ALESSANDRA PIAIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CONDUTIVA PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

São Paulo

2017

ALESSANDRA PIAIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CONDUTIVA PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E
EFLUENTES

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Hidráulica
e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Mierzwa

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de de 20

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Piaia, Alessandra

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CONDUTIVA PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES / A. Piaia -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
122 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Membrana Condutiva 2.Poliétersulfona 3.Polianilina I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

Aos meus pais,

Rolando e Denise, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Carlos Mierzwa pela orientação, dedicação, comprometimento e compreensão durante todo o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Ivanildo Hespanhol pelas palavras de motivação, apoio e amizade.

Aos colegas do CIRRA que sempre estiveram presentes, em especial à Gracyelly Leocadio pela enorme colaboração e ajuda para a realização desta pesquisa.

À Prof. Dra Juliana dos Santos de Souza, da Universidade Federal do ABC, pelas análises de Infravermelho, Ressonância Raman e Voltametria Cíclica, pelo incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Rafael Pileggi, do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP, pelas análises de distribuição de partículas.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Silva da Costa Teixeira, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, pelas análises de carbono orgânico total.

A Toray do Brasil Ltda e Enfil Controle Ambiental S/A pelas horas de trabalho cedidas e colaboração em minha formação profissional.

Aos meus familiares e amigos pela paciência durante os anos de desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho, foram adicionadas diferentes concentrações de polianilina (PANI) a uma solução polimérica de poliétersulfona (PES) e N-metil-pirrolidona (NMP), com o intuito de sintetizar membranas de ultrafiltração a partir do método de inversão de fases. O desafio consiste em combinar alta condutividade elétrica, boas propriedades mecânicas e oxidação eletroquímica, permitindo assim que a oxidação de possíveis contaminantes ocorra ao mesmo tempo em que a membrana atua como uma barreira de filtração seletiva. O efeito da adição de PANI foi avaliado quanto à morfologia da membrana, capacidade de separação e desempenho, em termos de permeabilidade e condutividade.

As membranas modificadas apresentaram uma morfologia muito singular quando analisadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), poros maiores foram identificados, ausência da camada seletiva, diminuição da camada inferior e grandes fases aglomeradas ao longo da seção transversal. Devido ao aumento do tamanho dos poros, a seletividade das membranas modificadas foi comprometida. Os resultados de porosidade para as membranas modificadas variaram entre 53 e 66%.

A permeabilidade e a condutividade das membranas modificadas aumentaram à medida que a concentração de PANI também aumentou. O fluxo mediano obtido para a membrana com concentração de 40% de PANI foi de $835 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, cerca de 5 vezes maior do que o fluxo mediano obtido para a membrana controle. Já a condutividade mediana obtida para a mesma membrana modificada foi de $1,7 \times 10^{-6} \text{ S}$, cerca de 15 vezes maior do que a membrana controle. Durante o teste de voltametria cíclica não foram observadas reações de oxidação-redução, nem da solução de ferro-cianeto nem da própria polianilina, ao aplicar uma tensão variando entre -0,2 V e 0,8 V.

Desta forma, a partir dos resultados, pode-se afirmar que a adição de Polianilina alterou a morfologia e o desempenho das membranas modificadas, destacando o incremento na permeabilidade, hidrofilicidade e condutividade, mantendo sua característica de ser uma barreira de filtração seletiva.

Palavras-chave: membrana condutiva, poliétersulfona, polianilina e performance.

ABSTRACT

In this work, different concentrations of Polyaniline (PANI) were added to a polymer solution made of Polyethersulfone (PES) and N-methylpyrrolidone (NMP), in order to synthesize ultrafiltration membranes by the phase inversion method and the challenge of combine high electrical conductivity, good mechanical properties and electrochemical oxidation, thus allowing the oxidation of matter to occur at the same time that the membrane acts as a selective and reliable filtration barrier. The effect of PANI addition was evaluated regarding the membrane morphology, separation capacity and performance in terms of permeability and conductivity.

The modified membranes presented a very unique morphology when analyzed by the Scanning Electron Microscope (SEM), larger pores were identified, absence of the selective layer, decrease of the lower layer and large agglomerated phases with phase contour characterization along the cross section. Due to the increase in pore size, the selectivity of the modified membranes was compromised. The porosity results for the modified membranes are only reflections of the morphology obtained, and the median porosities varied between 53 and 66%.

The permeability and conductivity of the modified membranes increased as the PANI concentration also increased. The median flow obtained for the membrane with 40% PANI concentration was $835 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, about 5 times higher than the median flow obtained for the control membrane. The median conductivity obtained for the same modified membrane was $1.7 \times 10^{-6} \text{ S}$, about 15 times higher than the control membrane. During the cyclic voltammetry test, no oxidation-reduction reactions were observed, neither the iron-cyanide solution nor the polyaniline itself, when applying a voltage ranging from -0.2 V to 0.8 V.

From the results, it can be affirmed that the addition of polyaniline particles altered the morphology and performance of the modified membranes, highlighting the increase in permeability, hydrophilicity and conductivity, maintaining its characteristics of being a selective filtration barrier.

Key words: conductive membrane, polyethersulfone, polyaniline and performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Expectativa de vida ao nascer versus fornecimento de água tratada	21
Figura 2: Formas da Polianilina.....	29
Figura 3: Tamanhos típicos das membranas e de possíveis contaminantes	32
Figura 4: Membrana microporosa.....	33
Figura 5: Membrana densa.....	34
Figura 6: Membrana eletricamente carregada	34
Figura 7: Tipos de membranas anisotrópicas.....	35
Figura 8: Tipos de transporte molecular	37
Figura 9: Separação de partículas - a) filtração de superfície e b) filtração de profundidade.	38
Figura 10: Padrão típico de depósito observado na ultrafiltração de soro de leite.....	40
Figura 11: Ângulo de contato	41
Figura 12: Separação absoluta versus separação difusa	42
Figura 13: Moléculas lineares versus moléculas esféricas	43
Figura 14: Diagrama Ternário de Fases	47
Figura 15: Oxidação direta e indireta	52
Figura 16: Fórmula Estrutural da Anilina.....	61
Figura 17: Fórmula estrutural da poliétersulfona	62
Figura 18: Fórmula estrutural da PANI	63
Figura 19: Mesa espalhadora de filme	64
Figura 20: Dimensões e detalhes da célula teste	65
Figura 21: Célula eletroquímica.....	66
Figura 22: Reação de Síntese da Polianilina	67
Figura 23: Fluxograma simplificado do sistema utilizado durante os testes de permeabilidade	76
Figura 24: Dispositivo para medição de resistência elétrica	79
Figura 25: Espectro FTIR de amostras de Polianilina sintetizadas em laboratório	85
Figura 26: Espectro FTIR de membrana controle (100% PES) e membranas modificadas (30, 40 e 50% PANI)	86
Figura 27: Espectro de ressonância Raman de amostras de Polianilina sintetizadas em laboratório para diferentes comprimentos de onda (a) 532 nm, (b) 633 nm e (c) 785 nm. ...	87

Figura 28: Espectro de ressonância Raman de amostras de membrana controle (100% PES) e membranas modificadas (30, 40 e 50% PANI) para o comprimento de onda igual a 785 nm	89
Figura 29: Distribuição do tamanho de partículas de Polianilina sintetizada em laboratório para três amostras distintas provenientes de um mesmo método de síntese, sendo (a) PANI 1, (b) PANI 2 e (c) PANI 3.....	91
Figura 30: Porosidade versus aumento da concentração de Polianilina (Sigma-Aldrich)	93
Figura 31: Porosidade versus aumento da concentração de Polianilina (laboratório)	94
Figura 32: Imagens de MEV da seção transversal da membrana controle (100% PES)	96
Figura 33: Imagens de MEV da seção transversal da membrana modificada (40% PANI)	98
Figura 34: Ângulo de contato versus aumento da concentração de Polianilina (Laboratório)	100
Figura 35: Fluxo de permeado versus aumento da concentração de Polianilina (Sigma-Aldrich)	102
Figura 36: Fluxo de permeado versus aumento da concentração de Polianilina (laboratório)	104
Figura 37: Condutividade versus aumento da concentração de Polianilina (Sigma-Aldrich)	106
Figura 38: Condutividade versus aumento da concentração de Polianilina (Laboratório) ...	108
Figura 39: Voltamograma cíclico para as membranas modificadas com diferentes concentrações de Polianilina (laboratório).....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: POA's avaliados para tratamento de água e efluentes	53
Tabela 2: Exemplos de contaminantes e efluentes que podem ser tratados por POA's	54
Tabela 3: Propriedades das membranas aniônicas	57
Tabela 4: Dados diversos	67
Tabela 5: Resultados finais da síntese de Polianilina	69
Tabela 6: Proporções e quantidades dos componentes para o preparo da solução com Polianilina Sigma-Aldrich	71
Tabela 7: Proporções e quantidades dos componentes para o preparo da solução com Polianilina sintetizada em laboratório	72
Tabela 8: Dados necessários para a síntese da solução polimérica	73
Tabela 9: Picos de número de onda e grupos funcionais correspondentes, obtidos através do teste FTIR, de Polianilina sintetizada em laboratório	84
Tabela 10: Picos de número de onda e grupos funcionais correspondentes, obtidos através do teste de ressonância Raman, de Polianilina sintetizada em laboratório	88
Tabela 11: Resultados de rejeição para a membrana com 40% PANI (laboratório)	95
Tabela 12: Resistividade superficial média das membranas controle e modificadas com PANI Sigma-Aldrich	107
Tabela 13: Resistividade superficial média das membranas controle e modificadas com PANI (laboratório)	108
Tabela 14: Resistência mediana das membranas controle e modificadas com PANI (laboratório)	110

SUMÁRIO

1	Introdução	21
2	Objetivos.....	25
2.1	Objetivo Geral.....	25
2.2	Objetivos Específicos	25
3	Revisão Bibliográfica.....	27
3.1	Blendas Poliméricas	27
3.2	Polímeros Condutivos	28
3.2.1	Polianilina	29
3.2.1.1	Síntese da Polianilina	30
3.3	Membranas.....	31
3.3.1	O Processo	31
3.3.2	Tipos de Membranas	32
3.3.2.1	Membranas Isotrópicas.....	32
3.3.2.2	Membranas Anisotrópicas	34
3.3.3	Caracterização das Membranas	35
3.3.3.1	Permeabilidade	35
3.3.3.2	Morfologia.....	37
3.3.3.3	Avaliação da Condutividade Elétrica	39
3.3.3.4	Hidrofilicidade	39
3.3.3.5	Tamanho e Distribuição de Poros	42
3.3.4	Métodos de Síntese	43
3.3.4.1	Inversão de Fases	44
3.4	Oxidação Química	48

3.5	Oxidação Eletroquímica	49
3.5.1	Princípios Básicos	49
3.5.1.1	Células Galvânicas.....	49
3.5.1.2	Células Eletrolíticas	50
3.5.2	O Processo.....	51
3.6	Processos Oxidativos Avançados.....	53
3.7	Membranas Condutivas	55
4	Materiais e Métodos.....	61
4.1	Materiais.....	61
4.1.1	Anilina	61
4.1.2	Ácido Clorídrico	61
4.1.3	Persulfato de Amônio	62
4.1.4	Poliétersulfona (PES).....	62
4.1.5	Polianilina (PANI).....	62
4.1.6	N-Metil-2-Pirrolidona (NMP)	63
4.1.7	Água Desmineralizada.....	64
4.1.8	Mesa Espalhadora de Filme	64
4.1.9	Célula de Teste	64
4.1.10	Célula Eletroquímica	65
4.1.11	Outros Reagentes.....	66
4.2	Métodos	66
4.2.1	Síntese da Polianilina	66
4.2.2	Síntese da Membrana Condutiva.....	71
4.2.2.1	Preparação da Solução Polimérica	71
4.2.2.2	Síntese da Membrana Condutiva	74
4.2.3	Caracterização da Membrana	75

4.2.3.1	Avaliação da Permeabilidade	75
4.2.3.2	Porosidade.....	76
4.2.3.3	Obtenção da Condutividade Elétrica	77
4.2.3.4	Massa Molar de Corte	80
4.2.3.5	Análise Morfológica.....	81
4.2.3.6	Ângulo de Contato	81
4.2.3.7	Caracterização da Polianilina Sintetizada (FTIR e Raman)	81
4.2.3.8	Distribuição de Partículas (Polianilina).....	82
5	Resultados e Discussão.....	83
5.1	Caracterização da Polianilina	83
5.1.1	Infravermelho (FTIR) e Raman.....	83
5.1.2	Distribuição de Partículas	90
5.2	Caracterização das Membranas Modificadas.....	92
5.2.1	Determinação da Porosidade	92
5.2.1.1	Polianilina Sigma-Aldrich.....	92
5.2.1.2	Polianilina Sintetizada em Laboratório	93
5.2.2	Massa Molar de Corte	94
5.2.3	Morfologia das Membranas	96
5.2.4	Hidrofilicidade – Ângulo de Contato	100
5.3	Avaliação de Desempenho das Membranas Modificadas.....	101
5.3.1	Avaliação do Fluxo de Permeado	101
5.3.1.1	Polianilina Sigma-Aldrich.....	101
5.3.1.2	Polianilina Sintetizada em Laboratório	103
5.3.2	Condutividade Elétrica das Membranas Sintetizadas	105
5.3.2.1	Polianilina Sigma-Aldrich.....	105
5.3.2.2	Polianilina Sintetizada em Laboratório	107

6	Conclusões e Recomendações	113
7	Referências Bibliográficas	117

1 INTRODUÇÃO

A qualidade de vida dos seres humanos está intimamente ligada à qualidade da água disponível para consumo. Essa relação pode ser exemplificada através da **Figura 1: Expectativa de vida ao nascer versus fornecimento de água tratada**, uma amostra de 62 países, onde o tamanho das bolhas representa a população total de cada país. A expectativa de vida ao nascer demonstra a necessidade de qualidade no fornecimento de água tratada à população. Ainda com relação à **Figura 1: Expectativa de vida ao nascer versus fornecimento de água tratada**, o quadrante superior direito demonstra os países com (i) mais de 80% da população abastecida com água tratada e (ii) expectativa de vida ao nascer acima de 65 anos, nota-se também que esses países concentram a maioria populacional mundial.^{[1][2][3]} A água usada para abastecimento doméstico deve apresentar características sanitárias e toxicológicas adequadas, tais como estar isenta de organismos patogênicos e substâncias tóxicas, para prevenir danos à saúde e ao bem-estar do homem.^[4]

Figura 1: Expectativa de vida ao nascer versus fornecimento de água tratada

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

A urbanização desordenada em cidades ao redor do mundo, principalmente em países em desenvolvimento e subdesenvolvidos,^[5] traz consigo inúmeros problemas relacionados à infraestrutura e é um dos fatores que vem agravando a degradação da qualidade da água de

mananciais utilizados ou passíveis de utilização no abastecimento doméstico. Muitas das usuais fontes de captação de água de abastecimento, como mananciais de superfície (rios, lagos e reservatórios) e subterrâneos (aquíferos) já estão ou estarão em breve contaminadas com efluentes domésticos e industriais, bem como outros contaminantes específicos, provenientes de atividades agrícolas.^[6]

Quando há contaminação, é comum a proliferação excessiva de algas, devido ao aumento de nutrientes, que podem ser introduzidos por despejo doméstico, industrial e de fertilizantes agrícolas. Tal floração de algas promove a elevação do teor de matéria orgânica presente na água bruta e é agravada também pela presença de matéria orgânica nos efluentes domésticos e industriais despejados no manancial. A matéria orgânica reage facilmente com o cloro livre, usualmente utilizado em estações de tratamento de água, formando compostos organoclorados (trihalometanos, compostos halogenados, etc.). Quanto maior a concentração de matéria orgânica na água, maior a concentração de organoclorados resultantes da desinfecção com cloro livre.

Pesquisas indicaram que compostos orgânicos halogenados, carcinogênicos e mutagênicos, podem realmente ser formados durante desinfecção da água com cloro, quando substâncias orgânicas alóctones estão presente ^[7]. Humanos estão essencialmente expostos aos compostos halogenados através do consumo de água potável. Outras rotas de exposição incluem as vias dérmicas e respiratórias, através do banho e piscinas. Esses compostos são rapidamente absorvidos e transferidos do sangue para os tecidos.^[7]

O tratamento convencional, usualmente constituído de etapas de coagulação, floculação, decantação e desinfecção, só será capaz de remover alguns ou nenhum dos poluentes emergentes nas águas de abastecimento. Ele se mostrou incapaz de remover toxinas, pesticidas, resíduos farmacêuticos, hormônios, arsênico e herbicidas.^[5] Deste modo, torna-se necessário o estudo e aplicação de tecnologias avançadas de tratamento de água, visando condicionar sua qualidade ao consumo humano, em relação ao controle dos contaminantes emergentes.

Uma unidade de tratamento de água, independente da qualidade final desejada, é uma união de diversas operações e processos unitários. Ou seja, diferentes tecnologias, combinadas de modo adequado, permitem a remoção de componentes indesejados e a

adequação da água aos padrões de qualidade exigidos.^[8] Considerando as constantes mudanças nas legislações ambientais e na área restrita disponível para investimentos em geral (principalmente em grandes centros urbanos), estações de tratamento compactas e flexíveis, capazes de se adaptar rapidamente, que consigam atender uma qualidade maior na água produzida sem sofrer ou sofrendo poucas mudanças construtivas e com maior flexibilidade na alimentação e em dosagens químicas, são necessárias.^[8]

Assim, visando atingir essas demandas técnicas, diversas tecnologias foram e vem sendo desenvolvidas, não somente para substituir as já existentes, mas também para operarem de uma forma integrada.

Entre as diferentes tecnologias aplicadas para tratamento de água, o processo de filtração de membrana é o mais utilizado, devido à separação eficiente, seletiva e confiável.^[9] Entre as tecnologias de membrana, a ultrafiltração tornou-se um importante processo de separação por membranas, devido à incomparável capacidade de separação e baixo consumo de energia.^[10] Na reutilização de água potável e de águas residuais, a ultrafiltração é uma das tecnologias promissoras, devido à sua excelente e efetiva remoção de patógenos veiculados pela água, como vírus, bactérias e protozoários, além de proporcionar uma barreira absoluta às partículas, moléculas orgânicas de alto peso molecular e colóides.^[11]

Uma das tecnologias mais recentes, que vem se desenvolvendo e ganhando espaço no mercado, são as chamadas membranas funcionais. Essas membranas são desenvolvidas com o intuito de unir mais de uma tecnologia em um mesmo equipamento, eliminando contaminantes específicos, ou então, recuperando elementos que tenham alguma finalidade industrial.^{[12][13]}

Um novo campo de pesquisa surgiu em torno da oxidação eletroquímica, como alternativa aos processos convencionais de tratamento. A inativação e remoção de compostos orgânicos, vírus e bactérias presentes na água vem sendo utilizada há muito tempo, porém sempre focada na oxidação indireta por agentes gerados eletroquimicamente, como espécies derivadas do cloro ativo e outros agentes oxidantes. Ao contrário da oxidação indireta, em pesquisas recentes, visa-se promover a oxidação direta dos compostos, evitando reações paralelas e subprodutos.^{[14][15]}

Pesquisas realizadas com filtros de nanotubos de carbono demonstraram resultados muito positivos com relação à remoção de vírus e bactérias, oxidação de matéria orgânica, corantes e alguns ânions. Em tais filtros, o processo de adsorção e desorção de compostos nos nanotubos de carbono, tiveram um papel muito importante para o sucesso do processo oxidativo direto como um todo.^{[16][17]} A principal vantagem desta técnica é o fato de não requerer a utilização de produtos químicos ou bactérias, somente energia elétrica é consumida para eliminação de poluentes. Essa é uma tecnologia que pode ser utilizada como um tratamento completo ou como um processo combinado, atuando como pré/pós-tratamento de águas para abastecimento ou efluentes domésticos e industriais, além de permitir a união de dois processos de forma simultânea, a filtração física e a oxidação de matéria.

