absorvidas (ex., água ou solventes) [84].

Os ensaios mecânicos indicaram que todas as membranas sofreram deformação, aproximadamente, no mesmo nível de tensão e ainda apresentam comportamento dúctil-frágil. Assim, a alongação das amostras não é acompanhada por qualquer redução significativa das dimensões da seção transversal (estiramento macroscópico) até a fratura. A tensão de escoamento segue a mesma tendência, com exceção da membrana PS/SEBS (úmida), que apresenta uma seção alongada com 5-8% de alongação (Figura 29a). A maior e menor resistência à tração foram apresentadas pelas membranas PS/SEBS (28 ± 2 MPa) e HIPS/SEBS/Pani ($7 \pm 0,3$ MPa). Conforme esperado, a incorporação de PAni-CSA produziu decréscimo das propriedades mecânicas (tensão e deformação na ruptura), mesmo nas amostras úmidas (Tabela 8 e Figuras 30b e 30d). Este efeito foi anteriormente descrito para outros sistemas relacionados [85, 86].

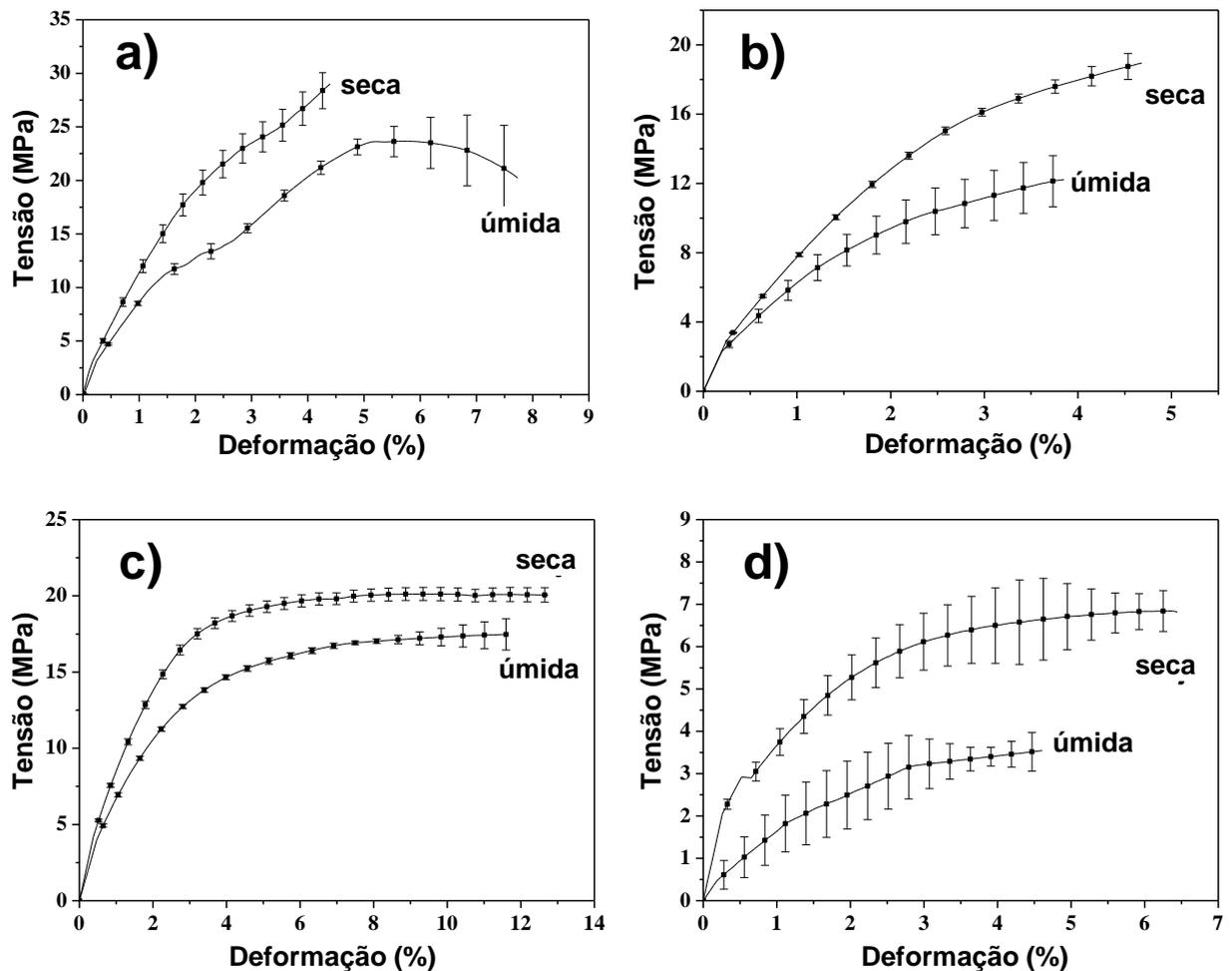


Figura 30 – Curvas de tensão x deformação para as membranas previamente secas em estufa a vácuo com temperatura de 60°C (seca) e expostas a câmara úmida (TU 100%, úmida): a) PS/SEBS, b) PS/SEBS/PAni, c) HIPS/SEBS e d) HIPS/SEBS/PAni.

Tabela 8 – Propriedade mecânicas obtidas para as membranas cátion seletivas

Membrana	E (MPa)		σ_{\max} (MPa)		$\varepsilon_{\sigma \max}$ (%)	
	Seca	Úmida	Seca	Úmida	Seca	Úmida
PS/SEBS	1046±4	779±6	28±2	19±0,6	4,4±0,4	8,1±2
PS/SEBS/PAni	685±7	592±8	19±0,3	12±0,8	4,7±0,6	3,8±0,3
HIPS/SEBS	811±7	545±6	21±0,3	17±0,5	12,3±1,3	11,6±1,1
HIPS/SEBS/PAni	280±4	235±3	7±0,3	4±0,05	6,4±0,6	4,4±0,2

As membranas produzidas a partir de PS apresentaram os maiores valores de módulos de Young (1046 e 779 para seca e úmida, respectivamente). A presença da fase elastomérica no HIPS aumenta a deformação e reduz a resistência ao escoamento da matriz de poliestireno. Assim, o elastômero suporta uma parte da

carga na fase prévia a ruptura, o que pode ser observado no comportamento das membranas HIPS/SEBS (seca e úmida) (Figura 30c).

Em todos os casos, os módulos de Young foram menores para as membranas úmidas do que para as membranas secas, indicando que a rigidez diminui quando a hidratação da membrana é aumentada. A hidratação afeta as membranas da seguinte maneira: (1) com a incorporação da água, as membranas incham e as regiões iônicas crescem e (2) fragmentos moleculares com grupos e carga terminais se tornam mais flexíveis [87].

No entanto, estes efeitos foram relativamente leves nas membranas estudadas neste trabalho devido ao tratamento térmico aplicado quando da secagem em estufa. Assim, a hidratação somente causou uma ligeira redução do módulo de Young e resistência à tração em relação aos valores determinados para as membranas secas. A membrana PS/SEBS é uma exceção a este comportamento. A sua maior hidratação pode ser atribuída à menor densificação da matriz polimérica em comparação com a membrana HIPS/SEBS.

5.1.5 Morfologia

Em adição à estrutura química, composição e propriedades térmicas, as condições de preparação são de fundamental importância para a performance das membranas cátion seletivas.

A homogeneidade, rugosidade e porosidade das membranas produzidas a partir dos polímeros parcialmente sulfonados e PAni-CSA foram estudadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Foram comparadas também as morfologia resultante das membranas produzidas pelos dois diferentes métodos de secagem: temperatura ambiente e secagem em estufa.

5.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 31 apresenta as micrografias para o PS, HIPS e SEBS usados como referência. Imagens de baixa amplitude apresentam superfícies lisas e regulares. No entanto, antes do tratamento, o PS apresenta estrutura com gotícula em sua

superfície e certa porosidade, conforme pode ser observado na micrografia com maior amplitude (Figura 31a, inserida). O HIPS apresenta uma superfície mais homogênea, sem presença de gotículas em sua estrutura (Figura 31b), enquanto que uma separação de fases entre o PS e o bloco de estireno/butileno (-EB-) é observada no SEBS. Esta separação é evidenciada pelo aparecimento de zonas brancas aleatoriamente distribuídas sobre a superfície da membrana (Figura 31c).

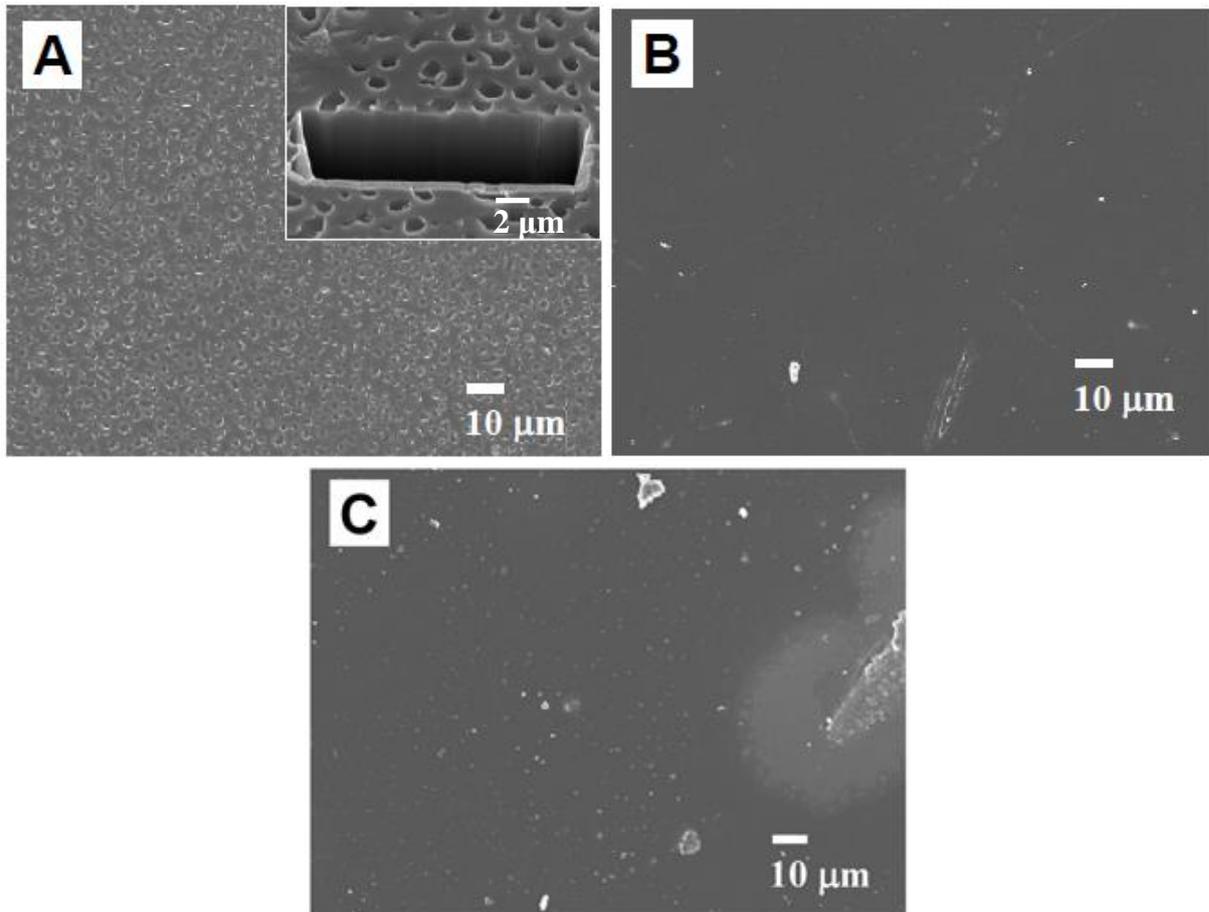


Figura 31 – Micrografia de MEV para os polímeros individuais usados como referência: (a) PS, (b) HIPS e (c) SEBS. A inserção em uma parte de alta ampliação denota uma imagem mostrando a porosidade dentro do filme de PS preparado por evaporação do solvente e seco a temperatura ambiente (escala: 2 μm).

Antes do tratamento, a membrana de PS/SEBS não apresenta fases bem distribuídas, indicando imiscibilidade entre o copolímero em bloco e o homopolímero. A separação de fases do bloco -EB- é claramente identificadas nas imagens micrométrica (Figura 32a) e macrométrica (Figura 32b), respectivamente. Por outro lado, a miscibilidade do SEBS com HIPS é melhor do que com o PS, mesmo antes do tratamento. Assim, a micrografia da membrana HIPS/SEBS (Figuras 33a e 33b)

apresenta uma superfície densa com volume livre e uma estrutura com cavidades mais grosseiras do que o PS (Figuras 32a e 32b), mas sem regiões brancas, como as identificadas na membrana PS/SEBS.

Após o tratamento, as membranas poliméricas apresentam maior homogeneidade e estruturas sem cavidades, confirmando que o tratamento térmico melhora significativamente a densidade de empacotamento de membranas termoplásticas (Figuras 32c e 33c). Por outro lado, a membrana PS/SEBS/PAni apresenta uma estrutura homogênea e compacta (Figura 33d), uma vez que a incorporação de polianilina na matriz de HIPS/SEBS resulta em um sistema imiscível, como é evidenciado pelo aparecimento de numerosas partículas na superfície da membranas (Figura 33d).

