

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
SISBI/UFU

MON
54
B8181
TES/MEM



1000219526

***Síntese e Caracterização de Membranas de Troca
Iônica a Partir de Copos e Pratos de Poliestireno
Descartado***

Larissa Reis Brandão

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosana Maria Nascimento de
Assunção

Uberlândia
2004

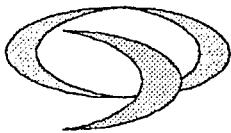
Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

***Síntese e Caracterização de Membranas de Troca
Iônica a Partir de Copos e Pratos de Poliestireno
Descartado***

Larissa Reis Brandão
Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em Química
como requisito parcial à
obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosana Maria Nascimento de
Assunção

Uberlândia
2004



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
e-mail: cpqquimica@ufu.br
Fone/Fax: 3239-4385

ALUNA: LARISSA REIS BRANDÃO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5022406-6

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Síntese de Caracterização de Membranas de Troca Iônica a partir de Copos e Pratos de Poliestireno Descartados”

ORIENTADOR: PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica no dia 14 de dezembro de 2004 às 15:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

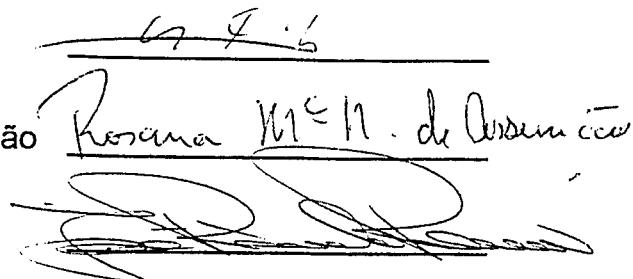
NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
(Universidade Federal de Uberlândia)

Profª. Drª. Rosana Maria Nascimento de Assunção
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. José Ricardo Romero
(Universidade de São Paulo/Rib.Preto/P)



Uberlândia, 14 de dezembro de 2004.

Dedico os esforços aqui realizados ao **Fernando**, uma pessoa muito especial e companheira que sempre me ajudou e incentivou, não me deixando nunca desistir e que, principalmente, com muito carinho e amor soube entender minha ausência.

Aos meus pais **Geraldo** e **Geralda**, pessoas muito especiais que me ensinaram a sempre lutar pelos meus sonhos e por aquilo que acredito.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho, pela orientação e pela confiança a mim dedicada;
- À prof^a. Dr^a. Rosana Maria do Nascimento Assunção, pela co-orientação e paciência com que me incentivou em muitos momentos;
- A Rose, amiga de toda esta jornada;
- Aos colegas de laboratório pela ajuda e colaboração;
- Ao Instituto de Química da UFU, pela oportunidade concedida;
- A minha irmã Thatiana e minha sobrinha Lorena, que sempre me transmitiram confiança e estímulo;
- A Adriana, Betina e Grasiele, pelas discussões, amizade e momentos de descontração;
- Em especial a Carla, pela imprescindível colaboração num momento muito delicado;
- À Prof^a. Dr^a. Sandra Terezinha de Farias Furtado, pelo uso do FTIR;
- Ao Sr. Gentil B. Lopes pelos serviços de vidraria prestados;
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma das atividades do processo de triagem.....	3
Figura 2. Reação de polimerização do poliestireno.....	5
Figura 3. Reação de transferência de cadeia.....	6
Figura 4. Poliestireno atático.....	7
Figura 5. Poliestireno sindiotáctico.....	8
Figura 6. Representação dos dois tipos de membranas: (a) homogênea e (b) heterogênea.....	16
Figura 7. Aparato experimental para preparação das membranas “casting”.....	24
Figura 8- Esquema do viscosímetro de Ostwald.....	26
Figura 9- Esquema da aparelhagem para as medidas de viscosidade e de sorção.....	27
Figura 10- Esquema do copo de Payne.....	28
Figura 11. Sistema para sorção das membranas.....	30
Figura 12. Esquema representativo da reação de sulfonação homogênea: (A) Formação do sulfato de acetila e (B) sulfonação do poliestireno.....	32
Figura 13. Mecanismo proposto para a reação de sulfonação homogênea do poliestireno.....	33
Figura 14. Mecanismo proposto para a reação de sulfonação heterogênea do poliestireno.....	34
Figura 15. Espectros na região do infravermelho: (A) PS _R e (B) PSS _R	35
Figura 16. Espectros na região do infravermelho: (A) PS _V e (B) PSS _V	38
Figura 17. Espectros na região do infravermelho: (A) membrana do PSS _R , (B) membrana do PSS _V	41
Figura 18. Espectro na região do infravermelho para a resina de troca iônica.....	43
Figura 19. Gráficos de viscosidade reduzida (η_{sp}/c) em função da concentração.....	51
Figura 20. Gráficos de Δm em função de Δt para os PS _R e PS _V	53
Figura 21. Gráficos de Δm em função de Δt para os PSS _R e PSS _V	54

Figura 22. Gráficos de cinética de sorção para as membranas de PSS _R e PSS _V ...	58
Figura 23. Gráficos de cinética de sorção reduzida para as membranas de PSS _R e PSS _V	60
Figura 24. Gráficos de m_t/m_{eq} em função de $t^{1/2}$	61
Figura 25. Gráficos de m_t/m_{eq} em função de $t^{1/2}l^{-1}$	63
Figura 26. Gráfico de m_t/m_{eq} em função de $t^{1/2}$, para um comportamento de sorção não Fickiano.....	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de termoplásticos.....	2
Tabela 2. Principais bandas de absorção do PS _R e PSS _R	36
Tabela 3. Principais bandas de absorção do PS _V e PSS _V	39
Tabela 4. Principais bandas de absorção das membranas de PSS _R	41
Tabela 5. Principais bandas de absorção das membranas de PSS _V	42
Tabela 6. Principais bandas de absorção da resina de troca iônica Amberlite IR 120.....	43
Tabela 7. Valores obtidos de IEC para as membranas de PSS _V e PSS _R	45
Tabela 8. Valores das concentrações, tempos de escoamento, η relativo e η_{sp} para o PSS _V	49
Tabela 9. Valores das concentrações, tempos de escoamento, η relativo e η_{sp} para o PSS _R	49
Tabela 10. Valores de c e η_{sp}/c para o PSS _V	50
Tabela 11. Valores de c e η_{sp}/c para o PSS _R	50
Tabela 12. Valores de fluxos e coeficientes de permeabilidade obtidos para os PS e seus respectivos PSS.....	56
Tabela 13. Valores dos coeficientes de solubilidade das membranas.....	64
Tabela 14. Valores de porcentagem de água nas membranas.....	65
Tabela 15. Valores obtidos para as medidas de transporte.....	66

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1. Síntese e caracterização do poliestireno sulfonado.....	23
2.2. Produção das membranas.....	24
2.3. Caracterização das membranas.....	25
2.3.1. Capacidade de troca iônica.....	25
2.3.2. Viscosidade.....	26
2.3.3. Medidas de fluxo de água.....	28
2.3.4. Sorção de água em polímeros e determinação do coeficiente de difusão.....	30
2.3.5. Espectroscopia na região do infravermelho.....	31
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
3.1. Reação de sulfonação do poliestireno.....	32
3.2. Comparação entre as membranas de PSS e a resina de troca iônica Amberlite IR 120	40
3.3. Capacidade de troca.....	45
3.4. Viscosidade.....	49
3.5. Fluxo de água.....	53
3.6. Coeficiente de difusão.....	46
3.7. Porcentagem de água.....	65
4. CONCLUSÕES.....	67
5. TRABALHOS FUTUROS.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas membranas de poliestireno sulfonado produzido a partir da reciclagem de copos e pratos plásticos pós-consumo. O poliestireno foi reciclado quimicamente por meio de reação de sulfonação dos anéis aromáticos, que introduziu no material, grupos ativos (SO_3H). A título de comparação, também foram sintetizadas membranas de poliestireno sulfonado virgem. As membranas produzidas foram caracterizadas por medidas de sorção e fluxo de água, viscosidade, capacidade de troca iônica (IEC) e espectroscopia na região do infravermelho.

Comparando-se os espectros na região do infravermelho da resina de troca iônica Amberlite IR 120 com os das membranas, percebe-se que as bandas de absorção atribuídas à deformação angular C-H fora do plano do anel aromático e ao estiramento simétrico SO_2 da resina estão deslocadas em relação às das membranas. Estes deslocamentos se devem, provavelmente, às ligações cruzadas existentes na estrutura da resina, ligações estas produzidas pelo agente intercruzante divinilbenzeno (DVB).

A resina citada acima foi utilizada como parâmetro de comparação para caracterizar as membranas de troca iônica. Constatou-se que a diferença entre os valores de IEC das membranas e da resina é de aproximadamente 40%. No entanto, deve-se ressaltar também a diferença na porcentagem de grupos sulfônicos que na resina de troca iônica comercial é de aproximadamente 35%, enquanto nas membranas este valor é menor que 25 %, portanto, pode-se dizer que praticamente não existe diferença entre as capacidades de troca iônica da resina e das membranas produzidas, o que assegura a boa performance das membranas.

A ‘1^a Lei de Fick de difusão’ foi usada para analisar os dados de transporte para as membranas. Essas investigações mostraram que o coeficiente de solubilidade para a membrana de PSS_R é maior que para a de PSS_V , devido ao menor enovelamento das cadeias da macromolécula que é causado pela menor massa molar. A menor massa molar foi verificada através do menor valor de viscosidade intrínseca

obtido para o PSS_R, pois a viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a massa molar dos polímeros. O coeficiente de permeabilidade da água através das membranas de poliestireno sulfonado é dez vezes maior que nos filmes de PS, o que comprova que a sulfonação aumenta a permeabilidade das membranas. Isto se deve à introdução dos grupos ativos SO₃H que tornam o PSS hidrofilico, pois possuem grande afinidade pela água. Foi constatado que o coeficiente de difusão para a água através das membranas é menor para a membrana de poliestireno reciclado. O fator que conduz a este resultado é a maior porcentagem de água das membranas de PSS_R, que causa uma diminuição do coeficiente de difusão devido à formação de clusters.

ABSTRACT

In this work, membranes of sulfonated polystyrene were produced through the recycling of post-consumption plastic cups and plates. The polystyrene was chemically recycled through the reaction of sulfonation of the aromatic rings, which added active (SO_3H) groups into the material. In order to compare, sulfonated virgin polystyrene membranes were also produced. Such membranes were characterized through water sorption, water flux, viscosity, ion exchange capacity (IEC) and infrared spectroscopy.

When comparing the ion exchange resin Amberlite IR 120 and the membranes' infrared spectra, one can notice that the resin absorption bands attributed to the out-of-plane C-H bending and to the symmetric SO_2 stretching are dislocated. These dislocations are probably due to the existing cross-links in the resin structure, which were produced by the cross-link agent divinylbenzene (DVB).

The resin which was mentioned above was used as a parameter of comparison in order to characterize the ion exchange membranes. We concluded that the difference between the IEC values of the membranes and the resin is about 40%. However, it also should be noticed that the difference concerning to the sulfonic group percentage is about 35% in the commercial ion exchange resin, while in the membranes this value is lower than 25%. Thus, it can be said that there is practically no difference between the ion exchange capacity of the resin and that of the membranes.

The 'first Fick's law' was used to analyze the transport data for the membranes. These investigations showed that the solubility coefficient for the PSS_R membrane is higher than the one for PSS_V due to the lower coiling of the macromolecule chains, which is caused by the lower molar weight. The lower molar mass was verified through the lower intrinsic viscosity value obtained for PSS_R , since the intrinsic viscosity is directly related to the molar weight of polymers. The coefficient of water permeability through the sulfonated polystyrene membranes is ten times higher than through the PS membranes, what confirms that the sulfonation

reaction increases the membrane permeability. This is due to the introduction of the active SO₃H groups which make the PSS hydrophilic since they have a great affinity to the water. It was verified that the coefficient of water diffusion for the membranes is lower than for the recycled polystyrene membrane. The factor that leads to this result is the higher water percentage of the PSS_R membranes, which cause a diminishing in the coefficient of diffusion due to the production of clusters.

1. INTRODUÇÃO

A chegada do século XX representou um novo passo importante, no qual se desenvolveu aquilo que hoje se pode chamar “a química moderna”.

Os materiais sintéticos vieram revolucionar a área de aplicações já conhecidas, e abrir um enorme campo de possibilidades. Essa contribuição permitiu que um imenso número de pessoas pudesse ter acesso a bens e produtos que até então lhes eram completamente inacessíveis.

Entre esses materiais sintéticos, estão os termoplásticos, polímeros que, sob ação do calor, amolecem ou fundem tomando a forma do molde. Com o resfriamento do material dentro do molde, a peça final é obtida.

Ao longo dos anos, eles foram ocupando cada vez mais espaço em aplicações que tradicionalmente utilizavam outros tipos de materiais, como o ferro, o aço, o alumínio, metais e ligas não ferrosos, vidro, etc. Esse avanço foi motivado pela versatilidade dos termoplásticos, suportado por uma forte inovação tecnológica, que permitiu a reprodução das propriedades dos outros materiais, muitas vezes com vantagem. A possibilidade de balanços de propriedades é infinita, pois existem diversos tipos de polímeros disponíveis. Além disso, existe a possibilidade de adição de cargas reforçantes, e vários tipos de aditivos com finalidades específicas, tais como auxiliares de processamento, estabilizantes térmicos e contra a degradação por ação da radiação ultravioleta, etc. Complementando a gama de possibilidades, é possível a produção de blends, combinando as vantagens de polímeros diferentes. Com isso, os ganhos em produtividade obtidos devido à facilidade de processamento dos termoplásticos, aliado à sua boa performance, possibilitaram a obtenção de vantagens significativas sobre os materiais tradicionais. Vale lembrar o leque de vantagens já bem conhecido como a possibilidade de produção de peças com auto grau de complexidade (praticamente não há limitação em termos de “design”) aliada à menor densidade, possibilitando um ganho no peso da peça, a facilidade de transformação e consequentemente sua reciclagem, o encurtamento dos ciclos de produção [1].

Na tabela 1 são apresentados alguns tipos de termoplásticos.

Tabela 1. Tipos de termoplásticos.

Nome	Símbolo	Emprego
Poli (tereftalato de etileno)	PET	Garrafas de refrigerantes, produtos farmacêuticos, fibras sintéticas, etc.
Polietileno de alta densidade	PEAD	Engradados de bebidas, garrafas de álcool e produtos químicos, tambores, tubos para líquidos e gases, tanques de combustível, etc.
Poli (cloreto de vinila)	PVC	Frascos de água mineral, tubos e conexões para água, calçados, equipamentos médico-cirúrgicos, lonas, etc.
Polietileno de baixa densidade	PEBD	Embalagens de alimentos, sacos industriais, lonas agrícolas, filmes flexíveis, etc.
Polipropileno	PP	Embalagens de massas alimentícias e biscoitos, potes de margarina, seringas descartáveis, utilitários domésticos, etc.
Poliestireno	PS	Copos descartáveis, placas isolantes, aparelhos de som e de televisão, revestimento de geladeiras, etc.

