



## CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CATIONICA DE POLIÓXIDO DE FENILENO SULFONADO PARA ELETRODIÁLISE

**Joana Farias Corte** – joanacortef@gmail.com

Universidade Feevale

Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas

Mestrado Profissional em Ciência dos Materiais e Processos Industriais

ERS-239, 2755

93510-250 – Novo Hamburgo – RS

**Marco Antônio Siqueira Rodrigues** – marcor@feevale.br

Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Feevale

**Ricardo Martins de Martins** – ricardomartins@feevale.br

Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Feevale

**Vanusca Dalosto Jahno** – vanusca@feevale.br

Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Feevale

**Fabricio Celso** – fabriciocelso@feevale.br

Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Feevale

**Resumo:** No Brasil não existe produção de membranas íon-seletivas, o que faz com que estes materiais sejam importados. Nesse sentido, uma membrana homogênea cationica foi sintetizada por meio da sulfonação do polióxido de fenileno (PPO). A membrana foi caracterizada por intermédio de espectrometria no infravermelho (FTIR), capacidade de troca iônica (CTI), absorção de água, grau de sulfonação e condutividade. Com o emprego da técnica FTIR, foram identificadas as bandas em  $1069\text{ cm}^{-1}$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  como características de grupos sulfônicos. A membrana apresentou 2,57 mmol/g de CTI, 45% de absorção de água e  $1,3 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$  de condutividade. Esses resultados apresentados sugerem que a membrana sintetizada e caracterizada neste trabalho é um material promissor para ser aplicado em eletrodialise.

**Palavras-chave:** eletrodialise, PPO, membrana cationica, reação de sulfonação, caracterização



## CATIONIC MEMBRANE CHARACTERIZATION OF SULFONATED POLYETHYLENE OXIDE PHENYLENE

**Resumo:** In Brazil, there is no production of ion-selective membranes, which makes these materials have to be imported. In this sense, a cationic homogeneous membrane was prepared from the product of the sulfonation of polyethylene oxide phenylene (PPO). The membrane was characterized by means of infrared spectrometry (FTIR), ion exchange capacity (IEC), water absorption, degree of sulfonation and conductivity techniques. Through FTIR analysis, bands were identified in  $1069\text{ cm}^{-1}$  and  $670\text{ cm}^{-1}$  as a characteristic of sulfonic acid groups. The membrane had a value of  $2.57\text{ mmol/g}$  related to IEC, 45% of water absorption, and  $1.3 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$  in terms of conductivity. These results suggest that the prepared and characterized membrane is a promising material in order to be applied in electro dialysis process.

**Keywords:** electro dialysis, PPO, cationic membrane, sulfonation reaction, characterization

### 1. INTRODUÇÃO

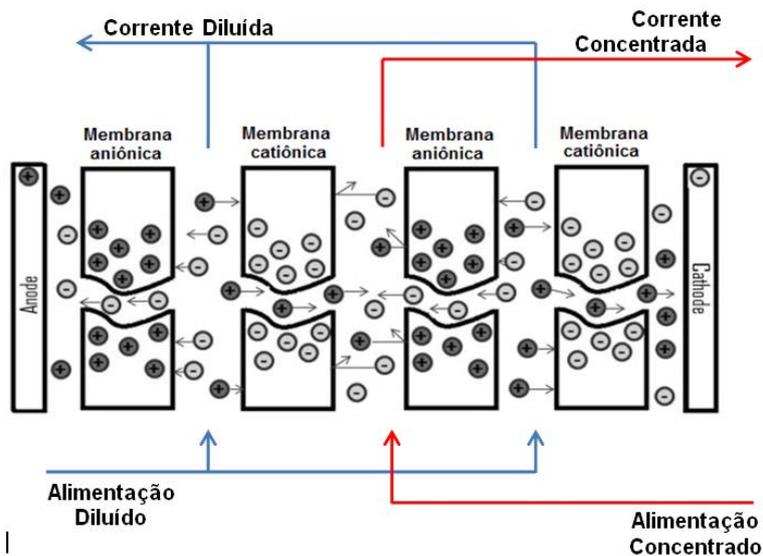
Os processos de separação por membranas consistem de um conjunto de tecnologias que podem ser empregadas para o tratamento de água e efluentes (CALABRÒ; BASILE, 2011; GOH et al., 2015). Estas tecnologias são baseadas no emprego de membranas artificiais com a capacidade de controlar a taxa de permeação de determinadas espécies químicas através das mesmas (SINGH; HANKINS, 2016). Esses processos de separação por membranas são considerados limpos, por não ser necessária a utilização de quantidades excessivas de reagentes, tampouco requererem altas temperaturas durante a operação (GHALLOUSSI et al., 2013).