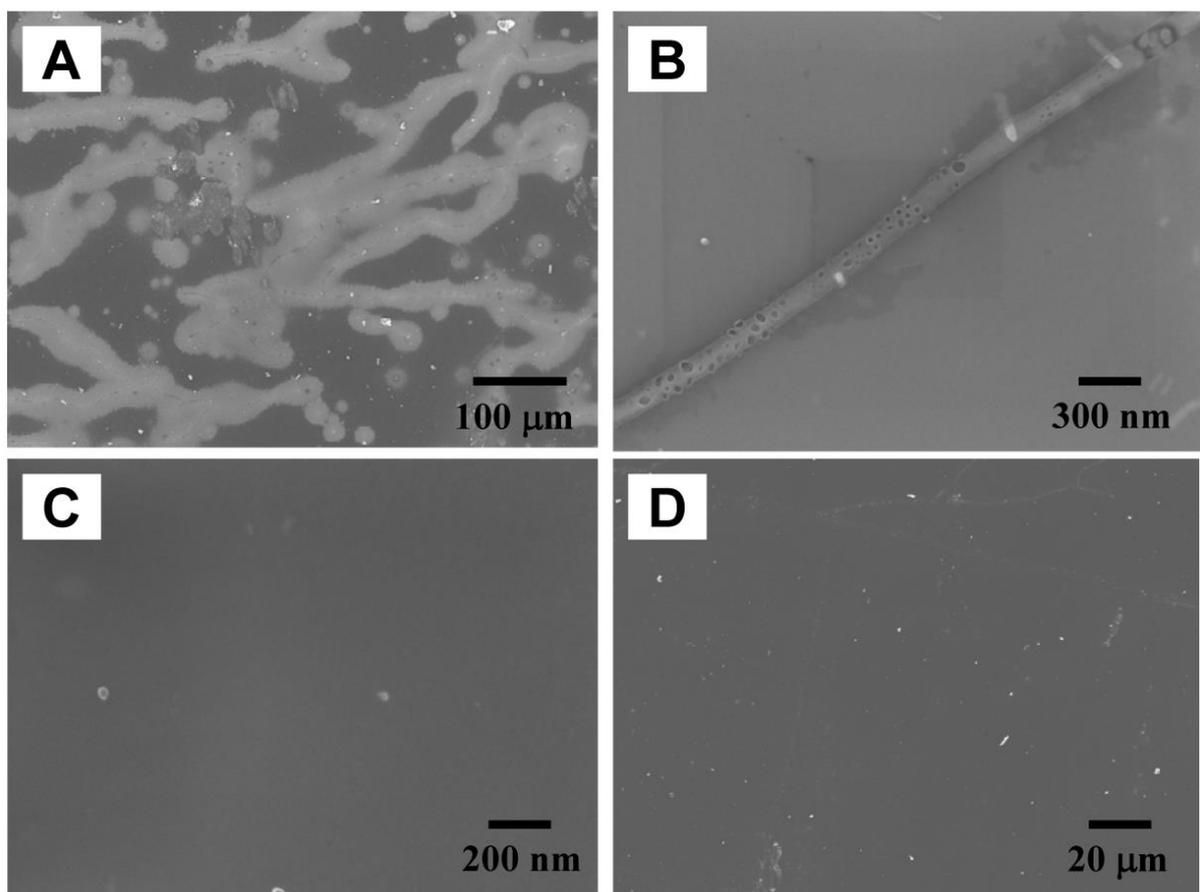


Figura 32 – Micrografias da superfície das membranas PS/SEBS: (a) baixa ampliação (antes do tratamento); (b) elevada ampliação (antes do tratamento); (c) baixa ampliação (depois do tratamento); e (d) PS/SEBS/PAni (depois do tratamento).

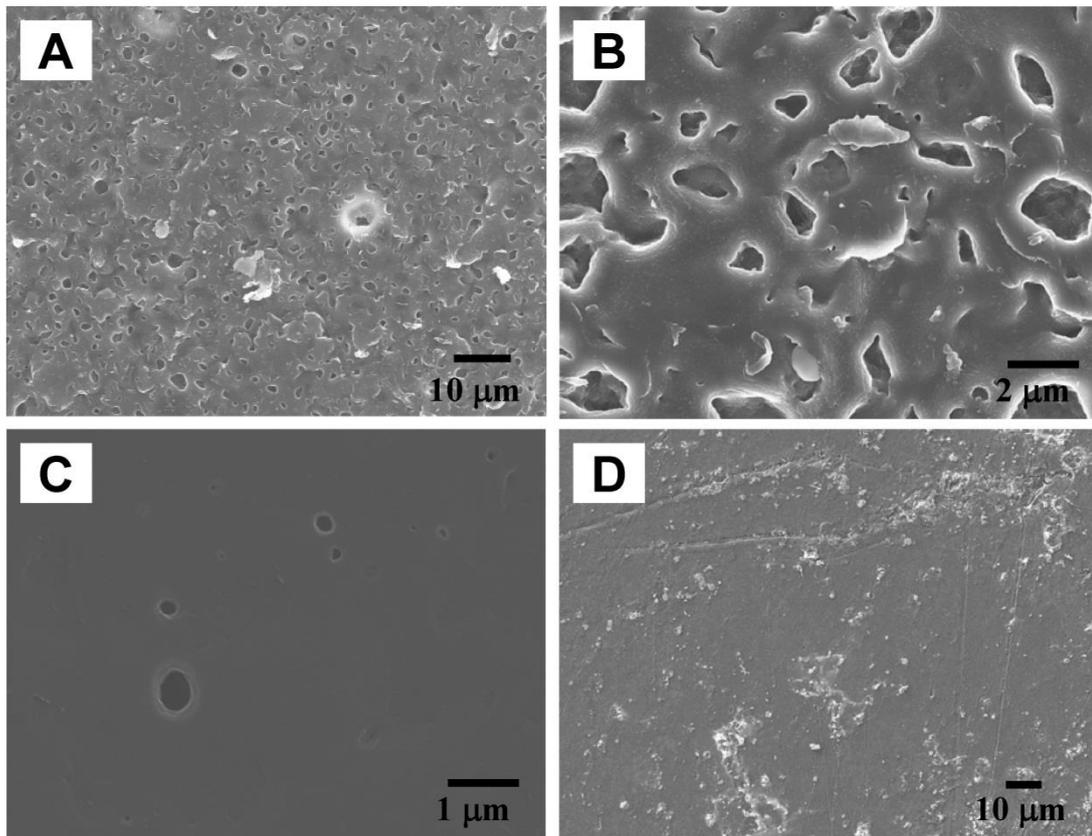


Figura 33 – Micrografias das membranas HIPS/SEBS: (a) baixa ampliação (antes do tratamento), (b) elevada ampliação (antes do tratamento), (c) baixa ampliação (depois do tratamento) e (d) HIPS/SEBS/PAni (depois do tratamento).

5.1.5.2 Microscopia de força atômica (AFM)

As diferenças na superfície morfológica das membranas podem ser expressas em termos de rugosidade. A AFM foi utilizada para medir a rugosidade média (r) de todas as membranas catiônicas estudadas neste trabalho. Imagens topográficas da superfície das membranas são apresentadas na Figura 34.

Os valores de rugosidade determinados para as membranas PS/SEBS e PS/SEBS/PAni são muito semelhantes ($r = 17$ e 15 nm, respectivamente), comprovando que a PAni-CSA (Figuras 34b e 34d) está bem dispersa na matriz polimérica, o que é plenamente compatível com o as micrografias de MEV.

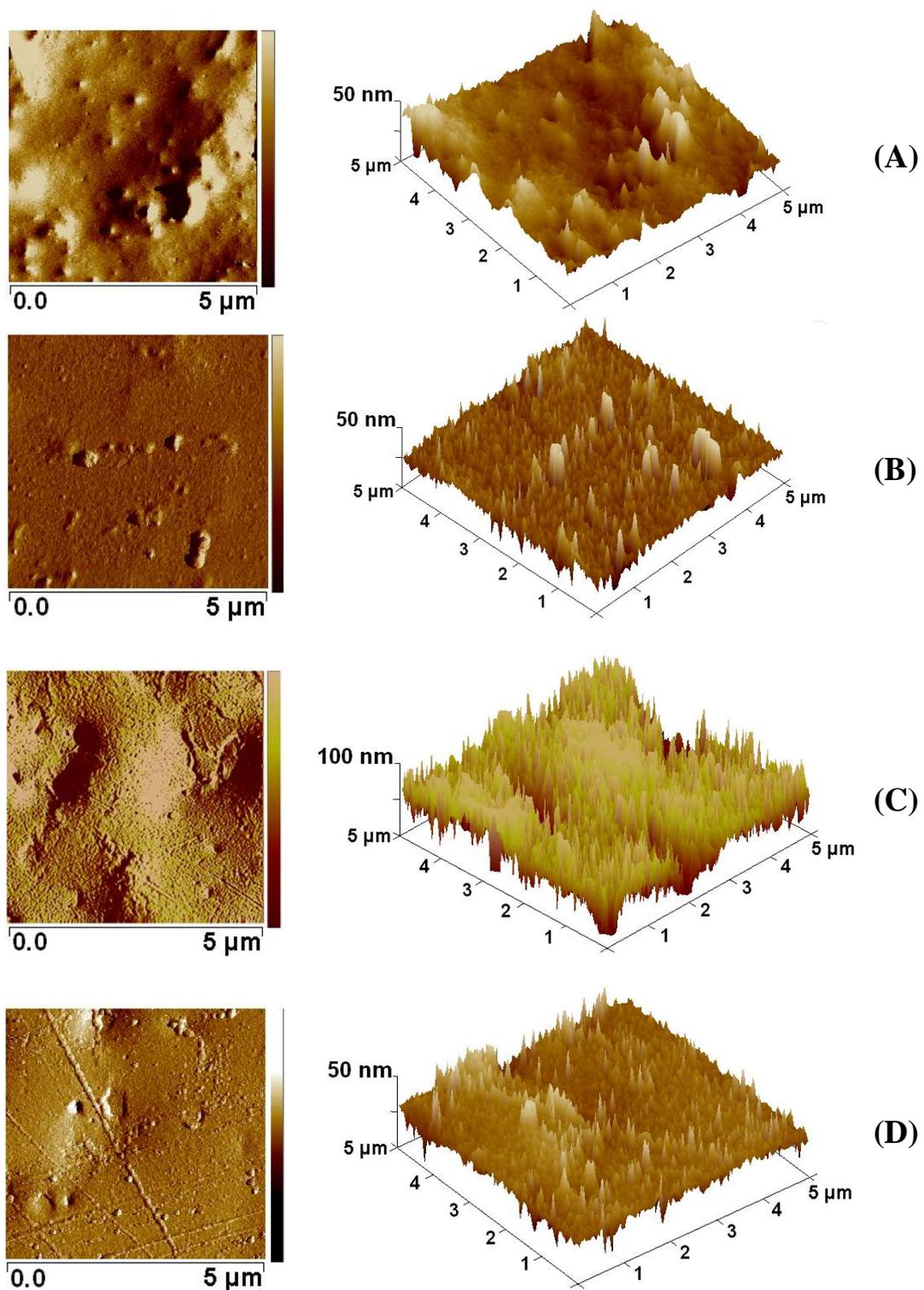


Figura 34 – Imagens topográficas da superfície das membranas: (a) PS/SEBS, (b) PS/SEBS/PAni, (c) HIPS/SEBS e (d) HIPS/SEBS/PAni. Esquerda: Imagem frontal. Direita: Imagem 3D.

A substituição do PS por HIPS na composição estrutural da membrana promove uma maior rugosidade ($r = 55,0$ nm), devido à densidade volumétrica do polímero enxertado. Ao contrário, a rugosidade da membrana HIPS/SEBS/PAni

($r = 19,6$ nm) é significativamente menor do que a de HIPS/SEBS. Isto se deve provavelmente às regiões analisadas por AFM não representarem a topografia da mistura ternária (ex., as partículas observadas por SEM foram provavelmente aglomerados de PANi, não detectadas pela ponta do AFM, ou mesmo devido a superfície da membrana não ser uniforme).

5.1.6 Estudo da seletividade das membranas

5.1.6.1 Extração percentual dos cátions metálicos

Os valores das densidades de corrente limite (i_{lim}) foram determinados através das curvas de polarização, e são baseados na relação entre a voltagem total da célula e a corrente, através da construção de uma curva Va/i versus $1/i$, usando o método desenvolvido por Cowan e Brown [43]. A corrente é aumentada ponto a ponto em incrementos pequenos o suficiente, de modo que valores quase estacionários de corrente e potencial são obtidos. O valor da corrente corresponde ao ponto de inflexão da curva e é tomado como a corrente limite para o sistema.

As densidades de corrente limite (i_{lim}) para as membranas PS/SEBS, PS/SEBS/PANi, HIPS/SEBS, HIPS/SEBS_TA e HIPS/SEBS/PANi variaram entre 3,9 e 9,4 mA/cm². A Tabela 9 apresenta os valores de densidades de corrente limite (mA/cm²) para cada membrana analisada segundo as curvas de polarização, obtidas em soluções contendo os diferentes íons metálicos (sódio, níquel e cromo).

A densidade de corrente limite que foi utilizada para os ensaios de eletrodialise com as membranas sintetizadas e a Selemion[®] CMT foi baseada em aproximadamente 70% da corrente limite mínima encontrada para os íons metálicos analisados, ou seja, $i_{lim} = 3,5$ mA/cm², com área da membrana de 10 cm² em todos os casos.

Tabela 9 - Densidades de corrente limite (i_{lim}) correspondentes a cada membrana segundo curvas de polarização

	$i_{lim} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ Na^{+1}	$i_{lim} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ Ni^{+2}	$i_{lim} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ Cr^{+3}
HIPS/SEBS_TA	5,20	4,97	3,90
HIPS/SEBS	5,84	5,46	4,29
HIPS/SEBS/PAni	5,62	4,86	4,79
PS/SEBS	4,82	4,93	8,17
PS/SEBS/PAni	7,40	4,15	9,38
Selemion [®] CMT	5	5,62	7,19

5.1.6.2 Extração percentual dos cátions metálicos

A quantidade de cátions que passou pelo compartimento intermediário para o compartimento catódico é expressa pela extração percentual, que aumenta com o tempo de eletrodialise. Íons mono, bi e trivalentes de sódio, níquel e cromo respectivamente foram analisados.

A Tabela 10 apresenta as extrações percentuais para os íons analisados entre todas as membranas produzidas neste trabalho, assim como para a membrana comercial Selemion[®] CMT, que foi utilizada para comparação dos resultados e que atualmente é considerada uma membrana de alta performance para o sistema de separação por eletrodialise.

O sódio difere dos demais metais por não apresentar precipitação na membrana, conhecido como *fouling* ou *scaling*, que é a formação de depósitos na superfície da mesma [88]. Considerando as membranas preparadas neste trabalho, o maior transporte de Na^+ foi observado para a membrana PS/SEBS (24,8%) (Figura 35). Já o percentual de extração obtido para a membrana HIPS/SEBS foi ~ 5% menor (Figura 36).

Tabela 10 - Extração percentual ($E\%$) e Extração em mg/L ($E_{mg/L}$) relacionando o metal permeado com a membrana utilizada. Tempo de ensaio: 240 min

	Sódio		Níquel		Cromo	
	$E\%$	mg/L	$E\%$	mg/L	$E\%$	mg/L
Selemion® CMT	63,36	1242	22,78	1144	12,24	553
HIPS/SEBS_TA	20,96	435	16,74	893	15,04	704,4
HIPS/SEBS	20,09	411,5	16,61	878	4,79	222,4
HIPS/SEBS/PAni	19,86	410,5	19,85	1036	8,10	355,8
PS/SEBS	24,82	518,5	19,02	949	7,19	312
PS/SEBS/PAni	23,48	490	18,81	945	4,81	230,2

Densidade de Corrente: 3,5 mA/cm² com área da membrana de 10 cm².