Neste trabalho, pretende-se realizar a síntese e a caracterização de membranas condutivas a partir da blenda poliétersulfona/polianilina. O desafio é encontrar a proporção ideal entre Polianilina, Poliétersulfona e o solvente (N-metil-pirrolidona), que combinará alta condutividade elétrica, boas propriedades mecânicas e oxidação eletroquímica, permitindo assim que a oxidação da matéria ocorra ao mesmo tempo que a membrana atua como uma barreira filtrante confiável. Desta forma, será possível diminuir, ainda mais, o número de etapas envolvidas no processo de tratamento de água, a área de implantação do sistema e a utilização de produtos químicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma membrana condutiva com potencial para utilização no tratamento de água para abastecimento e efluentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definição da composição da membrana;
- Caracterização da Polianilina sintetizada em laboratório;
- Caracterização física e morfológica da membrana produzida;
- Avaliação do desempenho da membrana em relação à capacidade de produção de água e condutividade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BLENDA POLIMÉRICAS

Materiais poliméricos são notadamente conhecidos e relacionados à materiais isolantes, ou seja, que não conduzem eletricidade. São, em sua maioria, compostos orgânicos simples que possuem longas cadeias. Um mesmo material polimérico pode apresentar diferentes propriedades se ele for produzido com massas molares variadas. Algumas propriedades facilmente afetadas por variações nas massas molares são: temperatura de fusão, módulo de elasticidade e resistência mecânica.^[18]

Com o intuito de desenvolver materiais com propriedades únicas e aprimoradas, além de serem comercialmente viáveis, técnicas como a síntese de blendas poliméricas e de copolímeros se tornou cada vez mais comum e usual. Diferentemente das blendas, os copolímeros possuem em sua cadeia diferentes meros interligados química e intrinsecamente, dando origem a uma molécula completamente nova e diferente dos homopolímeros originários de cada mero. Já uma blenda, se origina da mistura mecânica de dois ou mais polímeros ou copolímeros, originando um novo material e não uma nova molécula, pois não há uma alta interação química entre as moléculas de cada polímero. Desta forma, novas propriedades físicas e químicas são obtidas. *“Misturar dois ou mais polímeros, com o intuito de produzir blendas, é uma estratégia muito bem estabelecida quando se visa atingir uma gama específica de propriedades, sem ter que partir para a síntese de polímeros específicos”*.^[19]

Quando se trata de blendas poliméricas, a realização da compatibilização desempenha um papel importante e causa ao mesmo tempo controvérsias. Existem diferentes definições do que seria uma blenda compatível, a definição mais usual é de que compatibilidade pode ser definida como miscibilidade em uma escala molecular. Outra definição é de que misturas poliméricas que não apresentam separação de fases grosseiras são compatíveis. Porém, ambas as definições excluem uma série de blendas, muitas vezes comercializadas, que são consideradas compatíveis.^[19] Desta forma, será definida neste trabalho como uma blenda compatível aquela que apresentar um conjunto de propriedades desejadas.

“As propriedades mecânicas de uma blenda serão determinadas não apenas pelas propriedades de seus componentes, mas também pela morfologia e adesão interfacial das fases, ambos importantes quando se trata da transferência de estresses e sua aplicação final”.^[19] A fim de sintetizar blends compatíveis, de acordo com a definição feita acima, alguns métodos podem ser utilizados, porém a escolha depende muito de cada situação, características dos polímeros envolvidos e da blenda a ser sintetizada.

3.2 POLÍMEROS CONDUTIVOS

Existem dois tipos de polímeros condutivos, os extrínsecos e os intrínsecos, sendo o primeiro uma mistura física entre um polímero não condutor e um material condutor, como metais e carbono. Já os polímeros condutores intrínsecos não necessitam de aditivos para conduzir eletricidade. Foi na década de 1970, quando o primeiro polímero orgânico condutor intrínseco foi reportado (poliacetileno dopado), despertando grande interesse pela área. A condutividade elétrica destes materiais pode variar desde condutividades típicas de materiais isolantes ($<10^{-10}$ S/cm), as de materiais semicondutores ($\sim 10^{-5}$ S/cm) até as de materiais classificados como bons condutores, como alguns metais ($>10^4$ S/cm).^[20]

Uma característica comum entre os polímeros potencialmente condutores, em sua forma primitiva (não dopados), é a presença de insaturações conjugadas, estando presentes em sua cadeia principal ligações simples (σ) e duplas (π e σ) alternadas. As ligações π são menos estáveis do que as σ , fazendo com que os elétrons sejam mais facilmente removidos ou adicionados, formando um íon polimérico, sem que a molécula polimérica seja descaracterizada. Esses polímeros são essencialmente materiais isolantes, que com o procedimento de dopagem tornam-se condutores, como os polifenilenos, polipirróis, politiofenos, polianilinas e poliacetilenos.^[21]

Existem dois tipos de dopantes, os doadores de elétrons (Na, K, Li, Ca, etc) e os aceptores de elétrons (Cl, BF_4 , etc). A dopagem é feita, normalmente, utilizando vapores ou soluções do elemento dopante, ou ainda via eletroquímica. Em alguns casos, o polímero e o dopante são dissolvidos no mesmo solvente.^[20] Dependendo do tipo e da quantidade do dopante, a condutividade e as características do material podem variar.^[22]

3.2.1 POLIANILINA

“A Polianilina é um tipo de polímero condutivo que tem suas maiores aplicações na química, física, ciência dos materiais e engenharia.”^[23] Algumas de suas características que a tornam tão amplamente aplicável, são: estabilidade química no meio ambiente, fácil síntese e dopagem, custo relativamente baixo e solubilidade em solventes altamente apróticos como o NMP (N-Metil-2-Pirrolidona).^{[21][23]}

Na categoria dos polímeros condutivos, a polianilina vem sendo muito investigada e utilizada para diversas aplicações como: baterias, sensores, fibras condutivas, membranas, etc.^[24] A polianilina em sua forma condutiva possui uma estrutura ordenada, onde anéis de fenil e grupos contendo nitrogênio são alternados. É exatamente esta estrutura que fornece a característica de uma cadeia policonjugada, ou seja, que permite a mobilidade de cargas na cadeia polimérica. Esses átomos de nitrogênio agem como um “centro de oxidação” durante a síntese da polianilina, tornando-se detentores de carga. Por conta da remoção do elétron (oxidação), um pólo positivo se forma na cadeia polimérica, alterando-a consideravelmente.^[25]

A quantidade de átomos de nitrogênio oxidados na cadeia polimérica pode variar, desde completamente reduzido, como a leucoesmeraldina, quanto completamente oxidado, como a pernigranilina. A forma mais estável da PANI é a esmeraldina, onde a cada dois nitrogênios, um está na forma oxidada e outro na forma reduzida e a cadeia polimérica apresenta números iguais de cada unidade.^[25] Segue abaixo na Figura 2, algumas das diferentes formas em que a polianilina pode ser encontrada:

Figura 2: Formas da Polianilina

Fonte: SAPURINA (2012)

Para ocorrer a formação de um átomo detentor de carga, é necessária a ação de um agente oxidante ou redutor, além de serem compensados por um contra íon. Os melhores estabilizadores de carga para a polianilina são os ácidos fortes, muitas vezes chamados de agentes dopantes.^[25]

A PANI na forma protonada (sal esmeraldina) apresenta uma coloração verde bastante característica, que quando desprotonada (base esmeraldina), através de tratamento com hidróxido de amônio, por exemplo, se converte para uma coloração azul.^[26] A dopagem química da polianilina, realizada via protonação em meio ácido, aumenta em cerca de 10 ordens de grandeza a sua condutividade, atingindo valores de 1 a 5 S/cm (pastilhas prensadas).^[21]

3.2.1.1 SÍNTESE DA POLIANILINA

Há duas formas de sintetizar a polianilina, via química convencional ou eletroquimicamente, cada uma com suas vantagens e desvantagens típicas. Porém, sabe-se que para polímeros condutivos, os valores de condutividade elétrica e resistência mecânica aumentam com o aumento da massa molar, desta forma, a síntese via química convencional se destaca, já que esta produz polímeros com massas molares e pureza elevadas.^[21] Uma maneira de melhorar as propriedades mecânicas da PANI, é através de blendas com polímeros convencionais, direcionados para cada aplicação específica, formando assim materiais que combinam alta condutividade e boas propriedades mecânicas.^[24]

A polianilina é sintetizada a partir da polimerização oxidativa da anilina, onde, de uma forma geral, um agente oxidante inorgânico ou orgânico é utilizado para gerar no monômero um cátion ou um sítio positivo, iniciando assim o crescimento da cadeia polimérica.^[25] Uma polimerização eficiente da anilina é obtida somente em meio ácido, onde a anilina é encontrada na forma de anilínio. Uma variedade de ácidos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, de diferentes concentrações podem ser utilizados na síntese da polianilina e resultam em polímeros com diferentes propriedades, entre elas: solubilidade, condutividade e estabilidade.^[26]

O procedimento de síntese é bastante simples, a anilina juntamente com o ácido e o agente oxidante devem ser misturados em temperatura ambiente, em seguida é necessário

separar o precipitado formado pela polianilina através de uma filtração e posterior secagem. A polimerização deve estar completa em 10 minutos se utilizada à temperatura ambiente de 25°C e em 1 hora se utilizada à temperatura entre 0 e 2 °C. A oxidação da anilina é bastante exotérmica, portanto a temperatura da solução pode ajudar a determinar o progresso da reação, sendo que o pico da temperatura significa que a reação está completa.^[26] Para este trabalho, foram utilizados o ácido clorídrico para acidificar o meio e o persulfato de amônio como agente oxidante, as concentrações de cada solução e os detalhes da síntese estão no item 4.2.1.

3.3 MEMBRANAS

3.3.1 O PROCESSO

Membranas representam uma parcela importante no conjunto de tecnologias para tratamento de água e efluentes. Já consagradas no mercado, são amplamente utilizadas por indústrias privadas e órgãos públicos. Entre os processos de separação por membranas com a maior aplicação imediata estão a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e a eletrodialise reversa.^[8]

O termo “membrana” pode ser frequentemente descrito em termos do que ela faz ao invés do que ela é. Todos os materiais atuando como membranas, possuem uma característica em comum: eles restringem a passagem de várias espécies químicas de uma maneira muito específica.^[27]

Os processos de separação por membranas são o resultado das diferenças nas taxas de transporte de espécies químicas através de sua interface. Para que exista uma taxa de transporte, ou seja, para que uma determinada molécula permeie através de uma membrana, esta depende, essencialmente, de uma força motriz. As forças motrizes utilizadas nas técnicas de separação com membranas atuais são aquelas que possibilitam obter um fluxo de água significativo, sendo elas: pressão, concentração e diferença de potencial elétrico.^[27]

3.3.2 TIPOS DE MEMBRANAS

Uma membrana é conhecida por remover espécies em suspensão, coloidais e dissolvidas, atuando como uma barreira física, sem transformar nenhuma matéria. Em geral, membranas de microfiltração e ultrafiltração são utilizadas para remover turbidez, patógenos e material particulado, membranas de nanofiltração para remover dureza e subprodutos da desinfecção e membranas de osmose reversa e eletrodíálise para remover substâncias dissolvidas.^[8] A Figura 3 representa os tamanhos típicos dos poros das membranas e dos contaminantes.

Figura 3: Tamanhos típicos das membranas e de possíveis contaminantes

Fonte: EDZWALD (2011)

Neste trabalho serão abordadas apenas membranas poliméricas, elas variam muito de acordo com sua estrutura física e natureza química. A classificação dos principais tipos de membranas sintéticas é apresentada nos itens abaixo.

3.3.2.1 MEMBRANAS ISOTRÓPICAS

Entende-se por isotropia a constância de propriedades físicas em meios ou materiais em qualquer direção. No caso de membranas, a isotropia representa a não variação dos diâmetros dos poros.

- Membranas Microporosas

São membranas muito utilizadas em microfiltração e ultrafiltração. Possuem estrutura rígida, com poros interconectados e distribuídos aleatoriamente. Esses poros são muito pequenos, possuindo diâmetros variando na ordem de 0,001 a 3 μm .^[28] Todas as partículas que forem maiores que os maiores poros são completamente rejeitadas pela membrana e as partículas bem menores que os menores poros passarão pela membrana. Já, partículas menores do que os maiores poros, porém maiores do que os menores poros são parcialmente rejeitadas, variando de acordo com a distribuição de poros da membrana em questão. A Figura 4 ilustra uma membrana microporosa.^[29]

Figura 4: Membrana microporosa

Fonte: BAKER (2004)

- Membranas Não Porosas

Normalmente utilizada em osmose reversa e separação gasosa, as membranas não porosas consistem de um filme denso, no qual a separação de vários componentes de uma mistura está diretamente relacionada com a sua velocidade de transporte através da membrana, que é determinada pela difusividade e solubilidade desses componentes no material da membrana. Assim, membranas não porosas conseguem separar moléculas de tamanho aproximado se sua concentração no material da membrana for significativamente diferente. Geralmente essas membranas possuem uma estrutura anisotrópica para aumentar o fluxo. A Figura 5 ilustra uma membrana densa.^[29]

Figura 5: Membrana densa

Fonte: BAKER (2004)

- Membranas Eletricamente Carregadas

São normalmente membranas finamente microporosas, que possuem nas paredes de seus poros cargas positivas ou negativas fixadas. A separação com membranas eletricamente carregadas é possível, basicamente, por exclusão de íons que possuem a mesma carga daqueles fixados nas membranas. Neste caso, o tamanho dos poros influencia muito pouco. Uma membrana pode estar carregada com íons positivos ou negativos (membrana aniônica/membrana catiônica). A separação é afetada pela carga e pela concentração dos íons em solução. Esse tipo de membrana é utilizado em processos de eletrodialise. A Figura 6 ilustra uma membrana eletricamente carregada.^[29]

Figura 6: Membrana eletricamente carregada

Fonte: BAKER (2004)

3.3.2.2 MEMBRANAS ANISOTRÓPICAS

Entende-se por anisotropia o inverso da isotropia, ou seja, a inconstância de propriedades físicas em meios ou materiais em qualquer direção. No caso de membranas, esta característica pode ser representada pela variação nos diâmetros dos poros em determinadas direções.

As membranas anisotrópicas consistem em um filme muito fino suportado por uma estrutura mais espessa e porosa, desta forma, a velocidade de transporte será a maior possível, já que ela é inversamente proporcional à espessura da membrana. A camada superior e sua estrutura inferior podem ser sintetizadas em conjunto ou separadamente. As propriedades de separação e permeabilidade da membrana são determinadas exclusivamente pela camada fina superficial, a subestrutura atua apenas como suporte mecânico.^[29]

A Figura 7 ilustra dois tipos de membranas anisotrópicas, sendo que a primeira tanto a camada superficial quanto a inferior, são compostas pelo mesmo material e sintetizadas em conjunto. Já na segunda, a camada superficial representa um filme denso e, na maioria das vezes, composta por um material diferente da camada suporte.^[29]

Figura 7: Tipos de membranas anisotrópicas

Fonte: BAKER (2004)

3.3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

Nesta seção, são exemplificados meios de se caracterizar membranas, ou seja, determinar suas propriedades estruturais e morfológicas.

3.3.3.1 PERMEABILIDADE

A propriedade mais importante das membranas é a sua habilidade em controlar a taxa com que diferentes espécies a permeiam, ou seja, a permeabilidade. O desenvolvimento de uma teoria capaz de racionalizar o transporte em membranas não porosas ocorreu durante vinte anos (1960 - 1980) e foi uma das maiores conquistas da ciência de membranas. Porém,

o mesmo não ocorreu para membranas microporosas. Não foi possível desenvolver matematicamente um modelo que o descrevesse, devido a sua grande diversidade com relação à estrutura, tamanho de poros e mecanismos de separação.^[29]

A seguir, serão descritos os modelos que melhor descrevem os processos de separação em membranas não porosas e microporosas, suas características e principais diferenças.

O primeiro modelo é o de difusão, aplicado em membranas não porosas (osmose reversa, por exemplo), onde as moléculas presentes em uma solução são adsorvidas pelo material da membrana e depois se difundem para o meio menos concentrado. A base deste modelo é o fenômeno da difusão, neste processo a matéria é transportada de uma parte do sistema para outra através de um gradiente de concentração. É uma característica da difusão ser um processo lento, por conta disso, para se atingir fluxos maiores, as membranas são geralmente mais finas e se trabalha com altos gradientes de concentração.^{[29][28]}

Os poros representam o grande diferencial deste modelo, neste caso, eles são os “espaços vazios” formados entre as cadeias poliméricas, devido ao movimento de vibração térmica de suas moléculas. Esses espaços representam poros dinâmicos e muito menores dos que os poros descritos pelo modelo de escoamento em canais que será descrito a seguir.^[29]

O modelo da difusão é regido pela Lei de Fick, onde:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

Onde J_i é fluxo do componente i ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$), D é o coeficiente de difusão do componente i (cm^2/s) e $\frac{dc_i}{dx}$ é o gradiente de concentração do componente i .

O segundo modelo é o escoamento em canais, aplicado em membranas microporosas (microfiltração e ultrafiltração, por exemplo), onde o permeado é transportado por um fluxo pressurizado através de pequenos poros. Neste caso, a separação ocorre por pura exclusão de partículas pelos poros da membrana, onde esses são sempre bem definidos, fixos e interconectados. Em geral, os fluxos são bem maiores quando comparados aos obtidos pelo modelo da difusão.^[29]

A Lei que rege o modelo do escoamento em canais é a Lei de Darcy, que pode ser expressa por:

$$J_i = K' \cdot C_i \frac{dp}{dx} \quad (2)$$

Onde J_i é o fluxo do componente i ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$), K' é o coeficiente da natureza do meio, C_i é a concentração do componente i e $\frac{dp}{dx}$ é o gradiente de pressão.

A Figura 8 representa sucintamente ambos os modelos:

Figura 8: Tipos de transporte molecular

Fonte: BAKER (2004)

Em escala laboratorial, para avaliação de desempenho e caracterização das membranas, o teste de permeabilidade é realizado simulando uma operação normal. Desta forma, pretende-se obter o fluxo de água permeada, que é definido como a vazão de permeado produzido por unidade de área da membrana. Neste teste utiliza-se água desmineralizada, a fim de manter a membrana livre de impurezas que ocasionariam resistências extras ao fluxo. Desta forma, é possível obter a permeabilidade hidráulica da membrana, ou seja, a resistência que ela mesma impõe ao escoamento.^[28]

3.3.3.2 MORFOLOGIA

As membranas microporosas de origem polimérica podem ser divididas em duas grandes categorias, as isotrópicas e as anisotrópicas, ou seja, membranas simétricas e assimétricas.^{[27][29]}

Quando a membrana é assimétrica ela apresenta poros menores do que as partículas que se desejam remover, ou seja, elas ficam retidas em sua superfície. Elas têm como característica uma alta taxa de transporte de massa combinada com uma boa resistência mecânica, tornando-as ótimas candidatas para processos de separação pressurizados. Elas podem apresentar variação transversal da porosidade, do tamanho do poro e composição. São, normalmente, suportadas por uma membrana com poros maiores e mais espessa. Grande parte das membranas de ultrafiltração se enquadra nesta categoria.^[27]

As membranas simétricas podem ser porosas ou densas, apresentando uma composição e estrutura uniformes. Elas retêm partículas em seu interior e não apenas na superfície, ocasionando um decaimento contínuo do fluxo. Os poros possuem a mesma configuração ao longo da membrana e grande parte das membranas de microfiltração se enquadra nesta categoria.^{[27][29]} A Figura 9 representa a diferença entre a filtração em superfície (membranas assimétricas) e a filtração em profundidade (membranas simétricas).

Figura 9: Separação de partículas - a) filtração de superfície e b) filtração de profundidade

Fonte: BAKER (2004)

A técnica utilizada para realizar a análise morfológica das membranas é a de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por meio desta é possível analisar a estrutura obtida da seguinte forma:

- Camada de topo da membrana: verificando o tamanho dos poros e a integridade da camada de separação;
- Seção transversal da membrana: verificando a espessura da camada de topo, a espessura total e a geometria dos macroporos.

3.3.3.3 AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Para este trabalho é necessário um método que avalie a condutividade da membrana sintetizada, a fim de caracterizar a blenda obtida e até mesmo para fins comparativos entre outros materiais. Foram selecionados dois métodos para realizar esta avaliação: a voltametria cíclica e o método descrito pela norma internacional ASTM D4496-13 *D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials*, ambos descritos em detalhe no item 4.2.3.2.

A voltametria cíclica é a técnica eletroquímica mais utilizada por especialistas da área e não especialistas também, por ser muito versátil e de fácil medição dos parâmetros de interesse. Ela consiste na variação do potencial aplicado a um eletrodo de trabalho, o qual se encontra imerso em uma solução eletrolítica em repouso, e na medição da corrente elétrica resultante. Essa variação de potencial tem o início em um valor determinado (E_{inicial}) que gradualmente aumenta, no sentido positivo ou negativo, até um valor considerado como máximo ($E_{\text{máx}}$). A direção da variação é então invertida e um novo valor de potencial final (E_{final}) é determinado, que pode ou não coincidir com o valor inicial (E_{inicial}).^[30] O potencial do eletrodo de trabalho (material que se deseja avaliar) é medido em função de um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano, eletrodo de hidrogênio, eletrodo de prata, etc). É comum a utilização de um terceiro eletrodo, chamado de contra-eletrodo.