As tecnologias de membranas podem ser divididas em diversas técnicas de separação, para as quais o tipo de membrana, a força motriz utilizada para a separação e o tipo de material que permeará pela membrana são peculiaridades de cada técnica (CALABRÒ; BASILE, 2011).

A tecnologia de eletrodialise é um processo de separação que utiliza membranas íon-seletivas sob a influência de uma diferença de potencial elétrico e tem como objetivo separar íons de uma solução (STRATHMANN, 2010). Células de eletrodialise consistem de pacotes de membranas catiônicas e aniônicas dispostas de forma alternada entre dois eletrodos, um cátodo e um ânodo. À medida que uma solução com íons é alimentada ao sistema, uma corrente contínua é aplicada através da célula, forçando os íons positivos (cátions) migrarem para a direção do cátodo, enquanto os íons negativos (ânions) são atraídos para o ânodo (SINGH; HANKINS, 2016; STRATHMANN, 1995).

As membranas de troca iônica são carregadas com cargas positivas ou negativas, sendo que estas cargas excluem parcialmente ou completamente os íons de mesma carga e possibilitam a permeação de íons com carga oposta, conforme apresentado na Figura 1. Desta forma, as membranas aniônicas têm fixadas cargas positivas e agem durante o processo excluindo os íons positivos e permitindo a permeação dos íons negativos. O contrário acontece com as membranas catiônicas, que são carregadas com grupos aniônicos, permitindo a passagem dos íons positivos e excluindo os negativos (BUNANI; KABAY, 2016).

Figura 1 - Sistema de Eletrodialise



Fonte: Adaptado de Scarazzato e colaboradores (2015)

O canal de alimentação por onde é transportada a solução a ser tratada é delimitado por uma membrana catiônica e uma aniônica. Dessa forma, ao longo do processo, serão obtidas duas correntes: uma concentrada em cátions e ânions e outra diluída em relação às mesmas espécies químicas anteriores. (STRATHMANN, 2010).

Esse processo de separação é de grande interesse, pois permite uma alta qualidade de efluente tratado, o que possibilita o reúso deste pela indústria. A eficácia de sistemas de eletrodialise depende das propriedades das membranas íon-seletivas, que constituem os principais componentes destes sistemas (TANAKA, 2015).

Em geral, as propriedades desejadas para membranas de troca iônica utilizadas em eletrodialise são:

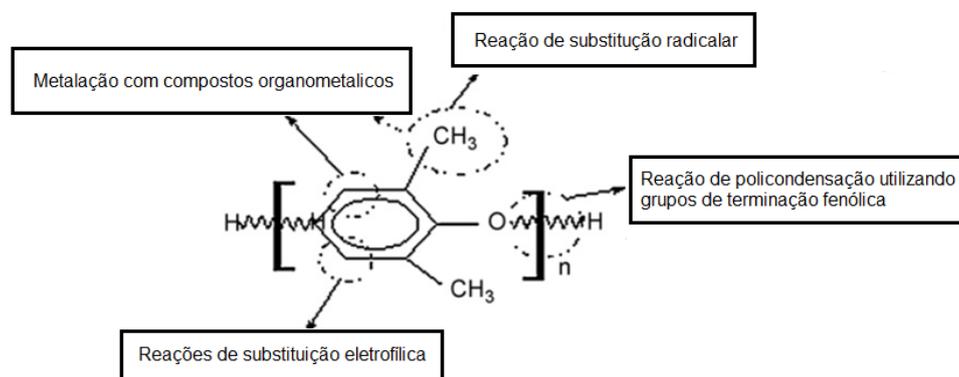
- alta permselectividade: a permselectividade refere-se à capacidade que a membrana possui de permitir a permeação de alguns íons mais facilmente que outros (VOGEL; MEIER-HAACK, 2014).
- baixa resistência elétrica: A resistência elétrica está relacionada ao consumo de energia do processo de eletrodialise, ou seja, quanto menor a resistência da membrana à passagem dos íons, menor será o consumo de energia do processo (VOGEL; MEIER-HAACK, 2014).
- boa resistência mecânica e estabilidade dimensional: a caracterização mecânica das membranas íon-seletivas inclui a determinação da espessura, inchamento, estabilidade dimensional, tensão de deformação e permeabilidade hidráulica (VOGEL; MEIER-HAACK, 2014).
- estabilidade química: membranas de troca iônica devem ser estáveis na presença de produtos químicos na faixa de pH de 0 a 14 e na presença de agentes oxidantes (VOGEL; MEIER-HAACK, 2014).