Com o dinamismo dos acontecimentos que vêm ocorrendo nos últimos tempos, diversos desafios vão surgindo. Um deles é a grande resistência dos termoplásticos aos agentes atmosféricos.

Eles parecem durar uma eternidade e tememos que a nossa civilização possa um dia vir a ficar sepultada numa pilha imensa de detritos de plásticos usados. Mas o engenho e a arte que levaram à produção destas substâncias estão encontrando maneiras de eliminar o lixo e a poluição que elas causam, através da reciclagem em que muitos podem ser reaproveitados.

A reciclagem situa-se entre as mais destacadas questões emergentes no mundo, tanto pela contribuição que pode dar ao desempenho das empresas, pelos vieses da economia de custos, matérias-primas e insumos, quanto pelos resultados ambientais decorrentes da queda de produção de resíduos. A reciclagem dos plásticos constitui parte importante do ciclo de transformação de resíduos sólidos. As técnicas de reciclagem dos resíduos industriais pós-consumo podem ser:

Reciclagem mecânica: transformação de resíduos plásticos em grânulos para a fabricação de novos produtos.

Reciclagem energética: recuperação de energia térmica intrínseca dos resíduos plásticos.

Reciclagem química: conversão de resíduos plásticos em matérias petroquímicas básicas.

A etapa inicial e mais importante para a reciclagem é a triagem, que pode ser efetuada no local da reciclagem, no próprio ponto de geração dos resíduos (denominada coleta seletiva), ou em usinas destinadas a essa finalidade, conforme é apresentado no fluxograma das atividades realizadas nesse processo.

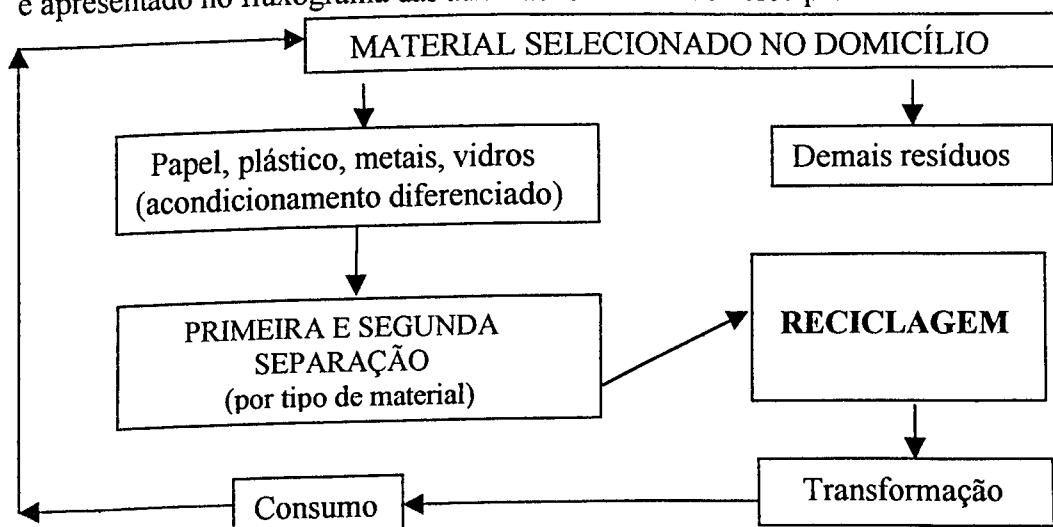
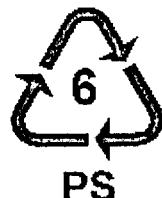


Figura 1. Fluxograma das atividades do processo de triagem.

A identificação dos plásticos pode ser feita de várias formas, sendo facilmente reconhecidos através de um código utilizado em todo o mundo. No Brasil, o código de identificação foi estabelecido pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), na norma NBR-13.230. O poliestireno (PS), termoplástico reciclado neste trabalho, é identificado pelo símbolo de reciclagem e pelo número 6.



No Brasil, são geradas mais de 570 mil tonelada/ano de resíduos plásticos industriais, agrícolas e urbanos, perfazendo uma pequena parcela (6,0% a 10% em peso) do volume total dos resíduos sólidos. A contribuição do plástico, embora pequena, traz consigo um aspecto negativo que é o seu volume aparente ou lixo visual [2].

No Japão, a reciclagem mais utilizada é a energética, pois a preocupação maior dos japoneses é a obtenção e/ou recuperação de energia [3].

Enfim, nos últimos anos, seja por razões econômicas e/ou pela necessidade de se preservar o meio ambiente, a reciclagem de materiais tem crescido, envolvendo interesses comerciais, técnico-científicos e ecológicos, mobilizando instituições, empresas e fundamentalmente nossa sociedade.

Neste trabalho, foi reciclado o poliestireno (PS), o mais antigo termoplástico fabricado comercialmente no mundo que é usado na produção de copos e pratos descartáveis (reciclados neste trabalho), placas isolantes, aparelhos de som e de TV, revestimento de geladeiras, etc. Convém mencionar que a reciclagem do PS representa, no momento, uma potencialidade, pois atualmente é desprezível a participação do PS reciclado em relação ao seu consumo, inclusive nos países desenvolvidos [4].

O PS é um polímero produzido através de uma polimerização em cadeia que também recebe o nome de polimerização vinílica radicalar, porque ocorre em condições favoráveis à formação de radicais, na presença de um iniciador, como por exemplo, peróxido de benzoila, e nos carbonos da ligação dupla, que são os grupos vinílicos. Ela envolve a adição de radicais livres à dupla ligação do

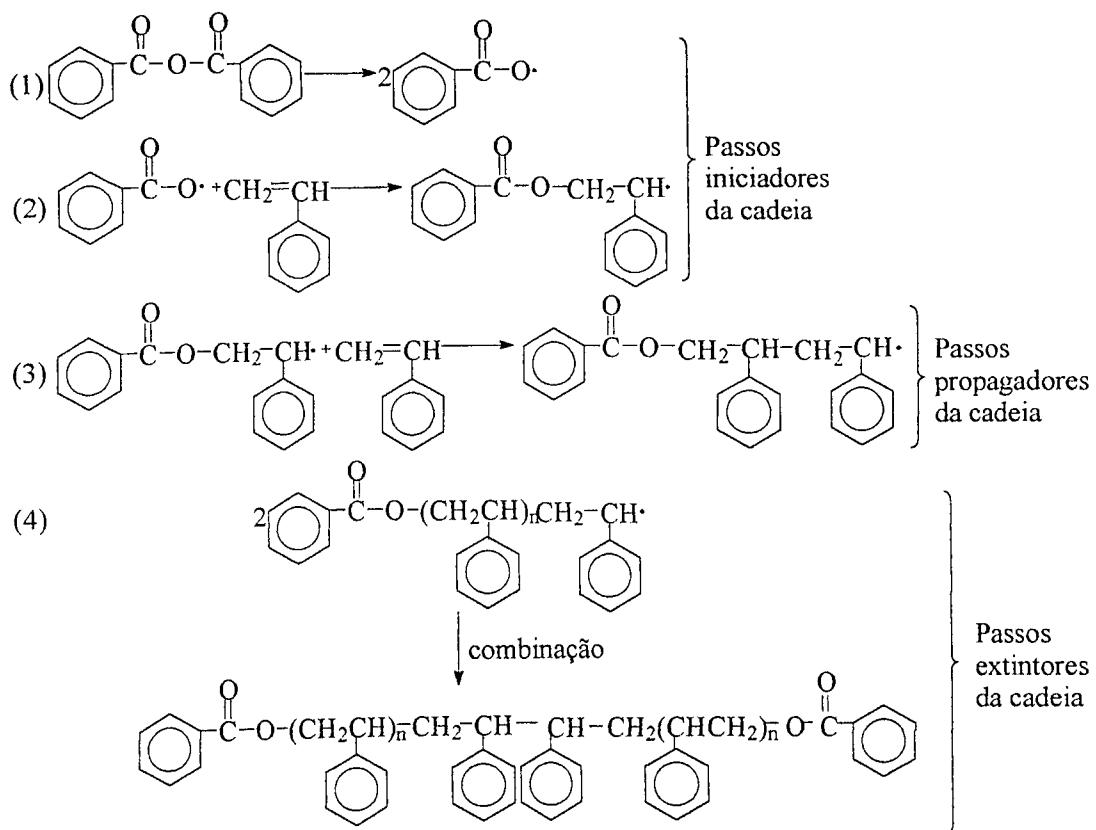


Figura 2. Reação de polimerização do poliestireno.

Em cada etapa, o consumo de um radical livre é acompanhado pela formação de um novo radical, maior. Eventualmente a reação em cadeia é terminada por etapas que consomem, mas não formam, radicais livres.

Compostos que se adicionem ao sistema reacional podem modificar o processo de polimerização de forma drástica. Por exemplo, em presença de tetraclorometano (CCl_4), o estireno sofre polimerização à mesma velocidade que em sua ausência, mas o poliestireno obtido tem uma massa molecular mais baixa; além disso, contém pequenas quantidades de cloro (Cl). Temos aqui um exemplo de transferência de cadeia – terminação de uma cadeia de polimerização (figura 3(6)) e iniciação simultânea de outra (figura 3(7)).

Ordinariamente, um radical do poliestireno em crescimento reage por adição com o monômero estireno, continuando o crescimento da cadeia. Freqüentemente, porém, o radical em crescimento retira um átomo do agente de transferência (figura 3(6)), terminando a cadeia de polimerização original e

gerando um novo radical ($\text{CCl}_3\cdot$, neste caso) que inicia uma nova cadeia de polimerização (figura 3(7)). Visto que uma cadeia de polimerização é substituída por outra, a velocidade de reação não é afetada. Mas como o número médio de etapas propagadoras da cadeia, em cada cadeia da reação, diminui, a massa molar do polímero reduz. Um agente de transferência concorre, assim, com o monômero, pelos radicais em crescimento [5].

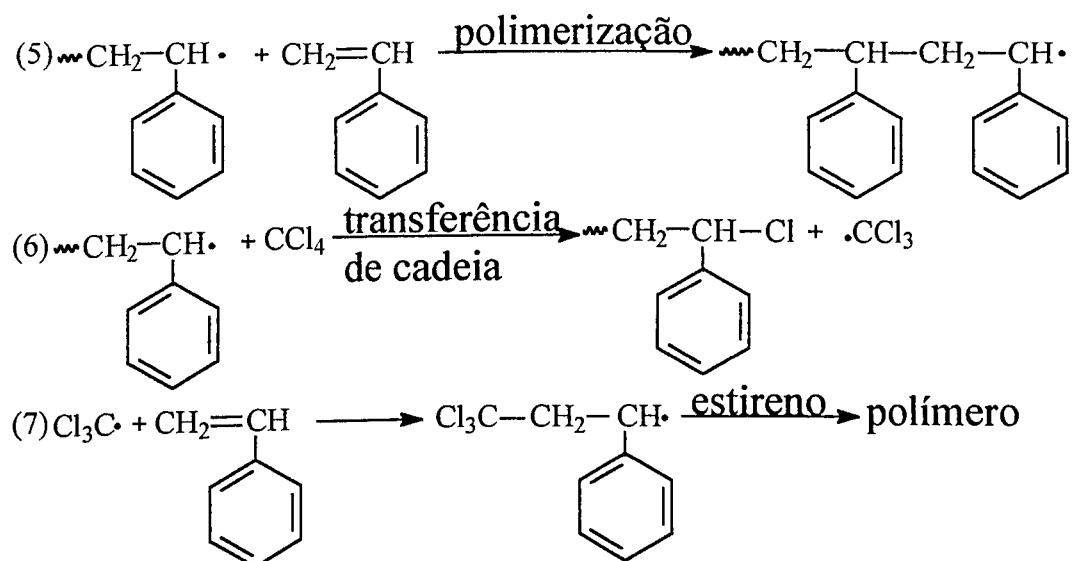


Figura 3. Reação de transferência de cadeia.

O PS possui como características principais, a transparência, o alto brilho e a fácil coloração (pela adição de agentes corantes). Ele é resistente à água, pode ser facilmente moldado, apresenta baixa densidade ($1,054 \text{ g.cm}^{-3}$) e alto índice de refração e é também um isolante térmico para baixas temperaturas.

Através da técnica de difração de raios-X define-se a estrutura do material mais usado comercialmente, como amorfá e devido à disposição espacial de seus anéis benzênicos que prejudicam a ordenação de suas moléculas, não se adapta a produção de fibras, pois este poliestireno é atático, ou seja, não apresenta qualquer ordem particular, não existindo uma regularidade na configuração de uma unidade repetitiva para a próxima. Os copos e pratos de poliestireno utilizados neste trabalho possuem cor branca devido à presença do aditivo óxido de titânio (TiO_2).

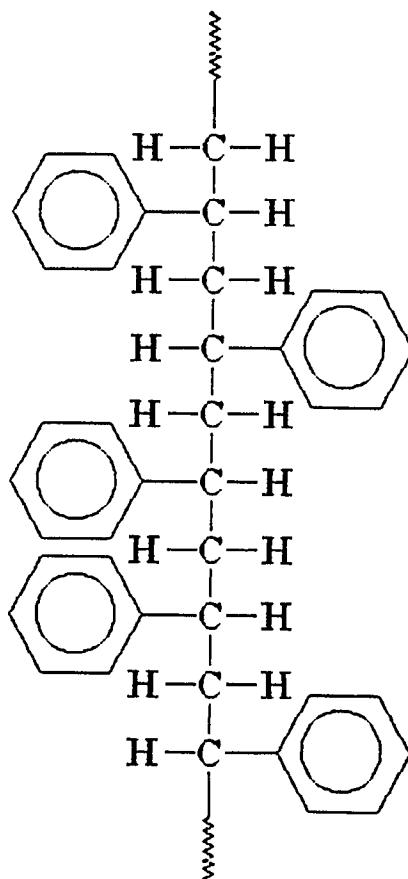


Figura 4. Poliestireno atático (estrutura predominantemente amorfã).

O poliestireno (PS) à temperatura ambiente é um polímero vítreo, ou seja, amorfo e com um aspecto sólido e rígido, e apresenta baixa absorção de energia sob impacto devido à ausência de mobilidade local de segmentos de cadeia, uma vez que a sua ‘Tg’ (temperatura de transição vítreia) ocorre entre 90° e 100°C, temperatura a partir da qual ocorrem movimentos de segmentos de cadeia responsáveis pela dissipação de energia [6].

É importante citar também outras formas existentes de poliestireno [4]:

Poliestireno Expandido (EPS) – é uma espuma rígida obtida por meio da expansão da resina PS durante a sua polimerização. Esta expansão é realizada injetando-se um agente químico na fase de reação da polimerização. Os agentes de expansão mais utilizados são os hidrocarbonetos criogênicos, como o gás carbônico, por exemplo. As principais aplicações do EPS são na proteção de embalagens e no isolamento térmico.

Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) – é um poliestireno modificado com elastômeros de polibutadieno. Esta resina é obtida pela polimerização de uma solução de estireno-butadieno. Forma-se um sistema de duas fases devido à imiscibilidade do poliestireno e do polibutadieno. O poliestireno forma a fase contínua e o polibutadieno, a fase dispersa.

PS Sindiotáctico (sPS) - é um poliestireno obtido com a utilização de catalisadores metalocenos e ainda está em fase de desenvolvimento tecnológico. Neste poliestireno existe uma alternância da configuração de uma unidade repetitiva para a próxima. Esta regularidade é conferida pelos catalisadores metalocenos.

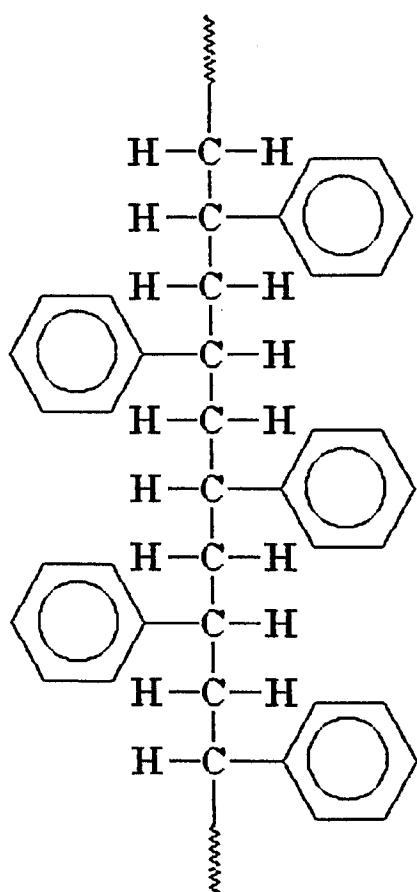


Figura 5. Poliestireno sindiotáctico (estrutura semi-cristalina).

Atualmente, muitos pesquisadores têm estudado a sulfonação de poliestireno [7]. A sulfonação é definida como uma reação de substituição eletrofílica onde o grupo $-SO_3H$ reage com uma molécula orgânica. Como os

átomos de oxigênio são mais eletronegativos, eles “puxam” a densidade eletrônica do enxofre, tornando-o um centro eletrofílico. Assim sendo, este centro mais eletrofílico pode reagir com elétrons deslocalizados do sistema π do anel aromático, onde a posição tiver maior densidade eletrônica. Esta posição é controlada pelos grupos substituintes localizados no anel aromático [8].

No PS, o grupo sulfônico só pode atacar nas posições orto, meta ou para, uma vez que se considera a cadeia carbônica como um outro substituinte. Uma mistura de derivados *ortho*, *meta* e *para* dissustituídos pode ser obtida. A posição dos substituintes nos produtos obtidos depende do grupo anteriormente ligado, ou seja, da cadeia carbônica e não do eletrófilo [9].

Como os grupos alquilas orientam *ortho* e *para* e na sulfonação do PS o carbono sp^3 é menos substituído que o sp^2 , o grupo $-SO_3H$ é retirador de elétrons e estabiliza a estrutura durante a reação. O efeito estérico dos grupos alquil ligados na cadeia polimérica impede a adição na posição *ortho*. Assim, o grupo $-SO_3H$ na posição *para* será o produto mais provável da reação de sulfonação do poliestireno [10].

Geralmente, a sulfonação de polímeros pode ser realizada como reações heterogêneas [11], onde o polímero e o agente sulfonante estão em diferentes fases, ou como reações homogêneas [12], as quais ocorrem em solventes hidrocarbonados ou clorados [8], onde o polímero e o agente sulfonante estão na mesma fase. Agentes sulfonantes como SO_3 , H_2SO_4 , $CISO_3H$, sulfato de acetila e complexos de SO_3 com alquilfosfatos e dioxano, são freqüentemente usados para sulfonar polímeros, principalmente o PS.

A primeira informação sobre sulfonação de polímeros, como o poliestireno (PS), foi publicada antes da 2^a Guerra Mundial. Turback [7] sulfonou o poliestireno homogeneamente reagindo poliestireno com complexos de trietyl fosfato e trióxido de enxofre como agente sulfonante em dicloetano. Makowski e colaboradores [7] também prepararam poliestireno sulfonado, com baixo grau de sulfonação usando complexos de sulfato de acetila como reagente de sulfonação em uma solução de dicloroetano. Nesta reação foram geradas funcionalidades iônicas ao acaso ao longo das cadeias do polímero sem degradação significante ou ligação cruzada do produto da reação. Este método de sulfonação homogênea para o poliestireno é o mais freqüentemente descrito na literatura [7].

Ionômeros sulfonados [8] são definidos como compostos macromoleculares contendo grupos sulfônicos $-SO_3^-$. Esses compostos são usados satisfatoriamente, devido a suas interessantes propriedades químicas e mecânicas, em vários processos industriais, como por exemplo, para produção de blendas compatíveis de polímeros não miscíveis, materiais de troca iônica, membranas para osmose reversa e ultrafiltração e compostos condutores. Geralmente, a sulfonação de polímeros como um método para preparação de ionômeros sulfonados exibe as seguintes características básicas: (i) uma distribuição ao acaso dos grupos SO_3H inseridos ao longo da cadeia do PS; (ii) um mínimo de heterogeneidade cadeia-cadeia; (iii) a sulfonação ocorre sem qualquer degradação significativa do polímero e (iv) a caracterização do poliestireno sulfonado (PSS) pode ser simplificada usando outros polímeros com distribuições de massas molares próximas da monodispersividade [8]. Desde então, a utilização de polímeros sulfonados em vários processos industriais, domésticos e médicos tem aumentado constantemente.

Os princípios de reações de sulfonação, agentes sulfonantes idênticos e condições similares de reação usados para compostos de baixa massa molar podem ser usados para sulfonação de polímeros [8]. A cinética de sulfonação é, contudo, alterada e alguns impedimentos para a sulfonação podem surgir como resultado de efeitos estéricos causados pelo tamanho das moléculas do substrato.

A sulfonação de poliestireno com grupos sulfônicos ácidos, tem demonstrado ser uma rota efetiva para compatibilizar poliestireno com vários polímeros contendo nitrogênio (por exemplo, poliamidas e polímeros condutores como polianilina) [7]. Nesses casos foi observado que durante a fusão da mistura, a adição conduz a um aumento do torque devido as fortes interações cadeia-cadeia. Além disso, os perfis de torque de materiais PSS puros não pode ser obtido, desde que estes materiais apresentem ligações cruzadas a altas temperaturas.

O poliestireno sulfonado também pode ser utilizado, na forma de membranas, em diferentes processos de separação.

Fundamentalmente são dois os processos de produção de membranas poliméricas. De um lado, tem-se os processos que implicam na presença de solventes e que consistem em partir de uma solução líquida de concentração intermediária, ou seja, não muita concentrada e nem diluída, a qual, ao ser

estendida sobre a superfície de um substrato (do qual a membrana produzida será logo destacada), gera a membrana, uma vez que a grande superfície produzida permite a evaporação do solvente. Em alguns casos, a evaporação do solvente vem acompanhada pelo processo de entrecruzamento das macromoléculas do polímero [13].

O outro processo consiste em partir do polímero fundido e proceder, por influência de algum processo mecânico, a transformação da massa polimérica em uma membrana, quer utilizando o processo descrito para obtenção de membranas a partir de soluções, o processo de extrusão ou ainda um processo de termoprensagem.

A diferença fundamental dos dois processos é que no primeiro, o fator determinante do aparecimento da fase polimérica sólida é a evaporação do solvente (que pode ou não vir acompanhada de reações de entrecruzamento), enquanto no segundo, o aparecimento da fase polimérica sólida é resultado do processo de resfriamento.

No primeiro caso a velocidade de evaporação do solvente (que depende das condições hidrodinâmicas do ar na superfície da membrana), os fenômenos de solubilidade, as formas nas quais as macromoléculas se encontram solubilizadas, os fenômenos de redução de volume por contração, entre outros, afetam o processo.

No segundo caso, o processo é influenciado pela curva de resfriamento, pela forma como o calor vai sendo eliminado, pelas relações de solubilidade, pelas condições de pressão, sua distribuição e o consequente fluxo na extrusão e pelas condições de pressão no processo de termoprensagem, entre outros.

No caso de sistemas termoplásticos, as soluções poliméricas de origem devem ser vistas como soluções verdadeiras, pois para que exista alta solubilidade e dadas as características de homogeneidade química da macromolécula, deve existir, por um lado, uma forte interação macromolécula/solvente, e por outro quando se atinge o produto de solubilidade do polímero no solvente, não existe razões para que se dê lugar a micelas que gerem soluções coloidais. Isto porque, a formação de micelas implicaria na existência de grupos de átomos nas macromoléculas que apresentassem mais interação com o solvente que o restante da macromolécula, violando assim, a condição anteriormente suposta para

assegurar a alta solubilidade (a de que toda a macromolécula interage homogeneamente com o solvente) [13].

No caso de soluções para produzir membranas poliméricas a partir de polímeros termoplásticos pela evaporação do solvente, atinge-se o produto de solubilidade da macromolécula, com consequente formação da fase sólida. Neste processo é evidente que dada à necessidade de uma viscosidade razoável para proceder a obtenção da membrana (relacionada com uma não demasiada alta concentração), deve existir uma primeira etapa de aumento da concentração, e consequentemente da viscosidade, onde a saída do solvente seria controlada pela cinética de evaporação. Para soluções altamente concentradas, próximas ao limite de solubilidade, com viscosidade muito alta, é possível que se formem gradientes de concentração do solvente (principalmente próximos à superfície de evaporação) e assim se atinja mais rapidamente o limite de solubilidade nesta superfície, gerando-se o sólido polimérico primeiramente nela. Esta descrição está de acordo com o fato da existência de fases superficiais densas neste tipo de membrana [13]. A alta densidade destas fases provém seguramente do fato de que são as primeiras a serem formadas. As fases que se formam posteriormente, têm tendência a apresentarem retenção de solventes que ao darem lugar a espaços vazios estáticos, diminuem a densidade. A descrição também está de acordo com o fato prático, reiteradamente observado, de que no processo de solidificação, forma-se primeiramente uma pele.

Na realidade devemos considerar que os solventes utilizados nos processos de evaporação do solvente em sistemas termoplásticos que apresentam uma grande solubilidade, quando esta é atingida, dão lugar a fases em equilíbrio onde também o solvente está dissolvido no polímero [13].

Uma vez formada a membrana superficial, o processo de evaporação torna-se mais lento, permitindo que os gradientes de concentração se estendam na direção do substrato, variando as condições de precipitação e crescimento da membrana sólida nesta direção. Nestas condições, parecem surgir situações complexas de equilíbrio entre soluções saturadas do polímero no solvente e soluções saturadas do solvente no polímero, o que gera a possibilidade de vazios estáticos. Este fenômeno pode ser comprovado pelo fato de que, o transporte em certos sistemas diminui menos do que deveria com o aumento da espessura [13], indicando que a diminuição teórica produzida pelo aumento da espessura é

compensada pelo aumento do coeficiente de permeação que é produzido pelo aumento da retenção de solvente e, portanto, de espaços vazios estáticos, com o aumento da espessura.

Após esta breve descrição dos processos de produção de membranas poliméricas, voltar-se-á à utilização das membranas em diferentes processos de separação.

Nos últimos anos, a tecnologia de membranas obteve muita atenção nas indústrias e centros de pesquisas. Existe uma preocupação crescente em se obter processos de separação versáteis e econômicos para se aplicar, por exemplo, em biotecnologia e águas residuais.

Um processo de separação baseado no uso de membranas que pode ser facilmente utilizado e pode ser combinado com outros processos, além de requerer baixo custo de operação, é a eletrodiálise [14]. Ela é muito utilizada atualmente para desalinização de água salgada e em alguns países, é utilizada para a produção de água potável [15]. Com o aumento do uso de eletrodiálise, a demanda por membranas de troca iônica que apresentem boa estabilidade em soluções fortemente ácidas e fortemente alcalinas tem aumentado drasticamente [16].

No passado, membranas de troca iônica eram usadas principalmente em eletrodiálise para desalinação de água salobre para produção de sal de cozinha [16]. Nesses processos a eficiência das membranas é determinada principalmente por suas propriedades elétricas e sua estabilidade mecânica. Mais recentemente, contudo, o uso de eletrodiálise tem se expandido significativamente em outras áreas. Futuramente novos processos serão desenvolvidos [16]. Em todos esses processos, membranas de troca iônica serão requeridas, as quais, além da baixa resistência elétrica e alta seletividade iônica, exibam uma excelente estabilidade química em pH baixos e altos e elevadas temperaturas [16]. Atualmente, membranas de polímeros sulfonados, como por exemplo, membranas compósitos de poliestireno sulfonado graftizado com polipropileno, têm sido muito utilizadas em células a combustíveis [17] e como membranas de troca-iônica em blendas de polímeros [18].

De acordo com Bae e Kim [17] vários estudos têm sido realizados para melhorar a performance de membranas, especialmente para superar o alto custo do material e as dificuldades no controle da espessura relativamente alta da membrana, uma vez que esta dificulta a difusão através da membrana, diminuindo

seu coeficiente de difusão. Estudos recentes estão geralmente divididos em três áreas; a 1^a inclui o “design” e a síntese de novas membranas de eletrólitos poliméricos tais como, PSS, polibenzimidazol, etc, mas algumas das muitas membranas sintéticas, não substituem com sucesso as de perfluorocarbono; a 2^a inclui o “design” e preparação de membranas compósitos, que são geralmente preparadas empregando o eletrólito líquido em membranas porosas mecanicamente fortes; a 3^a consiste em se reformar ou modificar membranas comerciais existentes. Podemos incluir nesta divisão uma nova área: o mecanismo de degradação de membranas ionoméricas não fluoradas, usadas em células a combustível [19]. Até agora, os estudos do mecanismo de degradação deste tipo de membranas está limitado principalmente a membranas de poliestireno e poliestireno grafitizado com ácido sulfônico (PSSA). Existem duas opiniões diferentes sobre este assunto: Buchi e colaboradores [19] e Sherer [19] assumem que o oxigênio difundido através da membrana para o ânodo e os radicais HO₂[•] que foram formados na superfície do catalisador de platina ataca o hidrogênio terciário do carbono α da membrana PSSA. Já, Guo [19] e colaboradores consideram que a redução do oxigênio no cátodo procede através de um intermediário peróxido, H₂O₂, o qual reage com traços de íons do metal na membrana para formar radicais HO[•] e HO₂[•]. Watanabe [19] suporta a segunda opinião e considera que a degradação da membrana foi causada por decomposição oxidativa devido aos radicais oxidativos gerados no cátodo reacional.