O método de teste empregado pela norma ASTM D4496-13 *D-C*, determina a resistência e resistividade elétrica de materiais que são geralmente classificados como moderadamente condutores, ou seja, não são bons isolantes nem bons condutores elétricos, para isso sua resistividade volumétrica deve estar entre 1 e $10^7 \Omega\text{-cm}$. célula de teste e as técnicas utilizadas foram selecionadas de acordo com uma norma complementar, a ASTM D257-07 *DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*.^[31]

3.3.3.4 HIDROFILICIDADE

A hidrofilicidade é uma propriedade que se relaciona diretamente com a ocorrência de depósitos na membrana e, conseqüentemente, a permeabilidade e o fluxo obtido.^[32] Para falar de hidrofilicidade é necessário compreender o depósito, do inglês *fouling*, suas

características e principais consequências. Por muitas vezes, o declínio no fluxo é atribuído à formação de depósitos, porém nem sempre é o que acontece na prática. Outros fatores podem interferir no fluxo da membrana, são eles: mudanças nas propriedades da membrana, na alimentação e o fenômeno de polarização de concentrações.^[33]

A ocorrência de depósitos na membrana é resultado da interação de componentes presentes na solução de alimentação. Este depósito ocasiona um declínio irreversível no fluxo, geralmente mais rápido nos primeiros minutos e em seguida de forma mais lenta ao decorrer da operação.^[28] Quase todos os componentes presentes na alimentação irão ocasionar depósitos na superfície da membrana até certo ponto, o que varia é a extensão do mesmo. A Figura 10 representa este comportamento típico das membranas de ultrafiltração no início de operação.^[33]

Figura 10: Padrão típico de depósito observado na ultrafiltração de soro de leite

Fonte: CHERYAN (1998)

“A natureza e a intensidade do depósito na membrana é fortemente influenciado pela natureza físico-química da membrana e do soluto”.^[33] É possível afirmar que três fatores afetam a ocorrência de depósitos, são eles: as propriedades dos materiais usados nas membranas, as propriedades dos solutos e os parâmetros operacionais, esses fatores costumam interagir entre si resultando diferentes efeitos do que se estudados individualmente.^[32]

Neste trabalho, o foco será a membrana e as interações com possíveis solutos, os parâmetros operacionais não serão analisados no que diz respeito à ocorrência de depósitos. Desta forma, devido à grande interação soluto-membrana, a importância da escolha correta do material da mesma é grande e deve ser feita criteriosamente, uma vez que esta escolha influencia diretamente as características hidrofílicas/ hidrofóbicas das membranas.

As membranas hidrofóbicas (repelem água) adsorvem solutos hidrofóbicos (moléculas orgânicas e oleosas), ocasionadores de depósitos. Já nas membranas hidrofílicas, esses mesmos solutos acabam interagindo com a camada de água fortemente atraída pela membrana ao invés de reagir com sua superfície.^{[32][28]}

Uma forma de estimar a hidrofilicidade de uma membrana é através do ângulo de contato, que mede indiretamente a afinidade da membrana pela água. O método deste teste se baseia em aplicar uma gota de água sobre a superfície da membrana, que deve estar perfeitamente nivelada. Se o material for completamente hidrofílico, a gota de água deve se espalhar pela membrana formando nenhum ou um baixo ângulo de contato. Em contra partida, se o material for hidrofóbico, a água será repelida de modo a ter o menor contato possível com a superfície, ocasionando um alto ângulo de contato. A Figura 11 demonstra a diferença entre os ângulos de contato de membranas hidrofílicas e hidrofóbicas.^[33]

Fonte: CHERYAN (1998)

Os materiais conhecidamente hidrofóbicos possuem ângulos de contato maiores do que 100° , enquanto os hidrofílicos apresentam valores baixos, normalmente menores do que 30° .^[33]

3.3.3.5 TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE POROS

Uma gama de diferentes métodos pode ser utilizada para se determinar o tamanho e distribuição dos poros de uma membrana. Infelizmente, a presença de divergências entre fabricantes é muito comum, além da falta de um padrão adotado por todos. Para membranas de ultrafiltração, o teste mais comum é o *molecular weight cut-off* ou massa molar de corte.^[33]

Para membranas de ultrafiltração, devido a sua estrutura anisotrópica e ampla distribuição de tamanho de poros, o modelo mais comum visto em testes de massa molar de corte é a separação difusa, em contraste com a separação absoluta, ambas representadas pela Figura 12.^[27]

Figura 12: Separação absoluta versus separação difusa

Fonte: PORTER (1990)

A retenção R (em porcentagem) pode ser determinada por meio da eq.(3) abaixo:

$$R = 100. \left(1 - \frac{C_{uf}}{C_R}\right) \quad (3)$$

Onde, C_{uf} é a concentração do soluto no permeado e C_R é a concentração do soluto no rejeito.

Por convenção, a massa molar de corte de uma membrana é igual à massa molar do soluto que obteve 90% de retenção pela membrana. Para determinar a massa molar de

corte de membranas, é necessária uma solução de concentração pré-determinada, com moléculas de tamanhos conhecidos e solúveis em água. A membrana é submetida ao teste de permeabilidade utilizando essas soluções com partículas de diferentes massas molares, desta forma, é possível verificar através de coletas de alimentação e permeado periódicas, a capacidade de retenção da membrana para cada solução.^[28] Mesmo sendo um método muito difundido, não há qualquer padrão de execução do teste ou da solução de solutos, eles variam de fabricante para fabricante e de pesquisador para pesquisador.

Alguns fatores podem afetar o desempenho do teste da massa molar de corte e a confiabilidade de seus resultados. Um importante exemplo é o formato das moléculas presentes na solução. Muitas vezes, moléculas lineares são capazes de permear pelos mesmos poros que moléculas esféricas não conseguiriam. Como exemplos de moléculas lineares solúveis em água estão: povidextrano, polietilenoglicol, entre outras, já as proteínas são exemplos de moléculas esféricas, também muito utilizadas neste procedimento. Assim, para uma mesma membrana, se esta for submetida a testes de MWCO com soluções distintas com relação ao formato das moléculas (lineares e esféricas), a massa molar de corte também será diferente.^[29] A Figura 13 demonstra as diferenças entre os formatos de moléculas:

Figura 13: Moléculas lineares versus moléculas esféricas

Fonte: BAKER (2004)

3.3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE

Muitas foram as técnicas desenvolvidas para síntese de membranas, algumas são aplicáveis para uma variedade de polímeros e outras são mais específicas e direcionadas

para apenas um material. Cada um desses métodos resulta em diferentes estruturas, distribuição e tamanhos de poro. Logo, devem ser levadas em consideração as características e propriedades que se desejam obter antes de escolher o método de síntese de membrana a ser utilizado.^[33] As técnicas mais importantes para o preparo de membranas microporosas sintéticas são: sinterização, estiramento e processos de inversão de fases.^[34]

Com relação às membranas assimétricas, que são as de interesse para este trabalho, elas conseguiram espaço e reconhecimento quando Loeb e Sourirajan desenvolveram a primeira membrana de osmose reversa de alta taxa, no início de 1960, através do método da inversão de fases.^[35] Após comprovada suas vantagens, variações do método original de síntese foram desenvolvidas a fim de melhorar e/ou modificar as características das membranas obtidas. Segue abaixo uma breve explicação sobre as variações do método de inversão de fases, tomando como base para este trabalho o método da precipitação por imersão, que será melhor detalhado.

3.3.4.1 INVERSÃO DE FASES

O processo de inversão de fases, desenvolvido entre os anos de 1958 e 1960, na *University of California* (UCLA), por Sidney Loeb e Srinivasa Sourirajan, permanece como o mais importante processo de síntese de membranas.^[29] *“As membranas obtidas através da inversão de fases podem ser preparadas com qualquer mistura de polímeros que forme, dentro de certas condições de temperatura e composição, uma solução homogênea e que se separe, sob diferentes temperaturas ou composições, em duas fases.”*^[34] Ao controlar o processo inicial de transformação de fases, de líquida para sólida, do polímero, é possível sintetizar tanto membranas porosas quanto membranas densas.^[34]

- Precipitação Polimérica por Evaporação do Solvente

Neste método, o polímero é dissolvido em uma mistura de solvente e não-solvente. Até um certo ponto, essa mistura é completamente miscível. Como o solvente é mais volátil que o não-solvente, este começa a evaporar da solução polimérica, alterando a composição da solução que apresentará uma fase rica em polímero e não-solvente, ocorrendo por fim a precipitação devido a presença do não-solvente.^{[27][34]}

- Precipitação a partir da Fase Vapor

Um filme formado por polímero e solvente é submetido a uma atmosfera onde a fase vapor consiste em um não-solvente saturado com o mesmo solvente da solução. A alta concentração de solvente na fase vapor impede que o solvente presente no filme evapore. Desta forma, a formação da membrana ocorrerá devido à difusão do não-solvente, presente na atmosfera, no filme polimérico. Essa técnica resulta em uma membrana simétrica porosa.^[34]

- Precipitação Térmica (TIPS)

É um procedimento simples, baseado em um sistema de dois componentes, polímero e solvente, que em uma temperatura suficientemente alta formam uma solução homogênea. Essa solução é submetida a um resfriamento, onde se torna instável (lacuna de miscibilidade) e as fases se separam. A remoção do solvente é feita por extração, evaporação ou secagem congelante.^{[27][32]}

- Precipitação Polimérica por imersão

Neste procedimento, a precipitação da solução polimérica é induzida pela imersão da mesma em um não-solvente. Primeiramente, o polímero é solubilizado em um solvente apropriado, em seguida esta solução é distribuída na forma de um filme e imersa em um não-solvente, também chamado de banho de coagulação. O não-solvente faz com que a primeira camada do filme precipite, formando uma camada seletiva, composta de poros menores. Esta camada faz com que a troca do solvente pelo não solvente seja muito mais lenta, fazendo com que a camada subjacente precipite lentamente, dando origem a uma subestrutura com poros maiores.^[29] A mudança de fases é, na maioria das vezes, visível, já que a membrana se torna opaca na fase sólida.^[28]

A formação de sistemas microporosos é descrita frequentemente pela termodinâmica em termos da Energia Livre de Gibbs, que dita a miscibilidade dos componentes e as fases formadas. Porém, a termodinâmica não é capaz de explicar algumas variações estruturais na seção transversal da membrana. Para determinar se a membrana é simétrica ou assimétrica e se possui ou não uma camada superficial densa, a cinética da reação deve ser analisada, mas esta depende da difusividade dos componentes, da viscosidade, dos potenciais

químicos, etc. Como essas propriedades variam muito ao longo do processo de inversão de fases, elas tornam praticamente impossível uma descrição quantitativa. Portanto, o que se faz é descrever qualitativamente a formação das membranas e correlacionar diversos parâmetros com a estrutura e as propriedades obtidas.^[28]

Essa técnica de formação de membranas microporosas, assim como outras, pode ser descrita com a ajuda de um diagrama isotérmico ternário de fases, baseado no equilíbrio termodinâmico. O diagrama descrito na Figura 14 é composto pelo polímero, pelo solvente e pelo não-solvente em questão. O ponto A indica uma composição homogênea entre o polímero e o solvente. Se um não solvente for adicionado a essa solução inicial (A) e o solvente for removido na mesma taxa em que o não-solvente entra, a composição da mistura será alterada de acordo com a linha A-B. Este diagrama em particular possui uma lacuna de miscibilidade grande, englobando uma variedade de composições ampla. O ponto C já se encontra na lacuna de miscibilidade e duas fases distintas começam a se formar, uma rica em polímero (parte superior da lacuna) e outra pobre em polímero (parte inferior da lacuna). O ponto D representa o momento em que a concentração de polímero na fase rica em polímero é alta o suficiente para que essa mistura seja considerada um sólido, neste ponto a estrutura da membrana está praticamente formada. O ponto B representa a composição final da membrana, uma mistura entre a fase sólida rica em polímero e a fase líquida rica em solvente.^[27]

Figura 14: Diagrama Ternário de Fases

Fonte: PORTER (1990)

Apesar da precipitação polimérica por imersão ser uma técnica que normalmente resulta em membranas assimétricas com uma camada seletiva de poros menores, a variação de alguns parâmetros durante a síntese pode alterar de forma significativa a estrutura da membrana, de uma forma mais porosa para uma mais densa, com ou sem camada seletiva. Alguns desses parâmetros são: escolha do polímero, escolha do solvente e não-solvente, composição da solução (polímero + solvente), composição do banho de coagulação (não-solvente), temperatura da solução e do banho, localização da lacuna de miscibilidade, entre outros.^[34]

Os efeitos da variação da concentração do polímero na síntese da membrana são extremamente perceptíveis. Se um corte transversal for realizado em membranas sintetizadas através de um mesmo método, sob as mesmas condições, apenas variando a concentração do polímero, mudanças em sua estrutura e nas propriedades de separação serão notadas. Conforme a concentração de polímero aumenta, a estrutura muda de uma membrana assimétrica com uma camada seletiva na superfície e poros maiores na subestrutura, para uma membrana mais densa e uniforme. Consequentemente, a permeabilidade diminui, a retenção aumenta e o tempo de precipitação aumenta.^[27]

A escolha do polímero deve ser criteriosa, devem ser resistentes, amorfos e ter a temperatura de transição vítrea aproximadamente 50°C acima da temperatura de operação da membrana. A massa molar é outra propriedade a ser levada em consideração, normalmente, a massa é alta, acima de 40.000 g/mol (Daltons). Ele também deve ser solúvel em um solvente de fácil alcance comercial. Alguns dos polímeros utilizados em membranas comercializadas atualmente são: Polisulfona, Poliétersulfona, Fluoreto de Polivinilideno (PVDF), Poliacrilonitrila e Politetrafluoretileno (PTFE).^[29]

Os solventes apróticos costumam ter boas características e se enquadram bem no método da inversão de fases, fazendo com que, em contato com a água (não-solvente) o polímero precipite rapidamente, formando uma membrana de alta porosidade. Alguns dos solventes mais utilizados são: Dimetilformamida, Dimetilacetamida e N-metilpirrolidona. O meio mais utilizado para a precipitação do polímero, ou seja, o não-solvente é a água. Há relatos de testes que foram feitos com uma série de solventes orgânicos, mas quase sempre a precipitação é mais lenta e a membrana resultante é mais densa, proporcionando fluxos menores.^[29]

3.4 OXIDAÇÃO QUÍMICA

A oxidação química desempenha um papel muito importante no tratamento de água, atuando na oxidação de compostos ferrosos, diversos compostos orgânicos prejudiciais à saúde, remoção de gosto, cor, odor e na desinfecção. Os oxidantes mais comumente aplicados são: cloro, dióxido de cloro e ozônio.^[8] Para efeitos comparativos, neste trabalho, a oxidação química será caracterizada como convencional, por ser mais amplamente utilizada em estações de tratamento de água e efluentes. Novas técnicas oxidativas surgiram ao longo dos anos, como os processos oxidativos avançados e a oxidação eletroquímica, que serão comentados posteriormente.

Reações de oxidação podem ser classificadas como aquelas em que ocorre a transferência de elétrons, átomos e grupos de átomos. Uma reação de oxidação está sempre acompanhada de uma reação de redução, onde na primeira uma substância perde elétrons e na segunda uma substância ganha elétrons.^[36] Em água potável, essas reações podem se

tornar muito complexas, podendo ser seguidas por diversos processos não-oxidativos, como reações de eliminação, hidrólises, rearranjos, etc.^[8]

A escolha perfeita do oxidante, visando atingir uma qualidade de água específica, depende de uma série de fatores, que incluem a qualidade de água bruta, os contaminantes, os custos de químicos e de energia.^[36]

3.5 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.5.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS

“A matéria é composta de partículas eletricamente carregadas, portanto não é surpreendente que seja possível converter energia química em energia elétrica e vice-versa. O estudo destes processos de interconversão é uma parte importante da eletroquímica, cujo objetivo é o estudo da relação entre energia elétrica e transformação química.”^[37] Uma célula eletroquímica, utiliza reações de óxido-redução para produzir a interconversão de energia química e elétrica. Existem dois tipos de células eletroquímicas, são elas: as células galvânicas, onde energia química é convertida em energia elétrica e as células eletrolíticas, onde energia elétrica é convertida em energia química.^[37]

Apenas para fins comparativos, serão aqui exemplificados, de acordo com RUSSELL (1994), ambos os tipos de célula eletroquímica. A célula de interesse para este trabalho, assim como seus princípios de funcionamento, é a eletrolítica.

3.5.1.1 CÉLULAS GALVÂNICAS

As células galvânicas acompanham sempre reações espontâneas. Consideremos a seguinte reação de óxido-redução simples:

Ela ocorre espontaneamente quando uma barra de zinco metálico é mergulhada em uma solução aquosa de sulfato de cobre (II). Imediatamente após a imersão, um depósito escuro é formado sob a superfície da barra de zinco metálico. Por sua vez, a barra corrói lentamente, ocasionando o destacamento do depósito de cobre que se deposita no fundo da

célula. A reação entre zinco e íons de cobre (II) é espontânea, desta forma, o zinco é oxidado e os íons de cobre são reduzidos.^[37] Segue abaixo um esquema das reações que ocorrem.

Na reação acima, há uma forte tendência dos elétrons em se transferirem do zinco metálico para os íons de Cu^{2+} , é importante verificar que esta tendência depende apenas da natureza, estados e concentrações dos reagentes e produtos. Ou seja, enquanto as condições para que os elétrons se transfiram do Zn(s) para o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ forem fornecidas, esta transferência irá ocorrer.^[37]

3.5.1.2 CÉLULAS ELETROLÍTICAS

Nas células eletrolíticas a energia elétrica proveniente de uma fonte externa é utilizada para produzir reações químicas. Esta energia é usada para inverter o sentido termodinamicamente espontâneo de uma reação, ou seja, forçar a realização de uma reação não espontânea.^[37]

Tomando como base a célula galvânica estanho/cobre, onde o ânodo consiste em uma barra de estanho imersa em uma solução de estanho (II) e o cátodo é uma barra de cobre imersa em uma solução de cobre (II), será exemplificado o princípio de uma célula eletrolítica.

Se os íons de estanho (II) e cobre (II) em solução estão em seus estados-padrão, a tensão produzida por esta célula galvânica é de 0,48V. Desta forma, para se reverter as reações de oxirredução acima expostas, é necessário que a tensão externa aplicada seja maior do que a tensão da célula (0,48V). Assim, os elétrons provenientes do circuito externo

entram no eletrodo de estanho, transformando-o em cátodo, conseqüentemente, o eletrodo de cobre se torna o ânodo (os elétrons saem dele). A direção de todos os processos que ocorrem na célula e o fluxo de elétrons são invertidos, segue abaixo uma representação.^[37]

Em princípio, qualquer pilha (célula) pode ser convertida em célula eletrolítica aplicando-se uma tensão externa oponente superior à tensão produzida pela pilha, mas na prática, a inversão das reações nem sempre ocorre, devido a problemas cinéticos ou termodinâmicos. Usualmente, as eletrólises ocorrem aplicando-se uma tensão a um par de eletrodos inertes.^[37]

3.5.2 O PROCESSO

O tratamento eletroquímico, voltado para águas e efluentes, pode ser dividido em quatro tipos principais: eletro coagulação, eletro flotação, eletro oxidação e eletro redução. Os dois primeiros mecanismos estão normalmente associados ao tratamento de efluentes, na remoção de materiais em suspensão e coloidais. Já os dois últimos, na remoção de compostos solúveis em águas e efluentes.^[38]

Desde a década de 1970, o processo de eletro oxidação vem sendo aplicado com sucesso no tratamento de diversos efluentes industriais, como: da indústria têxtil, lixiviado de aterro, curtume, planta de coque e outros contendo cianetos e fenóis.^[15] Neste processo a remoção dos contaminantes e poluentes e, conseqüentemente, o consumo de energia, podem ser influenciados por diversos fatores, como diferentes materiais de ânodos, tensão aplicada e concentração de cloretos. A tensão, em especial, deve ser cuidadosamente definida, a fim de evitar a formação de reações secundárias. O processo de eletro oxidação segue o mesmo princípio de uma célula eletrolítica, exemplificada no item 3.6.1.2.^[38]

Dois fatores são necessários para que a eletro oxidação ocorra satisfatoriamente, são eles, a presença de uma solução salina e cloretos (Cl^-) suficientes. A solução salina, neste caso, é o próprio meio a ser tratado pelo processo oxidativo, que deve possuir uma força iônica capaz de transportar cátions e ânions entre os eletrodos. Já os cloretos são necessários para a oxidação indireta de matéria.