Existem poucos polímeros comerciais que podem ser utilizados eficientemente como membranas de troca iônica, sendo necessário, na maioria dos casos, realizar modificações em uma matriz polimérica ou combinar polímeros, para que o material se torne adequado para desempenhar seu papel como membrana (MULLER, 2013). Uma vez que as membranas comerciais existentes são

importadas e de alto custo, há uma constante busca por novos materiais que possam ser utilizados para este fim. Polímeros de hidrocarbonetos aromáticos têm sido investigados como alternativa às membranas comerciais, como, por exemplo, o PEEK, SEBS, PVDF, PS e PPO.

O polióxido de fenileno (PPO) é um polímero com estrutura molecular que permite diversos tipos de reação Figura 2. Além disso, possui excelentes propriedades mecânicas e térmicas, sendo um bom formador de filmes. Para a preparação de membranas homogêneas catiônicas com o PPO, a principal reação utilizada é a sulfonação. Esta é realizada a partir de uma reação de substituição eletrofílica, que tem como objetivo introduzir grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) na matriz polimérica e tornar as referidas membranas condutoras de cátions e hidrofílicas (XU; WU; WU, 2008).

Figura 2. Modificações na estrutura do PPO



Fonte: Adaptado de Xu, Wu, Wu (2008)

O objetivo deste trabalho foi caracterizar membranas produzidas a partir da sulfonação do PPO, por intermédio da técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), bem como avaliar sua condutividade, absorção de água e capacidade de troca iônica.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A membrana utilizada neste trabalho foi sintetizada na Universidade Feevale por meio da sulfonação do PPO. O sistema utilizado na reação de sulfonação foi composto de um reator com 5 bocas conectado a um condensador Allihn, um agitador mecânico com hélice de teflon e um termômetro. A reação ocorreu em temperatura controlada, com a utilização de um banho termostático e se manteve todo o tempo em atmosfera inerte. Após a reação, o polímero foi precipitado em água e lavado até ser obtido pH neutro. Após a neutralização, o polímero foi convertido da sua forma ácida  $\text{SO}_3\text{H}$  para sua forma salina  $\text{SO}_3\text{Na}$  e seco em estufa de circulação. A membrana foi preparada, empregando-se o método *casting*, com o uso de solvente apropriado.

### 2.1 Espectrometria no infravermelho

A análise de infravermelho foi realizada no equipamento da marca Perkin Elmer e modelo Spectrum Two com acessório Universal ATR *sample base plate* Diamond. Foram utilizadas varreduras de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .



## 2.2 Determinação da capacidade de troca iônica (CTI)

Para determinação da CTI das membranas, foi utilizado o método de titulação, conforme descrito por Muller (2013). O método consiste na prévia secagem de pedaços de aproximadamente 1x1 cm de membrana durante 24 horas a 40°C. Após a determinação da massa das membranas, estas foram imersas em uma solução de HCl 1 M por 72 horas. Após, as membranas foram lavadas e imersas em 50 mL de solução de NaCl 1 M por 24 horas para promover a substituição dos íons H<sup>+</sup> da membrana pelos íons Na<sup>+</sup>. A CTI foi determinada através da titulação com NaOH 0,005 M, em triplicata e calculada por meio da Equação 1. Três amostras de membrana foram utilizadas para a caracterização. (1)