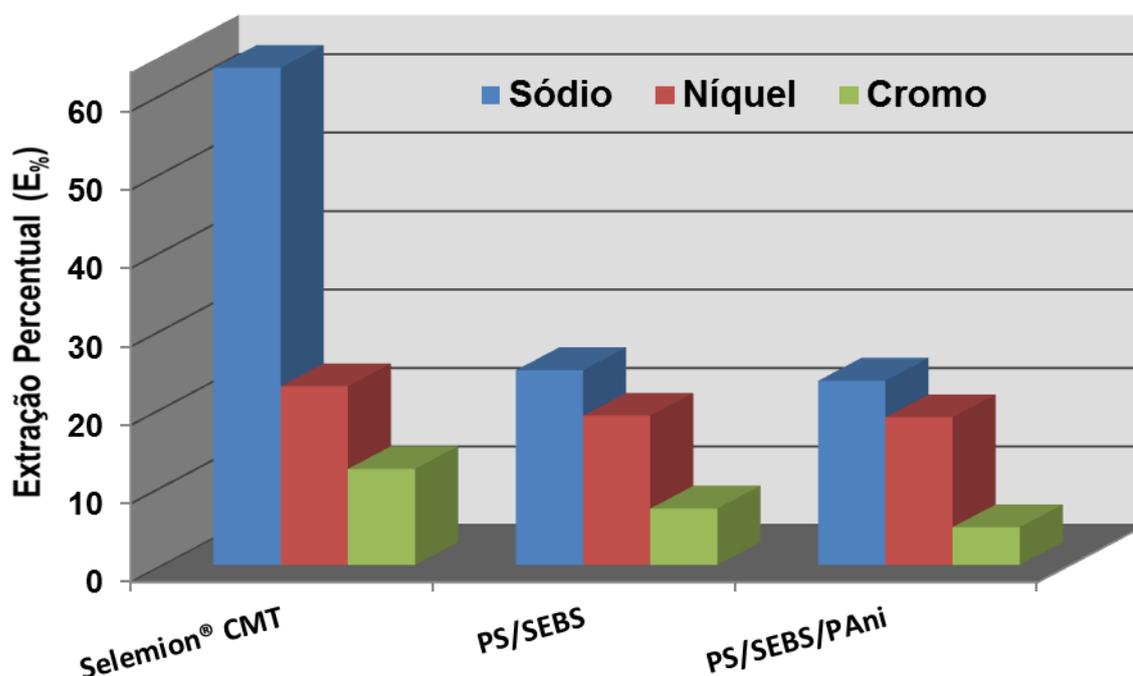


Figura 35 - Extração percentual de sódio, níquel e cromo para as membranas Selemion® CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm².

As membranas PS/SEBS e HIPS/SEBS apresentaram extração de íon monovalente (sódio) superior a extração dos demais íons analisados (níquel e cromo). Há um decréscimo significativo das extrações de íon trivalente para todas as membranas analisadas.

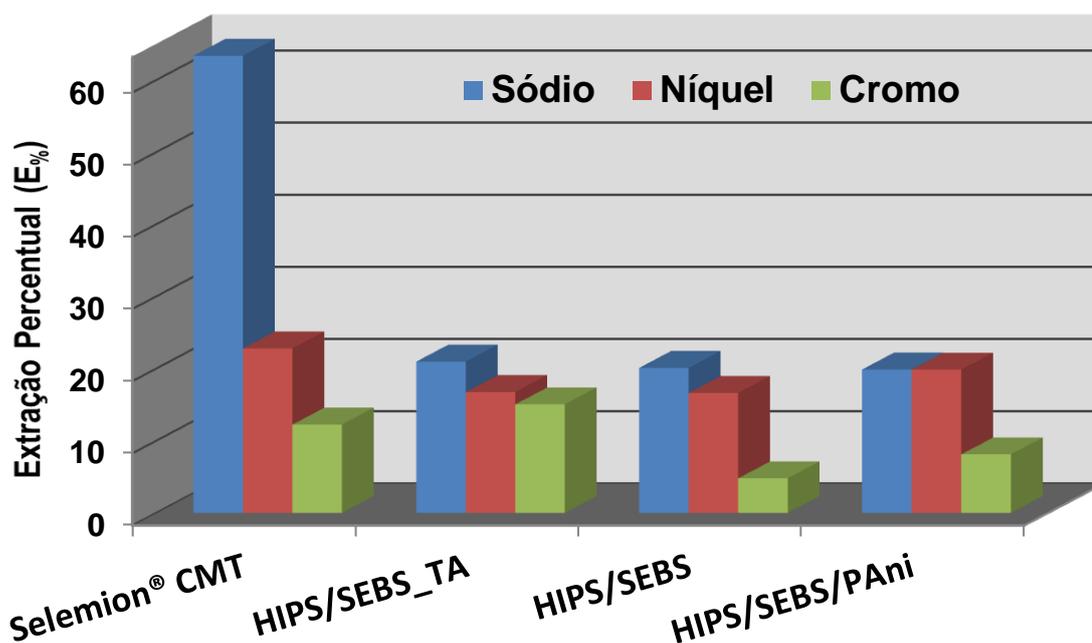


Figura 36 - Extração percentual de sódio, níquel e cromo para as membranas Selemion® CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm².

A membrana Selemion® CMT apresentou extração percentual superior às membranas sintetizadas, principalmente em relação à extração de sódio (63,36%). Houve uma significativa redução nas extrações para os íons níquel e cromo (22,78% e 12,74%, respectivamente).

5.1.6.3 Determinação das curvas de potencial

A determinação das curvas de potencial em função do tempo permite estimar a resistência elétrica do sistema. De acordo com o material polimérico e o processo de fabricação utilizado, altera-se a resistência elétrica da membrana, e por consequência há variação na resistência elétrica do sistema como um todo.

As Figuras 37, 38 e 39 demonstram a variação do potencial elétrico para as membranas produzidas com PS ou HIPS, SEBS e PAni_CSA em comparação com a membrana comercial Selemion® CMT, para todas as soluções analisadas (sódio, níquel e cromo). As mesmas condições foram mantidas em todos os ensaios: intensidade de corrente de 3,5 mA/cm² e tempo de ensaio para todas as análises de 240 minutos.

A tendência do potencial elétrico do sistema é aumentar conforme aumenta o tempo de ensaio. Este aumento ocorre à medida que a solução inicial vai se exaurindo dos seus íons correspondentes, devido a migração para o compartimento catódico, ocasionando um aumento no potencial elétrico necessário para manter a intensidade de corrente de 3,5 mA/cm².

O potencial elétrico do sistema utilizando a membrana PS/SEBS diminui nos primeiros minutos de ensaio. Isto pode ser atribuído ao fato de a membrana não ter atingido o equilíbrio com a solução, sendo necessário um tempo adicional para que inicie a migração através da mesma.

As membranas que possuem PAni_CSA em sua composição, apresentam potencial elétrico menor do que as membranas que não a possuem. Pode-se, entretanto, observar a eficiência do uso de polímero condutor para diminuir a resistência elétrica em sistemas de eletrodialise, e como consequência um menor consumo de energia elétrica requerido para sua operação.

O potencial elétrico para a membrana Selemion[®] CMT, usada em comparação para as demais membranas sintetizadas, manteve-se constante para todos os ensaios realizados, independente da solução e/ou íon analisado.

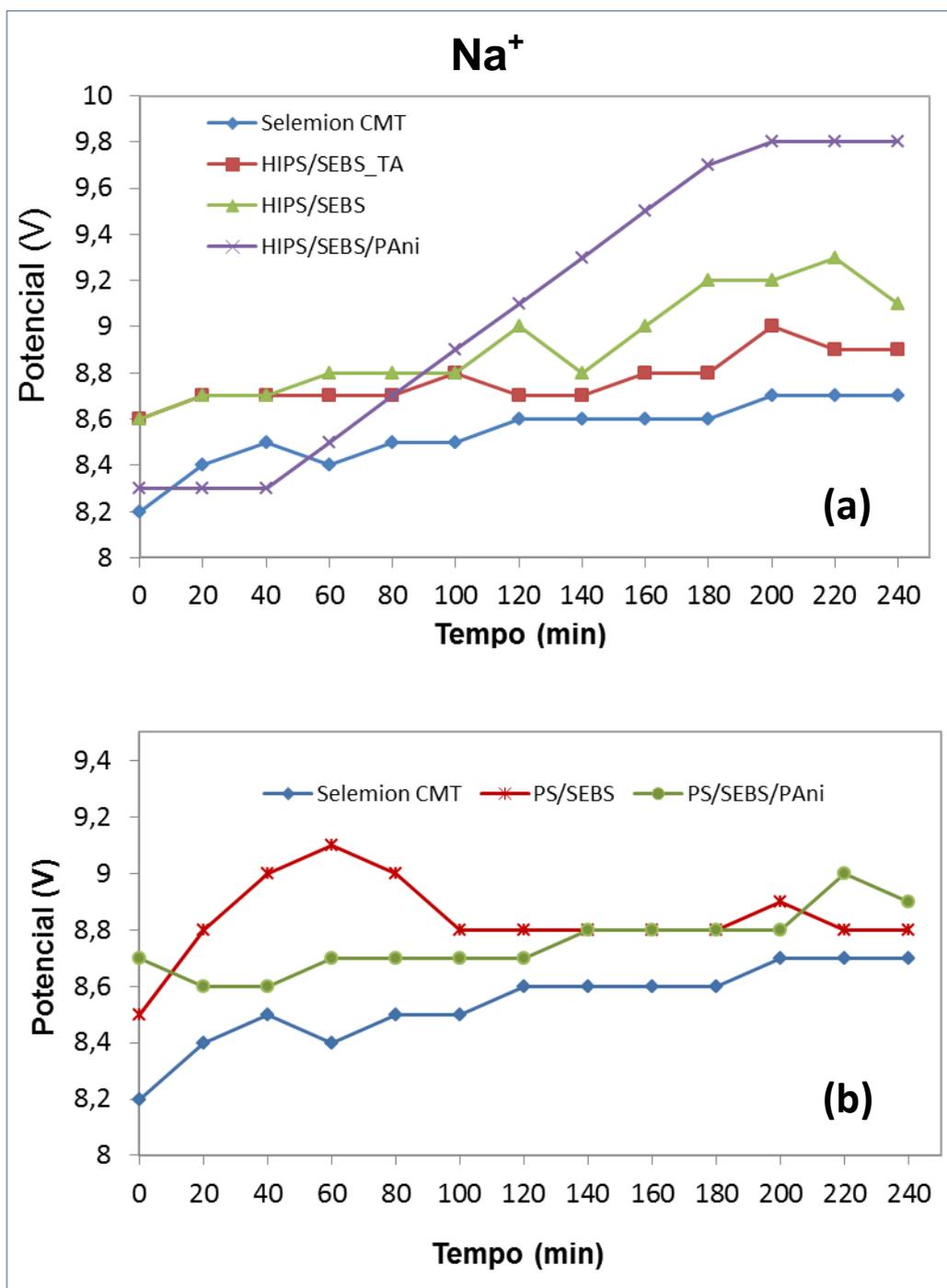


Figura 37 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Na⁺:
 (a) membranas Selemion[®] CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni e
 (b) membranas Selemion[®] CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Densidade de corrente
 3,5 mA/cm².

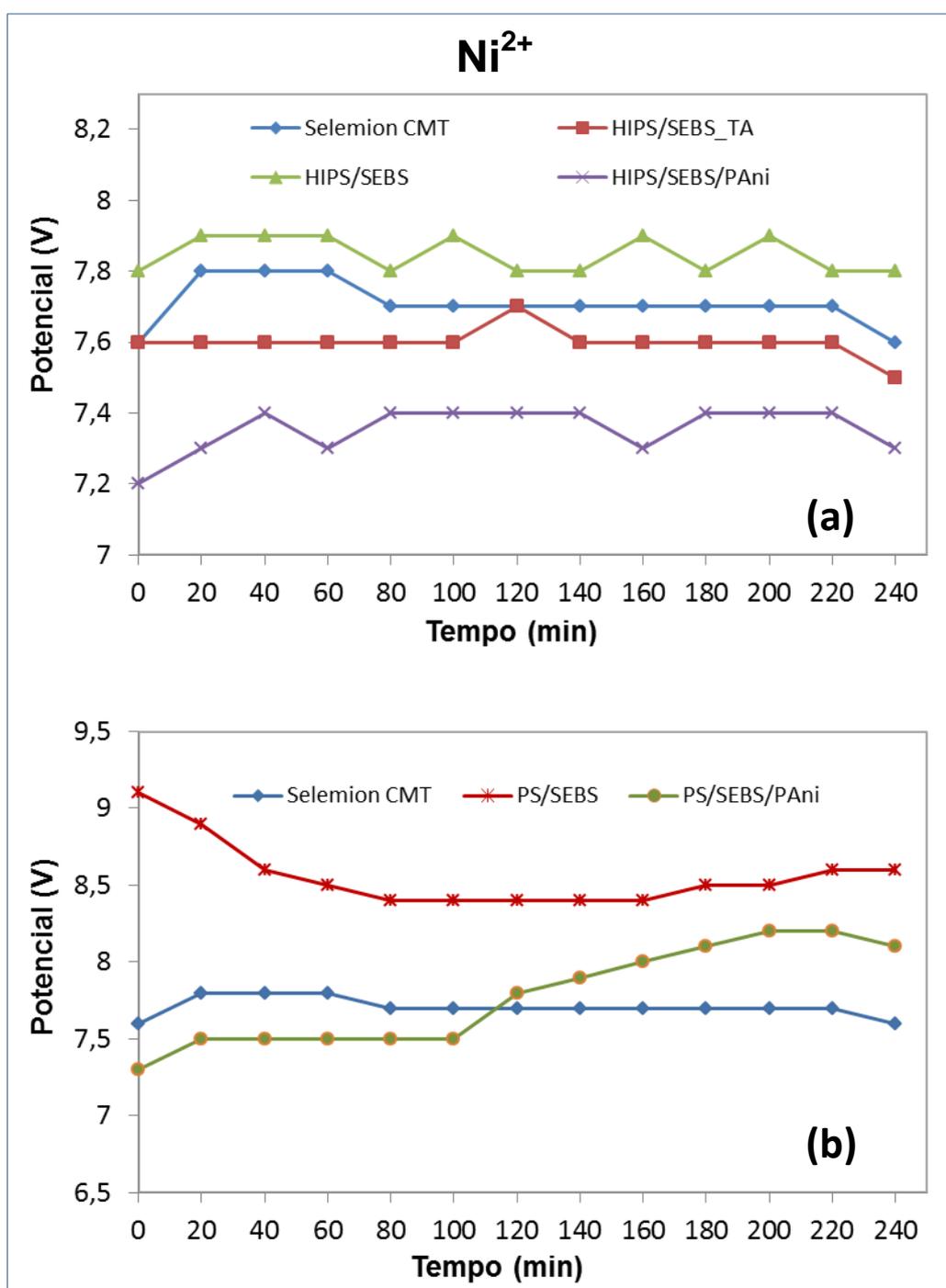


Figura 38 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Ni²⁺:
 (a) membranas Selemion[®] CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni e
 (b) membranas Selemion[®] CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Densidade de corrente
 3,5 mA/cm².