O processo de eletro oxidação para remoção de compostos presentes na água pode ocorrer por dois caminhos distintos e muitas vezes simultâneos, são eles a oxidação indireta, citada anteriormente, e a oxidação direta. Durante a oxidação indireta ocorre a produção *in situ* de agentes gerados no ânodo, como o cloro e o hipoclorito, responsáveis pela oxidação da matéria. Já a oxidação direta, é a destruição dessa matéria diretamente na superfície do ânodo.^[15] A Figura 15 ilustra os dois processos citados acima:

Figura 15: Oxidação direta e indireta

Fonte: DENG (2006)

Em alguns casos, dependendo da composição do efluente e da água em questão, quantidades adicionais de cloreto podem ser necessárias para se atingir o objetivo final de tratamento. Um exemplo desta aplicação seria na eletro oxidação de lixiviados de aterro, onde as concentrações típicas de cloreto variam entre: 200 e 3000 mg/L nos lixiviados novos (1-2 anos) e 100 e 400 mg/L nos lixiviados antigos (>5-10 anos). Porém, esta concentração costuma não ser suficiente para uma oxidação indireta efetiva, sendo necessário adicionar cloreto para atingir uma concentração da ordem de 3.000 mg/L.^[15]

3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os chamados processos oxidativos avançados (POA's) tem mostrado um grande potencial para a remoção de poluentes de baixa ou alta concentração. Eles estão presentes nas mais variadas aplicações, como: tratamento de água subterrânea, tratamento de lodo proveniente de esgoto municipal, tratamento de compostos orgânicos voláteis em geral, etc. Quase a totalidade dos POA's buscam utilizar o radical hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) como agente oxidante, já que este possui um maior poder oxidativo do que os agentes normalmente utilizados, como: cloro, permanganato de potássio e ozônio. É a utilização deste radical que o diferencia dos processos mais usuais de oxidação.^[39]

Os POA's se classificam como um processo alternativo para a remoção de poluentes de líquidos, sólidos e correntes gasosas. Conforme os processos industriais forem se desenvolvendo/aprimorando e a necessidade de remoção, mais rápida e eficaz, de poluentes for maior, os POA's aumentarão o seu range de aplicações, tornando-se cada vez mais viáveis.^[39] A Tabela 1 lista os processos oxidativos avançados desenvolvidos para possíveis aplicações em tratamento de água e efluentes:

Tabela 1: POA's avaliados para tratamento de água e efluentes

Catálise	Plasma Pulsado
Eletroquímico	Oxidação Supercrítica
Reagente Fenton	Ultrassom
Ferrato	UV
Radiações Ionizantes	UV/ H_2O_2
Microondas	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
Reagente Foto Fenton	UV Vácuo
Fotocatálise	Oxidação via ar húmido

Fonte: PARSONS (2004)

Os processos individuais acima citados foram, em sua maioria, amplamente utilizados pela indústria, enquanto a combinação desses processos foram testados apenas em escala piloto. A combinação de diferentes POA's ainda está sendo alvo de estudos por pesquisadores e apresenta benefícios na cinética e aumento de desempenho quando

comparados aos mesmos processos individualmente, exemplos dessas combinações são: UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/O₃, citados acima.^[39]

A Tabela 2 demonstra alguns contaminantes que podem ser tratados via POA's:

Tabela 2: Exemplos de contaminantes e efluentes que podem ser tratados por POA's

Aminoácidos	MTBE
Antibióticos	Efluente de curtume
Arsênico	Lodo municipal
Cromo	Pesticidas
Coliformes	Carbono orgânico volátil
Sub-produtos da desinfecção	Efluente da indústria de papel
Efluente de destilarias	Lixiviado de aterro sanitário
Resíduos de fármacos	Cryptosporidium
Efluentes de fibra de vidro	Compostos causadores de gosto/odor
Efluentes de hospitais	Água cinza
Inseticida	Efluente do processamento da borracha
Efluentes de branqueamento	Químicos em geral
Matéria orgânica natural	Materiais húmicos
Efluente de plantas de níquel	Derivados de estilbenos
Efluentes de campos de petróleo	Cianeto
Efluente de fábricas de azeite	Escherichia coli
Parasitas	Efluente municipal
Efluentes fenólicos	Urina
Efluentes de impressão	Pesticidas
Efluentes da manipulação do milho	Desreguladores endócrinos
Trinitrotolueno (TNT)	Resinas fenólicas
Meios de contraste de raio-X	Soda cáustica consumida

Fonte: PARSONS (2004)

3.7 MEMBRANAS CONDUTIVAS

A Poliétersulfona (PES) é um dos polímeros mais utilizados para a produção de membranas de ultra e microfiltração, seja em escala laboratorial ou industrial.^[23] A PES possui boas qualidades, como: boas propriedades de formação de membrana, uma alta temperatura de transição vítrea, boa resistência térmica, inércia química, etc.^{[29][40]} Porém, a propriedade hidrofóbica da PES, assim como outros polímeros utilizados na síntese de membranas, sempre leva à depósitos (*fouling*) severos e, conseqüentemente, afeta suas aplicações, ocorrendo a redução da produção de água filtrada, alteração de sua seletividade e redução da vida útil.^{[41][11]} É geralmente aceito que ao se aumentar a hidrofilicidade da superfície da membrana a ocorrência de depósitos diminui.^[11] Desta forma, uma parcela das pesquisas envolvendo blendas com polímeros hidrofóbicos, como o PES, e a Polianilina (PANI), foram direcionadas ao desenvolvimento de membranas com propriedades anti-depósito e de alta permeabilidade, através do aumento da hidrofilicidade.

TELI et al. (2012) sintetizaram membranas de ultrafiltração de PES com nanopartículas de PANI/PMA a fim de aumentar a permeabilidade e as propriedades anti-depósito. O PMA (ácido fosfomolibdico), é um derivado dos heteropoliácidos (HPAs), sendo um composto altamente solúvel em água e em solventes orgânicos polares. Ele foi adicionado ao sistema durante a polimerização da PANI e incorporado na matriz polimérica, não apenas em sua superfície, mas no volume como um todo. A PANI sintetizada não apresenta características condutivas, estando na forma base esmeraldina. A membrana PES-PANI/PMA apresentou um aumento significativo da hidrofilicidade superficial, melhora na propriedade anti-depósito e aumento da permeabilidade. A rugosidade da superfície aumentou conforme a concentração de nanopartículas de PANI/PMA também aumentaram.^[11]

FAN et al. (2008) desenvolveram uma membrana polimérica a partir da blenda Polisulfona (PS)/ nanofibras de PANI, com o intuito de melhorar a hidrofilicidade e a permeabilidade de uma membrana de PS. A PANI utilizada estava na forma condutora sal esmeraldina e as soluções poliméricas foram preparadas com diferentes concentrações mássicas de PANI (1, 5, 10 e 15 %) e 15% em massa de PS. Durante o processo de inversão de fases, as nanofibras de polianilina migraram para a superfície da membrana, resultando em um aumento de hidrofilicidade, juntamente com uma maior porosidade e poros mais

interconectados. Mesmo com o aumento da porosidade, a rejeição das membranas modificadas para albumina de boi e de ovos foi similar a rejeição obtida com a membrana de PS. Os fluxos de permeado, utilizando água desmineralizada como água de alimentação do sistema, para as membranas modificadas com massas variando de 1 a 15%, foram de 2 a 2,5 vezes maiores que os fluxos obtidos com a membrana não modificada de PS.^[42]

Polímeros solúveis em água são considerados agentes formadores de poro durante o processo de inversão de fases, pois se assume eles possam migrar para fora da solução polimérica e para dentro do banho de coagulação. Os pequenos espaços previamente ocupados por esse polímero tornam-se microporos na membrana formada.^[43]

ZHAO et al. (2011) estudaram a influencia da PANI, em sua forma base esmeraldina, como agente formadora de poros e modificadora hidrofílica em membranas de ultrafiltração de PS. A polianilina base esmeraldina é muito solúvel em solventes apróticos, como o NMP (N-metil-2-pirrolidona), e levemente solúvel em água. Durante a formação da membrana, uma porção da PANI foi capaz de migrar por difusão para fora da solução polimérica, juntamente com o NMP, atuando como uma agente formadora de poros. Outra porção da PANI permaneceu na solução polimérica atuando como agente modificadora hidrofílica. As membranas modificadas apresentaram maior porosidade, maior tamanho de poro na superfície, mais poros verticalmente interconectados e menor quantidade de grandes espaços vazios (*macrovoids*) do que as membranas não modificadas de Polisulfona.^[43]

As pesquisas previamente citadas possuem algo em comum, todas utilizaram a PANI como meio de conferir hidrofilicidade à membrana, entre outras propriedades particulares de cada trabalho. Nenhuma delas desenvolveu a característica condutiva da Polianilina, visando fornecer de fato condutividade. O desenvolvimento da blenda PES/PANI neste trabalho visa a síntese de membranas condutivas e o estudo do efeito desta adição em sua estrutura e performance.

ZHANG et al. (2015) utilizaram a PANI para desenvolver uma membrana aniônica condutiva superhidrofílica. Em seu estudo foi utilizada uma blenda fluoreto de polivinilideno (PVDF)/PANI em diferentes concentrações mássicas e variações do método de inversão de fases (úmida e seca). Após uma série de testes, eles identificaram que a relação PANI:PVDF de 20:80 (massa:massa) era a proporção ideal para a matriz polimérica, já que para valores

mais elevados de PANI a membrana deixava de ser uniforme. Eles também identificaram que as membranas produzidas pelo método húmido de inversão de fases, apresentavam maior porosidade e poros mais largos, do que as produzidas pelo método seco de inversão de fases. A Polianilina utilizada por ZHANG et al. (2015) é uma mistura da base esmeraldina e do sal esmeraldina, a proporção utilizada não é evidenciada no trabalho, mas sabe-se que a forma sal esmeraldina está presente em maior quantidade.^[44]

A Tabela 3 apresenta os resultados das condutividades encontradas por ZHANG et al. (2015) nas três membranas preparadas via inversão de fases úmida. A resistência elétrica das membranas foi medida de acordo com o método de espectroscopia de impedância elétrica aplicado à uma célula de três eletrodos, sendo a solução eletrolítica 0,5 M NaCl, um eletrodo de titânio como o eletrodo de trabalho, um eletrodo de prata como contra-eletrodo e um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência.^[44]

Tabela 3: Propriedades das membranas aniônicas

Membrana	Proporção de mistura de polímeros PANI:PVDF (massa:massa)	Condutividade(mS.cm ⁻¹)
WB5	5:95	14,33
WB10	10:90	46,61
WB20	20:80	55,59

Fonte: ZHANG (2015)

Alguns pesquisadores também desenvolveram a oxidação eletroquímica aliada a um processo de separação físico utilizando outro material condutor. RAHAMAN et al. (2011) desenvolveram e analisaram o desempenho eletroquímico de um filtro de nanotubos de carbono com relação à remoção e inativação de vírus, o filtro foi preparado através do depósito de 3 mg de nanotubos multivalentes de carbono sob a superfície de uma membrana de PTFE. Eles identificaram que sob a aplicação de uma tensão entre 2 a 3 V, ocorria a remoção completa e significativa inativação de vírus, na presença de alginato e de matéria orgânica natural oriunda do Rio Suwannee, podendo esse aumento ser atribuído a oxidação direta na superfície do filtro (ânodo). Mesmo quando diversos parâmetros da solução teste foram variados, como pH, força iônica e cátions bivalentes, a remoção e inativação de vírus foi maior com a aplicação de corrente elétrica.^[45]

VAN FOSSEN (2012) sintetizou uma membrana híbrida condutiva, para isso foi utilizada uma membrana comercial de PVDF (massa molar de corte 120.000 Da) na qual as camadas superficiais superior e inferior eram de nanotubos de carbono, que foram ali pressionados em forma de filme. O desempenho da membrana híbrida foi avaliada de acordo com a turbidez, coliformes e a matéria orgânica natural presente em seu permeado. Durante as avaliações a tensão aplicada variou entre 0 e 3 V. Os resultados mostraram que para as membranas híbridas, onde tensões de 1 V e 2 V foram aplicadas, a turbidez no permeado foi menor do que para as membranas de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno). Com relação à remoção de coliformes totais e *Escherichia Coli*, as análises do permeado tratado pelas membranas híbridas, com e sem aplicação de tensão, e pelas membranas de PVDF não apresentaram diferenças, sendo todos os resultados abaixo do limite de detecção, ou seja, ambas foram capazes de reduzir a contagem de coliformes totais e *Escherichia Coli*. As membranas híbridas apresentaram maior remoção de matéria orgânica natural do que as membranas de PVDF.^[46]

Em ambas as pesquisas mencionadas anteriormente, RAHAMAN et al. (2011) e VAN FOSSEN (2012), a tecnologia de oxidação utilizada foi a eletroquímica direta, ou seja, onde não há a geração *in situ* de compostos clorados ou qualquer outro oxidante. Nos capítulos 3.4, 3.5 e 3.6 foram descritas algumas das tecnologias mais usuais para oxidação de matéria, na sua maioria ocorre a utilização de oxidantes fortes aplicados diretamente na água/efluente ou a produção *in situ* de compostos oxidativos, ambos visando a oxidação indireta. Essas tecnologias foram descritas visando obter um modelo comparativo para as membranas condutivas desenvolvidas neste projeto e apresentar as atuais opções que se tem quando o assunto é oxidação de matéria e outros compostos presentes na água.

FEKI et al. (2009) pesquisaram sobre o tratamento de lixiviado de aterro utilizando um reator MBR seguido de oxidação eletroquímica. O processo de MBR (*Membrane Bioreactor*) é a união do processo convencional de lodos ativados com membranas de ultrafiltração, onde os módulos de MBR substituem o decantador secundário. O tratamento do lixiviado de aterro utilizando apenas o MBR como etapa final é difícil, devido à alta concentração de DQO, NH₄ e cor. O MBR reduz bastante a carga orgânica do lixiviado, porém, não desempenha bons resultados na remoção de moléculas orgânicas recalcitrantes, sendo assim, necessária uma segunda etapa de tratamento, a oxidação eletroquímica. Quando os

dois processos operaram em conjunto, se obteve uma redução significativa de DQO (85%), NH_4 (94%) e cor (99%).^[14]

A pesquisa acima demonstra a necessidade de um segundo processo unitário para o enquadramento do efluente em questão. Neste caso, além de atuar como uma barreira física (MBR), a membrana condutiva seria capaz de oxidar os compostos indesejados ao mesmo tempo, tornando desnecessária esta segunda etapa de tratamento oxidativo.

Assim, com a ajuda de pesquisas anteriores, percebe-se que a síntese da blenda PES/PANI é possível e confere propriedades vantajosas a membrana. O desafio neste trabalho é encontrar a proporção ideal entre a Polianilina, a Poliétersulfona e o solvente NMP, combinando alta condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas, além do método de síntese mais adequado, visando a oxidação eletroquímica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais que foram utilizados tanto para a síntese da polianilina quanto da membrana, assim como a metodologia empregada para a obtenção dos mesmos, relação de testes e equipamentos necessários para a avaliação das suas características e desempenho.

Com relação à membrana condutiva, a Poliétersulfona (PES) foi utilizada como polímero base e a Polianilina (PANI) como polímero condutivo, como solvente foi utilizado o N-metil-2-pirrolidona (NMP) e como não solvente a água desmineralizada. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 ANILINA

A anilina utilizada como monômero para a síntese da polianilina foi fornecida pela Labsynth, teor 100%. É um líquido de aspecto oleoso, com uma cor levemente castanha e um odor muito característico. É uma substância caracterizada como tóxica, categoria 3, segundo a Norma ABNT NBR 14725-2. Além de tóxico para os seres humanos, apresenta alta toxicidade para organismos aquáticos, porém é facilmente biodegradável e não apresenta qualquer bioacumulação.^[47] A Figura 16 demonstra a fórmula estrutural da Anilina.

Figura 16: Fórmula Estrutural da Anilina

Fonte: SAPURINA (2012)

4.1.2 ÁCIDO CLORÍDRICO

O ácido clorídrico, utilizado durante a síntese da polianilina, foi fornecido pela Labsynth, na concentração de 37%, ou seja, 440,3 g/L. É caracterizado como um líquido

límpido e incolor, com um odor forte e pungente, além de ser um produto corrosivo e tóxico para organismos aquáticos. Algumas medidas de proteção pessoal devem ser tomadas ao manuseá-lo, sendo elas: exaustão dos vapores na fonte de emissão, óculos de segurança, luvas nitrílicas e máscara para ácidos inorgânicos.^[48]

4.1.3 PERSULFATO DE AMÔNIO

O persulfato de amônio, utilizado como agente oxidante durante a síntese da polianilina, foi fornecido pela Labsynth. É caracterizado como um sólido de cor branca, levemente amarelo, e inodoro. Por ser altamente inflamável e oxidante deve ser armazenado longe de substâncias inflamáveis e soluções fortes de hidróxidos alcalinos. É um sólido caracterizado como oxidante, categoria dois, segundo a Norma ABNT NBR 14725-2.^[49]

4.1.4 POLIÉTERSULFONA (PES)

O polímero base utilizado para a síntese das membranas de ultrafiltração foi a Poliétersulfona (PES) VERADEL 3000P, com massa molar de 63.000 g/mol, fornecida pela Solvay. Amplamente utilizada no mercado de membranas, ela é um termoplástico incolor, altamente resistente a temperatura (até 220°C), muito resistente mecanicamente e, especialmente, quimicamente. Tais propriedades tornam este material amplamente aplicável na indústria, como um substituto para o vidro, metais, cerâmicas e porcelanas.^[50] A Figura 17 demonstra a fórmula estrutural da Poliétersulfona.

Figura 17: Fórmula estrutural da poliétersulfona

Fonte: TECHNICAL BULLETIN - SOLVAY (2008)

4.1.5 POLIANILINA (PANI)

Neste trabalho foram utilizadas duas polianilinas distintas, uma sintetizada em laboratório e a outra adquirida diretamente da empresa Sigma-Aldrich. A Polianilina

- Massa específica: 1028 - 1032 kg/m³;
- Solubilidade em água: 1000 g/L.

4.1.7 ÁGUA DESMINERALIZADA

A água desmineralizada, utilizada em diversas etapas da síntese e testes de caracterização das membranas, apresenta condutividade $\leq 5 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ e foi obtida através de um sistema de osmose reversa de duplo passo, da marca Invict.

4.1.8 MESA ESPALHADORA DE FILME

A mesa espalhadora de filme foi utilizada para realizar o espalhamento da solução polimérica, da marca Elcometer, modelo 4340. Ela possui dois tipos de réguas espalhadoras, neste trabalho, foi utilizada a régua de corte tipo abaulado. A régua permite variar a espessura do filme até 250 μm . A Figura 19 apresenta a mesa espalhadora utilizada.

Figura 19: Mesa espalhadora de filme

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015)

4.1.9 CÉLULA DE TESTE

Para a realização dos ensaios de permeabilidade e massa molar de corte, foi utilizada uma célula desenvolvida especificamente para aplicações como essas. Ela possui anéis duplos de vedação e pode trabalhar tanto com fluxo tangencial (*cross-flow*), quanto fluxo

perpendicular (*dead-end*) à membrana. Na célula de teste foi utilizado um espaçador de permeado, com o intuito de evitar com que a membrana em teste ficasse aderida na parede superior da célula e facilitar o fluxo do permeado. Esse espaçador não interfere no desempenho da membrana. A Figura 20 representa a célula de teste, com suas dimensões e detalhes construtivos.

Figura 20: Dimensões e detalhes da célula teste

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

4.1.10 CÉLULA ELETROQUÍMICA

Durante os testes de voltametria cíclica, para determinação da condutividade da membrana, uma célula eletroquímica foi utilizada de forma que a membrana pudesse atuar como eletrodo de trabalho, localizada entre a parte de cima e a parte de baixo da célula. A célula possui dimensões laterais de 8 cm e 3 cm de espessura, é vazada no centro, onde é introduzida a solução eletrolítica, e possui um o-ring de vedação. Em duas laterais, ela apresenta um canal, ligando a parte externa da célula até a região central, utilizado para

encaixar os eletrodos de referência e contra-eletrodo. A célula eletroquímica está representada pela Figura 21.