A velocidade do transporte de água através de membranas sintéticas é de importância tecnológica considerável em áreas como purificação de água, embalagens para comida, e desidratação de solventes orgânicos [20]. Devido às excepcionais propriedades de transporte de água da Nafion, verificadas por Reineke e colaboradores [20], Martin e colaboradores [20], que vinham investigando as propriedades de transporte de uma determinada família de polímeros, os poliestirenos sulfonados [21], voltaram às atenções para as investigações do transporte de água destes poliestirenos sulfonados, estudando tal transporte para compósitos de membranas consistindo de um filme de poliestireno sulfonado suportado por um suporte para membranas de alumina microporosa. Eles verificaram que as solubilidades e difusividades de água na membrana dependem da pressão da água à qual a membrana está exposta. Esse comportamento não Fickiano é causado pelas fortes interações entre os sítios

iônicos do polímero e as moléculas de água permeantes. Eles usaram uma aproximação matemática para tratamento de permeação de água em filmes ionoméricos quando o transporte é não Fickiano, desenvolvida por Reineke e colaboradores [20] para investigar o efeito da pressão de vapor da água na difusividade desta e perceberam que a permeabilidade e a solubilidade aumentam com a pressão de vapor da água para todas as membranas. No entanto, os coeficientes de difusão inicialmente diminuem com aumento da concentração de água no polímero, mas atinge um valor relativamente constante a altas concentrações de água. Isso foi observado para todos os níveis de sulfonação investigados. A difusividade máxima é encontrada em membranas com níveis de sulfonação intermediários. Em investigações anteriores eles exploraram o efeito do grau de sulfonação na velocidade e seletividade do transporte de gás nesses polímeros [21].

Membranas preparadas a partir de polímeros, em função de sua permeabilidade seletiva, passaram a ser empregadas em diversas atividades industriais.

As primeiras aplicações comerciais dos processos de separação com membranas datam de 1920. Desde então, membranas são aplicadas nos mais diferentes setores, desde a hemodiálise na medicina até a separação de gases industriais.

As propriedades de transporte de uma membrana polimérica dependem de sua estrutura (homogênea ou heterogênea) e de sua funcionalidade química.

Com relação à morfologia, uma membrana pode se apresentar como densa (homogênea) ou porosa (heterogênea). Em uma membrana densa não existe separação de fase a nível macroscópico, consequentemente, poros ou canais não aparecem neste nível, sendo que a separação dos componentes de uma mistura ocorre em função da afinidade destes pelo polímero que forma a membrana. Isto é, quanto maior a afinidade, maior a velocidade com que o componente difunde através da membrana [22]. A nível molecular, entretanto, não existe homogeneidade, de modo que, através da irregularidade das cadeias de macromoléculas na membrana, aparece um sistema de poros e canais. Neste caso, os poros não são fixos nem em tamanho nem em localização, de forma que a geometria do retículo do polímero fixa o limite para a área do poro e consequentemente, das moléculas permeantes que podem ser acomodadas. Assim,

o transporte de uma espécie permeante depende da probabilidade que esta encontre um vazio na estrutura. Neste caso, o modelo de transporte de penetrantes é o de solução difusão, onde o penetrante dissolve na matriz do polímero, difundindo-se através da membrana, para evaporar na outra face da mesma. Os principais processos que empregam este tipo de membrana são: osmose inversa, diálise, eletrodiálise, pervaporação e permeação de gases. Um exemplo de aplicação destes processos está na dessalinização de águas salobres e salinas [22].

Membranas consideradas porosas enquadraram -se em um modelo de poros e a separação ocorre em função do tamanho das partículas de uma mistura. Assim, enquanto as partículas de menor tamanho atravessam os poros da membrana, as de maiores dimensões são retidas pela membrana [22]. Neste caso, os poros ou canais são considerados fixos, em localização e em tamanho, e a estrutura da membrana permitiria um transporte cooperativo entre difusão e convecção, satisfazendo a lei de Poiseuille para canais retos e a lei de Darcy [23] para canais tortuosos [24]. Os principais processos que utilizam membranas porosas são: microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, onde a diferença entre eles está no diâmetro do poro da membrana utilizada. Como exemplo, tem-se a separação de proteínas de suspensões aquosas na indústria de alimentos pela técnica de ultrafiltração [22]. A figura 5 apresenta estes dois tipos de membranas.

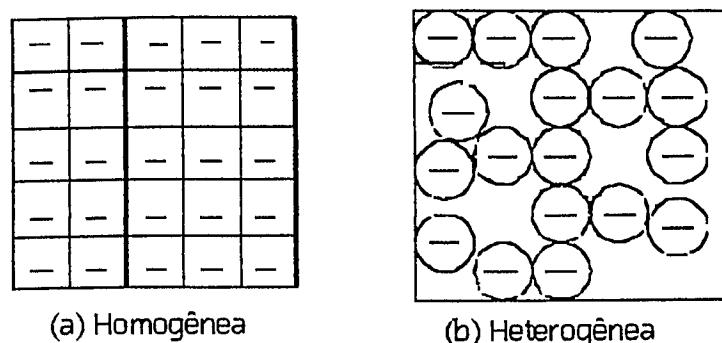


Figura 6. Representação dos dois tipos de membranas: (a) homogênea e (b) heterogênea [25].

A diferenciação entre estes dois tipos de membranas pode ser feita através da análise de parâmetros fenomenológicos como os coeficientes de filtração e

difusão, sendo o primeiro dependente da forma e tamanho dos capilares e o segundo, que é o utilizado nesta dissertação, depende da interação do polímero e da macromolécula e também da velocidade com a qual o material difunde através da membrana [23]. A comparação entre estes dois parâmetros fornece informações sobre o tamanho dos poros, entretanto esta análise depende do grau de inchamento sofrido pela membrana, o qual influencia o parâmetro de filtração. Estes dois parâmetros estão associados à estrutura da membrana e, também, a dois fenômenos diferentes, difusão e fluxo comum, que os distingui, ligados a movimentação das moléculas penetrantes [24].

Na difusão, as moléculas penetrantes movem-se ao acaso e individualmente, ao passo que, em fluxo comum, as moléculas movem-se em forma de ‘cluster’, no volume. O processo de difusão é descrito como fluxo molecular, em contraste ao conceito ordinário de fluxo, que é chamado de fluxo volumétrico (bulk flow). A seletividade dos dois processos difere devido aos seus mecanismos de transporte. A seletividade do permeante em fluxo molecular depende da interação do penetrante com a macromolécula. Por outro lado, a seletividade em fluxo volumétrico depende de propriedades do penetrante, tais como, massa molar e viscosidade. Deve-se generalizar que o transporte por mecanismo difusão/solução ou fluxo molecular é mais seletivo que o transporte por fluxo volumétrico.

O processo de difusão ocorre como consequência de um gradiente de potencial químico do penetrante que pode ser criado por uma diferença de concentração e/ou pressão. O fluxo volumétrico ocorre apenas se uma diferença de potencial é aplicada, seja esta hidráulica ou osmótica. Deve-se salientar que, desde que um gradiente de potencial químico é criado através de uma diferença de pressão, nem todo processo de fluxo que vem acompanhado por uma diferença de pressa aplicada será transporte de fluxo volumétrico.

Para as medidas de transporte será utilizado um sistema água-membrana polimérica [24].

O fluxo de água, J_d , na ausência de um gradiente de pressão aplicada, é dado pela lei de Fick:

$$J_d = - P(\Delta c / \Delta x) \quad (1)$$

onde $\Delta c / \Delta x$ é o gradiente de concentração na direção x, através da matriz polimérica e P é a permeabilidade difusiva. Quando a uma matriz polimérica é

aplicado um gradiente de pressão, o fluxo piezométrico ou hidráulico, J_p , é dado por:

$$J_p = -K(\Delta p/\Delta x) \quad (2)$$

onde $\Delta p/\Delta x$ é o gradiente de pressão na direção x através da matriz polimérica e K é a permeabilidade piezométrica.

Se não ocorrer fluxo volumétrico, P e K relacionam-se do modo que se segue:

$$K = PV_1/RT, \quad (3)$$

onde V_1 é o volume molar da água.

Para um caso geral (ocorrendo fluxo volumétrico), o fluxo piezométrico pode ser considerado como a soma do fluxo difusivo, J_d , e do fluxo volumétrico, J_f :

$$J_p = J_d + J_f \quad (4)$$

Então o fluxo volumétrico pode ser estimado por,

$$J_f = J_p - J_d \quad \text{ou} \quad J_f = (K - pV_1/RT) \quad (5)$$

Por meio destas equações para os dois processos de fluxos através de matrizes poliméricas, pode-se discutir o mecanismo de transporte. Estes diferentes mecanismos dependem das condições externas aplicadas ao sistema. O transporte pode ser Fickiano do tipo solução difusão, ou seja, todos os componentes da solução são transportados através da matriz polimérica apenas por gradiente de concentração ($\sim\Delta c$) e/ou de pressão ($\sim\Delta p$), ou do tipo difusivo e volumétrico, sob um gradiente de pressão. É importante salientar que, fluxo volumétrico também pode ocorrer em uma situação em que só o gradiente de concentração atue. Neste caso, existe uma forte interação entre a matriz polimérica e o solvente, caracterizada por uma pressão osmótica efetiva [24].

Neste trabalho foram sintetizadas membranas de troca iônica produzidas a partir da reciclagem de copos e pratos de poliestireno. Tais membranas foram produzidas porque processos utilizando membranas de troca iônica têm sido aplicados em larga escala nas indústrias químicas e biotecnológicas e tecnologia ambiental. Por isso, essas membranas têm sido de grande interesse em muitas aplicações industriais tais como diálise (para recuperação de ácidos em misturas sais-ácidos), tecnologia de células a combustível (conversão de substâncias químicas em energia), eletrólise (processos cloro-alcalis para a produção de cloro

e soda cáustica), e eletrodiálise (para desalinização de alimentos e substâncias químicas ou para tratamento de águas residuais) [26]. Estas membranas foram caracterizadas por meio de técnicas como espectroscopia de infravermelho, capacidade de troca iônica (IEC), viscosidade, fluxo e sorção de água.

O infravermelho é a faixa de energia adequada ao estudo espectroscópico vibracional (10^2 e 10^4 cm^{-1}). Os espectros são obtidos pela passagem de radiação na região do infravermelho através da amostra de interesse observando-se o comprimento de onda dos picos de absorção. O aparecimento destes picos é causado pela absorção de energia eletromagnética e sua conversão em movimento específico, como estiramento da ligação O – H, por exemplo. Para que ocorra interação entre a radiação magnética e a matéria, é necessário que exista um momento dipolar da molécula, o qual muda com a vibração molecular.

A Espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito importante na caracterização de polímeros. Ela nos permite interpretar a natureza física e química dos polímeros, fornecendo-nos informações qualitativas e quantitativas. O princípio fundamental da técnica no tratamento do resultado experimental é baseado na aproximação de que os grupos de átomos da macromolécula vibram independentemente. Através dos espectros de infravermelho é possível obter informações estruturais como, por exemplo, composição química, configuração, conformação e cristalinidade.

A configuração refere-se à organização dos átomos ao longo da cadeia. O isomerismo configuracional envolve diferentes arranjos de átomos e substituintes na cadeia, a qual pode ser interconvertida somente pela quebra e reformação de ligações simples [27]. Através da taticidade, ou seja, dos diferentes arranjos espaciais possíveis, pode-se obter informações sobre a regularidade configuracional dos polímeros. Se os anéis benzênicos, no caso do poliestireno, nos sucessivos carbonos pseudoquirais (esses carbonos são assim chamados porque os polímeros não exibem atividade óptica de fato) tiverem todos a mesma configuração, o poliestireno é chamado isotático. Quando os centros pseudoquirais alternam na configuração de uma unidade repetitiva para a próxima, tem-se o poliestireno sindiotáctico. Se os centros pseudoquirais não apresentam qualquer ordem particular, o poliestireno é dito atáctico.

A conformação refere-se aos diferentes arranjos de átomos e substituintes da cadeia polimérica gerados pela rotação das simples ligações. Exemplos de

diferentes conformações poliméricas incluem a ‘zigzag’ planar completamente estendida, hélice, etc [27].

A capacidade de troca se relaciona ao fato de que existe, na estrutura de uma membrana, a possibilidade de haver grupos capazes de se ionizar, quando estes absorvem água ou a solução aquosa de um eletrólito. Este fato confere propriedades características às membranas. Assim, é importante classificar as membranas de acordo com a forma na qual estes grupos estão distribuídos dentro dela. A membrana é homogênea quando os grupos trocadores estão distribuídos continuamente na estrutura, e heterogênea quando estes grupos formam uma fase dentro da membrana.

A capacidade de troca iônica (IEC) é o parâmetro que mede a quantidade de grupos ionizáveis na membrana, expressa em quantidade de grupos trocadores por unidade de massa da membrana. As membranas carregadas podem ser catiônicas, ou seja, os grupos ionizáveis presentes são negativos e os íons que podem, portanto, ser trocados são cátions; ou aniônicas, ou seja, os grupos ionizáveis presentes são positivos e os íons que podem, portanto, ser trocados são ânions. Estes grupos iônicos são responsáveis pelo que se conhece como “Fenômeno de exclusão Donnan” o qual gera uma diferença de concentração entre cátions e ânions, que leva a uma diferença de potencial na superfície da membrana [13].

A viscosidade é a resistência apresentada por um fluido à alteração de sua forma, ou aos movimentos internos de suas moléculas umas em relação às outras. A viscosidade de um fluido indica sua resistência ao escoamento.

A presença de soluto macromolecular aumenta a viscosidade de uma solução. O efeito é grande em baixas concentrações, porque moléculas grandes afetam o fluxo do fluido numa extensa região em volta delas. Em baixas concentrações a viscosidade, η , de uma solução é dada em função da viscosidade do solvente puro, η_0 , por:

$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta]c + \dots) \quad (6)$$

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é análoga ao coeficiente virial (e tem dimensões de $1/c$). Segue da equação 6 que:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0/c\eta_0) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta/\eta_0 - 1/c) \quad (7)$$

Uma das formas de se medir viscosidade é utilizando-se viscosímetros de fluxo capilar. Por exemplo, no viscosímetro de Ostwald (figura 8), utilizado nesta dissertação, o tempo de escoamento da solução é anotado e comparado com o tempo de escoamento do solvente. Neste método a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é determinada partindo-se da razão das viscosidades da solução e do solvente puro a qual é proporcional à razão dos tempos de escoamento t e t_0 que são corrigidos depois pelas densidades η e η_0 :

$$\eta/\eta_0 = t/t_0 \times \eta/\eta_0 \quad (8)$$

Na prática, as duas densidades raramente apresentam diferenças significativas, pois as soluções são diluídas. A razão pode ser usada diretamente na equação 7.