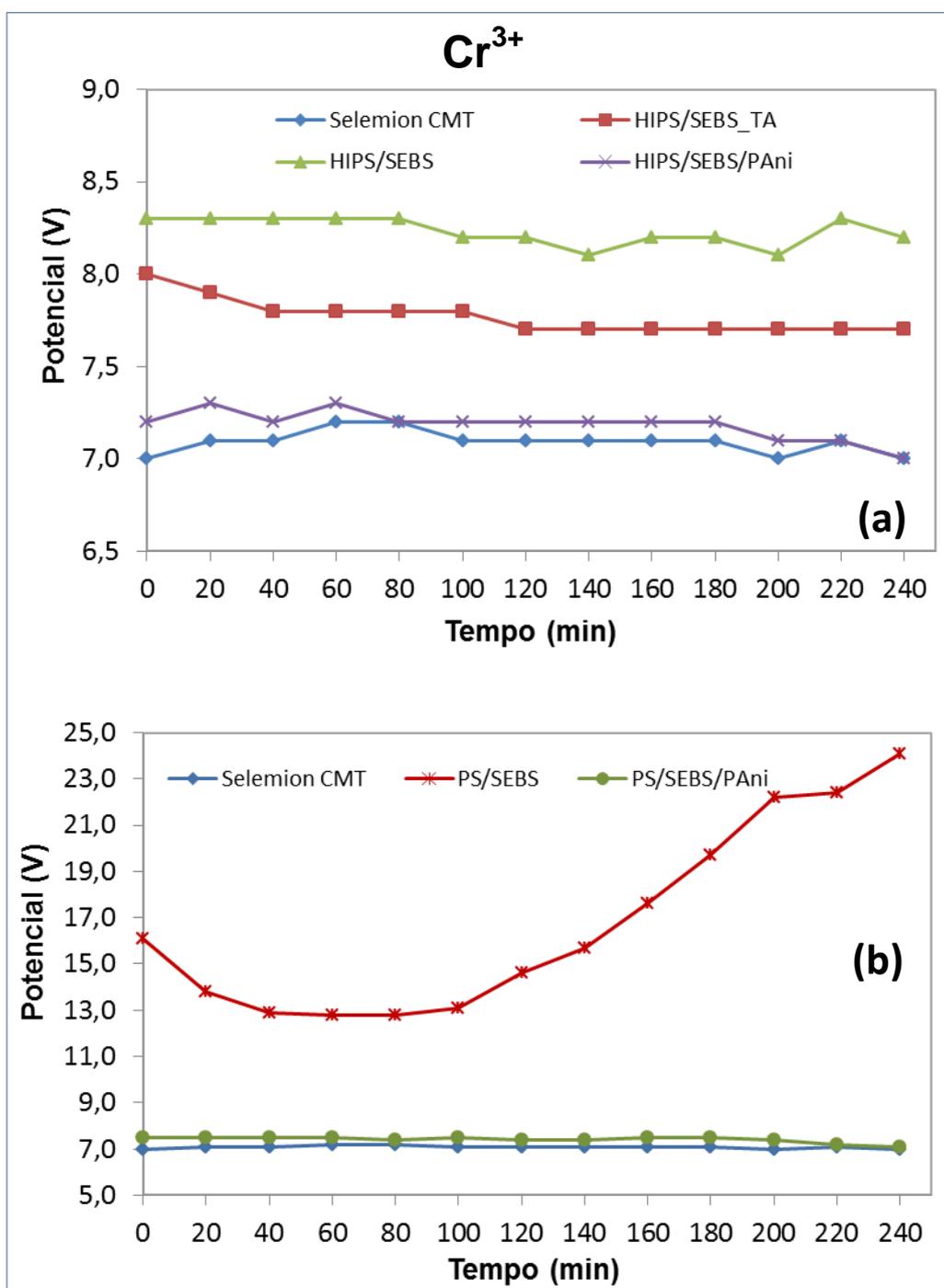


Figura 39 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Cr³⁺: (a) membranas Selemion[®] CMT, HIPS/SEBS_TA, HIPS/SEBS e HIPS/SEBS/PAni e (b) membranas Selemion[®] CMT, PS/SEBS e PS/SEBS/PAni. Densidade de corrente 3,5 mA/cm².

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS ANIÔNICAS

5.2.1 Capacidade de troca iônica (CTI) e Absorção de água (*Swelling*)

O inchamento das membranas devido à absorção de água pode ter efeito ou ser relacionado à sua integridade mecânica, sendo que um conteúdo excessivo de água pode levar a variações dimensionais e falha mecânica. A capacidade de absorção de água de uma membrana influencia não somente sua estabilidade dimensional, como também sua seletividade e resistência ao transporte iônico. Assim, a estabilidade dimensional de uma membrana será tanto maior, quanto menor for a afinidade do polímero pela água. No entanto, é importante lembrar que quanto maior for a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons [89, 90]. Para a membrana Selemion[®] AMV a absorção de água é em torno de 35%.

A capacidade de absorção de água das membranas está diretamente relacionada ao equilíbrio entre: 1) a pressão osmótica que conduz a diluição das espécies iônicas; 2) a energia interfacial polímero-água; 3) a deformação elástica das cadeias poliméricas de maneira a acomodar os grupos iônicos na interface polímero-água [91]. A cristalinidade limita a expansão e garante a estabilidade mecânica do filme, portanto para o agregado iônico expandir e absorver água, a expansão deve superar a energia elástica das cadeias poliméricas, sendo essa energia maior quando o material possui maior número de cristalitos.

A presença de um grande número de grupos hidroxila na estrutura do PVA resulta em fortes ligações de hidrogênio (tanto inter quanto intramoleculares), que por sua vez afetam a solubilidade do PVA em água [92]. Entretanto, reticulação é uma ferramenta vital para a modificação deste polímero. Os agentes reticulantes, glutaraldeído (GA) e anidrido maleico (MA), foram utilizados visando a modificação do PVA através dos seus grupos hidroxila e formação de novos domínios para a utilização como matriz polimérica para membrana ânion seletiva. As reações esquemáticas do QPVA com glutaraldeído e anidrido maleico estão representadas na Figura 40.

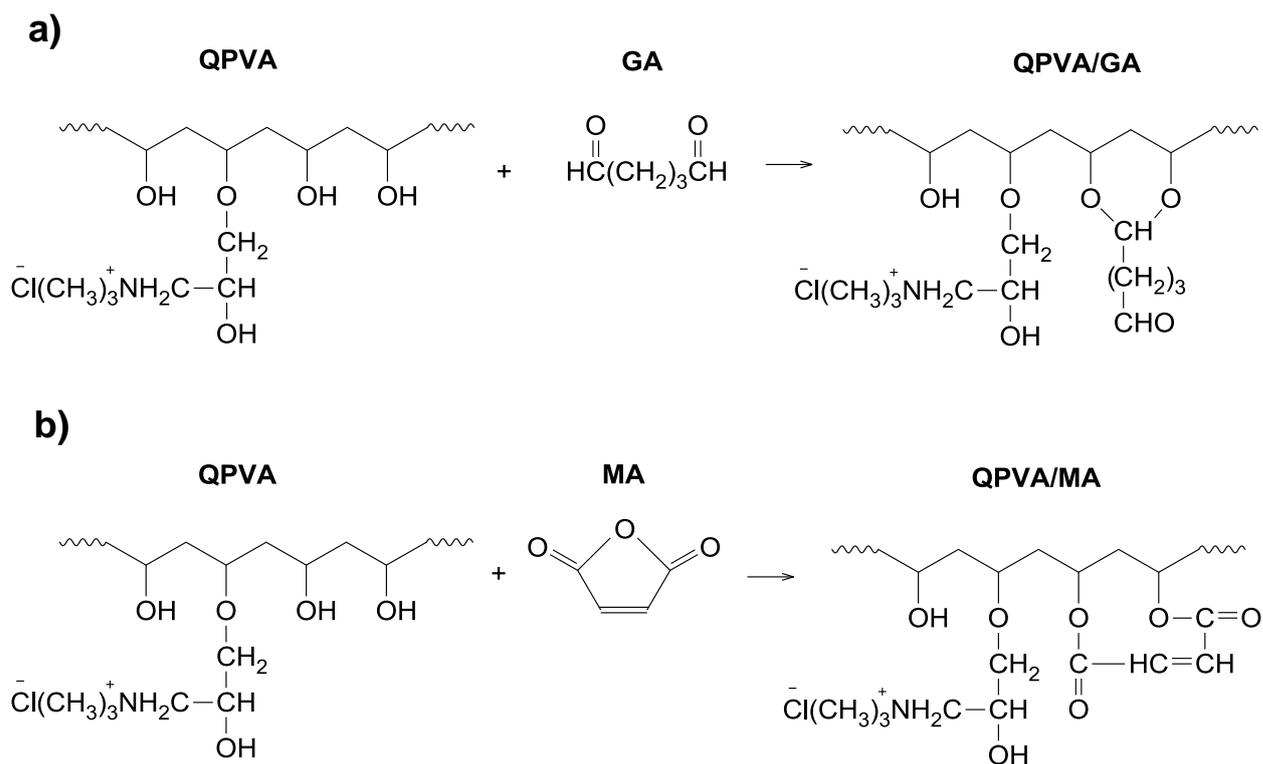


Figura 40 – Representação esquemática das reações a) QPVA e glutaraldeído e b) QPVA e anidrido maleico.

A absorção de água e a capacidade de troca iônica foram também avaliadas para investigar a eficiência e concentração dos agentes reticulantes nas propriedades das membranas. O tempo da reação de reticulação com glutaraldeído e anidrido maleico foi fixado em 3 horas. Na tabela 11 estão representadas a espessura, absorção de água (*Swelling*) e capacidade de troca iônica das membranas QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5, QPVA/MA_5, e também da membrana aniônica comercial Selemion[®] AMV.

Conforme pode ser observado, a membrana QPVA/GA_5 apresentou maior percentual de absorção de água quando comparada às demais membranas. Uma vez que esta membrana foi sintetizada com 5% de agente reticulante, teoricamente deveria apresentar maior grau de reticulação e como consequência menor teor de absorção de água. Portanto, entende-se que alguns fatores podem ter ocorrido e contribuído para que isso não ocorresse: solubilização incompleta do agente reticulante e/ou distribuição não uniforme do reticulante por toda a matriz polimérica da membrana.

Tabela 11 – Espessura, Absorção de água (Swelling) e Capacidade de troca iônica (CTI) medidas para as membranas aniônicas produzidas

Membrana	Espessura (μm)	Absorção de água (wt %)	CTI (mequiv.g ⁻¹)
QPVA/GA_2,5	280	176	0,22
QPVA/GA_5	300	444	0,15
QPVA/MA_2,5	190	160	0,13
QPVA/MA_5	170	133	0,16
Selemion [®] AMV	110	35	0,20

O menor teor de absorção de água entre as membranas sintetizadas pode ser observado para a membrana QPVA/MA_5 (133%). Esta diminuição pode ser atribuída diretamente ao agente reticulante. Aumentando a quantidade do agente reticulante no polímero, aumentam as interações na matriz polimérica, desfavorecendo a mobilidade da cadeia e a redução do volume livre na membrana [93].

A capacidade de troca iônica (CTI) de uma membrana é determinada pelo seu peso equivalente, que no caso de uma membrana aniônica, é a massa da membrana seca na forma básica necessária para neutralizar um equivalente de ácido.

Conforme dados apresentados na Tabela 11, as capacidades de troca iônica (CTI) para as membranas aniônicas sintetizadas variaram entre 0,13 e 0,22 mequiv.g⁻¹. Não ocorreram alterações relevantes nas CTIs quando da variação dos agentes reticulantes (glutaraldeído e anidrido maleico). As semelhanças entre as capacidades de troca iônica exibem a similaridade do número de sítios ativos NH₃⁺ presentes, bem como a facilidade do transporte de íons. Tal fato pode ser justificado por ter sido utilizada a mesma concentração de agente eterificante (cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropil-trimetil-amônio) para a síntese de todas as membranas. Da mesma forma, conforme pode ser entendido a partir dos resultados expostos, o teor de grupos amônio quaternário na matriz polimérica das membranas manteve as CTIs das membranas QPVA/GA_5, QPVA/MA_5 e QPVA/MA_2,5 com valores equivalentes (0,15; 0,16; 0,13 mequiv.g⁻¹ respectivamente). A membrana QPVA/GA_2,5 apresentou a maior CTI (0,22 mequiv.g⁻¹) comparada às demais

membranas sintetizadas, inclusive quando comparada à membrana comercial Selemion® AMV (0,20 mequiv.g⁻¹).

5.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi usada para confirmar a reticulação e a composição estrutural das membranas poliméricas. Os espectros de FTIR-ATR (Figura 41) dos polímeros individuais (PVA e QPVA) foram comparados com as membranas reticuladas (QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5).

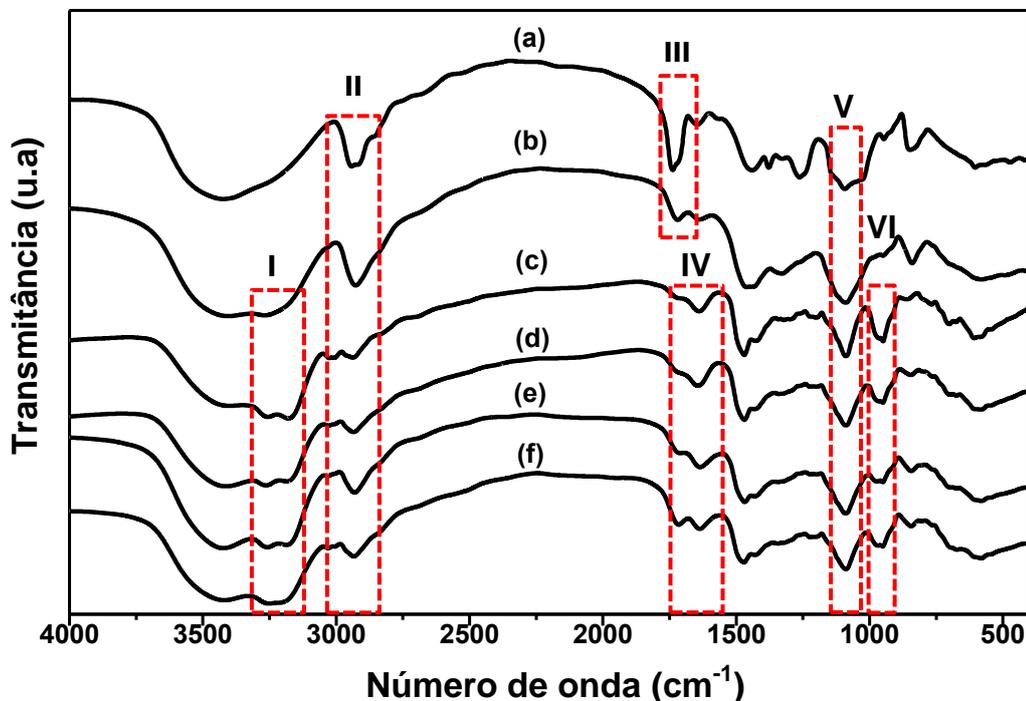


Figura 41 - Espectro FTIR das amostras (a) PVA, (b) QPVA, (c) QPVA/GA_2,5, (d) QPVA/GA_5, (e) QPVA/MA_2,5 e (f) QPVA/MA_5.