$$CTI = \frac{\text{Concentração NaOH} - \text{Volume NaOH}}{M_{\text{seca}}}$$

O grau de sulfonação foi obtido utilizando os resultados de capacidade de troca iônica. A relação entre a CTI e o % de sulfonação está apresentada na Equação 2. (2)

$$\% \text{Sulfonação} = \frac{120 * CTI}{1000 + 120 * CTI - 200 CTI}$$

## 2.3 Absorção de água

A absorção de água foi determinada conforme descrito por Muller (2013). Inicialmente, as membranas foram equilibradas em água deionizada à temperatura ambiente e sua massa ( $M_{\text{úmida}}$ ) foi medida. Após a secagem em estufa de circulação de ar a 40°C, a massa foi medida novamente ( $M_{\text{seca}}$ ). A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença entre as massas úmida e seca, conforme a Equação 3. A média de absorção de água foi expressa em porcentagem. Para cada uma das membranas, a caracterização foi realizada em triplicata. (3)

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

## 2.4 Condutividade por impedância eletroquímica

A condutividade das membranas foi calculada a partir de medidas de resistividade realizadas em uma amostra retangular de membrana inserida em uma célula eletroquímica com medida no sentido longitudinal. O equipamento utilizado foi o Solartron SI 1260 com módulo/software Zplot®, em modo de varredura de frequências entre 1 Hz e 1.10<sup>7</sup> Hz, na temperatura de 20°C e a 100% de umidade relativa. Para cada uma das membranas, foram caracterizadas três amostras. A Equação 4 foi utilizada para determinação da condutividade:

(4)

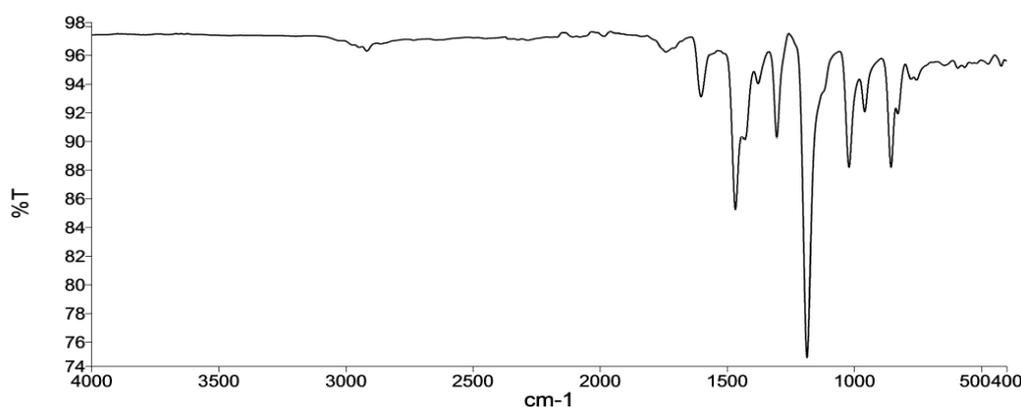
$$\sigma = \frac{C}{R \cdot E \cdot L}$$

na qual:  $\sigma$  é a condutividade iônica (S/cm); C é o comprimento da amostra na célula (cm); R é a resistividade medida no ensaio (ohm); E é a espessura da amostra na célula (cm) e L é a largura da amostra na célula (cm) (CIUREANU; MIKHAILENKO; KALIAGUINE, 2003; MIKHAILENKO et al., 2004).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PPO sulfonado foi caracterizado através da espectrometria no infravermelho para identificação das bandas características dos grupos  $\text{SO}_3^-$ , os quais são responsáveis pela funcionalização do polímero, ou seja, pela característica de membrana catiônica. A Figura 3 apresenta o espectro na região do infravermelho do PPO sem modificações.