Figura 21: Célula eletroquímica

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

4.1.11 OUTROS REAGENTES

- Metabissulfito: utilizado como conservante para as membranas sintetizadas. Fornecido pela Labsynth, teor de 97%.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 SÍNTESE DA POLIANILINA

A reação de síntese da polianilina é uma reação bastante exotérmica, por conta disso, é preferível trabalhar com volumes até 500 mL. Como anteriormente comentado, o procedimento de síntese da PANI é bastante simples e envolve as seguintes substâncias: ácido clorídrico, anilina, persulfato de amônio e água desmineralizada. A concentração molar final da solução foi definida como 0,5 mol/L. Os coeficientes estequiométricos utilizados estão evidenciados na Figura 22, que também demonstra os subprodutos da reação de síntese. A fim de minimizar a presença de anilina residual ao final da reação, uma relação estequiométrica de 1 : 1,25 entre a anilina e o persulfato de amônio foi utilizada.^[26]

Para a produção da polianilina em laboratório, foi determinado que o volume final da solução seria de 500 ml, resultando em 26,75 g de PANI. Inicialmente, duas soluções distintas foram preparadas, uma contendo anilina, ácido clorídrico e água desmineralizada, e a outra o persulfato de amônio e água desmineralizada.

Figura 22: Reação de Síntese da Polianilina

Fonte: STEJSKAL (2006)

Na Tabela 4 estão os dados necessários para a realização dos cálculos dos volumes e massas de cada componente da síntese.

Tabela 4: Dados diversos

	Valor	Unidade
Massa Molar Anilina (MM_{anilina})	93,13	g/mol
Massa Molar Ácido Clorídrico (MM_{HCl})	36,5	g/mol
Massa Molar Persulfato de Amônio ($MM_{\text{persulfato}}$)	228,19	g/mol
Massa Molar Polianilina (MM_{PANI})	428	g/mol
Concentração Ácido Clorídrico @ 37%	440,3	g/L

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

A partir da massa de polianilina igual à 26,75 g, foi determinado o número de mols da mesma através da eq.(4).

$$n_{\text{PANI}} = \frac{m_{\text{PANI}}}{MM_{\text{PANI}}} \quad (4)$$

Onde, n_{PANI} é o número de mols da polianilina (mol), m_{PANI} é a massa de polianilina (g) e MM_{PANI} é a massa molar de polianilina (g/mol). Em seguida, é possível determinar para cada

componente da reação o número de mol e a massa necessária para produzir 26,75 g de polianilina.

$$n_{anilina} = 4 \cdot n_{PANI} \quad (5)$$

$$n_{HCl} = 4 \cdot n_{PANI} \quad (6)$$

$$n_{persulfato} = 5 \cdot n_{PANI} \quad (7)$$

$$m_X = MM_X \cdot n_X \quad (8)$$

Onde, $n_{anilina}$ é o número de mols da anilina (mol), n_{HCl} é o número de mols do ácido clorídrico (mol), $n_{persulfato}$ é o número de mols do persulfato de amônio (mol), n_{PANI} é o número de mols da polianilina (mol), m_X é a massa do componente genérico X (g), MM_X é a massa molar do componente genérico X (g/mol) e n_X é o número de mols do componente genérico X (mols). As concentrações molares de cada componente da reação foram definidas em função da concentração molar da solução final (0,5 mol/L) e da estequiometria da reação, são elas:

- Anilina = 0,5 mol/L
- Ácido Clorídrico = 0,5 mol/L
- Persulfato de Amônio = 0,625 mol/L

Desta forma, foi possível calcular o volume final de cada solução. De uma forma genérica:

$$V_{final} = \frac{m_X}{C_X \cdot MM_X} \quad (9)$$

Onde, V_{final} é o volume final (L), m_X é a massa do componente genérico X (g), C_X é a concentração molar do componente genérico X (mol/L) e MM_X é a massa molar do componente genérico X (g/mol). A Tabela 5 resume todos os resultados obtidos.

Tabela 5: Resultados finais da síntese de Polianilina

	Valor	Unidade
<u>Polianilina</u>		
Número de mols	0,0625	mol
<u>Anilina</u>		
Número de mols	0,250	mols
Massa	23,3	g
Volume Final	0,500	L
<u>Ácido Clorídrico</u>		
Número de mols	0,250	mols
Massa	9,12	g
Volume @ 37%	0,021	L
Volume Final	0,500	L
<u>Persulfato de Amônio</u>		
Número de mols	0,313	mols
Massa	71,3	g
Volume Final	0,500	L

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Inicialmente, foram elaboradas duas soluções, cada solução teve como volume individual 250 ml. Para preparar a primeira solução, composta de anilina, ácido clorídrico e água desmineralizada, todos os componentes foram devidamente medidos em uma proveta e, posteriormente, foram adicionados lentamente em um recipiente de vidro próprio para as etapas seguintes. Primeiramente, metade da água desmineralizada foi adicionada (206 ml) e em seguida a totalidade do ácido clorídrico (21 mL), sob agitação constante de 50 rpm e temperatura ambiente de 25 °C. Mantendo as mesmas características, agitação constante e temperatura, a anilina foi adicionada lentamente ao sistema (23 mL). Esta solução permaneceu em agitação constante (50 rpm) durante 5 minutos.

A segunda solução, composta de persulfato de amônio (71,3 g) e água desmineralizada (250 mL), é rapidamente preparada. O persulfato de amônio foi pesado em balança analítica e a água desmineralizada medida em proveta. Ambos foram misturados em um béquer

comum, com a ajuda de uma bagueta, até que o persulfato de amônio se dissolva completamente. Para que se possa acrescentar a segunda solução sobre a primeira, esta foi submetida ao banho maria com uma temperatura de aproximadamente 5 °C. A agitação, ainda constante, foi aumentada para 150 rpm e a segunda solução repartida em três partes, que foram adicionadas lentamente dentro de um intervalo de 6 minutos, sendo que a segunda parte só foi adicionada após completados os 4 primeiros minutos de reação (pico de reação). A solução final permaneceu em agitação durante duas horas.

O controle da temperatura do banho e do tempo que leva para a reação atingir o pico foram muito importantes para controlar algumas variáveis do sistema. De acordo com STEJSKAL et al. (2006), polianilinas produzidas em temperatura de reação baixa possuem massas molares maiores, porém, as propriedades elétricas não parecem ser muito influenciadas pelas massas molares.^[26] Com o controle do tempo de reação até o pico, foi possível evitar com que a solução apresentasse um aumento muito rápido de temperatura (reação exotérmica), seguido por uma precipitação intensa de polianilina e estratificação da solução. Com a estratificação da solução, a polianilina recém formada era encaminhada para sua superfície e até mesmo saía dela, impedindo com que a mesma continuasse a reagir.

Após a obtenção da PANI, foi realizada uma etapa de filtração da solução, onde um sistema composto por: funil de cerâmica, papel filtro (Macherey-Nagel), kitassato e bomba, trabalhou com uma pressão em torno de 0,5 bar e tinha como função reter o precipitado de polianilina formado durante a reação. Após finalizada a filtração da solução, a polianilina foi lavada com 250 mL de uma solução de ácido clorídrico, concentração 0,5 mol/L, e logo em seguida com 150 mL de acetona (teor 100%). A última etapa para a obtenção da PANI foi a secagem em estufa à 60°C por 24 h e o peneiramento da mesma (0,15 mm).

A lavagem da polianilina com uma solução de ácido clorídrico promove uma protonação mais uniforme, além de remover algum monômero residual e subprodutos da reação. Submeter a polianilina obtida a uma lavagem final com acetona possui diversos benefícios como a remoção de alguns produtos orgânicos intermediários de baixo peso molecular, oligômeros e na prevenção da agregação da polianilina durante o processo de secagem em estufa, obtendo um pó fino.^[26]

4.2.2 SÍNTESE DA MEMBRANA CONDUTIVA

Duas sínteses distintas foram realizadas, uma utilizando a polianilina sintetizada em laboratório e outra utilizando a polianilina adquirida da Sigma-Aldrich (80% carbono e 20% polianilina). A seguir serão descritas ambas as sínteses e os cálculos realizados.

4.2.2.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA

Antes de iniciar a preparação da solução polimérica, a quantidade aproximada de PES a ser utilizada foi seca em estufa (100 °C por 2 horas), para retirar toda a umidade da amostra. Após a secagem, a PES foi mantida em um dessecador até atingir a temperatura ambiente.^[32] Em dois béqueres foram feitas as pesagens de PES e PANI, foi utilizada uma balança semi-analítica para todas as pesagens, e em uma proveta foi medido o NMP.

Foram preparadas soluções poliméricas com diferentes concentrações de PANI, a fim de avaliar os efeitos na estrutura da membrana e encontrar a concentração que conferisse condutividade máxima. Todas as soluções apresentam uma concentração fixa de PES e de NMP. Uma solução base foi preparada sem PANI, a qual foi utilizada como uma membrana controle. As demais membranas tiveram as massas de polianilina variadas, as Tabela 6 e Tabela 7 demonstram tais variações e porcentagens de cada componente.

Tabela 6: Proporções e quantidades dos componentes para o preparo da solução com Polianilina Sigma-Aldrich

Tipo	Proporções (%)			Massas (g) para 100 mL de solução		
	PES	NMP	PANI	PES	PANI	NMP
Polianilina Sigma-Aldrich	18	82	2	19,37	0,39	88,26
	18	82	5	19,37	0,97	88,26
	18	82	10	19,37	1,94	88,26
	18	82	15	19,37	2,91	88,26
	18	82	20	19,37	3,87	88,26

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Tabela 7: Proporções e quantidades dos componentes para o preparo da solução com Polianilina sintetizada em laboratório

Tipo	Proporções (%)				Massas (g) para 100 mL de solvente		Volume (mL)
	POLÍMERO (PES + PANI)	NMP	PES	PANI	PES	PANI	NMP
Polianilina Sintetizada em Laboratório	20	80	70	30	18,0	7,7	100
	20	80	60	40	15,4	10,3	100
	20	80	50	50	12,9	12,9	100

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

O volume das soluções foi estabelecido em 100 e 200 mL, o menor volume para os primeiros lotes de membranas sintetizadas, as quais foram submetidas apenas aos testes preliminares de caracterização, como permeabilidade e condutividade, e o maior volume para as membranas que tiveram o melhor desempenho nos testes anteriores e foram submetidas à todos os testes de caracterização. Um volume de 100 mL produziu cerca de 8 membranas e um volume de 200 mL produziu cerca de 16 membranas, com uma dimensão de aproximadamente 25 cm de largura, 35 cm de comprimento e 130 μm de espessura cada uma. Esta quantidade de membranas foi suficiente para os testes propostos em cada etapa e permitiu uma certa flexibilidade durante os testes de caracterização. O volume não é um parâmetro fixo, podendo ocasionalmente ser alterado se necessário.

A seguir estão expostos os cálculos realizados para determinar as massas de cada componente da solução. Já que a membrana condutiva que obteve sucesso e foi caracterizada por completo é a proveniente da síntese com a polianilina sintetizada em laboratório, os cálculos a seguir se referem apenas a esta síntese. Primeiramente, foi definido o volume do solvente (V). Na tabela 8 constam alguns dados necessários para a realização dos cálculos.

Tabela 8: Dados necessários para a síntese da solução polimérica

	Densidade (g/L)
NMP	1030
PES	1370
PANI	1329

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

$$M_{NMP} = \frac{V \cdot \rho_{NMP}}{1000} \quad (10)$$

$$M = \frac{M_{NMP}}{P_{NMP}} \quad (11)$$

Onde M_{NMP} é a massa do NMP (g), ρ_{NMP} é a densidade de NMP (g/L), M é a massa da solução (g) e P_{NMP} é a proporção de NMP (%).

Desta forma:

$$M_{Polimérica} = P_{Polimérica} \cdot M \quad (12)$$

$$M_{PES} = P_{PES} \cdot M_{Polimérica} \quad (13)$$

$$M_{PANI} = P_{PANI} \cdot M_{Polimérica} \quad (14)$$

Onde $M_{Polimérica}$ é a massa da fração polimérica total (g), $P_{Polimérica}$ é a proporção de polímero (%), M_{PES} é a massa de PES (g), P_{PES} é a proporção de PES (%), M_{PANI} é a massa de PANI (g), P_{PANI} é a proporção de PANI (%).

Em um recipiente próprio para a etapa de agitação, foi despejado o volume total de NMP. Em seguida, sob agitação de 210 rpm e 50°C (banho maria), o PES foi lentamente adicionado, para evitar aglomerações poliméricas e grandes perdas de massa, sua adição foi realizada ao longo de 1 hora. A polianilina foi então adicionada, também lentamente, sob agitação ao longo de 30 minutos. Foi importante o fracionamento adequado das adições poliméricas a fim de cumprir com o tempo estipulado durante cada etapa de adição. Por fim, após a adição total dos polímeros, a solução foi mantida em agitação por 24 horas, 50°C $\pm$ 5 e 210 rpm. Para este procedimento foi utilizado um agitador IKA RW20 digital.

A utilização de um recipiente com tampa evitou que a solução polimérica entrasse em contato com o vapor produzido pelo banho e invertesse a fase antes do momento ideal. Após 24 horas, a solução foi retirada da agitação e submetida à um banho ultrassônico (Ultrassom Elma S30H – Elmasonic) durante 30 minutos, para remover possíveis bolhas de ar que ficaram na solução durante a etapa anterior.

4.2.2.2 SÍNTESE DA MEMBRANA CONDUTIVA

O espalhamento da solução polimérica requer o controle adequado das condições do ambiente, principalmente temperatura e umidade, o que era conseguido por meio de um aparelho de ar condicionado e um desumidificador de ar. No mínimo 6 horas antes do procedimento os desumidificadores eram ligados e o ar condicionado regulado para que a temperatura ambiente ficasse em torno de 25°C e a umidade abaixo de 50%.

O método selecionado para realizar a síntese das membranas condutivas foi o processo de inversão de fases por imersão. Para isso, foi utilizada uma mesa espalhadora de filme, uma régua espalhadora com espessura em 130 µm e placas de vidro, que atuam como suporte apenas no momento do espalhamento e durante a imersão. A membrana sintetizada foi do tipo plana (*flat sheet*) e a velocidade utilizada na mesa espalhadora foi a de 2,0 cm/s.

Primeiramente, a solução polimérica foi distribuída no sentido do comprimento entre a régua e a placa de vidro, com a ajuda de um bastão de vidro, diretamente do recipiente em que estava. Quanto mais próximo o bastão de vidro estiver da interface régua-placa de vidro, menor a chance de incorporação de ar à solução. A quantidade correta de solução para cada membrana foi definida com base na experiência.

Uma vez espalhada, a solução foi completamente imersa em um banho de água desmineralizada (não-solvente), para assim ocorrer a inversão de fases. O tempo entre o espalhamento e a imersão deve ser o menor possível, para evitar alterações indesejadas nas membranas, podendo esta interagir com a umidade remanescente no ar, causando início do processo de inversão de fases. Após a imersão, a membrana permaneceu imersa durante 2 minutos, a fim de garantir completa troca entre solvente e não-solvente e consequente formação de poros.

Este procedimento foi repetido, formando assim diversas folhas de membranas até que toda a solução polimérica preparada fosse utilizada. As membranas formadas eram mantidas imersas em água por mais 24 horas e depois guardadas em frascos com água desmineralizada e 5 mL de metabissulfito de sódio, garantindo a não proliferação de microorganismos no meio.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

Para cada teste de caracterização foram utilizadas de 5 a 3 amostras de cada membrana sintetizada. Entre as folhas de membranas sintetizadas, aquelas com melhor uniformidade, ausência de bolhas, dobras, rasgos, etc, foram utilizadas na etapa de caracterização.

4.2.3.1 AVALIAÇÃO DA PERMEABILIDADE

Para a avaliação da permeabilidade das membranas produzidas, o fluxo de água permeada (vazão de permeado produzido por unidade de área de membrana) foi determinado. Para os ensaios de permeabilidade foi utilizada uma célula de teste com escoamento tangencial, produzindo assim uma vazão de permeado e uma vazão de concentrado. Foi utilizada água desmineralizada como vazão de alimentação.

Antes de iniciar o teste, a membrana foi compactada por 15 minutos a uma pressão de 2 bar, durante esta etapa a vazão de permeado e a vazão de concentrado eram recirculadas para o reservatório. Após a compactação, todo o teste foi realizado com uma pressão de 1,5 bar e temperatura ambiente, onde apenas a vazão de concentrado era recirculada para o reservatório e a vazão de permeado era coletada continuamente em uma proveta. A Figura 23 representa de forma simplificada o sistema utilizado.

Figura 23: Fluxograma simplificado do sistema utilizado durante os testes de permeabilidade

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

O fluxo de permeado foi determinado utilizando uma proveta e um cronômetro. Para cada amostra, foram feitas 12 medições de volume de permeado a cada 5 minutos, totalizando 60 minutos de teste para uma amostra. Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas de 7,8 cm de largura e 11,8 cm de comprimento, sendo assim, a área de filtração (A_f) é igual a 92,04 m². O fluxo de permeado (L.m⁻².h⁻¹) pôde ser calculado por meio da eq.(15).

$$J = \frac{V}{\Delta t \cdot A_f} \quad (15)$$

Onde V é o volume coletado (L), Δt é o tempo de permeação de cada medição (h) e A_f é a área de filtração da membrana (m²).

4.2.3.2 POROSIDADE

A porosidade das membranas foi estimada pela diferença de massa entre as membranas molhadas e secas.^[53] Após o teste de permeabilidade, cada corpo de prova pôde ser utilizado no teste de porosidade. Com a ajuda de um micrômetro digital da marca Digimess, foram medidas as espessuras ao longo do perímetro dos corpos de prova e feita uma média entre elas. A fim de determinar o volume do corpo de prova (V_m), foram utilizadas as dimensões de largura, comprimento e a média das espessuras de acordo com a eq.(16).

$$V_m = C \cdot L \cdot E \quad (16)$$

Onde V_m é o volume do corpo de prova (cm^3), C é o comprimento do corpo de prova (cm), L é a largura do corpo de prova (cm) e E é a médias das espessuras do corpo de prova (cm).

Para obter a massa molhada, os corpos de prova foram levemente pressionados em lenços de poliéster e celulose, removendo o excesso de água de sua superfície, já que apenas a água que preenche seus poros é a de interesse, e em seguida esses corpos de prova foram submetidos a uma pesagem. Obtida a massa molhada, os corpos de prova eram imersos em álcool isopropílico durante 24 horas para remover a água dos poros da membrana e depois eram mantidos em um dessecador para a sua secagem, durante outras 24 horas. Por fim, a massa seca dos corpos de prova era obtida por meio de uma segunda pesagem. A porosidade (ε) de cada amostra pôde ser obtida utilizando a eq.(17).

$$\varepsilon (\%) = \frac{\frac{m_1 - m_2}{\rho_w}}{V_m} \cdot 100 \quad (17)$$

Onde m_1 é a massa molhada (g), m_2 é a massa seca (g), ρ_w é a densidade específica da água (g/cm^3) e V_m é o volume do corpo de prova (cm^3).

4.2.3.3 OBTENÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A determinação da condutividade das membranas foi feita a partir de dois métodos distintos, a voltametria cíclica e através da medição da resistência pela norma ASTM D4496-13.^[31] Já que testes de caracterização em membranas para tratamento de água e efluentes raramente envolvem a determinação de condutividade elétrica, isso gerou uma dúvida com relação ao método mais adequado para obter tais valores.

Para a determinação da condutividade elétrica a partir do método da voltametria cíclica, foi utilizada uma célula eletroquímica específica, a célula foi detalhada no item 4.1.10, e permite que a membrana atue como o eletrodo de trabalho. A região central da célula foi completamente preenchida pela solução eletrolítica de 1 molar HCl (20 mL) e o o-ring interno garantiu a vedação, evitando possíveis vazamentos. A solução eletrolítica foi submetida durante 30 minutos ao borbulhamento de gás nitrogênio para evitar a presença de oxigênio dissolvido durante o teste.

Foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano e como contra eletrodo o de platina. Tais eletrodos foram posicionados na célula de forma com que ficassem parcialmente submersos na solução eletrolítica e o mais próximo possível do eletrodo de trabalho (membrana). Durante o teste da voltametria cíclica, alguns parâmetros foram fixados em todas as membranas testadas, foram eles: velocidade de varredura de 50 mV/s e variação de tensão entre -0,2 a 0,8 V. O potencial de circuito aberto inerente ao sistema é igual a 0,15 V. Uma fita adesiva de carbono foi utilizada para fazer a ligação entre a área central da célula eletroquímica e a borda externa da membrana, onde era medida a corrente gerada pelo eletrodo de trabalho.