Todos os picos mais relevantes dos grupos hidroxila e acetato podem ser observados. Em todas as amostras, principalmente no polímero PVA puro (a) pode ser observada uma banda larga em torno de 3200 -3500 cm⁻¹ que pode ser atribuída aos estiramentos de O-H a partir das ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio ou possível presença de água na amostra. Os espectros representativos das amostras reticuladas com glutaraldeído e anidrido maleico (c-f) resultam em uma redução na intensidade dos picos de O-H, indicando uma possível formação de pontes de acetal [94]. Nas amostras de QPVA (b) e demais membranas reticuladas (c-f) pode ser observado um dublete próximo a 3200 cm⁻¹ (região I) que pode ser

atribuído às interações entre as ligações N-H do grupo quaternário de amônio. As bandas vibracionais observadas entre 2840 a 2904 cm^{-1} referem-se ao estiramento das ligações C-H dos grupos alquila (região II) e o pico entre 1750-1755 cm^{-1} (região III), mais evidente nas amostras de PVA (a) e QPVA (b), é devido aos estiramentos remanescentes de C=O e C-O do PVA [95]. Dois picos adicionais e intensos entre 1640 e 1720 cm^{-1} (região IV) podem ser observados nos espectros das membranas QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5 (e-f), resultantes do estiramento das ligações C=C e C=O do éster maleico [96], estando estes relacionados à reação de reticulação do PVA com anidrido maleico. Já nos espectros das membranas QPVA/GA_2,5 e QPVA/GA_5 (c-d) pode ser observada a presença de grupos carbonila C=O em aproximadamente 1720-1740 cm^{-1} (região IV), provenientes da reação de reticulação do PVA com glutaraldeído.

De acordo com a literatura [94, 97], a intensidade dos picos é influenciada pela porção cristalina da cadeia polimérica. O pico observado entre 1141 -1091 cm^{-1} (região V) retrata a simetria dos estiramentos C-C ou C-O de uma parte da cadeia polimérica, onde uma banda de hidrogênio intramolecular é formada entre dois grupos vizinhos de OH que estão no mesmo lado do plano da cadeia de carbono. Como pode ser observado, a razão da intensidade do pico é constante para todas as amostras analisadas.

Em aproximadamente 968 cm^{-1} (região VI), há um pico característico das bandas alifáticas C-N. Este resultado indica que os grupos quaternários de amônio estão satisfatoriamente enxertados na cadeia polimérica do PVA.

5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O PVA é um polímero sintético de grande flexibilidade e resistência, provenientes da hidrólise controlada do poli(acetato de vinila) (PVAc).

As curvas termogravimétricas das amostras dos polímeros individuais (PVA e QPVA) assim como as membranas (QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5) estão representadas na Figura 42.

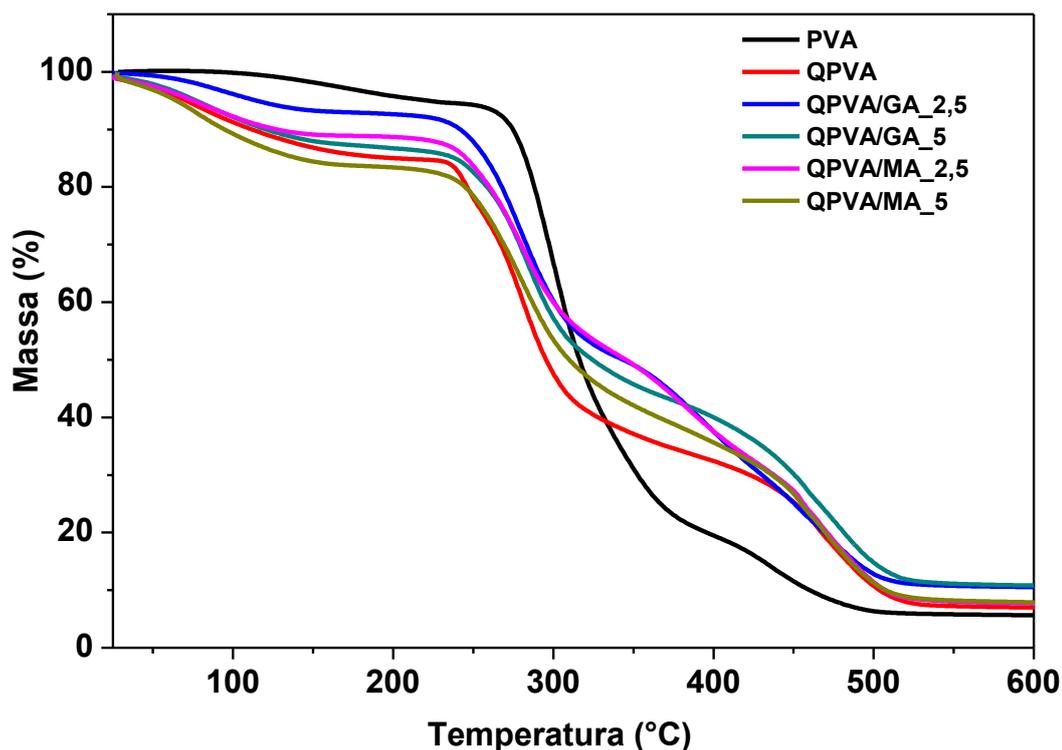


Figura 42 - Análise termogravimétrica das membranas aniônicas produzidas.

Pode ser observado que o PVA apresenta dois principais eventos térmicos de degradação. O primeiro evento térmico ocorre entre 80 e 200°C e pode ser atribuído à presença de moléculas de água na matriz do polímero. Tal degradação também pode ser observada no QPVA e nas membranas sintetizadas.

O segundo evento de degradação para o polímero puro (PVA) ocorre entre 220 e 500°C, podendo ser atribuído à degradação da cadeia principal da matriz polimérica. Neste evento térmico, se observa que a temperatura inicial de decomposição do PVA é superior quando comparado às demais amostras, o que representa uma maior estabilidade térmica. Já para o QPVA e as demais membranas sintetizadas, o segundo evento térmico de decomposição inicia em 190°C e se estende até cerca de 500°C, podendo ser atribuído à decomposição dos grupos quaternários de amônio presentes nas membranas.

A decomposição da cadeia polimérica do QPVA e das membranas QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5 pode ser observado no terceiro evento térmico, que ocorre entre 360 e 500°C.

5.2.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para analisar as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperaturas de fusão (T_m) dos polímeros individuais (PVA e QPVA) e das membranas sintetizadas, foram realizadas análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 43 apresenta as curvas características para o PVA, QPVA e as membranas reticuladas com anidrido maleico (QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5) contemplando o primeiro e o segundo aquecimentos. Já as curvas das membranas reticuladas com glutaraldeído (QPVA/GA_2,5 e QPVA/GA_5) tanto para o primeiro quanto para o segundo aquecimentos estão representadas na Figura 44.

Por meio de análises térmicas observa-se que o PVA não funde como um termoplástico, mas decompõe-se perdendo água vinda dos grupos hidroxila adjacentes. Nas curvas do primeiro aquecimento da amostra do QPVA e das membranas QPVA/MA_2,5, QPVA/MA_5 (Figura 43) assim como das membranas QPVA/GA_2,5 e QPVA/GA_5 (Figura 44), pode ser observado um evento endotérmico em aproximadamente 135°C, que pode ser atribuído aos compostos voláteis, água livre e/ou ligada. Tal comportamento não é observado durante o segundo aquecimento.

Em aproximadamente 185°C há um evento oriundo da volatilização dos grupos quaternários de amônio da amostra de QPVA (comprovada anteriormente por TGA) indicando assim, que a secagem das membranas, após a reticulação deve ser realizada com temperatura até em torno de 150°C.

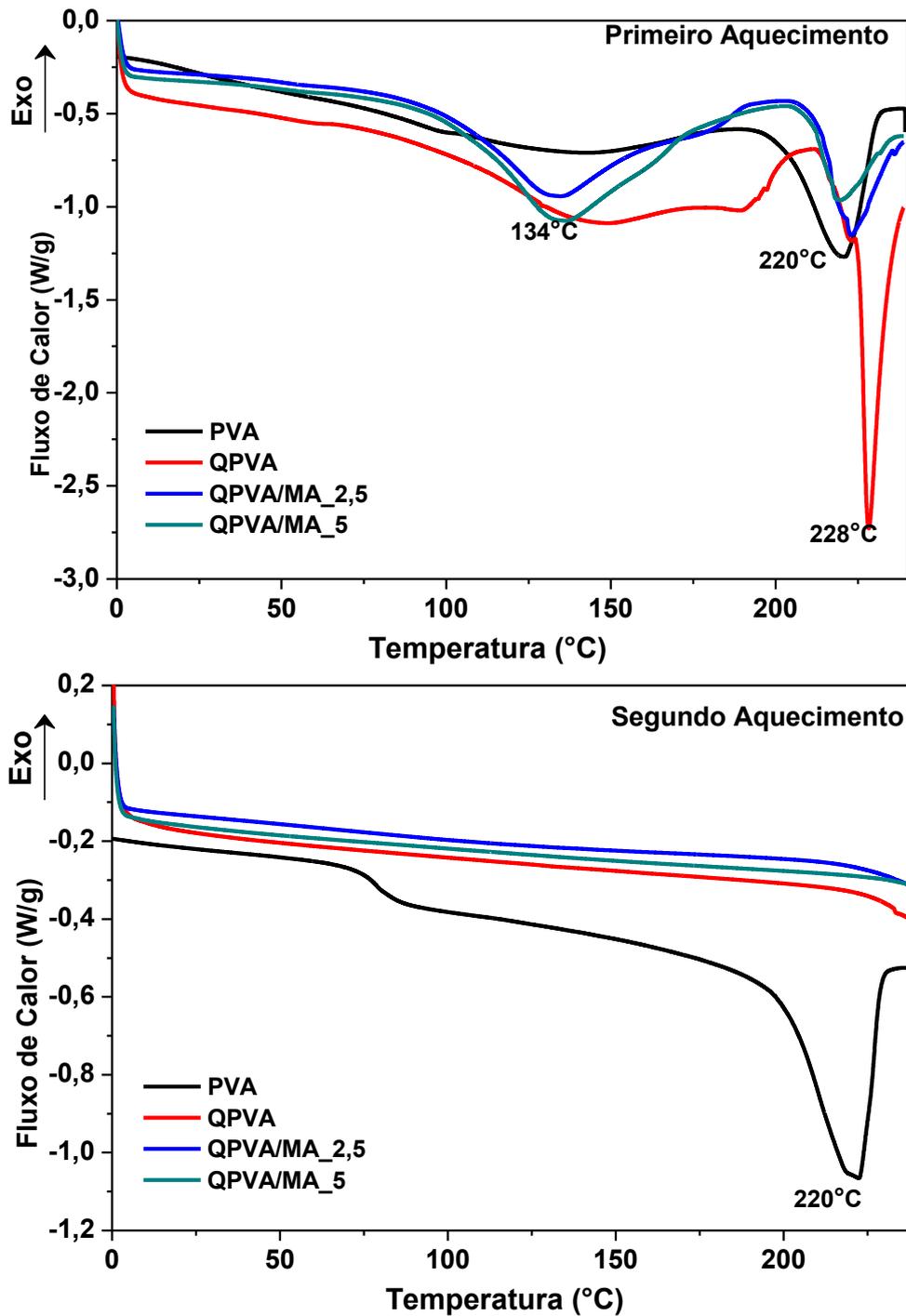


Figura 43 – Termograma DSC das membranas QPVA/MA comparadas com os polímeros individuais no primeiro e segundo aquecimentos.

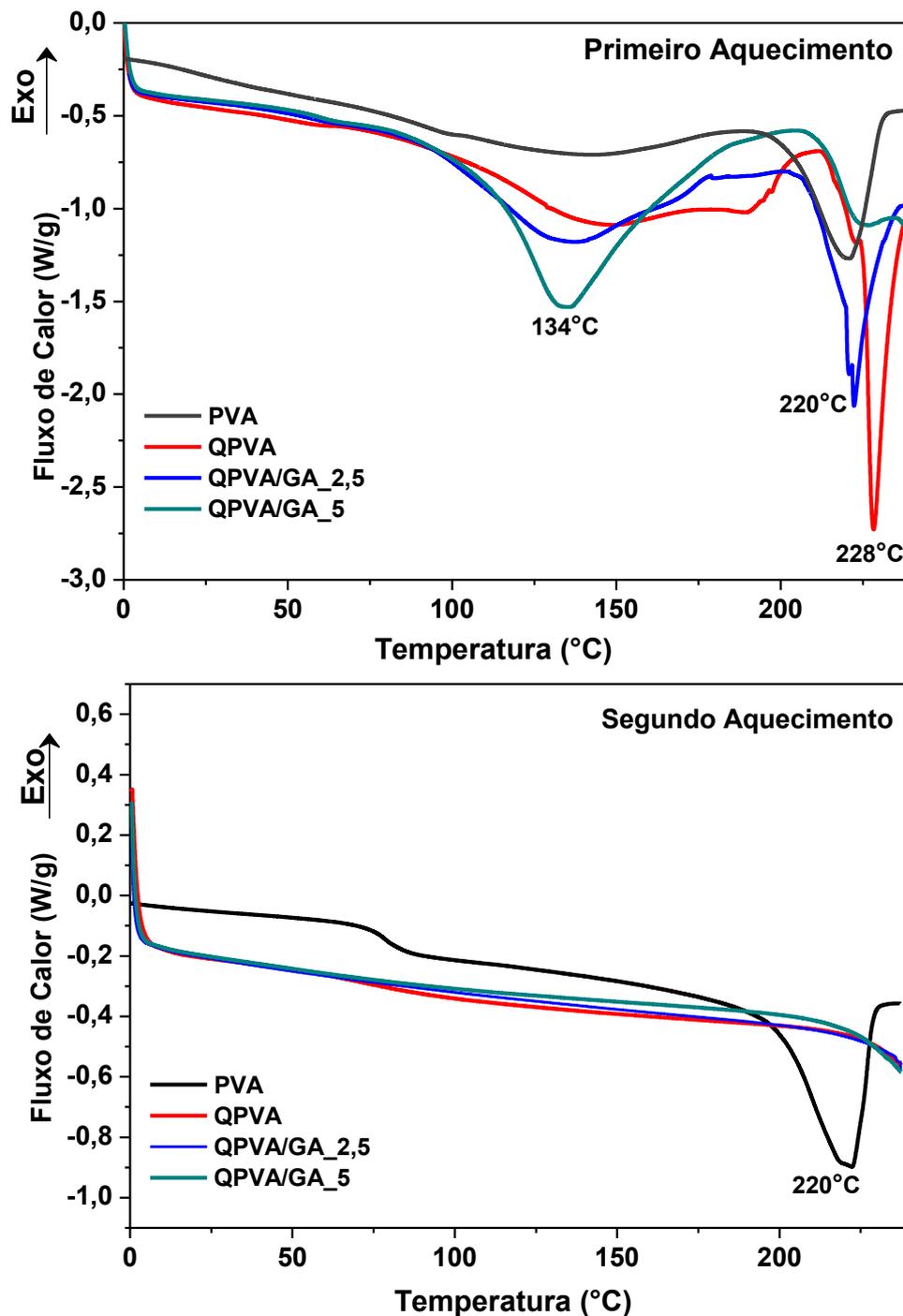


Figura 44 - Termograma DSC das membranas QPVA/GA comparadas com os polímeros individuais no primeiro e segundo aquecimentos.

Em aproximadamente 79°C evidencia-se um evento endotérmico de segunda ordem relativo à temperatura de transição vítrea do PVA. Como pode ser observado, as curvas representativas das membranas, tanto reticuladas com glutaraldeído quanto com anidrido maleico não apresentam este evento, indicando assim um comportamento de um polímero que sofreu reação de reticulação por aquecimento. Para muitos polímeros puros, a T_g depende da rigidez da sua matriz polimérica, mas

para polímeros reticulados é dependente da densidade e estrutura química do agente reticulante. Não pode ser visualizada fusão cristalina nas membranas. Este fato também está associado à reticulação da cadeia polimérica das membranas.