A viscosidade intrínseca pode ser associada à massa molar de um polímero através da equação de Mark-Houwink-Sakurada [28]:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (9)$$

Onde K e a são constantes que dependem do solvente e do tipo da macromolécula, sendo que os valores dessas constantes englobam as perturbações causadas pelas interações polímero/solvente/temperatura, as quais perturbam o deslizamento; e M_v é a massa molar viscosimétrica média.

Os estudos em sistemas membranas-água visam, geralmente, a verificação da existência de capilares ou poros onde a água pode se localizar. Uma técnica é a medida da permeabilidade, pois, segundo Payne [29], todo líquido atravessa um polímero em um certo grau devido à solubilidade mútua do líquido e do polímero.

A sorção de penetrantes moleculares, como gases e vapores, pode apresentar valores diferentes daqueles apresentados por experimentos onde a imersão da membrana é necessária, indicando que a membrana pode se comportar

como densa, na primeira situação e como microporosa ou porosa, quando em contato direto com o penetrante líquido.

A determinação do conteúdo de água em polímeros visa a caracterizar o material do ponto de vista (1) da presença de capilares ou poros e a existência de grupos ionizáveis no polímero e (2) com relação à pressão exercida pela água sobre a matriz polimérica induzindo a formação de poros , se o polímero não os tiver anteriormente ou aumento dos poros já existentes.

A técnica de sorção de água foi utilizada porque permite determinar alguns parâmetros característicos do material, como por exemplo, o coeficiente de difusão, porcentagem de água nas membranas e solubilidade. Esses parâmetros podem ser relacionados à morfologia da amostra e, portanto, são utilizados para caracterizar as amostras quanto às fases existentes, uma vez que a difusão das moléculas do solvente ocorre preferencialmente na fase amorfa [30].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntese e caracterização do poliestireno sulfonado

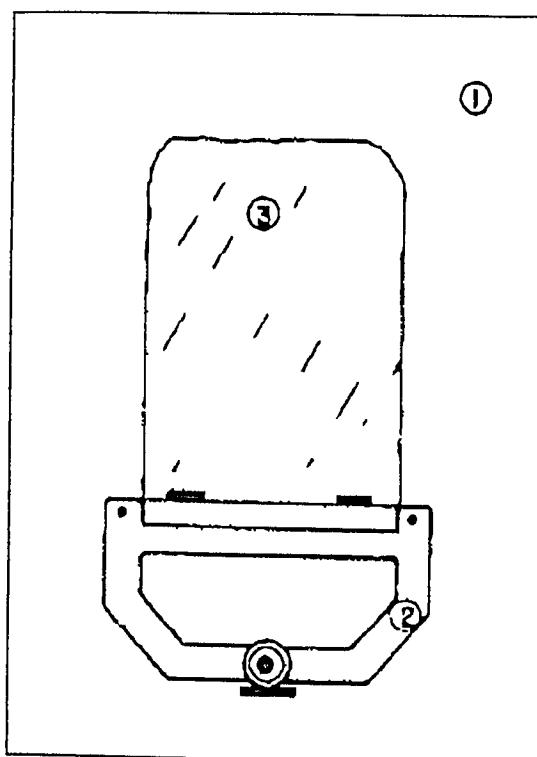
Os materiais usados na reação de sulfonação foram copos e/ou pratos plásticos - Zanata® e poliestireno virgem. Foram utilizados copos e pratos de poliestireno, porque medidas viscosimétricas realizadas previamente, mostraram que a massa molar dos dois materiais é praticamente a mesma. Os produtos obtidos das reações de sulfonação foram chamados de PSS_R (poliestireno sulfonado reciclado) e PSS_V (poliestireno sulfonado virgem). Para cada tipo de poliestireno (PS), realizou-se o procedimento descrito a seguir:

Foram dissolvidos 3,0 g de poliestireno em CH₂Cl₂ (30 mL). Adicionou-se lentamente, anidrido acético (4,2 mL) e H₂SO₄ 97% (2,7 mL), sob agitação constante e após completa adição, a agitação foi mantida constante por mais 20 minutos e depois se tornou ocasional. O polímero sulfonado foi precipitado com água destilada gelada à 10⁰ C , após 1,5 h de reação, filtrado em bomba a vácuo e lavado abundantemente com água destilada até pH 5. O polímero foi seco à temperatura ambiente e macerado até virar pó. Foram obtidos então, os espectros de infravermelho dos respectivos pós com um espectrofotômetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum 1000, na forma de pastilhas de KBr. Foram realizadas 24 varreduras com uma resolução 4 cm⁻¹.

2.2. Produção das membranas

Os polímeros sulfonados (PSS_R e PSS_V) foram dissolvidos em tetrahidrofurano (THF) para formar soluções 10% e 8,3% m/m, respectivamente. As concentrações das soluções variaram porque estas são as maiores concentrações que se pode obter para tais polímeros, no solvente e condição utilizados. O uso de soluções concentradas se deve ao fato de que soluções diluídas dificultam a produção de membranas pela técnica de “casting”.

As membranas foram produzidas através da técnica de “casting” (espalhamento), das soluções descritas acima, por meio de um espalhador de abertura fixa 200 μm ., sobre placas de vidro previamente limpas com o próprio solvente (figura 7). O solvente foi evaporado a temperatura ambiente e a membrana foi destacada da placa usando água como não solvente.



1 – Placa de vidro

2 – Espalhador

3 – Membrana.

Figura 7. Aparato experimental para preparação das membranas “casting”.

2.3. Caracterização das membranas

2.3.1. Capacidade de troca iônica

Mergulhou-se 0,100 g da membrana em 20,0 mL de NaCl 0,05 mol/L e colocou-se em agitação por 24 horas. Após este período titulou-se a solução (com a membrana dentro) com solução padrão de NaOH 0,05 mol/L (fator de correção 1) [17,18, 31]. Conhecendo-se a massa das amostras, calculou-se a capacidade de troca.

Este procedimento foi feito para membranas de PSS_V e PSS_R.

As medidas de viscosidade foram feitas utilizando-se o viscosímetro de Ostwald (figura 8) de acordo com o seguinte procedimento:

Colocou-se 5 mL de tetrahidrofuranô no bulbo do viscosímetro que foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro com água acoplada a um banho termostatizado à temperatura de 25 °C (figura 9). Após 5 minutos de repouso (tempo suficiente para que o sistema entrasse em equilíbrio com a temperatura do banho), utilizando uma pipeta de borracha, elevou-se o nível do tetrahidrofuranô até a marca superior do capilar e marcou-se o tempo de escoamento até a segunda marca.

Repetiu-se este procedimento utilizando-se soluções de PSS reciclado e virgem em tetrahidrofuranô em 3 concentrações distintas. As medidas foram realizadas 5 vezes para cada solução.

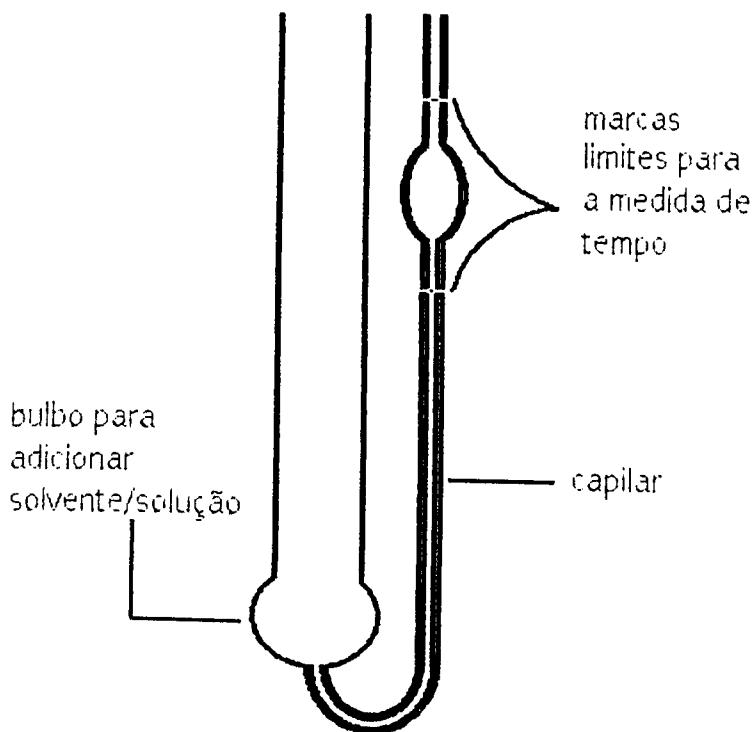


Figura 8- Esquema do viscosímetro de Ostwald

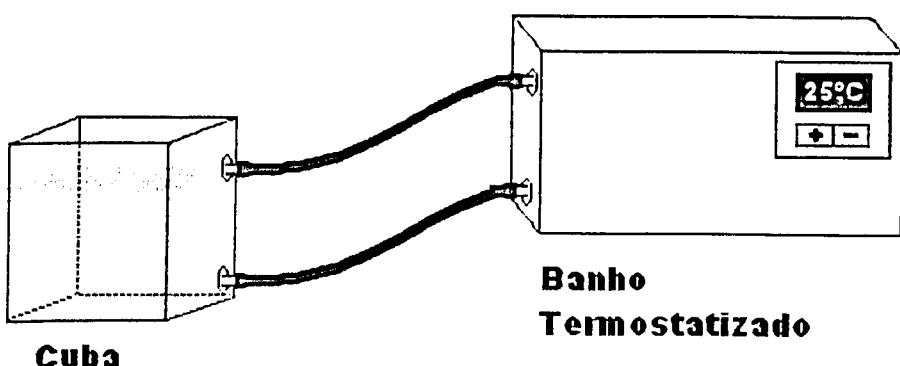


Figura 9- Esquema da aparelhagem para as medidas de viscosidade e de sorção.

2.3.3. Medidas de fluxo de água

Para se medir o fluxo de água através da membrana utilizou-se a técnica do copo de Payne, técnica esta, normalizada pela ASTM no método D-1653 [13]. O copo de Payne, mostrado na figura abaixo, é fabricado em alumínio e possui uma base que serve de reservatório para a água destilada, no caso deste trabalho, sobre a qual a membrana é colocada para separar o ambiente externo e interno do copo. A área disponível para o transporte é limitada pelo diâmetro interno da base.

A montagem do conjunto é feita untando-se com graxa de silicone a região da base onde a membrana está apoiada. Sobre a membrana é colocado um anel de borracha para fixá-la. Sobre ele coloca-se um anel de alumínio e depois um outro anel de borracha. Estes anéis auxiliarão o fechamento do copo de Payne, quando então, um girará sobre o outro, evitando deformações da membrana. Sobre todo o conjunto é rosqueada uma parede de fixação que comprime todos os elementos do conjunto contra a base.

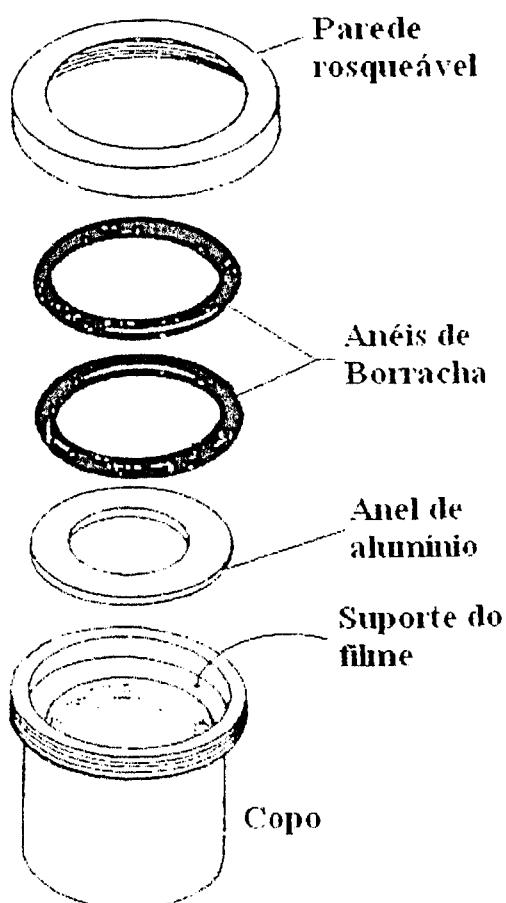


Figura 10- Esquema do copo de Payne [13]

A membrana foi recortada em disco, no diâmetro do copo de Payne e mediu-se a sua espessura com auxilio de um micrômetro gentilmente cedido pela Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU. O disco foi colocado sobre o suporte do copo que contém água destilada e o conjunto foi pesado e colocado em um dessecador com sílica gel como agente secante. A cada 1 hora, durante 9 horas, tempo suficiente para se atingir o regime de estado estacionário, a perda de massa foi medida.

2.3.4. Sorção de água em polímeros e determinação do coeficiente de difusão

A membrana foi cortada em quadrados de 1 x 1 cm e mediu-se sua espessura. A amostra da membrana foi então pesada, colocada em uma ampola de vidro, penduradas por arames ficando em contato direto com a água destilada (figura 11). O conjunto foi colocado em um banho termostatizado para manter a temperatura constante a 25°C (figura 9). Os tempos de permanência das membranas em contato com a água são determinados a partir da cinética de sorção onde se atinge a condição de equilíbrio. Freqüentemente a amostra era retirada do sistema, seca com ajuda de um papel absorvente, e em seguida pesada até não se obter mais variação da massa.

Este procedimento foi feito para membranas de PSS_V e PSS_R e membranas de PS_V e PS_R.

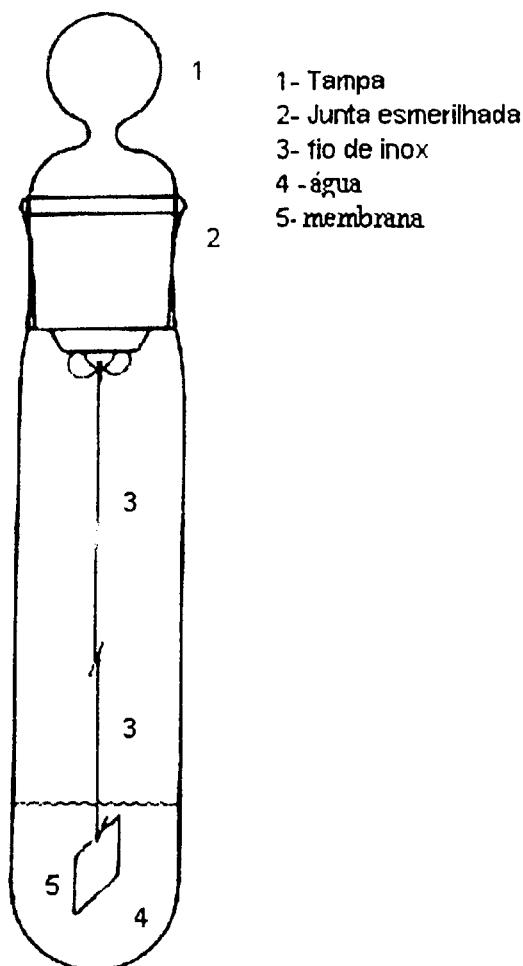


Figura 11. Sistema para sorção das membranas.