Ao variar o potencial aplicado, neste caso entre -0,2 V e 0,8 V, era esperado encontrar picos de corrente anódicos (reação de oxidação) e picos de corrente catódicos (reação de redução), quando o potencial fosse invertido, relacionados aos estados de oxidação da Polianilina (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina).^[21] Após realizar a varredura de potencial nos valores estabelecidos, foram obtidas as correntes correspondentes. Através da eq.(18) é possível calcular a resistência relacionada a cada tensão aplicada e corrente obtida. Para converter os valores de resistência em condutividade, são utilizadas as eq.(19) e eq.(20).

$$R_s = \frac{V}{i} \quad (18)$$

Onde R_s é a resistência superficial (Ω), V é a tensão aplicada (V) e i é a corrente obtida (A).

Para a determinação da condutividade elétrica a partir da norma ASTM D4496-13, um dispositivo foi construído e um megômetro digital da marca Minipa foi utilizado. Na Figura 24 é apresentada uma foto do dispositivo utilizado já conectado ao megômetro.

Figura 24: Dispositivo para medição de resistência elétrica

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015)

Para a realização deste teste, o corpo de prova foi posicionado entre as duas placas de cobre (eletrodos), de forma que toda a sua extensão ficasse em contato com as placas. Neste teste não foram definidas as dimensões do corpo de prova, foi necessário apenas que a largura do corpo de prova fosse menor do que a do dispositivo, já que os comprimentos utilizados nos cálculos foram aqueles entre os parafusos/placas de cobre. A espessura é desprezível.

Após posicionado o corpo de prova, o megômetro aplica uma tensão que pode variar entre 100 e 1000 V. Para este teste, as tensões aplicadas foram 100 e 1000 V e a distância entre os pontos de medição foi de 5,0 cm e 10,0 cm. Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas de 12,0 cm de comprimento e 2,5 cm de largura. O megômetro fornece os resultados em resistência, sendo assim necessária a conversão deste valor para condutividade utilizando a eq.(19) e eq.(20):

$$\rho_s = R_s \frac{W}{L} \quad (19)$$

$$\gamma_s = \frac{1}{\rho_s} \quad (20)$$

Onde ρ_s é a resistividade superficial (Ω), R_s é a resistência superficial (Ω), L é a distância entre os eletrodos de medição (cm), W é a largura do corpo de prova (cm) e γ_s é a condutividade (S). As medidas de resistência elétrica foram feitas com as membranas úmidas, estando presente nos poros das mesmas apenas a água de síntese (água desmineralizada). De forma a não considerar nos resultados de condutividade a possível interferência da água desmineralizada. As membranas base (0% PANI) também foram submetidas umidas à este teste e seus resultados foram utilizados de maneira comparativa.

4.2.3.4 MASSA MOLAR DE CORTE

Um procedimento muito semelhante ao realizado para a determinação da permeabilidade foi utilizado para a determinação da massa molar de corte das membranas, incluindo a mesma célula de teste com escoamento tangencial. Neste caso, o fluido de alimentação não se tratava de apenas água desmineralizada, mas sim de uma solução feita a partir de polietileno glicol, com uma massa molar definida entre 120.000 g/mol e 150.000 g/mol, e água desmineralizada. A concentração da solução foi fixada em 10 mg/L.

As membranas foram submetidas a um fluxo de água desmineralizada durante 15 minutos, para assim eliminar qualquer traço de solvente ainda presente em seus poros. Após esse período, a solução de polietileno glicol (PEG) era alimentada ao sistema. O mesmo sistema representado pela figura 24 foi utilizado nos testes de massa molar de corte, com a excessão de que tanto o permeado quanto o concentrado eram recirculados para o reservatório. O permeado só deixava de ser recirculado durante as rápidas coletas para posterior análise. Ao todo, 6 coletas eram realizadas em momentos diferentes, sendo a primeira a água desmineralizada utilizada no preparo das soluções, a solução de alimentação feita com o PEG, a água permeada após 15 minutos de filtração e mais 3 coletas de permeado com intervalos de 15 minutos cada.

As amostras coletadas foram submetidas a uma análise de carbono orgânico total (COT), feita com o analisador de carbono orgânico total da marca SHIMADZU, modelo TOC-L. A massa molar de corte das membranas foi determinada em função da eficiência de rejeição à solução de polietileno glicol, comparando os resultados de COT da alimentação e do permeado.

4.2.3.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a técnica utilizada para a verificação da morfologia obtida nas membranas. Ela nos permite avaliar algumas características na superfície e na seção transversal. As amostras submetidas a esse teste foram secas em álcool isopropílico durante 24 horas e depois repousaram por mais 24 horas expostas ao ambiente. Como a membrana é um material de espessura fina, a quebra da seção transversal foi feita com nitrogênio líquido, obtendo assim mais chances de uma quebra sem dobras ou arraste e deformação dos poros. Após a quebra, as amostras foram recobertas com uma camada de platina e fixadas em um suporte próprio para análise no MEV.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – Poli USP, com um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, equipado com espectrômetro de raio X da marca Quantax 400.

4.2.3.6 ÂNGULO DE CONTATO

Através da análise de ângulo de contato podemos estimar a hidrofiliicidade das membranas sintetizadas, medindo de forma indireta sua afinidade pela água. Para isso, as amostras foram imersas em álcool isopropílico durante 24 horas e depois mantidas em temperatura ambiente para secarem durante 24 horas. Elas foram dispostas em placas de vidro de 6 cm de comprimento por 2 cm de largura com a ajuda de uma fita dupla face, minimizando assim a formação de pequenas rugas na superfície, atrapalhando a leitura. Gotas de água desmineralizada, 2 μ L/gota, foram pingadas na superfície das amostras com a ajuda de uma agulha de 0,20 μ m e após 1 minuto as leituras foram realizadas. O equipamento utilizado foi um medidor de ângulo de contato da marca Kino, modelo SL150 e a versão do software *Interfacial Chemistry Analytical System CAST3*.

4.2.3.7 CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA SINTETIZADA (FTIR E RAMAN)

A fim de caracterizar a Polianilina sintetizada em laboratório, análises de infravermelho e Raman foram realizadas, permitindo assim definir sua composição e estado de oxidação. A

membrana em suas diferentes concentrações de polianilina também foi submetida a essas análises para fins comparativos.

Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das membranas e da PANI pura foram coletados no espectrômetro 670 IR (Varian) equipado com um detector MCT. Essa análise foi realizada com o objetivo de localizar bandas no infravermelho referentes à presença das bandas de Poliétersulfona e Polianilina. Os espectros foram adquiridos utilizando-se o modo ATR (Reflectância Total Atenuada), com um acessório de ATR de diamante (Pike).

Espectros de Raman foram obtidos no espectrômetro Micro-Raman Reinshaw inVia utilizando os lasers He-Ne (632,8 nm), de estado sólido (785 nm) e de diodo (532 nm). A utilização desta técnica é extremamente importante na caracterização das estruturas da PANI, visto que as bandas vibracionais, associadas as diferentes fases cristalinas, são seletivamente intensificadas pela variação do comprimento de onda da radiação incidente. Com isso, é possível determinar qual a estrutura cristalina ou mistura de estruturas cristalinas que compõem a PANI adicionada na matriz polimérica (PES).

4.2.3.8 DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS (POLIANILINA)

O tamanho da partícula de Polianilina incorporada na solução polimérica é de grande relevância para esse trabalho, dado que a interação entre a PANI e o solvente será avaliada e é necessário evitar que partículas maiores do que a espessura da membrana estejam presentes na solução final.

Para isso, foi utilizado o método de análise de distribuição granulométrica a laser, determinado em um granulômetro a laser Helos (Sympatec) com faixa de detecção 0,1 a 350 µm. A PANI sintetizada em laboratório, após seca em estufa, foi macerada e peneirada (0,5 mm) antes de sua incorporação à solução polimérica e essa amostra em pó foi a amostra avaliada via granulômetro. Cerca de 0,005 g da PANI em pó foi pesada e, em seguida, misturada com 50 mL de água desmineralizada, utilizando um misturador de bancada RW20 (IKA), rotação em 1000 rpm, durante 1 minuto. A suspensão foi então transferida rapidamente para o reservatório de análise. O ultrassom foi aplicado por 2 minutos e em seguida foi iniciada a avaliação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de avaliar corretamente os dados obtidos em cada teste de caracterização das membranas e da Polianilina, todos os dados foram tratados, ou seja, excluiu-se da análise qualquer valor considerado como *outlier* (fora da média). O conceito de valor *outlier* foi definido como:

$$\text{Valor Outlier} > \text{Média} + 1,5 * \text{Desvio Padrão} \quad (21)$$

$$\text{Valor Outlier} < \text{Média} - 1,5 * \text{Desvio Padrão} \quad (22)$$

Duas sínteses distintas de membranas modificadas foram realizadas e seus resultados estão evidenciados separadamente no item 5.3. A síntese proveniente da Polianilina Sigma-Aldrich foi descontinuada após os testes de permeabilidade e condutividade preliminares, pois esta apresentou baixa reprodutibilidade após uma segunda batelada de membranas terem sido sintetizadas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA

A fim de caracterizar a PANI sintetizada em laboratório, três testes foram realizados, sendo eles o Infravermelho, Raman e a distribuição de partículas, e seus resultados estão descritos a seguir.

5.1.1 INFRAVERMELHO (FTIR) E RAMAN

Amostras de Polianilina sintetizada em laboratório, membranas controle e modificadas foram caracterizadas por Infravermelho e ressonância Raman. Essas técnicas são considerados complementares, uma vez que o Infravermelho analisa os grupos funcionais e o Raman as estruturas cristalinas obtidas. Os resultados de Infravermelho da Polianilina estão representados na Figura 25, onde PANI 1, PANI 2 e PANI 3 são amostras da Polianilina final utilizada na síntese das membranas modificadas, provenientes de um mesmo método de síntese. A PANI 4 é uma amostra proveniente de um método de síntese distinto, ainda na fase inicial dos estudos de síntese da Polianilina, e a grande diferença entre as duas sínteses é o menor controle na temperatura baixa do banho maria (5°C),

durante a mistura do persulfato de amônio, na síntese da PANI 4. A tréplica de Polianilinas provenientes de um mesmo método de síntese comprovam a reprodutibilidade de características e a Polianilina proveniente de um outro método é utilizada apenas para fins comparativos.

De acordo com TRCHOVÁ et al. (1999), os picos de número de onda obtidos na Figura 36 podem ser atribuídos aos grupos funcionais descritos na Tabela 9, sendo o grupo quinona representado pela letra Q, benzeno pela letra B, a deformação angular pela letra δ e o estiramento pela letra ν .

Tabela 9: Picos de número de onda e grupos funcionais correspondentes, obtidos através do teste FTIR, de Polianilina sintetizada em laboratório

Grupos Funcionais	Pico de Número de Onda (cm^{-1})
$\nu \text{ N=Anel}$	1620
$\nu \text{ N=Q=N Anel}$	1582
$\nu \text{ N-B-N Anel}$	1500
$\nu \text{ Q=N-B}$	1354
$\nu \text{ C}_{\text{ar}}\text{-N}$	1321
$\nu \text{ C-N}^+$	1256
$\delta \text{ C-H}_{\text{no plano}}$	1188 e 1158
$\delta \text{ C-H}_{\text{fora do plano em Q}}$	883
$\delta \text{ C-H}_{\text{fora do plano em B}}$	830 e 802
$\delta \text{ C-C de B, Q}$	713
$\delta \text{ C-C de B}$	590
$\delta \text{ C-C de Q}$	511

Observa-se através da Figura 25 que todas as amostras testadas são de fato Polianilina, inclusive apresentaram espectros muito semelhantes entre si e picos bastante característicos, como o pico em 1256 cm^{-1} , representando os grupos protonados C-N^+ provenientes da dopagem da PANI e o pico em 1582 cm^{-1} , representando a transformação de alguns anéis benzenóides para anéis quinóides durante a oxidação da PANI.^[54] Apesar da análise comprovar que as amostras são de fato Polianilina, não é possível afirmar nada sobre

a estrutura *quasi* cristalina e quais estados de oxidação da PANI estão presentes, visto que a análise de FTIR mostra apenas os grupos funcionais.

Figura 25: Espectro FTIR de amostras de Polianilina sintetizadas em laboratório

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Na Figura 26 estão representados os espectros de FTIR das membranas controle (PES:100) e modificadas, sendo PES70:PANI30 a membrana com concentração de 30% PANI, PES60:PANI40 a membrana com concentração de 40% PANI e PES50:PANI50 a membrana com concentração de 50% PANI. Nota-se que não há variação dos espectros entre as amostras e que os picos encontrados são muito característicos do PES, como os picos de forte intensidade entre 1577 e 1486 cm^{-1} , representando o alongamento do anel benzênico e as bandas de sulfona, representadas pelo pico 1147 cm^{-1} .^[55]

Figura 26: Espectro FTIR de membrana controle (100% PES) e membranas modificadas (30, 40 e 50% PANI)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

As mesmas amostras de Polianilina e membranas foram analisadas por Raman. Foram utilizados três comprimentos de onda distintos para sua avaliação e, por conta disso, três espectros foram gerados. A Figura 27 representa os espectros obtidos das Polianilinas avaliadas, em todos eles é possível observar um pico intenso em torno de 1600 cm^{-1} , muito característico da fase esmeraldina^[56]. Nas amostras PANI 1, PANI 2 e PANI 3 é observada a presença de um dubleto entre os picos 1490 e 1510 cm^{-1} , em todos os comprimentos de onda utilizados, fato muito característico quando há formação de mistura de fases. Os espectros da amostra PANI 4 foram os únicos que não apresentaram o dubleto ou onde sua intensidade foi muito baixa, indicando fortemente a predominância da fase sal esmeraldina.

Figura 27: Espectro de ressonância Raman de amostras de Polianilina sintetizadas em laboratório para diferentes comprimentos de onda (a) 532 nm, (b) 633 nm e (c) 785 nm.

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

A Figura 28 apresenta os espectros obtidos com as amostras de membrana controle e membranas modificadas. De acordo com KOGIKOSKI et al. (2017), alguns dos picos obtidos tanto na figura 28 quanto na figura 29 podem ser atribuídos aos grupos funcionais descritos na Tabela 10.

Tabela 10: Picos de número de onda e grupos funcionais correspondentes, obtidos através do teste de ressonância Raman, de Polianilina sintetizada em laboratório

Grupos Funcionais	Pico de Número de Onda (cm^{-1})
β C–H de anéis benzênicos	1167
ν C–N de anéis benzênicos	1225
Segmentos polarônicos	1335 e 1378
ν C=N	1455
β N–H de segmentos polarônicos	1505
ν C–C de anéis quinona	1595

Os grupos funcionais atribuídos a cada pico de número de onda citados na Tabela 10, indicam que em todos os espectros encontrados (Figura 27 e Figura 28) há a presença da fase sal esmeraldina e, possivelmente, a formação de uma segunda fase, como por exemplo a pernigranilina. Observa-se na Figura 28 a formação de um ombro sobreposto à primeira banda do espectro, sendo esta a banda principal em torno de 1170 cm^{-1} e o ombro em

torno de 1150 cm^{-1} . A presença deste ombro reforça a possibilidade de haver uma segunda estrutura *quasi* cristalina além da fase esmeraldina, porém, sua baixa intensidade revela que a contribuição desta segunda fase é muito pequena. A análise Raman é a mais indicada para avaliar o efeito da adição de PANI nas membranas modificadas, visto que espectros bastante distintos podem ser observados na Figura 28 ao se comparar as membranas modificadas com a membrana controle.

Figura 28: Espectro de ressonância Raman de amostras de membrana controle (100% PES) e membranas modificadas (30, 40 e 50% PANI) para o comprimento de onda igual a 785 nm

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Ao analisar os resultados obtidos pelo FTIR e Raman em conjunto, pode-se dizer que as amostras PANI 1, PANI 2 e PANI 3 não possuem apenas a fase esmeraldina em sua composição e sim uma mistura de fases, ainda que a segunda fase esteja presente em menor proporção. A PANI 4, única amostra de Polianilina obtida a partir de um método de síntese distinto, apresentou predominância da fase sal esmeraldina e nenhum indicativo de mistura de fases. A alteração no controle da temperatura baixa durante a mistura do agente oxidante (persulfato de amônio), alterou a estrutura *quasi* cristalina das Polianilinas obtidas. A PANI na forma sal esmeraldina (forma mais condutiva) apresenta baixa solubilidade no solvente NMP^[43] e, por conta disso, a PANI 4 apresentou maiores dificuldades no momento da síntese das membranas modificadas.

5.1.2 DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS

A análise de distribuição de partículas foi realizada para três amostras de Polianilina distintas e provenientes de um mesmo método de síntese, desta forma avaliando a reprodutibilidade dos resultados entre bateladas de síntese de PANI. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos para cada amostra analisada, nota-se que para a amostra PANI 1 o diâmetro das partículas variou entre 0,70 e 150 μm , a partícula com maior incidência apresenta um diâmetro de 26,8 μm e analisando a área mais representativa abaixo da curva discreta, observa-se que 70% das partículas apresenta diâmetros entre 10 e 50 μm .

Ainda através da Figura 29, observa-se que para a amostra PANI 2 o diâmetro das partículas variou entre 0,50 e 53 μm , a partícula com maior incidência apresenta um diâmetro de 31,8 μm e analisando a área mais representativa abaixo da curva discreta, observa-se que em torno de 60% das partículas apresenta diâmetros entre 10 e 40 μm . Para a amostra PANI 3 o diâmetro das partículas variou entre 0,35 e 75 μm , a partícula com maior incidência apresenta um diâmetro de 31,8 μm e analisando a área mais representativa abaixo da curva discreta, observa-se que em torno de 60% das partículas apresenta diâmetros entre 10 e 50 μm .

Figura 29: Distribuição do tamanho de partículas de Polianilina sintetizada em laboratório para três amostras distintas provenientes de um mesmo método de síntese, sendo (a) PANI 1, (b) PANI 2 e (c) PANI 3

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Partículas de PANI com diâmetros acima de 130 μm são indesejadas, já que essa é a espessura da membrana durante a fase de espalhamento, logo, partículas com diâmetro próximo à espessura de espalhamento resultariam em membranas com defeitos. Quanto menor os diâmetros das partículas de PANI, melhor a condição para a síntese da membrana modificada, possibilitando uma melhor solubilização, dispersão e interação com o polímero matriz (PES).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS MODIFICADAS

Alguns testes de caracterização foram realizados apenas para a membrana com 40% de concentração de PANI sintetizada em laboratório, como a massa molar de corte e as análises no Microscópio Eletrônico de Varredura, já que esta foi a membrana que apresentou melhor desempenho nos testes de condutividade e permeabilidade, ambos descritos no item 5.3, mostrando-se a mais apta para a aplicação desejada.

5.2.1 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE

A porosidade final da membrana, além de outras propriedades morfológicas, depende de um conjunto de fatores, como a difusividade dos componentes, viscosidade, potencial químico, etc, quase sempre difíceis de controlar durante a síntese.^[32] Um fator fácil de controlar, porém ainda com efeitos desconhecidos, é o aumento da concentração de PANI na solução base (PES + NMP).

5.2.1.1 POLIANILINA SIGMA-ALDRICH

Na Figura 30 estão representados os resultados de porosidade obtidos através das membranas modificadas com a Polianilina Sigma-Aldrich. De uma forma geral, elas apresentaram uma distribuição de resultados muito ampla, principalmente as membranas com 0%, 2% e 5% de concentração de PANI, o que não é positivo, indicando uma grande variação de porosidade para uma mesma amostra. A membrana com 0% de PANI é a chamada membrana controle, ela serve como base de comparação para as demais membranas modificadas.

Com o aumento da concentração de PANI, os valores de porosidade foram mantidos constantes até a membrana com concentração de 5% PANI, variando entre 52 e 54 %, e após esta concentração, os valores apresentaram uma discreta queda. A porosidade em torno de 52% para a membrana controle se mostrou dentro dos padrões esperados para membranas sintetizadas com PES através do método de inversão de fases.^{[11][27]} A membrana com concentração de 15% de PANI apresentou como valor mediano uma porosidade de 45%. Os testes de porosidade com a membrana de 20% de PANI não foram realizados, já que a membrana ficou bastante frágil, tornando difícil a extração do corpo de prova padrão adotado para este teste e, consequentemente, sua exclusão nesta análise.

Figura 30: Porosidade versus aumento da concentração de Polianilina (Sigma-Aldrich)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

5.2.1.2 POLIANILINA SINTETIZADA EM LABORATÓRIO

Os resultados de porosidade obtidos através das membranas modificadas com a Polianilina sintetizada em laboratório estão expostos na Figura 31. A membrana modificada com concentração de 40%* PANI possui a mesma composição da membrana 40% PANI, ela é uma segunda batelada de síntese de membrana, com a mesma concentração de Polianilina, que foi realizada com o intuito de comprovar os resultados obtidos pela primeira.