Em 220°C, pode ser observada a fusão cristalina do PVA, tanto no primeiro quanto no segundo aquecimentos, caracterizando um evento referente somente à cadeia principal da matriz polimérica.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A estrutura morfológica das membranas produzidas e reticuladas com glutaraldeído e anidrido maleico nas proporções de 2,5 e 5 wt% (QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5) foram estudadas através de microscopia eletrônica de varredura, e estão representadas na Figura 45.

As membranas QPVA/GA_2,5 e QPVA/GA_5 estão representadas na Figura 45 (a e b), respectivamente. Pode ser observado que quando foi utilizado menor concentração de glutaraldeído (2,5 wt%) para a reticulação da cadeia polimérica, a membrana apresenta uma superfície densa, lisa e relativamente homogênea, porém com algumas rachaduras. Quando se observa a membrana QPVA/GA_5, a qual foi reticulada com 5 wt% de glutaraldeído, um grande número de agregados podem ser visualizados na superfície da membrana, provavelmente oriundos do agente reticulante, que por estar em maior concentração, pode não ter sido totalmente dispersado e/ou fixado na matriz polimérica. Nenhuma porosidade aparente pode ser detectada na superfície das membranas.

Já as membranas reticuladas com anidrido maleico, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5, estão representadas na Figura 45 (c e d), respectivamente. Uma superfície mais rugosa pode ser visualizada na membrana QPVA/MA_2,5. Algumas rachaduras também podem ser observadas na superfície da membrana QPVA/MA_5, juntamente com algumas áreas esbranquiçadas. Tais fenômenos podem estar relacionados à secagem da membrana (quando da evaporação do solvente).

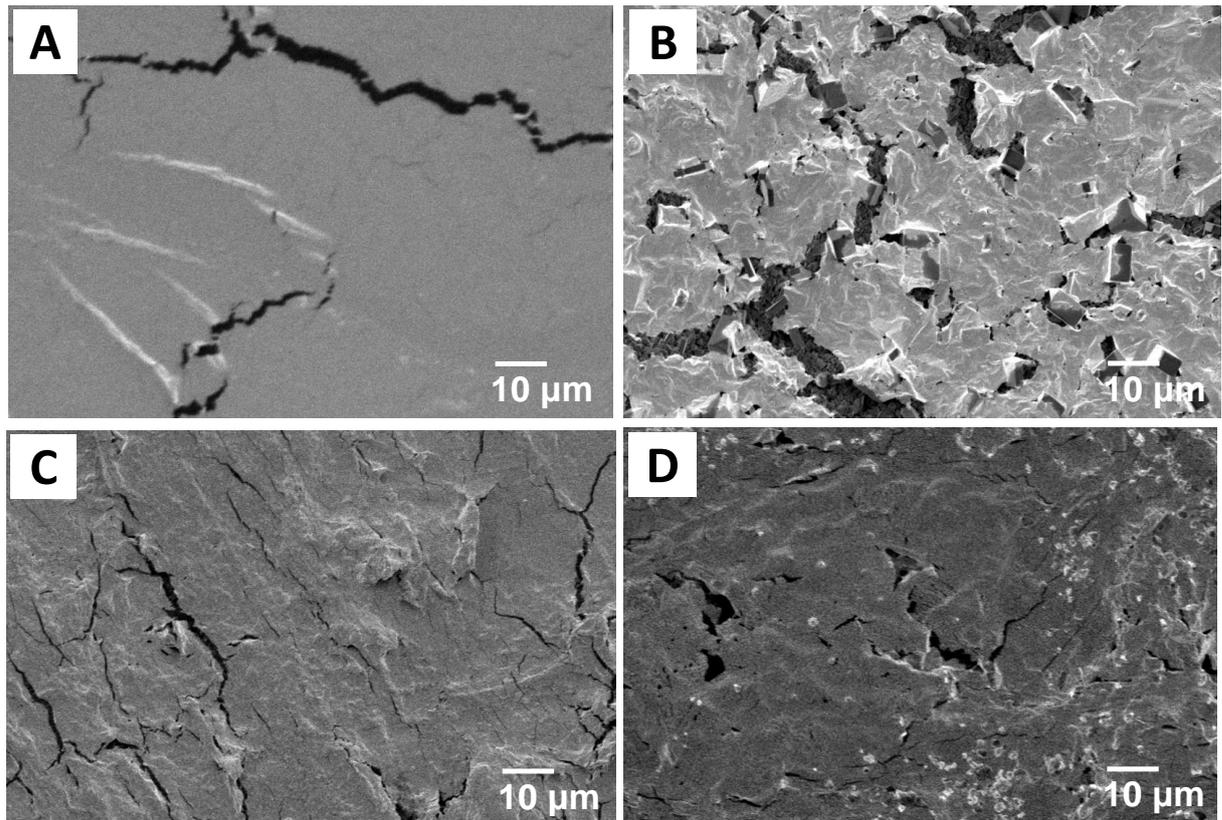


Figura 45 - Micrografia de MEV para as membranas aniônicas: (A) QPVA/GA_2,5 (B) QPVA/GA_5 (C) QPVA/MA_2,5 e (D) QPVA/MA_5. (Magnificação: 10µm)

A concentração do agente reticulante apresentou influência significativa na morfologia das membranas aniônicas sintetizadas. Assim, diferentes comportamentos foram apresentados por cada membrana quando se variou o agente reticulante e sua concentração.

5.2.6 Estudo da seletividade das membranas

5.2.6.1 Extração percentual de cloreto e nitrato

A quantidade de ânions que passou do compartimento intermediário para o compartimento anódico, no sistema de eletrodialise, é expressa pela extração percentual, a qual aumenta com o tempo de eletrodialise. Durante os ensaios de eletrodialise, através das membranas ânion seletivas sintetizadas, foram analisados íons cloreto e nitrato, sendo a extração percentual dos mesmos apresentada na Figura 46 e Tabela 13.

As densidades de corrente limite (i_{lim}) estimadas para as membranas aniônicas QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5 variaram entre 4,9 e 6,7 mA/cm². Os ensaios de eletrodialise foram realizados usando $i_{lim} = 3,5$ mA/cm², com área da membrana de 10 cm² em todos os casos e tempo de ensaio de 240 min. Íons cloreto e nitrato foram analisados a partir de soluções aquosas de NaCl e NaNO₃(0,1M) respectivamente. Para os eletrodos foi utilizada solução de Na₂SO₄ (0,1M).

Os resultados obtidos mostram que as extrações percentuais ($E_{\%}$) para as membranas sintetizadas variaram entre 13,7 e 19,3% para íons cloreto e 12,8 e 21,6% para íons nitrato. Pode-se então visualizar que a membrana QPVA/GA_5, reticulada com glutaraldeído na concentração de 5 (wt%) apresentou maior extração percentual (24,1 e 1070 mg/L) para íons cloreto quando comparada com as demais membranas sintetizadas, inclusive quando comparada à membrana comercial Selemion[®] AMV (21,7% e 160,4 mg/L), resultado este que representa a eficiência das membranas produzidas para a extração do íon cloreto analisado.

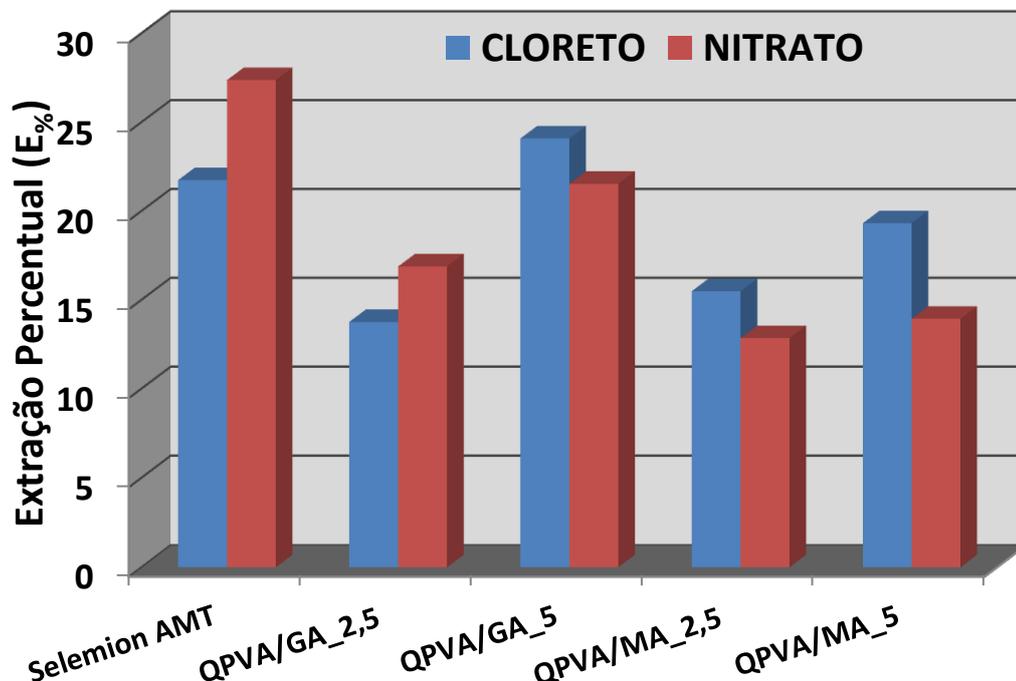


Figura 46 - Extração percentual de cloreto e nitrato para as membranas Selemion[®] AMV, QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5. Tempo de ensaio 240 min e densidade de corrente 3,5 mA/cm².

Assim como para íons cloreto, entre as membranas sintetizadas, a extração

de nitrato foi mais significativa para a membrana QPVA/GA_5 (21,6% e 1111 mg/L).

Tabela 12 - Extração percentual ($E\%$) e Extração em mg/L ($E_{mg/L}$) relacionando o íon permeado com a membrana utilizada. Tempo de ensaio: 240 min

	Cloreto		Nitrato	
	$E\%$	mg/L	$E\%$	mg/L
Selemion® AMV	21,7	802	27,4	1547
QPVA/GA_2,5	13,7	571	16,9	875
QPVA/GA_5	24,1	1070	21,6	1111
QPVA/MA_2,5	15,5	604	12,8	632
QPVA/MA_5	19,3	780	13,9	752

Conforme os resultados obtidos a partir dos ensaios de eletrodialise, denota-se que o agente reticulante e suas concentrações, apresentam leve influência na estrutura das membranas quanto ao transporte de íons. O glutaraldeído como agente reticulante, quando utilizado em maior concentração, é mais eficiente para extração tanto de cloreto quanto nitrato. Na sequência da eficiência da extração percentual para íons cloreto, destaca-se a membrana QPVA/MA_5 reticuladas com anidrido maleico 5 wt% (13,9% e 780 mg/L). Contudo, sabe-se que o grupo iônico (NH_3^+) é o responsável pelo transporte dos íons em solução, através das membranas ânion seletivas sintetizadas. A similaridade do número de sítios ativos presentes, conjuntamente com a reticulação da cadeia polimérica, que significativamente alteram mobilidade, rigidez, etc. justificam a relativa variação de extrações entre as membranas analisadas.

5.2.6.2 Determinação das curvas de potencial

Com o intuito de se estimar a resistência elétrica do sistema de eletrodialise quando da análise de cloreto e nitrato em soluções, curvas de potencial foram analisadas. As Figuras 47 e 48 apresentam as curvas obtidas para cada ensaio de eletrodialise, contemplando as soluções de cloreto e nitrato, respectivamente, para todas as membranas sintetizadas e para a membrana comercial Selemion® AMV.

As medidas de potencial foram relatadas a cada 20 minutos, e se estenderam durante todo o tempo de ensaio da eletrodialise (240 min). As curvas de potencial x tempo apresentam perfil bem definido, com pouca variação de potencial ao longo do tempo.

Durante os ensaios para determinação do transporte de íons cloreto, as membranas reticuladas com glutaraldeído (QPVA/GA_2,5 e QPVA/GA_5) apresentaram potencial elétrico entre 8,4 e 9,3 V, com algumas oscilações no decorrer do tempo (Figura 47a). Já o potencial elétrico observado para as membranas reticuladas com anidrido maleico (QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5) foi entre 7,9 e 8,3 V (Figura 47b). O comportamento apresentado por ambas as membranas foi muito semelhante, com potencial praticamente constante durante todo o tempo. A membrana comercial Selemion[®] AMV, usada em comparação, apresentou potencial mais elevado e ascendente durante o período de ensaio, variando entre 8,7 e 9,2 V.

A variação do potencial elétrico x tempo observado para as membranas sintetizadas e para a membrana comercial Selemion[®] AMV durante os ensaios de eletrodialise para análise do transporte de íons nitrato está representada nas curvas da Figura 48 a-b.

As membranas (QPVA/GA_2,5 e QPVA/GA_5) apresentaram potencial entre 7,8 e 8,1 V (Figura 48a). Já o potencial observado para as membranas (QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5) foi entre 7,7 e 8 V (Figura 48b). A membrana comercial, assim como relatado anteriormente para a extração de íons cloreto, apresentou potencial minimamente mais elevado, variando entre 8,2 e 8,5 V (Figura 48 a-b).

Através dos potenciais elétricos observados para todas as membranas ânion seletivas sintetizadas e comparados aos potenciais da membrana comercial Selemion[®] AMV, entende-se que as membranas sintetizadas representam um comportamento promissor quanto a utilização e economia de energia durante a operação de um sistema de eletrodialise, tanto para a extração de íons cloreto quanto nitrato.