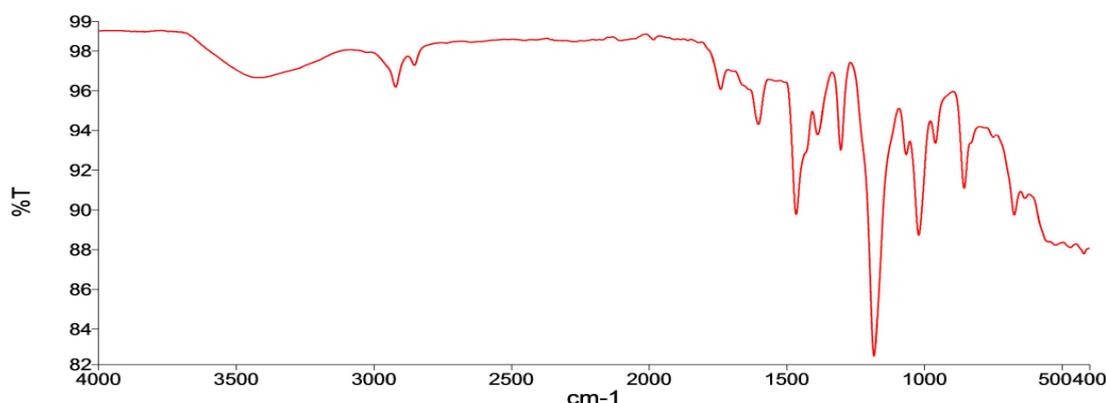
Figura 3 - Espectro na região do infravermelho do PPO



Conforme apresenta o espectro de absorção no infravermelho do PPO, foi possível observar a banda em  $2920 \text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_3$ . Também é possível verificar o estiramento assimétrico do mesmo grupo (em torno de  $2870 \text{ cm}^{-1}$ ) e a deformação axial de C-H (do grupo  $\text{CH}_3$ ) por volta de  $2950 \text{ cm}^{-1}$ . A absorção acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  se refere aos grupos aromáticos. Entre  $2000 \text{ cm}^{-1}$  e  $1650 \text{ cm}^{-1}$  aparecem bandas fracas de combinação e de harmônicas, também características do grupo aromático. Em  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1474,2 \text{ cm}^{-1}$  e  $1422,7 \text{ cm}^{-1}$ , observam-se as vibrações que envolvem a deformação axial das ligações carbono-carbono do anel aromático. As bandas intensas em  $860 \text{ cm}^{-1}$  e  $824 \text{ cm}^{-1}$  provêm da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. Em  $1189 \text{ cm}^{-1}$  e  $1113 \text{ cm}^{-1}$  são observadas as bandas características da ligação C-O-C (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2012).

Por sua vez, o espectro na região do infravermelho do PPO sulfonado (SPPO) está apresentado na Figura 4. O aparecimento da banda em  $3400 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado com os grupos OH das moléculas de água absorvidas pelo material. A banda em  $1069 \text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento da ligação S-O do grupo sulfônico e a banda em  $670 \text{ cm}^{-1}$ , à vibração da ligação C-S (GUAN et al., 2005; LU et al., 2007; SOBRADOS et al., 2007).

Figura 4 - Espectro na região do infravermelho do PPO sulfonado (SPPO)



As propriedades, como capacidade de troca iônica (CTI), absorção de água e condutividade, foram avaliadas e os resultados obtidos foram comparados com uma membrana comercial de eletrodialise, conforme apresenta Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades da membrana SPPO e Hidrodex

Amostra	CTI (mmol/g)	Absorção de água (%)	Condutividade (S/cm)	Grau de sulfonação (% mol)
SPPO	2,57	45	$1,3 \times 10^{-2}$	42
Hidrodex	2,58	57,4	$4,2 \times 10^{-3}$	--

A membrana preparada a partir da sulfonação do PPO apresentou 42%mol de grau de sulfonação e características bem semelhantes à membrana comercial da marca Hidrodex.

A capacidade de troca iônica é a característica que está relacionada com a quantidade de sítios ativos da membrana, ou seja, quantos grupos sulfônicos a membrana tem disponível para trocar íons com o meio em que está inserida. É possível verificar que a membrana SPPO apresentou valor de CTI praticamente igual ao da membrana comercial, o que é muito interessante, visto que as duas possuem a mesma quantidade de sítios ativos para desempenhar o papel de trocar íons.

As membranas sulfonadas, quando expostas à água ou a ambientes úmidos, absorvem certa quantidade de água (mais de 20 moléculas de água por grupo sulfônico) e incham, formando uma rede aquosa interconectada por toda a matriz polimérica. Como se pode perceber, a membrana caracterizada neste trabalho apresentou 45% de absorção de água, valor 21,6% abaixo da membrana comercial Hidrodex, que apresentou 57,4%.