2.3.5. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum 1000. Os materiais foram analisados na forma de filmes e de pastilhas de KBr. Foram realizadas 24 varreduras com uma resolução 4 cm^{-1} . Os espectros foram utilizados para estudar as mudanças na composição química dos poliestirenos antes e após a sulfonação e os principais grupos funcionais das membranas de poliestireno sulfonado e da resina de troca iônica Amberlite IR 120, para uma posterior comparação entre elas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Reação de sulfonação do poliestireno

Na literatura existem duas rotas para a sulfonação do poliestireno: a rota homogênea [8] e a rota heterogênea [7]. Na rota homogênea o material de partida é solubilizado e, portanto, se encontra na mesma fase que seu agente sulfonante, o sulfato de acetila. Na rota heterogêna, por outro lado, como agente sulfonante utiliza-se o H₂SO₄ concentrado e o sulfato de prata como catalisador. Neste caso o agente sulfonante é o SO₃, o qual é gerado em baixas concentrações. A alternativa de utilização do ácido sulfúrico fumegante para aumentar a concentração de SO₃ pode trazer o inconveniente da ocorrência de formação de outros produtos ou mesmo a degradação do material. Desse modo, a utilização da rota homogênea, empregada nesse trabalho, traz algumas vantagens como, por exemplo: i) o sulfato de acetila é uma espécie mais reativa porque durante a sua preparação é utilizado um excesso de anidrido acético para eliminar qualquer traço de água, se presente, enquanto o ácido sulfúrico concentrado, além de necessitar de uma grande quantidade para produzir o eletrófilo SO₃, possui água que vai competir pela reação; ii) a eliminação da utilização do catalisador, sulfato de prata.

A reação de sulfonação do PS é apresentada na figura 12.

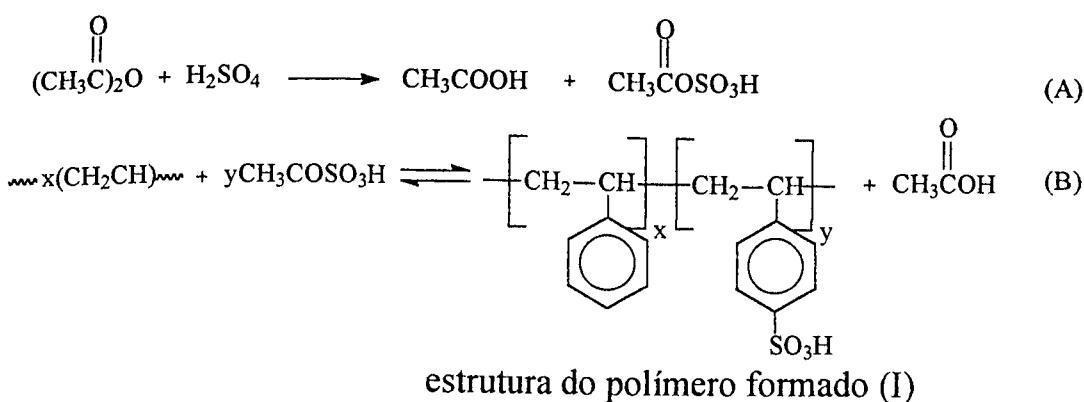


Figura 12. Esquema representativo da reação de sulfonação homogênea: (A) Formação do sulfato de acetila e (B) sulfonação do poliestireno [7].

A estrutura I representa, de forma resumida, o polímero sulfonado formado. Esta representação considera o fato de que o polímero não foi totalmente

sulfonado. Desse modo, o polímero é uma mistura de unidades repetitivas sem sulfonar e sulfonadas. O número de unidades repetitivas de cada espécie, ‘x’ e ‘y’, será determinante nas propriedades químicas do polímero como, por exemplo, a solubilidade. O poliestireno sulfonado produzido neste trabalho é insolúvel em água e possui grau de sulfonação de, aproximadamente, 24 %, o que está de acordo com a literatura que diz que para graus de sulfonação abaixo de 30% o PSS é insolúvel em água [7, 12, 32]. Neste caso ‘x’ é maior que ‘y’.

Nas figuras 13 e 14 estão apresentados os mecanismos propostos para a reação de sulfonação do poliestireno.

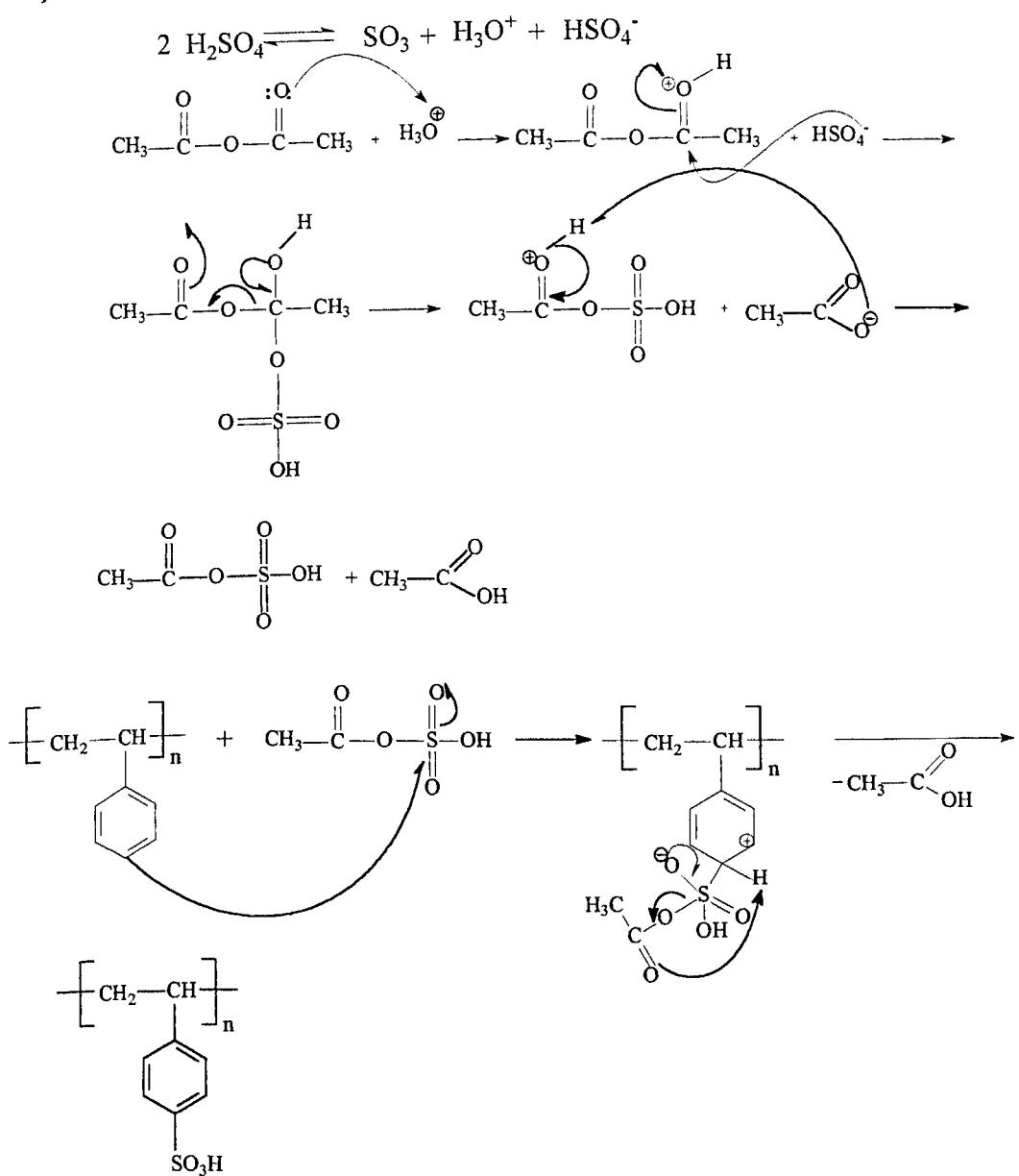


Figura 13. Mecanismo proposto para a reação de sulfonação homogênea do poliestireno.

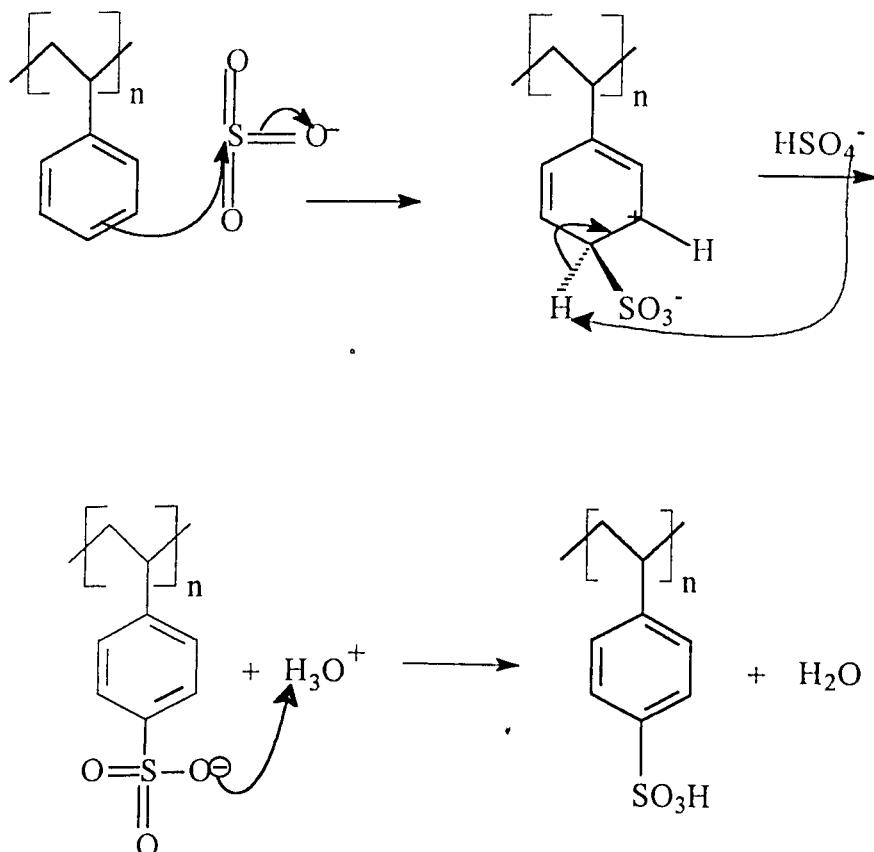
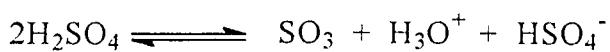
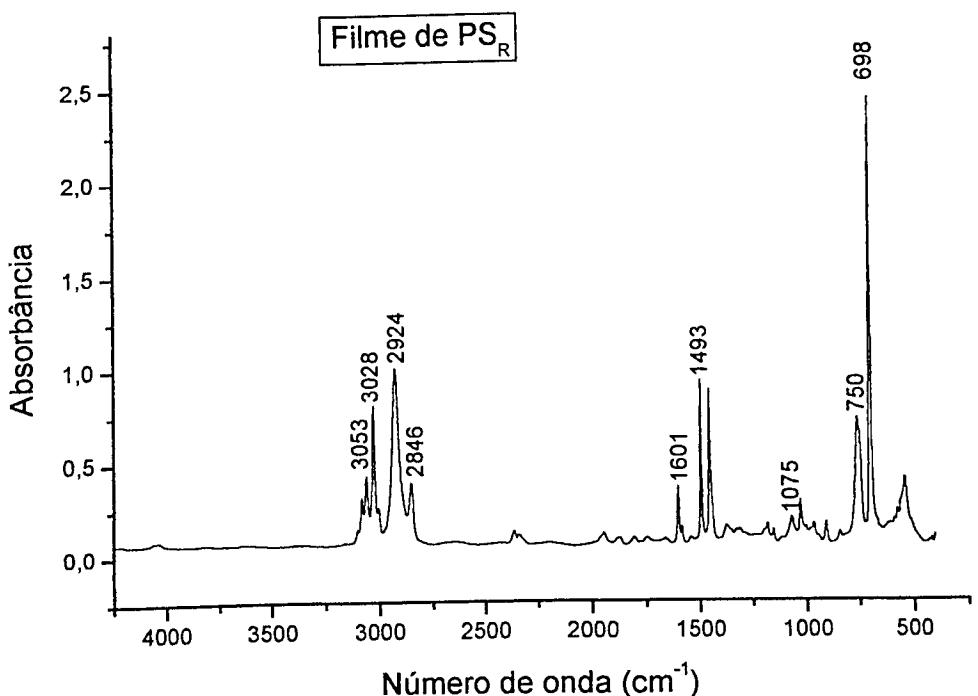


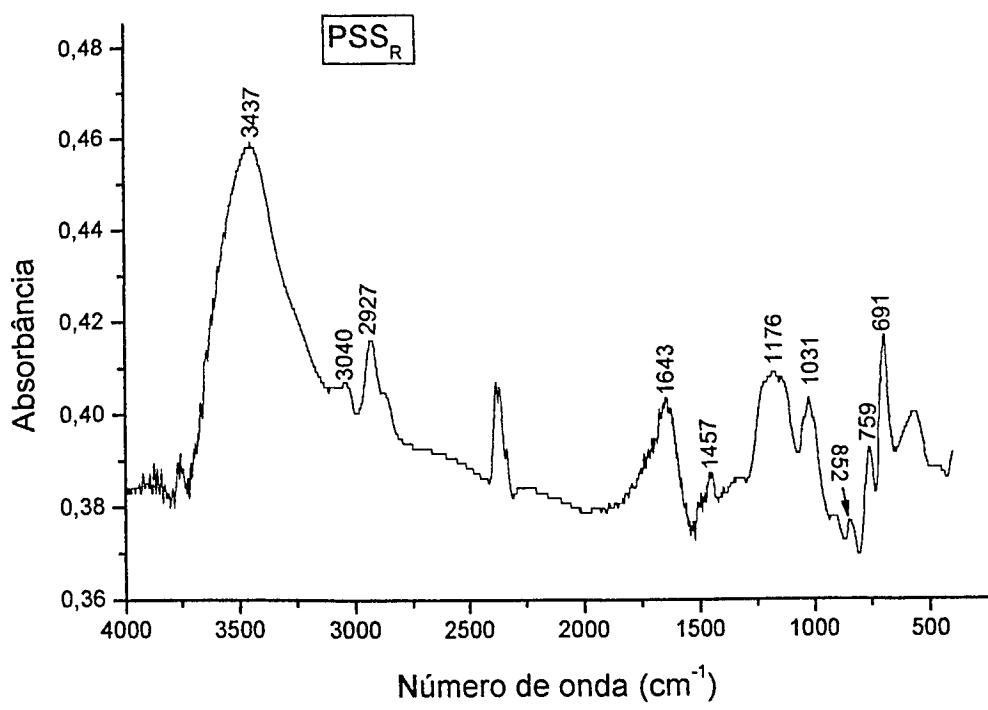
Figura 14. Mecanismo proposto para a reação de sulfonação heterogênea do poliestireno.