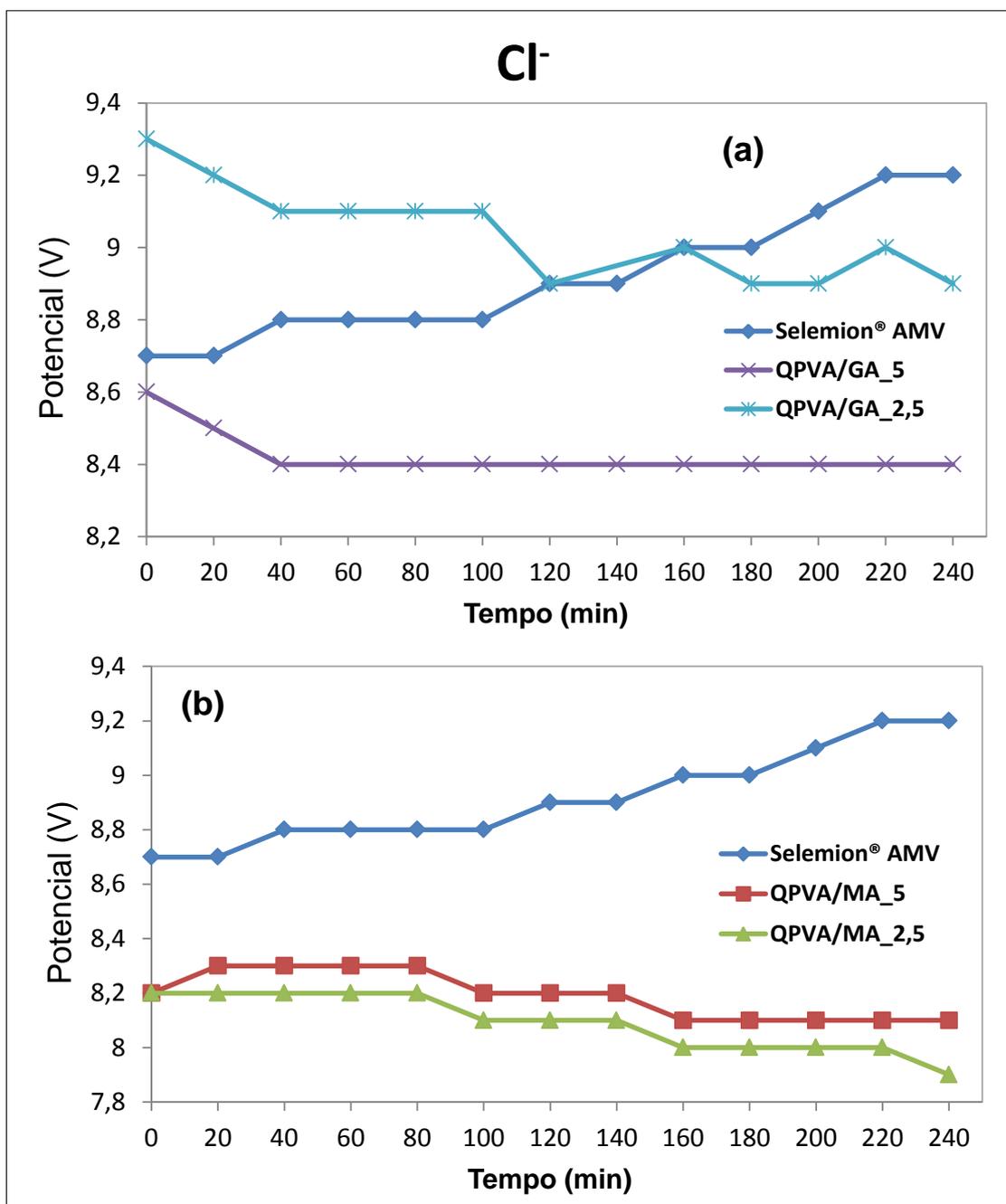


Figura 47 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de Cl⁻: (a) membranas Selemion® AMV, QPVA/GA_5, QPVA/GA_2,5 e (b) membranas Selemion® AMV, QPVA/MA_5, QPVA/MA_2,5. Densidade de corrente 3,5 mA/cm².

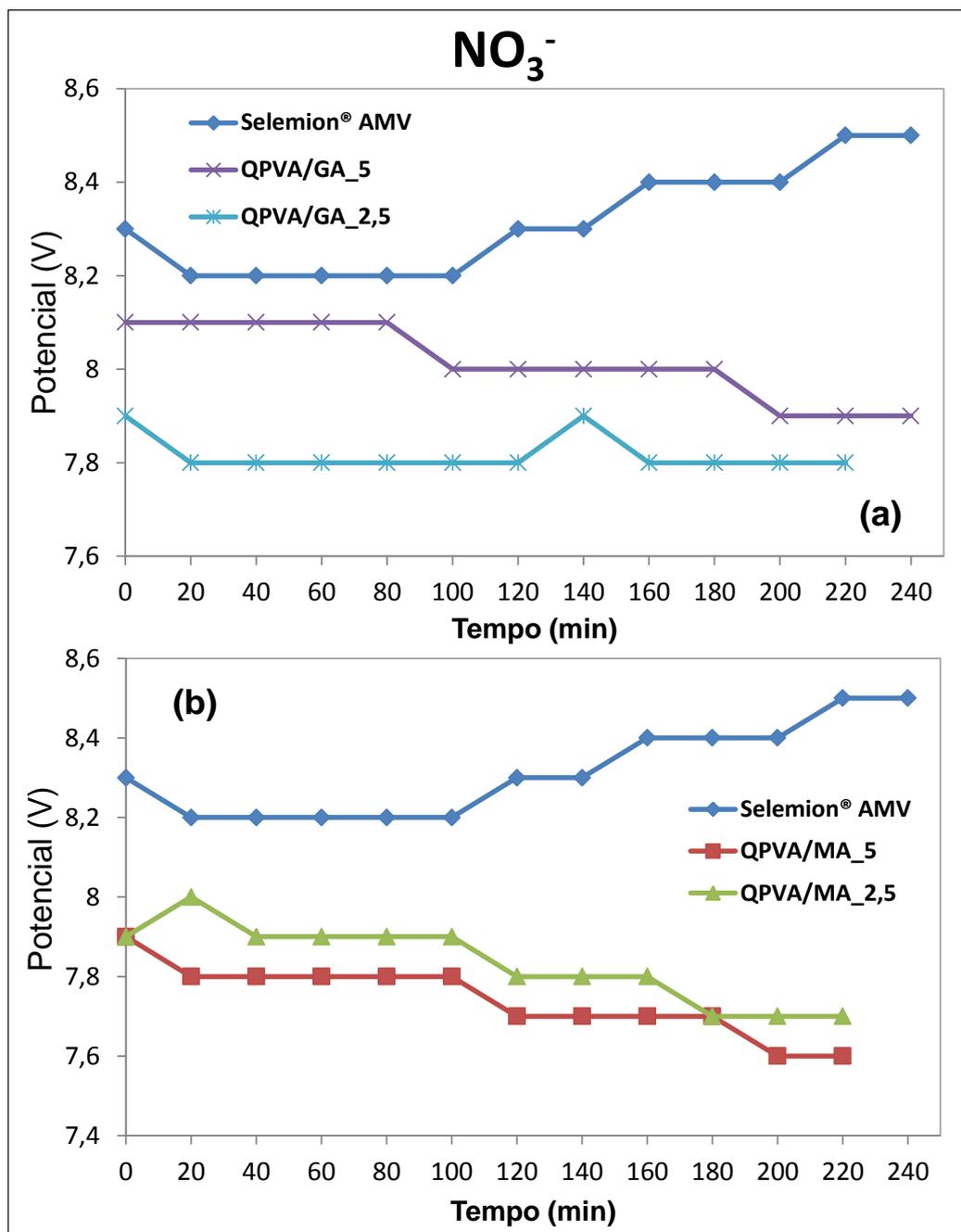


Figura 48 - Potencial elétrico medido durante o ensaio de ED para análise de NO₃⁻: (a) membranas Selemion® AMV, QPVA/GA_5, QPVA/GA_2,5 e (b) membranas Selemion® AMV, QPVA/MA_5, QPVA/MA_2,5. Densidade de corrente 3,5 mA/cm².

6 CONCLUSÃO

Membranas catiônicas sulfonadas, (PS/SEBS, HIPS/SEBS, PS/SEBS/PAni e HIPS/SEBS/PAni) e membranas aniônicas reticuladas com glutaraldeído e anidrido maleico (QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5) foram sintetizadas e caracterizadas durante a realização deste trabalho.

O grau de sulfonação, que variou de 9,3% a 13,1%, foi de fundamental importância para a estabilidade dimensional e absorção de água. Assim, a estabilidade dimensional e afinidade pela água diminuem ou aumentam respectivamente, com o aumento do grau de sulfonação. No entanto, a capacidade de troca iônica também foi influenciada pela condutividade iônica das membranas. A maior CTI foi apresentada para a membrana PS/SEBS/PAni, que por sua vez, apresentou a maior condutividade.

A estrutura química, térmica e as propriedades mecânicas das membranas foram caracterizadas por espectroscopia de FTIR, estudos calorimétricos e ensaios de tensão-deformação, respectivamente. Membranas contendo PS apresentam maior resistência à tração e módulo de Young do que as membranas contendo HIPS. Um tratamento térmico foi realizado para proporcionar uma maior densificação da matriz polimérica, produzindo uma redução na mobilidade das moléculas.

Micrografias de MEV mostram que a miscibilidade do SEBS é melhor com HIPS do que com PS. Separação de fases foi observada na membrana PS/SEBS. Por outro lado, verificou-se que a PAni-CSA foi completamente imiscível com HIPS/SEBS, enquanto formam misturas homogênea e compacta quando misturada com PS/SEBS.

As micrografias mostram também que para as membranas aniônicas, o agente reticulante, assim como a concentração utilizada, tem influência direta na morfologia das membranas. Quanto maior a concentração de agente reticulante, maior dispersão de fases foi observada.

Para as membranas catiônicas, os ensaios de eletrodialise mostraram que o transporte de Na^+ diminui da seguinte forma: PS/SEBS > PS/SEBS/PAni > HIPS/SEBS > HIPS/SEBS/PAni. Assim, a capacidade de extração de Na^+ foi maior para as membranas que contém PS do que para as membranas que contém HIPS. O comportamento apresentado para a extração de Ni^{2+} foi semelhante, com exceção da membrana HIPS/SEBS/PAni, que neste caso, apresentou melhor extração. Contudo, a incorporação de PAni-CSA teve, de forma geral, pouco ou quase nenhum efeito positivo nas propriedades das membranas para o transporte de íon metálicos. As membranas apresentaram pouca eficiência para a extração de cátion trivalente. O transporte de Cr^{3+} apresentado pelas membranas não foi expressivo quando comparado aos demais resultados.

As membranas aniônicas apresentaram resultados de extração iônica comparável aos resultados da membrana comercial Selemion[®] AMV usada para comparação. As melhores extrações foram apresentadas pelas membranas reticuladas com glutaraldeído, na concentração de (5 wt%), tanto para cloreto quanto para nitrato (24,1 e 21,6%, respectivamente).

Contudo, os ensaios de eletrodialise utilizando as membranas aniônicas e catiônicas produzidas representam uma prévia da eficácia desta membrana quanto à substituição das membranas disponíveis comercialmente. Operar um sistema de eletrodialise utilizando baixo potencial e obtendo alto índice de extração, representa uma solução para problemas ambientais, econômicos e sociais que nos desafiam. Os resultados alcançados nos orientam a continuação de estudos promissores quanto ao desenvolvimento de novas membranas poliméricas íon seletivas.

6 CONCLUSION

Sulfonated cationic membranes (PS/SEBS, HIPS/SEBS, PS/SEBS/PAni and HIPS/SEBS/PAni) and anionic membranes crosslinked with glutaraldehyde and maleic anhydride (QPVA/GA_2,5, QPVA/GA_5, QPVA/MA_2,5 e QPVA/MA_5) have been synthesized and characterized during carrying out this work.

The sulfonation degree, which ranged from 9.3% to 13.1%, was of fundamental importance for the dimensional stability and water uptake. Thus, the dimensional stability and affinity for water decreases and increases, respectively, with increasing sulfonation degree. However, the ion exchange capacity was also influenced by the ionic conductivity of the membranes. Thus, the membrane with the highest ionic conductivity, PS/SEBS/PAni, was found to present the highest ion exchange capacity.

The chemical structural, thermal, and mechanical properties of the blends have been characterized using FTIR spectroscopy, calorimetric studies, and stress-strain assays, respectively. PS-containing membranes present higher tensile strength and Young modulus than the HIPS-containing one. The annealing treatment has been found to induce densification of the polymer matrix, producing a reduction in the mobility of the molecules.

SEM micrographs show that the miscibility of SEBS is better with HIPS than with PS, phase separation being observed in PS/SEBS membrane. On the other hand, PAni-CSA has been found to be completely immiscible with HIPS/SEBS, while it forms homogeneous and compact mixtures when mixed with PS/SEBS.

The micrographs also show that for anionic membranes, the crosslinking agent, and the concentration used, has a direct influence on the morphology of the membranes. The higher the concentration of crosslinking agent, more dispersed phases has been observed.

For cationic membranes, electro dialysis assays showed that transport of Na⁺

decreases as follows: PS/SEBS > PS/SEBS/PAni > HIPS/SEBS > HIPS/SEBS/PAni. Thus, the Na⁺ extraction ability is higher for the PS-containing membranes than for the HIPS-containing ones. The behavior presented for the Ni²⁺ extraction was similar, with the exception of the membrane HIPS/SEBS/PAni, which in this case showed better extraction. However, the incorporation of PAni-CSA had a negative effect in both cases. The membranes showed low efficiency for the trivalent cation extraction. The transport of Cr³⁺ presented by the membranes has not been significant when compared to other results.

The anionic membranes presented ion extraction results comparable to the results of commercial membranes Selemion[®] AMV used for comparison. The best extractions have been presented by membranes crosslinked by glutaraldehyde at a concentration of (5 wt%), both for nitrate as well as for chloride (24.1 and 21.6%, respectively).

Therefore, the electro dialysis tests using anionic and cationic membranes prepared in this work represent an advance of the effectiveness of this membrane for the future substitution of commercially available membranes. The aim to work with an electro dialysis system using low potential and getting high rate of extraction would represent a good solution to environmental, economic and social problems that challenge us. The results achieved guide us to continue of promising studies regarding the development of new polymeric ion selective membranes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver membranas catiônicas em tamanhos maiores, com o objetivo de aplicá-las no sistema piloto de eletrodialise, utilizando as soluções empregadas neste trabalho, a fim de determinar a máxima remoção das espécies iônicas presentes nestas soluções a densidades de corrente abaixo da corrente limite.
- Estender o estudo desenvolvido neste trabalho à análise de outros íons metálicos (ex. cobre, zinco, ferro, sulfato) presentes em efluentes industriais.
- Realizar estudos para estimar o custo de produção das membranas, assim como o custo operacional do sistema de eletrodialise.
- Estudar mais detalhadamente a influência do agente reticulante nas propriedades das membranas aniônicas, e também utilizar outros agentes reticulantes e em diferentes concentrações.
- Avaliar a resistência elétrica das membranas aniônicas através de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Determinar a propriedade mecânica das membranas aniônicas, através de curvas tensão x deformação.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Amado, F.D.R., Rodrigues Jr, L.F., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Ferreira, C.A. Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis. *Desalination*. 2005, 186, 199-206.
- [2] Amado, F.D.R., Rodrigues, M.A.S., Morisso, F.D.P., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Ferreira, C.A. High-impact polystyrene/polyaniline membranes for acid solution treatment by electrodialysis: Preparation, evaluation, and chemical calculation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008, 320, 52-61.
- [3] Hugon, O., Sauvan, M., Benech, P., Pijolat, C., Lefebvre, F. Gas separation with a zeolite filter, application to the selectivity enhancement of chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000, 67, 235-43.
- [4] Rego, R., Caetano, N., Vale, R., Mendes, A. Development of a new gas sensor for binary mixtures based on the permselectivity of polymeric membranes. Application to oxygen/nitrogen mixture. *Journal of Membrane Science*. 2004, 244, 35-44.
- [5] Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R., Santamaria, J. Gas detection with SnO₂ sensors modified by zeolite films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007, 124, 99-110.
- [6] Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J.R., Santamaria, J. Development and application of micromachined Pd/SnO₂ gas sensors with zeolite coatings. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, 133, 435-41.
- [7] Amado, F.D.R., Rodrigues, M.A.S., Bertuol, D.A., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Ferreira, C.A. The effect of production method on the properties of high impact polystyrene and polyaniline membranes. *Journal of Membrane Science*. 2009, 330, 227-32.
- [8] Hosseini, S.M., Madaeni, S.S., Khodabakhshi, A.R. Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous cation exchange membranes with various blend ratios of polymer binder. *Journal of Membrane Science*. 2010, 351, 178-88.
- [9] González-Bellavista, A., Macanás, J., Muñoz, M., Fabregas, E. Sulfonated poly(ether ether ketone), an ion conducting polymer, as alternative polymeric membrane for the construction of anion-selective electrodes. *Sensors and Actuators*

B: Chemical. 2007, 125, 100-5.