Por fim, no tocante à análise dos resultados de condutividade, a membrana de SPPO apresentou um valor deste parâmetro em torno de 3 vezes maior do que aquele atribuído à membrana comercial Hidrodex. Esse resultado é muito importante, visto que a condutividade é uma das propriedades mais relevantes para membranas de troca iônica (AHN et al., 2015). A alta condutividade da membrana de SPPO pode sugerir que ela apresentará menor resistência à passagem dos íons durante o processo de eletrodialise, e isso resultará em um processo com menor consumo de energia.

### 3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados mostrados indicam que a membrana caracterizada neste trabalho possui boas propriedades que validam seu emprego em processos de tratamento de água e efluentes. A



membrana de SPPO demonstrou propriedades de capacidade de troca iônica e absorção de água muito semelhantes à da membrana comercial Hidrodex. Para a condutividade, a membrana de SPPO apresentou valores 3x maiores que a membrana de comparação. Essas propriedades sugerem que a sua aplicação em eletrodialise possa ser satisfatória, denotando um material com alta capacidade de trocar íons e baixo consumo de energia.

## REFERÊNCIAS

- AHN, K. et al. Fabrication of low-methanol-permeability sulfonated poly(phenylene oxide) membranes with hollow glass microspheres for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 309–319, 2015.
- BUNANI, S.; KABAY, N. Water Treatment by Electromembrane Processes. In: **Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment**. [s.l: s.n.]. p. 181–214. 2016.
- CALABRÒ, V.; BASILE, A. Fundamental membrane processes, science and engineering. In: **Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications**. [s.l: s.n.]. p. 3–21. 2011.
- CIUREANU, M.; MIKHAILENKO, S. D.; KALIAGUINE, S. PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 82, n. 1-4, p. 195–206, 2003.
- COMMER, P. et al. The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes. **Fuel Cells**, v. 2, n. 34, p. 127–136, 2002.
- GHALLOUSSI, R. et al. Ageing of ion-exchange membranes in electro dialysis: A structural and physicochemical investigation. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 68–78, 2013.
- GOH, P. S. et al. Recent trends in membranes and membrane processes for desalination. **Desalination**, v. 391, p. 43–60, 2015.
- GUAN, R. et al. Development and characterization of homogeneous membranes prepared from sulfonated poly(phenylene oxide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, p. 1244–1250, 2005.
- KERRES, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. January 2000, p. 3–27, 2001.
- LU, D. et al. Composite membrane of sulfonated poly(phenylene oxide) doped with phosphosilicate gels for direct methanol fuel cell. **Polymer Bulletin**, v. 58, n. 4, p. 673–682, 2007.
- MIKHAILENKO, S. D. et al. Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). **Journal of Membrane Science**, v. 233, n. 1-2, p. 93–99, 2004.
- MULLER, Franciélli. Membranas Poliméricas Íon Seletivas Aniônicas e Catiônicas Para Uso em Eletrodialise. 2013. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Escola de Engenharia Programa, Universidade do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.



SILVERTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 490 p. Tradução de Ricardo Bicca Alencastro.

SINGH, R.; HANKINS, N. P. Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. In: **Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment**. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. p. 15–52. 2016.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 225, n. 030613 n.1-2, p. 63–76, 2003.

SOBRADOS, I. et al. NMR and electrical conductivity studies of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) ionomers. v. 178, p. 1049–1057, 2007.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related processes. In: **Membrane separation technology, principles and applications**. [s.l.] Elsevier, 1995. p. 213 –281.

STRATHMANN, H. **Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2010. v. 2

TANAKA, Y. Preparation of Ion Exchange Membranes. **Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Application**, v. 5193, n. 07, p. 3–16, 2015.

VOGEL, C.; MEIER-HAACK, J. Preparation of ion-exchange materials and membranes. **Desalination**, v. 342, p. 156–174, 2014.

XU, T.; WU, D.; WU, L. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)—A versatile starting polymer for proton conductive membranes (PCMs). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 9, p. 894–915, set. 2008.