A membrana controle apresentou um valor de porosidade mediano de 67%, um pouco elevado tratando-se de uma membrana de PES obtida através do método de inversão de fases.^[10] A única diferença entre a membrana controle do item 5.2.1.1 e esta é a concentração de polímero, sendo 18% e 20% respectivamente. As membranas modificadas com concentração de 30, 40 e 40*% apresentaram valores de porosidade de 53, 63 e 66%, respectivamente.

Figura 31: Porosidade versus aumento da concentração de Polianilina (laboratório)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

5.2.2 MASSA MOLAR DE CORTE

O teste da massa molar de corte foi realizado apenas para a membrana modificada com concentração de 40% de PANI. A massa molar testada varia de 120.000 a 150.000 g/mol. A Tabela 11 demonstra os resultados de carbono orgânico total (COT) e rejeição obtidos para as três amostras testadas. O valor de COT encontrado na água desmineralizada utilizada para preparar as soluções de PEG foi de 1,7 mg/L, este valor foi descontado dos valores de COT obtidos durante a análise, incluindo a solução de alimentação.

Tabela 11: Resultados de rejeição para a membrana com 40% PANI (laboratório)

Amostra	Momento da Coleta	COT (mg/L)	Rejeição (%)
1	Alimentação	4,2	61,5
	Permeado após 60 minutos de filtração	1,6	
2	Alimentação	4,7	60,9
	Permeado após 60 minutos de filtração	1,8	
3	Alimentação	4,5	42,7
	Permeado após 60 minutos de filtração	2,6	

Nota-se através da Tabela 11 que para as amostras 1, 2 e 3 foram obtidas rejeições de 61,5, 60,9 e 42,7 %, respectivamente. Nenhuma das amostras avaliadas apresentou rejeições maiores de 90%, sendo o maior valor encontrado para a amostra 1, de 61,5 %. A massa molar de corte de uma membrana é definida pelo peso molecular em que há uma rejeição de 90% das partículas. No caso das membranas modificadas, podemos afirmar que a massa molar de corte está acima de 150.000 g/mol. Como a rejeição das membranas segue uma distribuição estatística normal, estima-se que as membranas produzidas ainda se enquadram na categoria de ultrafiltração.

Neste teste de massa molar de corte, a membrana modificada foi submetida à uma solução de Polietilenoglicol, que tem como característica um formato mais linear, além de ser solúvel em água.^[29] Logo, a rejeição para o PEG será menor do que, por exemplo, para proteínas (moléculas globulares) com o mesmo peso molecular.

Um ensaio de massa molar de corte realizado através do método descrito possui algumas dificuldades, sendo a maior delas, a obtenção da rejeição molecular através de medições de carbono orgânico total. A análise de COT é extremamente sensível à contaminações, portanto, deve haver um cuidado extremo em todo o procedimento para evitar falsos resultados, isso inclui limpar todo o sistema e vidraria utilizadas constantemente com hidróxido de sódio. O melhor método de análise para avaliar massa molar de corte é através da cromatografia gel, que não se encontrava disponível.

5.2.3 MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS

As imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) foram obtidas para a membrana controle e para a membrana modificada com 40% de PANI. A partir da Figura 32, observa-se que a membrana controle manteve as características de uma membrana de ultrafiltração sintetizada através do método de inversão de fases, com uma camada seletiva na superfície, além de poros mais estreitos no topo e mais largos na base.^[9] Ela também apresenta uma uniformidade e homogeneidade ao longo de sua seção transversal e nenhum indicativo de segregação de material.

É possível analisar três espessuras distintas, a espessura média da membrana como um todo, que é de aproximadamente 55 μm , a espessura média da camada seletiva, 0,66 μm , e a espessura da camada inferior da membrana, logo após o término do comprimento dos poros, variando de 3,3 a 11,1 μm . O diâmetro dos poros mais largos da membrana controle apresentam valores entre 6,7 e 11,1 μm , mais próximos a base.

Figura 32: Imagens de MEV da seção transversal da membrana controle (100% PES)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

A Figura 33 apresenta imagens de MEV da seção transversal da membrana modificada com concentração de 40% de PANI. A partir dessas imagens, nota-se que os poros não são tão definidos como os da membrana controle. A camada seletiva apresenta uma menor espessura que a camada seletiva da membrana controle, o que pode justificar um aumento de permeabilidade, que foi avaliado por meio de ensaios de permeabilidade apresentados em seção específica.

A espessura média da membrana modificada com 40% PANI foi de 69 µm, ligeiramente maior do que a espessura média encontrada na membrana controle. Foi identificada uma camada inferior nas membranas modificadas, que aparenta ser ligeiramente menor e menos definida do que a camada inferior da membrana controle. A inclinação da imagem não é muito favorável para a correta medição desta camada inferior. O diâmetro dos poros mais largos da membrana modificada apresentou valores entre 8,9 e 18,9 µm, mais próximos à base.

Observa-se ainda a partir da microestrutura apresentada na Figura 33, a existência de aglomerados, com caracterização de contorno de fase ^[18]. A afinidade química entre os aglomerados e a estrutura polimérica ao seu redor deve ser baixa devido ao contorno formado afastá-los fisicamente, apresentando um espaço vazio entre eles. Esse comportamento se repete ao longo da seção transversal. Os aglomerados não são uniformes

nem em tamanho, nem em formato, apresentando diâmetros variando entre 8,9 e 31,1 μm , atingindo quase a totalidade da espessura da membrana.

Figura 33: Imagens de MEV da seção transversal da membrana modificada (40% PANI)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

A baixa solubilidade da Polianilina, em sua forma condutiva sal esmeraldina, no solvente NMP e a baixa afinidade entre a PANI e o PES, podem ser os fatores que desencadearam tal morfologia nas membranas modificadas ^[43].

Ainda com relação à microestrutura apresentada pela Figura 33, nota-se a existência de microvazios. Estas formações podem comprometer o desempenho mecânico da membrana formada, já que são pontos de concentração de tensões ^[18]. A hipótese apresentada por CALLISTER (2007) sobre o efeito dos microvazios com relação à diminuição da resistência mecânica (fratura polimérica), remete ao fendilhamento ou interligação entre os microvazios por pontes fibrilares. Ao serem submetidas à tensões, as pontes fibrilares

alongam e rompem-se, coalescendo os microvazios. Com isso, ocorrem trincas que se propagam e podem romper completamente a membrana.

5.2.4 HIDROFILICIDADE – ÂNGULO DE CONTATO

A hidrofilicidade da membrana controle e das membranas modificadas com concentrações de 30, 40 e 50% de PANI foram avaliadas em função do ângulo de contato. A Figura 34 apresenta os resultados de ângulo de contato obtidos. Nota-se que com o aumento da concentração de Polianilina, ocorre uma diminuição no ângulo de contato, ou seja, um aumento na hidrofilicidade das membranas modificadas. O ângulo de contato médio da membrana controle é de 57 °, valor muito próximo a valores encontrados em pesquisas anteriores para membranas sintetizadas a partir de PES via inversão de fases.^[10]

Figura 34: Ângulo de contato versus aumento da concentração de Polianilina (Laboratório)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

As membranas modificadas apresentaram valores médios de ângulo de contato de 54, 52 e 50 °, para as membranas com 30, 40 e 50% de PANI respectivamente. Mesmo que os valores de ângulo de contato sejam constantemente afetados pela rugosidade e porosidade da superfície da membrana, um decréscimo em seus valores, deve representar um reflexo direto no aumento da hidrofilicidade na superfície da mesma.^[10]

5.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DAS MEMBRANAS MODIFICADAS

5.3.1 AVALIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO

Durante os testes de permeabilidade a pressão aplicada à célula de teste foi de 1,5 bar, ocorrendo uma perda de carga de 0,5 bar na membrana. Foram avaliadas 3 amostras por membrana sintetizada, sendo que para a membrana com melhor desempenho de permeabilidade e condutividade, 5 amostras foram avaliadas em uma segunda batelada de síntese.

O aumento ou a diminuição da temperatura da água altera sua viscosidade e, conseqüentemente, a vazão permeada pela membrana. Por conta disso, as vazões obtidas foram normalizadas em função da temperatura de 25 °C, desta forma podemos compará-las sem a interferência da temperatura. As eq.(23) e eq.(24) representam as fórmulas de normalização utilizadas.^[57]

$$TCF = \frac{0,0008902}{0,01257187 * e^{\left[\frac{(1-0,005806436*(273,15+T))}{(0,001130911*(273,15+T)-0,000005723952*(273,15+T)*(273,15+T))} \right]}} \quad (23)$$

$$Q_{corrigida @ 25^{\circ}C} = \frac{Q_{temperatura real}}{TCF} \quad (24)$$

Onde, TCF é o *temperature correlation factor*, T é a temperatura medida durante o teste (°C), $Q_{temperatura real}$ é a vazão medida na temperatura ambiente (L/h) e $Q_{corrigida @ 25^{\circ}C}$ é a vazão corrigida para 25°C (L/h).

5.3.1.1 POLIANILINA SIGMA-ALDRICH

Os resultados obtidos após os ensaios de permeabilidade estão representados na Figura 35. A membrana controle apresentou um fluxo médio de 112 L.m⁻².h⁻¹, já as membranas modificadas apresentaram fluxos mais elevados. Com uma adição de apenas 2% em massa de PANI, o fluxo médio aumentou para 218 L.m⁻².h⁻¹ e a partir de 5% em massa, os fluxos tiveram ganhos consideráveis, sendo que a membrana com 15% em massa de PANI

obteve o maior fluxo médio de permeado, cerca de 13 vezes maior do que a membrana controle.

A membrana com 20% de PANI, apesar de sintetizada, apresentou uma fragilidade elevada com relação às demais, chegando ao ponto de tornar inviável a avaliação do fluxo de permeado, já que quando submetida à pressão de 1,5 bar ela se rompia. Esta fragilidade se deve, provavelmente, a alta concentração de Polianilina, que tornou a membrana demasiadamente rígida para esta aplicação.

Figura 35: Fluxo de permeado versus aumento da concentração de Polianilina (Sigma-Aldrich)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Ao analisar a Figura 30 em conjunto com a Figura 35, percebe-se que apesar da membrana com 15% de PANI ter apresentado os maiores valores de fluxo, sua porosidade diminuiu. Como a porosidade compara, de forma simplificada, massa de água por massa de membrana, uma diminuição na parcela de água contida na membrana pode indicar uma quantidade menor de poros, porém poros mais largos e responsáveis pelo expressivo aumento da permeabilidade. Já que os testes relacionados às membranas modificadas com Polianilina Sigma-Aldrich foram descontinuados após as análises preliminares de permeabilidade, porosidade e condutividade, essa relação entre o aumento da permeabilidade e a diminuição da porosidade, não pôde ser devidamente analisada. Seriam necessárias análises morfológicas e de massa molar de corte para completa avaliação do que causou tal comportamento.

5.3.1.2 POLIANILINA SINTETIZADA EM LABORATÓRIO

As membranas sintetizadas com a polianilina desenvolvida em laboratório foram elaboradas com uma concentração maior de polímero (20%) quando comparadas às membranas do item 5.3.1.1 (18%), além disso, a massa polimérica total permaneceu fixa enquanto as massas de PES e PANI eram variadas. Novamente, foi elaborada uma membrana controle, sem adição de polianilina, para fins comparativos. A Figura 36 demonstra os resultados de permeabilidade obtidos durante a fase preliminar de caracterização, incluindo a membrana que foi submetida aos testes completos de caracterização (40%*). Apesar da solução com 50% de PANI ter sido elaborada, ela apresentou características indesejadas para o teste de permeabilidade, onde as três amostras submetidas ao teste romperam nos primeiros 15 minutos de compactação.

Verifica-se através da Figura 36, que o fluxo mediano da membrana controle é de 155 L.m².h¹ e que após a adição de 7,7 g de Polianilina, o fluxo apresentou um aumento de cerca de 5 vezes. A solução com 40% em massa de PANI obteve fluxos na faixa de 720 L.m².h¹ e ao realizar a segunda batelada de síntese com 40% de PANI, foi obtido um fluxo mediano de 835 L.m².h¹, bastante próximo ao fluxo mediano obtido na primeira batelada, comprovando assim sua boa reprodutibilidade.

De uma forma geral, a adição de Polianilina aumentou os fluxos das membranas modificadas quando comparadas à membrana controle. Analogamente, TELI et al. (2012) encontraram em sua pesquisa com membranas de Poliétersulfona modificadas com diferentes concentrações de nanopartículas de PANI, resultados de fluxo semelhantes, que também aumentaram em função do aumento da concentração de PANI. Sendo que, para a membrana controle o fluxo mediano obtido foi de 300 L.m².h¹ e para a membrana com a maior concentração de PANI (9,1 g) foi de 440 L.m².h¹.^[11]

Os fatores que podem ter proporcionado um aumento de fluxo para a membrana controle de TELI et al. (2012) foram a utilização de 2% (massa) do formador de poro Polivinilpirrolidona (PVP) e pelo fato da concentração mássica polimérica das membranas controle desenvolvidas neste trabalho ser 2% maior. Com relação ao fluxo da membrana modificada de TELI et al. (2012) ser menor do que a membrana modificada com concentração de 40% de PANI, desenvolvida neste trabalho, é possível dizer que o fato da

PANI na forma base esmeraldina ter sido utilizada no primeiro trabalho citado, foi a responsável por tal comportamento, conferindo um maior ângulo de contato e, conseqüentemente, menor hidrofilicidade da membrana e menores fluxos.

Figura 36: Fluxo de permeado versus aumento da concentração de Polianilina (laboratório)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Relacionando os resultados de porosidade apresentados na Figura 31 com os resultados de fluxo da Figura 36, é possível observar que a membrana controle apresenta o maior valor de porosidade e o menor valor de fluxo, quando comparada as demais. Além do PES ser um material menos hidrofílico, comprovado através do teste de ângulo de contato apresentado no item 5.2.4, o que pode ser um dos fatores a contribuir para o baixo fluxo, a membrana controle apresenta poros menores, mas muito mais frequentes, e uma camada seletiva na superfície. Esses fatores aumentam a resistência da membrana ao escoamento, diminuindo as vazões de permeado e fluxos.

Ao comparar os resultados de fluxo representados pela Figura 35 e Figura 36, percebe-se que com uma menor quantidade em massa de PANI, as membranas modificadas com Polianilina Sigma Aldrich obtiveram valores de fluxo mais elevados, destacando-se a membrana com concentração de 15% de PANI. Um aumento na permeabilidade pode ser interpretado de diversas formas, como mudanças na estrutura da membrana, aumento da hidrofilicidade e a morfologia dos poros, sendo assim, os valores de permeabilidade não devem ser interpretados isoladamente, é necessário um conjunto de análises.

O aumento do fluxo de permeado da membrana modificada com 40% de PANI em relação à membrana controle, foi influenciado, entre outros fatores, pelo aumento do tamanho dos poros da membrana modificada e, principalmente, pela menor espessura da camada seletiva, ambos os fatos comprovados através da análise de MEV. Ambas as características fazem com que a água permeie mais facilmente pela membrana, já que há uma menor resistência física ao escoamento. Além disso, a seletividade, comprovada através dos testes de massa molar de corte, também sofreu influência do aumento do tamanho dos poros, permitindo que moléculas maiores passem pela membrana.

O aumento conjunto do tamanho de poro da membrana modificada, com o aumento da hidrofilicidade e a redução da espessura da camada seletiva, tornam difícil identificar quais fatores mais contribuíram para o aumento de fluxo descrito. De qualquer forma, é possível correlacionar também o aumento dos fluxos nas membranas modificadas com o aumento da hidrofilicidade.

5.3.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS MEMBRANAS SINTETIZADAS

Para as membranas modificadas através da adição de Polianilina sintetizada em laboratório, os dois testes para determinação de condutividade foram realizados, a medição da resistência pela norma ASTM D4496-13 e pela voltametria cíclica.

Durante a determinação da condutividade pela norma ASTM, observou-se que ao mudar as distâncias medidas e a tensão aplicada pelo megômetro, os resultados variavam. Sendo que, para a distância entre os pontos de medição de 5,0 cm e tensão de 1000 V, os dados obtidos apresentavam valores maiores de condutividade, ou seja, esta é a condição mais favorável de análise. Por conta disto, os valores obtidos nas condições citadas acima foram escolhidos para serem analisados.

5.3.2.1 POLIANILINA SIGMA-ALDRICH

Estão evidenciados na Figura 37, os resultados de condutividade em função do aumento da concentração de PANI. Com o aumento da concentração de PANI, houve também aumento na condutividade elétrica da membrana.

Figura 37: Condutividade versus aumento da concentração de Polianilina (Sigma-Aldrich)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

Analisando os resultados acima obtidos, nota-se um aumento expressivo da condutividade ao se atingir a concentração de 20% de PANI em massa, sendo o valor mediano em torno de 100 vezes maior do que a condutividade obtida na membrana controle. A condutividade mediana obtida na membrana com 20% de PANI foi de $2,07 \cdot 10^{-5}$ S. Apesar de um bom desempenho com relação à condutividade, esta membrana modificada não apresentou bons valores de permeabilidade e porosidade, ela se tornou demasiadamente frágil e quebradiça para que os testes pudessem ser concluídos. A membrana com uma concentração de 15% de PANI apresentou um valor mediano de condutividade de $2,19 \cdot 10^{-6}$ S, cerca de 10 vezes maior do que a condutividade da membrana controle.

Para a realização desta análise foi utilizada a norma ASTM D4496-13^[31], ela é aplicada somente à materiais moderadamente condutores com uma resistividade superficial entre 10^3 e $10^7 \Omega$. A Tabela 12 apresenta os valores de resistividade obtidos após análises, comprovando que as membranas se encaixam na definição acima e são de material moderadamente condutor.

Tabela 12: Resistividade superficial média das membranas controle e modificadas com PANI Sigma-Aldrich

Membranas	Resistividade Superficial Média (Ω)			
	Tensão aplicada = 100V		Tensão aplicada = 1000V	
	Comprimento = 10 cm	Comprimento = 5 cm	Comprimento = 10 cm	Comprimento = 5 cm
0%	4.189.600	4.632.800	4.790.000	5.741.600
2%	2.780.000	2.433.000	3.280.000	3.070.000
5%	1.972.600	1.982.080	2.484.800	2.455.480
10%	603.760	611.680	723.940	774.960
15%	609.940	606.320	634.780	639.840
20%	36.100	34.600	42.180	45.000

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2016)

5.3.2.2 POLIANILINA SINTETIZADA EM LABORATÓRIO

Analizando a Figura 38, nota-se um incremento na condutividade conforme a concentração de polianilina aumenta, bastante significativo entre 40 e 50%. Não foi possível avaliar a permeabilidade da membrana modificada com 50% de PANI, devido a constantes rompimentos durante o teste, logo, apesar dos altos valores de condutividade a membrana não está apta para desempenhar seu papel como barreira de filtração. A condutividade mediana obtida a partir das membranas com concentração de 40% e 40%* de PANI foram, respectivamente, $7,0 \cdot 10^{-6}$ S e $1,7 \cdot 10^{-6}$ S, cerca de 70 e 15 vezes maiores do que a condutividade da membrana controle.

Comparando a Figura 37 e a Figura 38, e levando em consideração que as membranas modificadas com 20% PANI Sigma-Aldrich e 50% PANI sintetizada em laboratório, apesar de altos valores de condutividade, apresentaram baixos ou nenhum desempenho com relação à permeabilidade e porosidade, o maior valor de condutividade foi obtido pela síntese com a Polianilina sintetizada em laboratório, na concentração de 40%. A massa de Polianilina correspondente à concentração de 40% é de 10,3 g, enquanto a massa de Polianilina + carbono (Sigma-Aldrich) correspondente à concentração de 15% é de 5,81 g. Entende-se que ao fazer esta comparação entre membranas provenientes de sínteses distintas, outros fatores devem ser analisados, já que estas possuem diferentes concentrações mássicas totais de polímero e a Polianilina Sigma-Aldrich é aditivada com carbono.

Figura 38: Condutividade versus aumento da concentração de Polianilina (Laboratório)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

A Tabela 13, assim como a Tabela 12, representa os valores obtidos de resistividade superficial média durante os ensaios. Através da Tabela 13, percebe-se que os valores de resistividade da membrana controle são mais elevados do que os que constam na Tabela 12, isso pode ser explicado por conta desta síntese possuir uma massa polimérica 2% maior do que a do item 5.3.2.1.