[10] Müller, F., Ferreira, C.A., Franco, L., Puiggalí, J., Alemán, C., Armelin, E. New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2012, 116, 11767-79.

[11] Genders, J.D. *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, Electrosynthesis Co, 1992.

[12] ROWE, D.R. *Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse*, CRC Press; 1 edition, 1995.

[13] Noble, R.D., Stern, S.A. *Membrane Separations Technology: Principles and Applications (Membrane Science and Technology)*, Elsevier Science, 1995.

[14] Shaposhnik, V.A., Kesore, K. An early history of electrodialysis with permselective membranes. *Journal of Membrane Science*. 1997, 136, 35-9.

[15] Karpenko-Jereb, L.V., Kelterer, A.-M., Berezina, N.P., Pimenov, A.V. Conductometric and computational study of cationic polymer membranes in H⁺ and Na⁺-forms at various hydration levels. *Journal of Membrane Science*. 2013, 444, 127-38.

[16] Nezamzadeh-Ejhieh, A., Kabiri-Samani, M. Effective removal of Ni(II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 260, 339-49.

[17] Chen, S., Luo, H., Liu, G., Zhang, R., Wang, H., Qin, B., et al. Integrated utilization of seawater using a five-chamber bioelectrochemical system. *Journal of Membrane Science*. 2013, 444, 16-21.

[18] Abels, C., Carstensen, F., Wessling, M. Membrane processes in biorefinery applications. *Journal of Membrane Science*. 2013, 444, 285-317.

[19] Boucher, M., Turcotte, N., Guillemette, V., Lantagne, G., Chapotot, A., Pourcelly, G., et al. Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: Performance study of different cation-exchange membranes. *Hydrometallurgy*. 1997, 45, 137-60.

[20] Audinos, R. *Liquid waste concentration by electrodialysis*. 1992.

[21] Cifuentes, L., García, I., Arriagada, P., Casas, J.M. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from CuSO₄–H₂SO₄–Fe solutions. *Separation and Purification Technology*. 2009, 68, 105-8.

[22] Peng, C., Liu, Y., Bi, J., Xu, H., Ahmed, A.-S. Recovery of copper and water from

copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electro dialysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, 189, 814-20.

[23] Choi, Y.-J., Park, J.-M., Yeon, K.-H., Moon, S.-H. Electrochemical characterization of poly(vinyl alcohol)/formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 2005, 250, 295-304.

[24] Amado, F.D.R., Gondran, E., Ferreira, J.Z., Rodrigues, M.A.S., Ferreira, C.A. Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electro dialysis. *Journal of Membrane Science*. 2004, 234, 139-45.

[25] Rodrigues, M.A.S., Korzenovski, C., Gondran, E., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z. Evaluation of changes on ion-selective membranes in contact with zinc-cyanide complexes. *Journal of Membrane Science*. 2006, 279, 140-7.

[26] Galama, A.H., Post, J.W., Cohen Stuart, M.A., Biesheuvel, P.M. Validity of the Boltzmann equation to describe Donnan equilibrium at the membrane–solution interface. *Journal of Membrane Science*. 2013, 442, 131-9.

[27] Krol, J.J., Wessling, M., Strathmann, H. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current–voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science*. 1999, 162, 145-54.

[28] Taky, M., Pourcelly, G., Lebon, F., Gavach, C. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane: Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992, 336, 171-94.

[29] Arslan, G., Tor, A., Cengeloglu, Y., Ersoz, M. Facilitated transport of Cr(III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 165, 729-35.

[30] Tanaka, Y. Development of a computer simulation program of batch ion-exchange membrane electro dialysis for saline water desalination. *Desalination*. 2013, 320, 118-33.

[31] Mishchuk, N.A. Perspectives of the electro dialysis intensification. *Desalination*. 1998, 117, 283-95.

[32] Martí-Calatayud, M.C., García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V. Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes. *Journal of Membrane Science*. 2013, 443, 181-92.

[33] Zaslavski, I., Shemer, H., Hasson, D., Semiat, R. Electrochemical CaCO₃ scale

removal with a bipolar membrane system. *Journal of Membrane Science*. 2013, 445, 88-95.

[34] Wang, M., Jia, Y.-x., Yao, T.-t., Wang, K.-k. The endowment of monovalent selectivity to cation exchange membrane by photo-induced covalent immobilization and self-crosslinking of chitosan. *Journal of Membrane Science*. 2013, 442, 39-47.

[35] Jörissen, L., Gogel, V., Kerres, J., Garche, J. New membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2002, 105, 267-73.

[36] Kerres, J.A. Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2001, 185, 3-27.

[37] Alberto Cláudio Habert, C.P.B.R.N. *Processos de Separação por Membranas*, E-papers, 2006.

[38] Einsla, B.R., Kim, Y.S., Hickner, M.A., Hong, Y.-T., Hill, M.L., Pivovar, B.S., et al. Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells: II. Membrane properties and fuel cell performance. *Journal of Membrane Science*. 2005, 255, 141-8.

[39] Vyas, P.V., Shah, B.G., Trivedi, G.S., Ray, P., Adhikary, S.K., Rangarajan, R. Studies on heterogeneous cation-exchange membranes. *Reactive and Functional Polymers*. 2000, 44, 101-10.

[40] MARDER, R. Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS; 2007.

[41] Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*. 2005, 263, 1-29.

[42] Naylor, T.d. *Polymer Membranes-Materials, Structures and Separation Performance*. Rapra Review Reports. 1996, 8.

[43] Strathmann, H. Chapter 6 Electrodialysis and related processes. In: *Membrane Science and Technology*, Richard, D.N., Stern, S.A. Eds., Elsevier, 1995, Vol. Volume 2, pp. 213-81.

[44] AMADO, F.D.R. *Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS; 2006.

[45] HAUTENBACH, R., ALBRECHT, R. ELECTRODIALYSIS. In: *MEMBRANE PROCESSES*, JOHN WILEY & SONS, 1989, pp. 333-62.

- [46] Sata, T., Funakoshi, T., Akai, K. Preparation and Transport Properties of Composite Membranes Composed of Cation Exchange Membranes and Polypyrrole. *Macromolecules*. 1996, 29, 4029-35.
- [47] Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006, 119, 97-130.
- [48] Chaabane, L., Bulvestre, G., Innocent, C., Pourcelly, G., Auclair, B. Physicochemical characterization of ion-exchange membranes in water-methanol mixtures. *European Polymer Journal*. 2006, 42, 1403-16.
- [49] Godino, M.P., Barragán, V.M., Izquierdo, M.A., Villaluenga, J.P.G., Seoane, B., Ruiz-Bauzá, C. Study of the activation energy for transport of water and methanol through a Nafion membrane. *Chemical Engineering Journal*. 2009, 152, 20-5.
- [50] Hwang, H.Y., Koh, H.C., Rhim, J.W., Nam, S.Y. Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties. *Desalination*. 2008, 233, 173-82.
- [51] Martins, C.R., Ruggeri, G., De Paoli, M.-A. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2003, 14, 797-802.
- [52] Geniès, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C. Polyaniline: A historical survey. *Synthetic Metals*. 1990, 36, 139-82.
- [53] Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N.K., Lee, J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 2009, 34, 783-810.
- [54] Jayakannan, M., Anilkumar, P., Sanju, A. Synthesis and characterization of new azobenzenesulfonic acids doped conducting polyaniline. *European Polymer Journal*. 2006, 42, 2623-31.
- [55] Ren, L., Zhang, X.F. Preparation and characterization of polyaniline micro/nanotubes with dopant acid mordant dark yellow GG. *Synthetic Metals*. 2010, 160, 783-7.
- [56] De Paoli, M.-A., Gazotti, W.A. Conductive polymer blends: preparation, properties and applications. *Macromolecular Symposia*. 2002, 189, 83-104.
- [57] Nicho, M.E., Hu, H. Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000, 63, 423-35.

- [58] Scherer, R., Bernardes, A.M., Forte, M.M.C., Ferreira, J.Z., Ferreira, C.A. Preparation and physical characterization of a sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) and polypyrrole composite membrane. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, 71, 131-6.
- [59] Müller, F., Ferreira, C.A., Amado, F.D.R., Rodrigues, M.A.S. Desenvolvimento de membranas e filmes auto-suportados a partir de polianilina: síntese, caracterização e aplicação. *Polímeros*. 2011, 21, 259-64.
- [60] MARTINS, C.R. Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: Preparação e caracterização UNICAMP; 2002.
- [61] Heeger, A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials†. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105, 8475-91.
- [62] Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Börjesson, L., Navarra, M.A., Fericola, A., et al. Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes. *Solid State Ionics*. 2006, 177, 2431-5.
- [63] Shen, C.-C., Joseph, J., Lin, Y.-C., Lin, S.-H., Lin, C.-W., Hwang, B.J. Modifying microphase separation of PVA based membranes for improving proton/methanol selectivity. *Desalination*. 2008, 233, 82-7.
- [64] Rhim, J.-W., Park, H.B., Lee, C.-S., Jun, J.-H., Kim, D.S., Lee, Y.M. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004, 238, 143-51.
- [65] Ahmad, A.L., Yusuf, N.M., Ooi, B.S. Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology. *Desalination*. 2012, 287, 35-40.
- [66] Bhunia, T., Bhowmik, M., Chattopadhyay, D., Bandyopadhyay, A. Interesting correlation between structure, physicomechanical, swelling and sustained transdermal release behavior of diltiazem hydrochloride in various poly(vinyl alcohol) hydrogel membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 124, E177-E89.
- [67] Lebrun, L., Da Silva, E., Metayer, M. Elaboration of ion-exchange membranes with semi-interpenetrating polymer networks containing poly(vinyl alcohol) as polymer matrix. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 84, 1572-80.
- [68] Martínez-Felipe, A., Moliner-Estopiñán, C., Imrie, C.T., Ribes-Greus, A. Characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol)-based membranes with different hydrolysis degrees for their use as electrolytes in direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 124, 1000-11.

- [69] Dong, Q., Liu, J., Yao, C., Shao, G. Poly(vinyl alcohol)-based polymeric membrane: Preparation and tensile properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, 122, 1350-7.
- [70] Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*. 2011, 377, 1-35.
- [71] Yang, E., Qin, X., Wang, S. Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane. *Materials Letters*. 2008, 62, 3555-7.
- [72] MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 1989, 88, 317-32.
- [73] Agel, E., Bouet, J., Fauvarque, J.F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2001, 101, 267-74.
- [74] Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence ASTM D5453 - 12, 2012.
- [75] Tanaka, Y. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Application. In: *Membrane Science and Technology Series 12*, Elsevier B.V., Oxford, UK, 2007.
- [76] Chlanda, F.P., Cooke, R.S. Electrodialysis membranes comprising sulfonated constituents. In: US 4738764 A, 1988.
- [77] Tanford, C. *Physical Chemistry of Macromolecules*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, 1963.
- [78] Zhang, M., Kim, H.K., Chalkova, E., Mark, F., Lvov, S.N., Chung, T.C.M. New Polyethylene Based Anion Exchange Membranes (PE-AEMs) with High Ionic Conductivity. *Macromolecules*. 2011, 44, 5937-46.
- [79] Xie, Z., Song, C., Andreaus, B., Navessin, T., Shi, Z., Zhang, J., et al. Discrepancies in the Measurement of Ionic Conductivity of PEMs Using Two- and Four-Probe AC Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006, 153, E173-E8.
- [80] Shi, Z., Holdcroft, S. Synthesis and Proton Conductivity of Partially Sulfonated Poly([vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene]-b-styrene) Block Copolymers. *Macromolecules*. 2005, 38, 4193-201.
- [81] Tsang, E.M.W., Zhang, Z., Yang, A.C.C., Shi, Z., Peckham, T.J., Narimani, R., et al. Nanostructure, Morphology, and Properties of Fluorous Copolymers Bearing Ionic Grafts. *Macromolecules*. 2009, 42, 9467-80.
- [82] Lee, W.-J., Jung, H.-R., Lee, M.S., Kim, J.-H., Yang, K.S. Preparation and ionic

conductivity of sulfonated-SEBS/SiO₂/plasticizer composite polymer electrolyte for polymer battery. *Solid State Ionics*. 2003, 164, 65-72.

[83] Passaglia, E., Ghetti, S., Picchioni, F., Ruggeri, G. Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-*b*-(ethylene-co-1-butene)-*b*-styrene triblock copolymer (SEBS). *Polymer*. 2000, 41, 4389-400.

[84] Park, C.H., Lee, C.H., Guiver, M.D., Lee, Y.M. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Progress in Polymer Science*. 2011, 36, 1443-98.

[85] Armelin, E., Meneguzzi, Á., Ferreira, C.A., Alemán, C. Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion. *Surface and Coatings Technology*. 2009, 203, 3763-9.

[86] Alemán, C., Teixeira-Dias, B., Zanuy, D., Estrany, F., Armelin, E., del Valle, L.J. A comprehensive study of the interactions between DNA and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Polymer*. 2009, 50, 1965-74.

[87] Kundu, S., Simon, L.C., Fowler, M., Grot, S. Mechanical properties of Nafion™ electrolyte membranes under hydrated conditions. *Polymer*. 2005, 46, 11707-15.

[88] Booster, J.L., van Sandwijk, A., Reuter, M.A. Opposing scaling and fouling during electro dialysis of sodium fluoride solution in a membrane cell reactor. *Hydrometallurgy*. 2004, 73, 177-87.

[89] Alberti, G., Casciola, M., Massinelli, L., Bauer, B. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160°C). *Journal of Membrane Science*. 2001, 185, 73-81.

[90] Yang, T. Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008, 33, 6772-9.

[91] Gebel, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*. 2000, 41, 5829-38.

[92] Merle, G., Hosseiny, S.S., Wessling, M., Nijmeijer, K. New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2012, 409–410, 191-9.

[93] Zhou, J., Ünlü, M., Anestis-Richard, I., Kohl, P.A. Crosslinked, epoxy-based anion conductive membranes for alkaline membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2010, 350, 286-92.

[94] Mansur, H.S., Sadahira, C.M., Souza, A.N., Mansur, A.A.P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and

chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*. 2008, 28, 539-48.

[95] Andrade, G., Barbosa-Stancioli, E., Mansur, A.P., Vasconcelos, W.L., Mansur, H. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications. *J Mater Sci*. 2008, 43, 450-63.

[96] Liou, F.J., Wang, Y.J. Preparation and characterization of crosslinked and heat-treated PVA-MA films. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, 59, 1395-403.

[97] Mallapragada, S.K., Peppas, N.A., Colombo, P. Crystal dissolution-controlled release systems. II. Metronidazole release from semicrystalline poly(vinyl alcohol) systems. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1997, 36, 125-30.