A caracterização dos poliestirenos e dos poliestirenos sulfonados obtidos foi realizada através da espectroscopia na região do infravermelho.

A figura 15 apresenta os espectros na região do infravermelho para o PS_R e para o PSS_R.



(A)



(B)

Figura 15. Espectros na região do infravermelho: (A) PS_R e (B) PSS_R.

As atribuições para as principais bandas de absorção destes materiais estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais bandas de absorção do PS_R e PSS_R [33-36].

Filme de poliestireno reciclado		Poliestireno sulfonado reciclado	
Atribuição	Freqüência /cm ⁻¹	Atribuição	Freqüência /cm ⁻¹
estiramento C – H aromático	3056,3028	estiramento O – H do grupo – SO ₃ H	3437
estiramento CH ₂ assimétrico	2924	estiramento C – H aromático	3040
estiramento CH ₂ simétrico	2846	estiramento CH ₂ assimétrico	2927
deformação axial C=C do anel aromático	1601,1493	deformação axial C=C do anel aromático	1457
deformação angular C – H fora do plano do anel aromático	750,698	deformação angular O – H da água	1643
		estiramento simétrico SO ₂	1176
		estiramento simétrico (– SO ₂ – O [–])	1031
		deformação angular C – H fora do plano do anel aromático	759, 691

As principais absorções apresentadas no material sulfonado estão relacionadas ao grupo sulfônico. Nas regiões de 4000 cm⁻¹ a 2500 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹, observam-se as maiores mudanças do PSS em relação ao PS. Para o PS, em 3053 cm⁻¹ e 3028 cm⁻¹ aparecem duas bandas intensas que são atribuídas ao estiramento C – H do anel aromático e as bandas em 2924 cm⁻¹ e 2846 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico C – H, respectivamente. Na região entre 1650 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹ observa-se para o PS os modos de vibração dos anéis aromáticos como, por exemplo, as bandas referentes à deformação axial C=C do anel aromático em 1601 cm⁻¹ e 1493 cm⁻¹. Através das absorções nesta região do espectro, pode-se obter informações sobre a

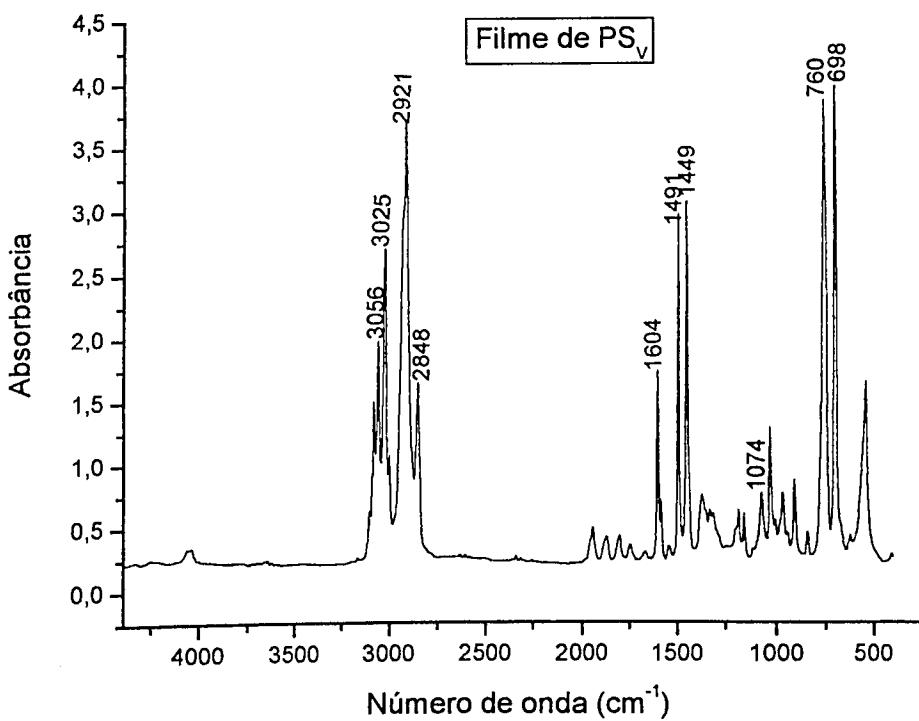
regularidade configuracional do PS, sendo que o atático que é a configuração predominante nos materiais comerciais, apresenta uma única banda por volta de 1070 cm^{-1} enquanto no PS sindiotáctico e isotáctico existem duas bandas nesta região. Além disso, uma outra banda sensível à configuração sindiotáctica surge em 1222 cm^{-1} . No espectro (A) da figura 15, observa-se uma única banda em 1075 cm^{-1} e ausência de bandas entre 1210 cm^{-1} e 1230 cm^{-1} . Isto é uma evidência de que o PS utilizado neste trabalho é um material predominantemente atático.

Com relação ao espectro do PSS, surge uma banda ampla e intensa em 3437 cm^{-1} atribuída ao caráter ácido do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ e à água absorvida. A presença de água foi confirmada pela presença da banda em 1646 cm^{-1} atribuída à deformação angular O – H.

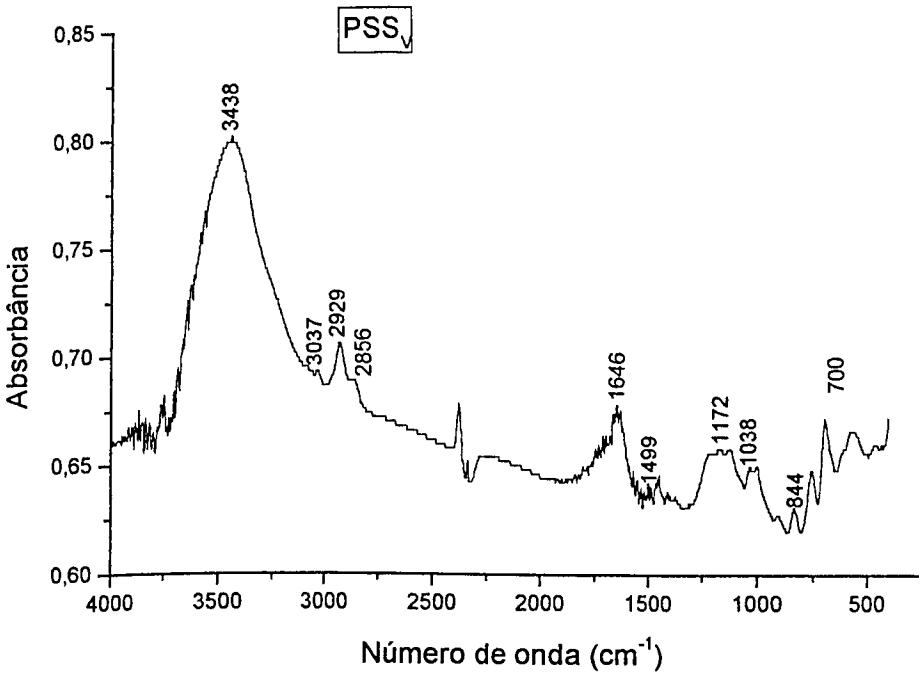
No espectro do PSS (figura 15 (B)) a ocorrência da sulfonação fica evidente também na região entre 1300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} onde existe uma série de bandas associadas à presença de grupos sulfônicos. A banda em 1176 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico SO_2 e a banda em 1031 cm^{-1} ao estiramento simétrico do grupo ($-\text{SO}_2 - \text{O}^-$).

Como pode ser observado na figura 13 o grupo substituinte está na posição *para*. O efeito indutivo provocado pela diferença de eletronegatividade dos carbonos sp^3 da cadeia e sp^2 do anel aromático faz com que a reação possa ocorrer nas posições *orto* e *para*. Devido ao efeito estérico da cadeia carbônica, é mais provável que o produto *para* substituído predomine. Os espectros na região do infravermelho apresentam, para os anéis benzênicos dissustituídos na posição *ortho*, uma banda atribuída à deformação angular C – H fora do plano na região entre 810 cm^{-1} e 750 cm^{-1} e para a substituição na posição *para*, a mesma banda aparece entre 860 cm^{-1} e 790 cm^{-1} . No espectro do PSS (figura 15 (B)), observa-se uma banda em 852 cm^{-1} o que indica que o PSS na posição *para*, predomina.

Na figura 16 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para o PSV e para o PSS_V.



(A)



(B)

Figura 16. Espectros na região do infravermelho: (A) PS_V e (B) PSS_V .

A Tabela 3 apresenta as atribuições das principais bandas de absorção do PS_v e do PSS_v, apresentados na figura 16.

Tabela 3. Principais bandas de absorção do PS_v e PSS_v [33, 34, 35]:

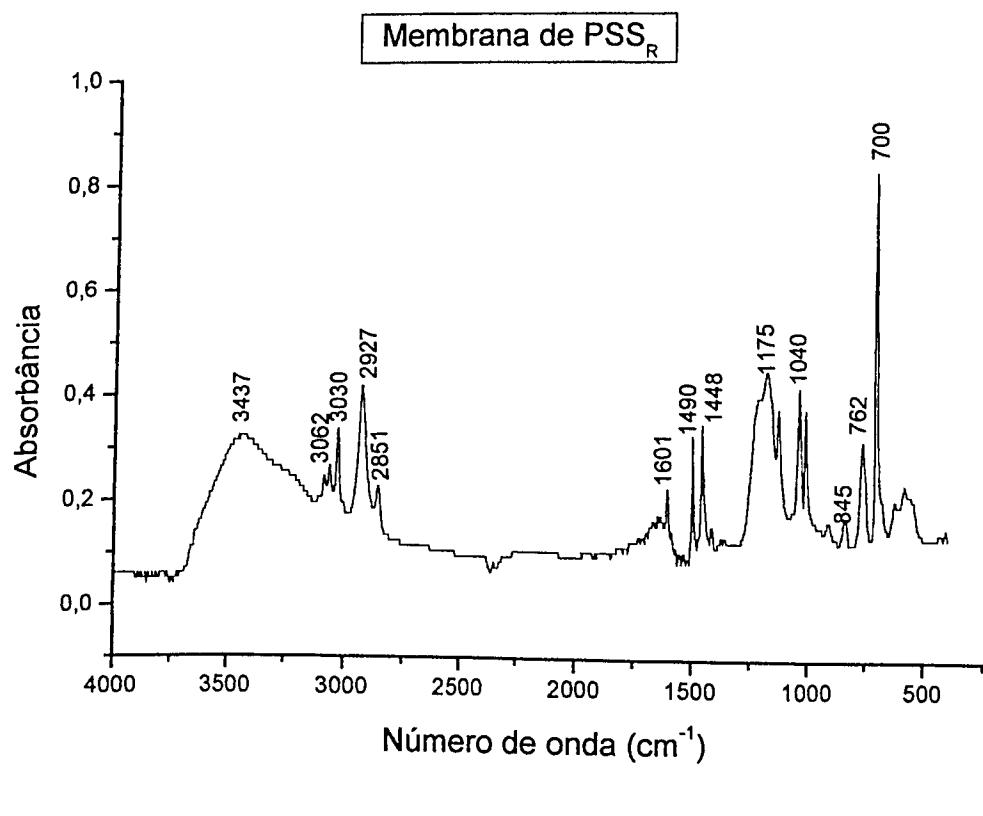
Filme de poliestireno virgem		Poliestireno sulfonado virgem	
Atribuição	Freqüência /cm ⁻¹	Atribuição	Freqüência /cm ⁻¹
estiramento C – H aromático	3056, 3025	estiramento O – H do grupo – SO ₃ H	3438
estiramento CH ₂ assimétrico	2921	estiramento C – H aromático	3037
estiramento CH ₂ simétrico	2848	estiramento CH ₂ assimétrico	2929
deformação axial C=C do anel aromático	1604, 1491	estiramento CH ₂ simétrico	2856
deformação angular C – H fora do plano do anel aromático	760, 698	deformação axial C=C do anel aromático	1491
		deformação angular O – H da água	1646
		estiramento simétrico SO ₂	1172
		estiramento simétrico (- SO ₂ – O ⁻)	1038
		deformação angular C – H fora do plano do anel aromático	760, 700

Comparando os espectros obtidos para o poliestireno reciclado e para o poliestireno virgem e seus respectivos poliestirenos sulfonados, percebe-se que o material utilizado como padrão não apresenta diferenças consideráveis em relação ao poliestireno do copo e/ou prato plástico.

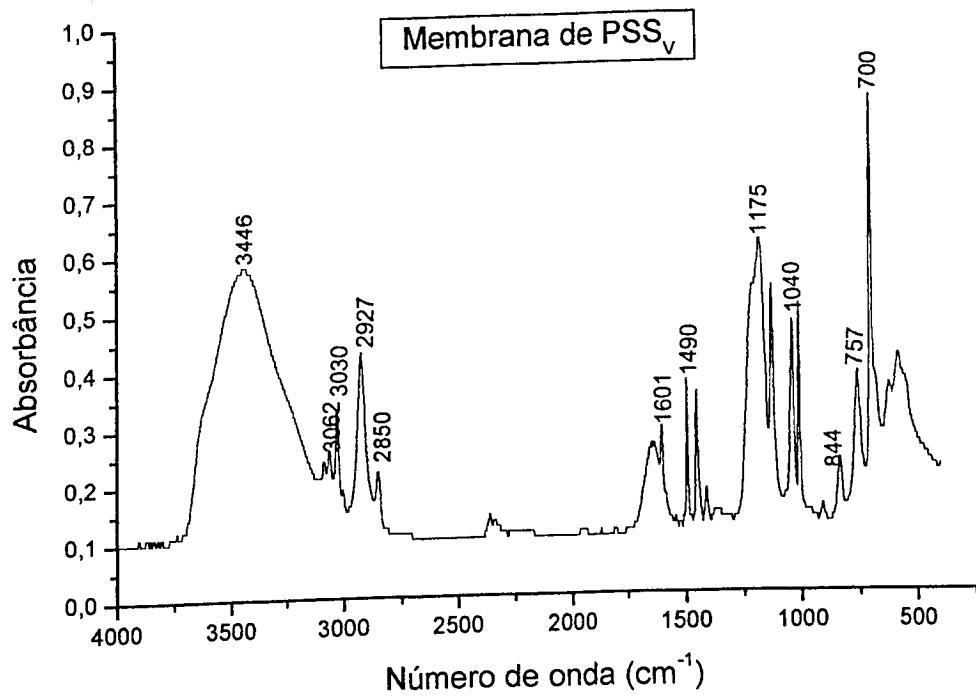
3.2. Comparação entre as membranas de PSS e a resina de troca iônica Amberlite IR 120

Antes da comparação entre as membranas e a resina, não se pode deixar de comparar as duas formas de poliestireno sulfonado, isto é, na forma de pó e de membranas.