Tabela 13: Resistividade superficial média das membranas controle e modificadas com PANI (laboratório)

Membranas	Resistividade Superficial Média (Ω)			
	Tensão aplicada = 100V		Tensão aplicada = 1000V	
	Comprimento = 10 cm	Comprimento = 5 cm	Comprimento = 10 cm	Comprimento = 5 cm
0%	10.157.333	8.926.667	11.578.661	10.885.333
30%	3.449.333	3.050.667	3.024.667	2.322.667
40%	572.000	301.600	151.667	140.400
40%*	1.359.800	1.108.640	764.400	590.720
50%	260.000	249.600	162.933	208.000

Além da avaliação da condutividade através do teste descrito pela norma ASTM D4496-13, as membranas modificadas provenientes da Polianilina sintetizada em laboratório

foram submetidas a uma avaliação via voltametria cíclica. A Figura 39 demonstra as correntes obtidas em função da aplicação de tensão (-0,2 a 0,8 V), desde a membrana controle até a membrana modificada com concentração de 50% PANI. É de interesse deste trabalho manter a tensão abaixo de 2 V para evitar a eletrólise da água. Na legenda é possível notar que todas as membranas foram utilizadas também na presença de uma solução de ferro-cianeto (solução eletrolítica), já que a reação de oxi-redução desta solução conhecidamente ocorre na aplicação de uma tensão de 0,5V.

Figura 39: Voltamograma cíclico para as membranas modificadas com diferentes concentrações de Polianilina (laboratório)

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2017)

Independente da utilização da solução ferro-cianeto, o comportamento das membranas se manteve constante durante o experimento. Não foi observada a reação de oxi-redução do ferro-cianeto, demonstrando alta resistividade das membranas e baixa transferência de elétrons. Para as membranas controle, mesmo com a aplicação da tensão de 0,8 V, a corrente quase não sofreu alteração, permanecendo baixa e praticamente linear. Sua resistência durante a aplicação de maior tensão, 0,8 V, foi de 9,1 MΩ. Já para a membrana com a maior concentração de PANI, 50%, a resistência obtida durante aplicação

de 0,8 V foi de 0,6 M Ω , cerca de 15 vezes menor do que a membrana controle nas mesmas condições, comprovando que a adição da Polianilina alterou a resistência das membranas.

Ao comparar os resultados de resistência obtidos com ambas as metodologias citadas anteriormente, observamos que os resultados foram bastante similares, porém, nos testes realizados com o megômetro, as tensões aplicadas foram substancialmente maiores (100 e 1000 V). A Tabela 14 demonstra os resultados de resistência mediana obtidos com ambas as metodologias.

Tabela 14: Resistência mediana das membranas controle e modificadas com PANI (laboratório)

Membranas	Resistência Mediana (M Ω)	
	ASTM D4496-13	Voltametria Cíclica
	Tensão Aplicada = 1000 V e comprimento = 5 cm	Tensão Aplicada = 0,8 V
0%	20,5	9,1
30%	4,2	1,7
40%	0,3	-
40%*	1,0	0,8
50%	0,4	0,6

Apesar da resistência ter sido alterada pela adição de Polianilina, não foram observadas reações de oxi-redução durante o teste de voltametria cíclica, seja da solução de ferro-cianeto ou da própria Polianilina presente nas membranas modificadas.

Os contornos de fase observados entre os aglomerados e a estrutura polimérica da membrana, comportamento evidenciado com a ajuda das análises realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), podem ter influenciado a baixa condutividade elétrica e, portanto, a não ocorrência de reações de oxi-redução durante os testes de voltametria cíclica. Já que, apesar da Polianilina estar na sua forma condutiva, os contornos de fase formam um caminho não-contínuo e de menor interação físico-química para transferência dos elétrons, portanto, prejudicando a condutividade elétrica da membrana PES/PANI. Uma das hipóteses levantadas é de que ao se utilizar um suporte condutor durante os testes de voltametria cíclica, esses elétrons sejam mais facilmente transportados ao longo da membrana, aumentando sua condutividade.

Ao comparar os resultados de resistência, evidenciados na Tabela 14, com os resultados obtidos por LIU et al. (2017), verifica-se uma grande semelhança de valores. LIU et al. (2017) sintetizaram uma membrana condutiva de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)/Polipirrol (PPy) através do método de inversão de fases por imersão. Três membranas distintas foram sintetizadas, uma membrana controle apenas de PVDF, uma membrana PVDF/PPy e uma terceira onde, além do PPy, foi adicionado o Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (SDBS), conhecido por aumentar a condutividade do PPy. Os valores de resistência superficial instantâneos obtidos para as membranas modificadas de PVDF/PPy e PVDF/PPy-SDBS foram de 2 MΩ/cm e 1,25 MΩ/cm, respectivamente. Os valores de resistência foram avaliados através de um multímetro digital [58].

As membranas modificadas de LIU et al. (2017) foram submetidas à um teste de filtração, com e sem aplicação de tensão de 0,1 V, onde elas se encontravam submersas em uma solução com leveduras (300 ml). Neste caso, as membranas atuaram como o cátodo. As membranas modificadas apresentaram resultados superiores com relação à resistência à depósitos superficiais causadores de incrustações, quando comparada as membranas controle, PVDF/PPy e PVDF/PPy-SDBS sem aplicação de tensão, graças a formação de um potencial negativo que repele possíveis partículas causadoras de depósitos [58].

Desta forma, é importante destacar que, apesar dos resultados de condutividade obtidos neste trabalho para as membranas controle e modificadas, a realização de ensaios com água natural para avaliação do desempenho dessas membranas com relação à remoção de contaminantes, com e sem aplicação de tensão, é necessária e recomendada.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho, foi avaliada a influência da adição de Polianilina em diferentes concentrações na síntese de membranas de Poliétersulfona (PES) via inversão de fases. Foram avaliadas alterações nas características morfológicas, na capacidade de separação e no desempenho com relação à permeabilidade e condutividade das membranas modificadas. É possível afirmar a partir da análise e discussão dos resultados obtidos que a adição de partículas de Polianilina alterou morfológicamente as membranas, assim como seu desempenho.

Ao caracterizar a Polianilina sintetizada em laboratório, foi observado que o método de síntese definido para a fabricação da PANI produziu uma estrutura mista, ou seja, estava presente tanto a fase sal esmeraldina quanto uma segunda fase não definida, provavelmente pernigranilina ou leucoesmeraldina. Além disso, a distribuição de partículas encontrada foi bastante ampla, envolvendo diâmetros desde 0,35 μm até 150 μm .

As membranas modificadas apresentaram uma morfologia bastante única ao serem analisadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foram identificados poros maiores, a ausência da camada seletiva, a diminuição da camada inferior e grandes fases aglomeradas, com caracterização de contorno de fases, ao longo da seção transversal. Tais aglomerações podem ter ocorrido devido à baixa solubilidade da PANI, na forma sal esmeraldina, no solvente NMP.

Por conta do aumento do tamanho dos poros, a seletividade das membranas modificadas ficou comprometida. Para uma solução de Polietilenoglicol (PEG) com massa molar entre 120.000 e 150.000 g/mol, elas apresentaram rejeições entre 42,7 e 61,5%, não sendo possível concluir, com base nestes dados, sobre a classificação da membrana obtida. Contudo, considerando-se que a capacidade de rejeição das membranas segue uma distribuição normal, é plausível que a membrana obtida seja caracterizada como de ultrafiltração. Os resultados de porosidade para as membranas modificadas são apenas reflexos da morfologia obtida, sendo que as porosidades medianas variaram entre 53 e 66%.

Com relação ao desempenho de permeabilidade, as membranas modificadas apresentaram valores maiores em relação à membrana controle (100% PES). As membranas

modificadas com concentrações de 30 e 40% de Polianilina apresentaram valores medianos de fluxo de água desmineralizada de $776 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $835 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. A membrana controle (100% PES) apresentou um valor mediano de fluxo de $155 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. O aumento na permeabilidade em função da adição de partículas de Polianilina está associado à alguns fatores, como o aumento da hidrofiliicidade nas membranas modificadas, o aumento de tamanho dos poros, a ausência de camada seletiva de separação e diminuição de camada inferior e, conseqüentemente, a menor resistência da membrana ao escoamento. Desta forma, conclui-se que a Polianilina também pode ser considerada um aditivo que melhora a permeabilidade das membranas, um aspecto relevante para a sua utilização no tratamento de água.

Foi comprovado através de análises de ângulo de contato que a hidrofiliicidade das membranas aumentou em função da adição de partículas de PANI. Sendo que para a membrana modificada com maior concentração de PANI, 50%, o ângulo de contato obtido foi de 50° e para a membrana controle, 57° .

A condutividade das membranas modificadas também aumentou em função da adição de partículas de Polianilina. A condutividade mediana obtida através das membranas modificadas com concentração de 40% variou entre $1,7.10^{-6} \text{ S}$ e $7,0.10^{-6} \text{ S}$, cerca de 15 a 70 vezes maior do que a condutividade da membrana controle. Em contra-partida, durante o experimento de voltametria cíclica com as membranas modificadas não foram observadas reações de oxi-redução, nem da solução de ferro-cianeto, nem da própria Polianilina presente nas membranas, ao aplicar uma tensão variando entre $-0,2 \text{ V}$ e $0,8 \text{ V}$. Este resultado relata que apesar do aumento na condutividade em relação à membrana controle, as membranas modificadas ainda apresentam uma alta resistividade e uma baixa transferência de elétrons.

É possível correlacionar o fato das membranas modificadas não apresentarem uma condutividade elétrica satisfatória com a presença de fases aglomeradas e isoladas em sua morfologia, uma vez que essas fases podem ser compostas por PES, PANI ou uma mistura de ambos os materiais. Por conta disso, apesar da Polianilina sintetizada ter predominância da fase sal esmeraldina, essas partículas não formam um caminho contínuo para transferência de elétrons.

O objetivo deste trabalho era sintetizar uma membrana condutiva capaz de oxidar matéria em todo o seu volume ao mesmo tempo em que atua como uma barreira seletiva de filtração. As membranas modificadas obtidas, principalmente a de concentração de 40% PANI, apresentaram características de uma barreira de filtração seletiva. Com relação a ser uma membrana condutiva, relatou-se que houve incremento de condutividade, porém não o suficiente para torná-la capaz de oxidar matéria ou contaminantes em sua extensão.

Como recomendações para trabalhos futuros, são sugeridos os seguintes assuntos:

- Aperfeiçoamento e aprofundamento do método de síntese da Polianilina, incluindo o estudo de diferentes metodologias, reagentes utilizados e procedimentos. Verificar o impacto dessas alterações nas membranas modificadas;
- Considerar a utilização de ácidos protônicos funcionalizados, como por exemplo o ácido canforssulfônico, durante a síntese da Polianilina, facilitando sua solubilidade em solventes orgânicos;
- Considerar a utilização de alguns aditivos poliméricos presentes no mercado que possam melhorar a interação entre o PES e a PANI;
- Avaliar diferentes métodos de fabricação da blenda visando melhorar a solubilidade e interação entre os polímeros PES e Polianilina, exemplo: via prensagem à quente, via extrusão à quente, etc;
- Considerar a utilização de nanopartículas de Polianilina como aditivo nas membranas modificadas;
- Aplicação de ondas ultrassônicas na Polianilina sintetizada, a fim de evitar grandes aglomerações e, possivelmente, diminuir o diâmetro das partículas;
- Melhorar a classificação do tamanho da partícula de Polianilina antes de sua incorporação na solução polimérica, determinando um diâmetro máximo adequado;
- Realizar análises de EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) na microestrutura das membranas modificadas para verificar a fase aglomerada identificada;

- Utilizar um suporte condutor (uma tela metálica, por exemplo) durante os testes de voltametria cíclica;
- Utilizar menores concentrações de Polianilina visando uma melhor dispersão de partículas na solução e evitando possíveis aglomerações;
- Realização de ensaios com água natural e aplicação de tensão, a fim de avaliar o desempenho das membranas modificadas com relação à remoção de possíveis contaminantes. É interessante considerar um sistema que permita um bom contato entre a membrana e o eletrodo utilizado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WORLD BANK. **Improved water source (% of population with access)**. Disponível em: <<http://data.worldbank.org/indicator/SH.H2O.SAFE.ZS>>. Acesso em: 18 jun. 2017a.
2. WORLD BANK. **Population, total**. Disponível em: <<http://data.worldbank.org/indicator/SP.POP.TOTL?view=map>>. Acesso em: 18 jun. 2017b.
3. WORLD BANK. **Life expectancy at birth, total (years)**. Disponível em: <<http://data.worldbank.org/indicator/SP.DYN.LE00.IN?view=map>>. Acesso em: 18 jun. 2017c.
4. BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental - O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2012d.
5. ANG, W. L. et al. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants. **Desalination**, v. 363, p. 2–18, 2015e.
6. BOTTA, F. et al. Phyt'Eaux Cités: Application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. **Chemosphere**, v. 86, p. 166–176, 2012f.
7. OLUKA, S.; STEIGEN, A. L.; RANDHIR, T. O. Managing coliform contamination and chlorine by-products in urban water supply system in Uganda. **Sustainability of Water Quality and Ecology**, v. 1–2, p. 59–67, 2013g.
8. EDZWALD, J. **Water Quality and Treatment – A Handbook on Drinking Water**. 6ª edição ed. Colorado: American Water Works Association, 2011h.
9. ZHU, S. et al. Improved performance of polyamide thin- film composite nano filtration membrane by using polyethersulfone/polyaniline membrane as the substrate. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 263–274, 2015i.
10. FAIZAH, N.; WAHAB, A.; HILAL, N. Effects of polyaniline nanoparticles in polyethersulfone ultrafiltration membranes : Fouling behaviours by different types of foulant. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3134–3140, 2014j.
11. TELI, S. B. et al. Preparation, characterization and antifouling property of

polyethersulfone–PANI/PMA ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 299, p. 113–122, 2012k.

12. LAKARD, S. et al. Retention of Cu(II) and Ni(II) ions by filtration through polymer-modified membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 149, p. 1–8, 2015l.

13. RAJASEKHAR, T. et al. Oil-water emulsion separation using ultrafiltration membranes based on novel blends of poly(vinylidene fluoride) and amphiphilic tri-block copolymer containing carboxylic acid functional group. **Journal of Membrane Science**, v. 481, p. 82–93, 2015m.

14. FEKI, F. et al. Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. **Chemosphere**, v. 75, n. 2, p. 256–260, 2009n.

15. DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Management**, v. 27, n. 3, p. 380–388, 2007o.

16. VECITIS, C. D.; GAO, G.; LIU, H. Electrochemical Carbon Nanotube Filter for Adsorption , Desorption , and Oxidation of Aqueous Dyes and Anions. p. 3621–3629, 2011p.

17. LIU, H.; VECITIS, C. D. Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: Mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 374–383, 2012q.

18. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. [s.l: s.n.].

19. FOLKES, M.; HOPE, P. **Polymer Blends and Alloys**. 1ª ed. London: Blakie Academic & Profesional, 1993s.

20. RUPPRECHT, L. **Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications**. New York: Plastics Design Library, 1999t.

21. MATTOSO, L. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388–399, 1995u.

22. FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros**, v. 10, n. 3, p. 130–137, 2000v.

23. RAZALI, N. F. et al. Optimisation of polyethersulfone/polyaniline blended membranes using response surface methodology approach. **Desalination**, v. 311, p. 182–191, 2013w.
24. FARROKHZAD, H.; VAN GERVEN, T.; VAN DER BRUGGEN, B. Preparation and characterization of a conductive polyaniline/polysulfone film and evaluation of the effect of co-solvent. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3234–3243, 2013x.
25. SAPURINA, I. Y.; SHISHOV, M. A. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. **New Polymers for Special Applications**, p. 251–312, 2012y.
26. STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline preparation of a conducting ploymer (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857–867, 2006z.
27. PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. Reprint Ed ed. New Jersey: Noyes Publications, 1990aa.
28. CARLOS MIERZWA, J. **Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Águas e Efluentes - Notas de Aula**São Paulo, 2015ab.
29. BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. [s.l: s.n.].
30. FOSTER, R. J.; WALSH, D. . **Voltammetry**Elsevier, , 2005ad. (Nota técnica).
31. ASTM. **Standard Test Method for D-C Resistance or Conductance of Moderately Conductive Materials**United StatesEscola de Engenharia de Lorena, , 2014ae.
32. NOGUEIRA, F. T. **Síntese e caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana reticulada com glutaraldeído**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012af.
33. CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. [s.l: s.n.].
34. MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. United States: Kluwer Academic, 1996ah.
35. LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, in saline water conversion-II. **Advances in Chemistry**, v. 28, p. 117–132, 1963ai.

36. BARUTH, E. **Water Treatment Plant Design**. 4ª edição ed. New York: McGraw - Hill, 2005aj.
37. RUSSELL, J. **Química Geral**. 2ª edição ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994ak.
38. PELINSON, N. **Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido à eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada**. [s.l.] Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013al.
39. PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for water and wastewater treatment**. Londres: IWA, 2005am.
40. BOLONG, N. et al. Development and characterization of novel charged surface modification macromolecule to polyethersulfone hollow fiber membrane with polyvinylpyrrolidone and water. **Journal of Membrane Science**, v. 331, p. 40–49, 2009an.
41. LUO, M. et al. Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 249, p. 1–4, 2005ao.
42. FAN, Z. et al. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. v. 320, p. 363–371, 2008ap.
43. ZHAO, S. et al. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane using PANiEB as both pore forming agent and hydrophilic modifier. **Journal of Membrane Science**, v. 385–386, p. 251–262, 2011aq.
44. ZHANG, Y. et al. Synthesis and characterisation of superhydrophilic conductive heterogeneous PANI/PVDF anion-exchange membranes. **Desalination**, v. 362, p. 59–67, 2015ar.
45. GAO, G.; VECITIS, C. D. Electrochemical carbon nanotube filter oxidative performance as a function of surface chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 22, p. 9726–9734, 2011as.
46. VAN FOSSEN, K. **Point of Use Drinking Water Purification: Electrochemical Cross-Flow Filtration Device Scale-up and Evaluation**. [s.l.] Harvard school of Engineering and Applied

Sciences, 2012at.

47. GUIMAR, U.; MARY, V. **Ficha de informações de produtos químicos - ANILINA**. Disponível em: <<http://downloads.labsynth.com.br/FISPQ/rv2012/FISPQ-Anilina.pdf>>.

Acesso em: 14 nov. 2016au.

48. GUIMAR, U.; MARY, V. **Ficha de informações de produtos químicos - ÁCIDO CLORÍDRICO**. Disponível em: <<http://downloads.labsynth.com.br/FISPQ/rv2012/FISPQ-Acido Cloridrico.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2016av.

49. GUIMAR, U.; MARY, V. **Ficha de informações de produtos químicos - PERSULFATO DE AMÔNIO**. Disponível em: <<http://downloads.labsynth.com.br/FISPQ/rv2012/FISPQ-Persulfato de Amonio.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2016aw.

50. **Technical Bulletin**. Disponível em: <[file:///C:/Users/owner/Downloads/Solvay Solution Processing Guide \(1\).pdf](file:///C:/Users/owner/Downloads/Solvay%20Solution%20Processing%20Guide%20(1).pdf)>. Acesso em: 29 jan. 2016ax.

51. **Product Specification - Polyaniline Emeraldine Salt – Composite (20 wt.% polyaniline on carbon black)**. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/53/530565/530565-BULK_____ALDRICH_.pdf>. Acesso em: 29 set. 2015ay.

52. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos - NMP**. Disponível em: <http://sglab.com.br/fispq/FISPQ_Item_827.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2016az.

53. CARLOS MIERZWA, J. et al. Anion dopant effects on the structure and performance of polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 421–422, p. 91–102, 2012ba.

54. TRCHOVA, M.; STEJSKAL, J.; PROKES, I. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 840–841, 1999bb.

55. YING, L.; SHUNG, T.; KULPRATHIPANJA, S. An investigation to revitalize the separation performance of hollow fibers with a thin mixed matrix composite skin for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 276, p. 113–125, 2006bc.

56. KOGIKOSKI, S. et al. Polycaprolactone – Polyaniline Blend: Effects of the Addition of

Cysteine on the Structural and Molecular Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 863–877, 2017bd.

57. TORAY INDUSTRIES. **TORAY MEMBRANE MODULE- Instruction Manual**, 2011be.

58. LIU, J. et al. Polypyrrole blending modification for PVDF conductive membrane preparing and fouling mitigation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 494, p. 124–129, 2017bf.