Na figura 17 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para as membranas de PSS_R e PSS_V .



(A)



(B)

Figura 17. Espectros na região do infravermelho: (A) membrana do PSS_R, (B) membrana do PSS_v.

As respectivas atribuições das principais bandas de absorção estão representadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Principais bandas de absorção das membranas de PSS_R:
Membrana de Poliestireno Sulfonado Reciclado

Atribuição	Freqüência /cm ⁻¹
estiramento O – H do grupo – SO ₃ H	3437
estiramento C – H aromático	3062,3030
estiramento CH ₂ assimétrico	2927
estiramento CH ₂ simétrico	2851
deformação axial C=C do anel aromático	1601,1490
estiramento simétrico SO ₂	1175
estiramento simétrico (- SO ₂ – O')	1040
deformação angular C – H fora do plano do anel aromático	762,700

Tabela 5. Principais bandas de absorção das membranas de PSSv:

Membrana de Poliestireno Sulfonado Virgem	
Atribuição	Freqüência /cm ⁻¹
estiramento O – H do grupo – SO ₃ H	3446
estiramento C – H aromático	3062,3030
estiramento CH ₂ assimétrico	2927
estiramento CH ₂ simétrico	2850
deformação axial C=C do anel aromático	1601,1490
estiramento simétrico SO ₂	1175
estiramento simétrico (– SO ₂ – O [–])	1040
deformação angular C – H fora do plano do anel aromático	757,700

Analizando-se os espectros da figura 17 verifica-se que não existem diferenças nas bandas de absorção das membranas com relação à freqüência e forma.

Com relação aos poliestirenos sulfonados na forma de pó, apresentados nas figuras 15 (B) e 16 (B), percebe-se que as bandas de absorção para as membranas são mais bem definidas. A melhor definição está relacionada com o fato da estrutura do polímero nas membranas ser mais ordenada que nos materiais na forma de pó. A ordenação se deve à ação do solvente durante o processo de formação da membrana, sendo que durante a solubilização a estrutura original do PSS é modificada pela ruptura de algumas interações intermoleculares e ligações de hidrogênio. Durante a etapa de evaporação do solvente, forma-se um novo conjunto de interações intermoleculares e ligações de hidrogênio que produzem um arranjo provavelmente mais organizado que o anterior.

A figura 18 apresenta o espectro na região do infravermelho para a resina de troca iônica Amberlite IR 120.

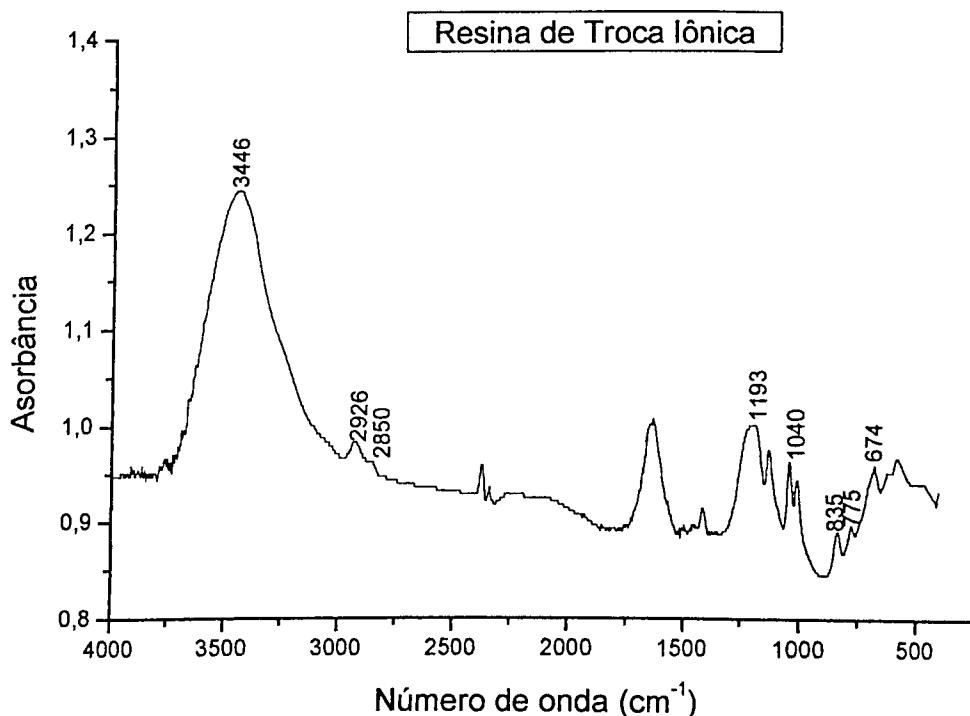


Figura 18. Espectro na região do infravermelho para a resina de troca iônica.

Tabela 6. Principais bandas de absorção da resina de troca iônica Amberlite IR 120

Resina de Troca Iônica	
Atribuição	Freqüência /cm ⁻¹
estiramento O – H do grupo – SO ₃ H	3446
estiramento CH ₂ assimétrico	2926
estiramento CH ₂ simétrico	2850
estiramento simétrico SO ₂	1193
estiramento simétrico (- SO ₂ – O ⁻)	1040
deformação angular C – H fora do plano do anel aromático	775, 674

Ao analisar as figuras 17 e 18, percebe-se que quase não existem diferenças entre os três espectros; logo, chega-se à conclusão de que as membranas e a resina de troca iônica têm praticamente as mesmas características com relação aos grupos funcionais presentes em suas estruturas.

Observando-se as tabelas e os espectros, percebe-se que a banda atribuída à deformação angular C – H fora do plano do anel aromático que nas membranas aparece em 700 cm^{-1} , na resina de troca iônica está deslocada para 674 cm^{-1} . Percebe-se também, na resina, um deslocamento da banda atribuída ao estiramento simétrico SO_2 para 1193 cm^{-1} . Estes deslocamentos são devidos, provavelmente, às ligações cruzadas existentes na estrutura da resina que são produzidas pelo agente intercruzante divinilbenzeno (DVB). Tais ligações afetam a força das ligações vizinhas já existentes, alterando assim suas energias e consequentemente suas freqüências de absorção, causando o deslocamento das bandas.

3.3. Capacidade de troca

Na tabela 7 são apresentados os valores de IEC obtidos para as membranas de PSS_V e PSS_R. Tais valores foram encontrados fazendo-se uma relação da quantidade de íons H⁺ que foram titulados com solução padrão de NaOH 0,050 mol.L⁻¹(fator de correção 1).

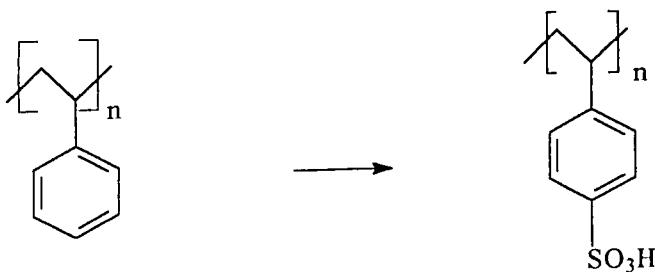
Assumindo que as membranas estão totalmente livres de H₂SO₄, a quantidade de íon hidrogênio titulada deve ser equivalente ao número de grupos sulfônicos presentes nas membranas [11].

Tabela 7. Valores obtidos de IEC para as membranas de PSS_V e PSS_R

Membranas	V _{NaOH} (mL)	IEC (mEq/g)
PSS _V	2,6	1,3
PSS _R	2,4	1,2

Como parâmetro de comparação para conhecer o desempenho das membranas produzidas como trocadores iônicos, usou-se a resina Amberlite IR 120 (IEC nominal 1,9 mEq/g).

A diferença entre os valores de IEC das membranas e da resina é de aproximadamente 40%. No entanto, deve-se ressaltar também a diferença na porcentagem de grupos sulfônicos da resina de troca iônica comercial que é de aproximadamente 35%, enquanto que nas membranas este valor é menor que 25%. Como a diferença entre os valores das porcentagens de grupos sulfônicos é praticamente a mesma que a dos valores de IEC, pode-se dizer que praticamente não existe diferença entre as capacidades de troca iônica da resina e das membranas produzidas, o que assegura a boa performance das membranas. Os cálculos teóricos para se obter estas porcentagens são apresentados abaixo:



PS

MM = 104,06 g/mol

PSS

MM = 184,06 g/mol

Para 1 g de PS:

104,06 g PS

1 mol de unidade monomérica

1,0 g PS

x

$x = 9,61 \cdot 10^{-3}$ mols

Como cada unidade monomérica possui um grupo benzênico, $9,61 \cdot 10^{-3}$ mols de unidade monomérica possui $9,61 \cdot 10^{-3}$ mols de grupo fenila.

Para o PSS:

1 mol de monômeros PSS

184,06 g

$9,61 \cdot 10^{-3}$ de grupos fenilas sulfonadas

y

$y = 1,77$ g de PSS

$9,61 \cdot 10^{-3}$ mols PSS

1,77 g

z

1 g

$z = 5,43 \cdot 10^{-3}$ mols de grupos fenilas/1 g de material seco para 100% de reação

Se a capacidade de troca for aproximadamente igual à troca ocorrida apenas devido aos grupos sulfônicos, tem-se:

$1,3 \cdot 10^{-3}$ mols H^+

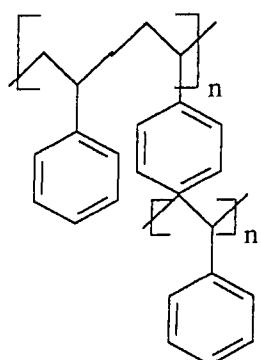
w

$5,43 \cdot 10^{-3}$ mols

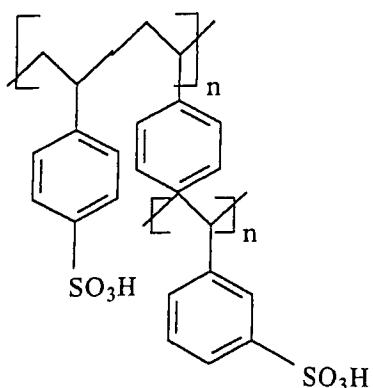
100%

$w = 23,9\%$

PSS com 4% DVB



$$\begin{array}{ccc} 96\% & & 4\% \\ 104,06 \text{ g.mol}^{-1} & & 130,0 \text{ g.mol}^{-1} \\ \text{Massa total} = 105,1 \text{ g.mol}^{-1} & & \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} 184,06 \text{ g.mol}^{-1} & & 210 \text{ g.mol}^{-1} \\ \text{Massa total} = 185,1 \text{ g.mol}^{-1} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ mol de PS} & & 105,1 \text{ g} \\ x & & 1,0 \text{ g} \\ x = 9,51 \cdot 10^{-3} \text{ mols PSS-DVB} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ mol de PSS-DVB} & & 185,1 \text{ g} \\ 9,51 \cdot 10^{-3} \text{ mols PSS-DVB} & & y \\ y = 1,76 \text{ g PSS-DVB} & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 9,51 \cdot 10^{-3} \text{ mols PSS-DVB} & 1,76 \text{ g PSS-DVB} \\
 w & 1,0 \text{ g PSS-DVB} \\
 w = 5,40 \cdot 10^{-3} \text{ mols de H}^+/\text{g de resina seca}
 \end{array}$$

Capacidade de troca

$$\begin{array}{ll}
 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mols} & z \% \\
 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mols} & 100\% \\
 z = 35,2\%
 \end{array}$$

Resinas de troca iônica com estrutura semelhante a da Amberlite IR 120, são preparadas utilizando divinilbenzeno (DVB) como agente intercruzante. A função deste agente é tornar estas resinas pouco solúveis e até mesmo insolúveis na maioria dos solventes comumente utilizados em processos de separação. É importante salientar que o material produzido neste trabalho é pouco solúvel em meio aquoso, mesmo sem a utilização do DVB.

Como um dos objetivos de se reciclar um material é o de gerar outro com viabilidade econômica, no processo de produção das membranas, como anteriormente mencionado, não houve adição de divinilbenzeno (DVB) que é um reagente de alto custo, irritante, cancerígeno e extremamente tóxico para o ambiente, principalmente ambientes aquáticos, pode-se afirmar que o processo aqui utilizado é de grande importância para a preservação do meio ambiente.

3.4. Viscosidade

As tabelas 8 e 9 apresentam as concentrações, o tempo de escoamento, a viscosidade relativa ($\eta_{relativo}$) e a viscosidade específica (η_{sp}), para o poliestireno sulfonado virgem e reciclado, respectivamente.

A partir dos tempos medidos, foram calculados os valores de $\eta_{relativo}$ e η_{sp}

Tabela 8. Valores das concentrações, tempos de escoamento, $\eta_{relativo}$ e η_{sp}

PSS _V			
c (g/L)	t escoamento (s)	$\eta_{relativo}$	η_{sp}
0	33,74	-	-
3,95	45,72	1,36	0,36
6,10	98,36	2,92	1,92
7,06	103,62	3,07	2,07

Tabela 9. Valores das concentrações, tempos de escoamento, $\eta_{relativo}$ e η_{sp}

PSS _R			
c (g/L)	t escoamento (s)	$\eta_{relativo}$	η_{sp}
0	33,76	-	-
4,17	39,84	1,18	0,18
5,98	43,60	1,29	0,29
7,12	53,37	1,58	0,58

Com os valores de η_{sp} , foram obtidos os de η_{sp}/c que são apresentados nas tabelas 10 e 11, com suas respectivas concentrações.

Tabela 10. Valores de c e η_{sp}/c para o PSS_V

PSS _V	
c (g/L)	η_{sp}/c
3,95	0,090
6,10	0,091
7,06	0,098

Tabela 11. Valores de c e η_{sp}/c para o PSS_R

PSS _R	
c (g/L)	η_{sp}/c
4,17	0,041
5,98	0,043
7,12	0,048

A viscosidade foi então determinada pela equação de Huggins:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad (10)$$

Onde: K' está relacionada com as forças das interações entre polímero e solvente em soluções diluídas, sendo que quanto maior for o valor de K' mais fortes serão as interações.

Com os valores das tabelas 10 e 11 plota-se um gráfico de η_{sp}/c em função de c e o resultado esperado é uma reta. É claro que à medida que a concentração aumenta, a viscosidade intrínseca também aumentará levando eventualmente aos enovelamentos poliméricos. Assim, somente a região diluída é de interesse para a determinação da viscosidade intrínseca, ou seja, para demonstrar como a viscosidade intrínseca está relacionada com a massa molar, os efeitos da concentração precisam ser eliminados. Na figura 19 pode-se ver uma dependência

típica entre a viscosidade intrínseca e a concentração, sendo que no limite da diluição infinita um valor mais significativo é obtido. As representações da figura 19 foram utilizadas para o cálculo das viscosidades intrínsecas dos poliestirenos sulfonados virgem e reciclado.

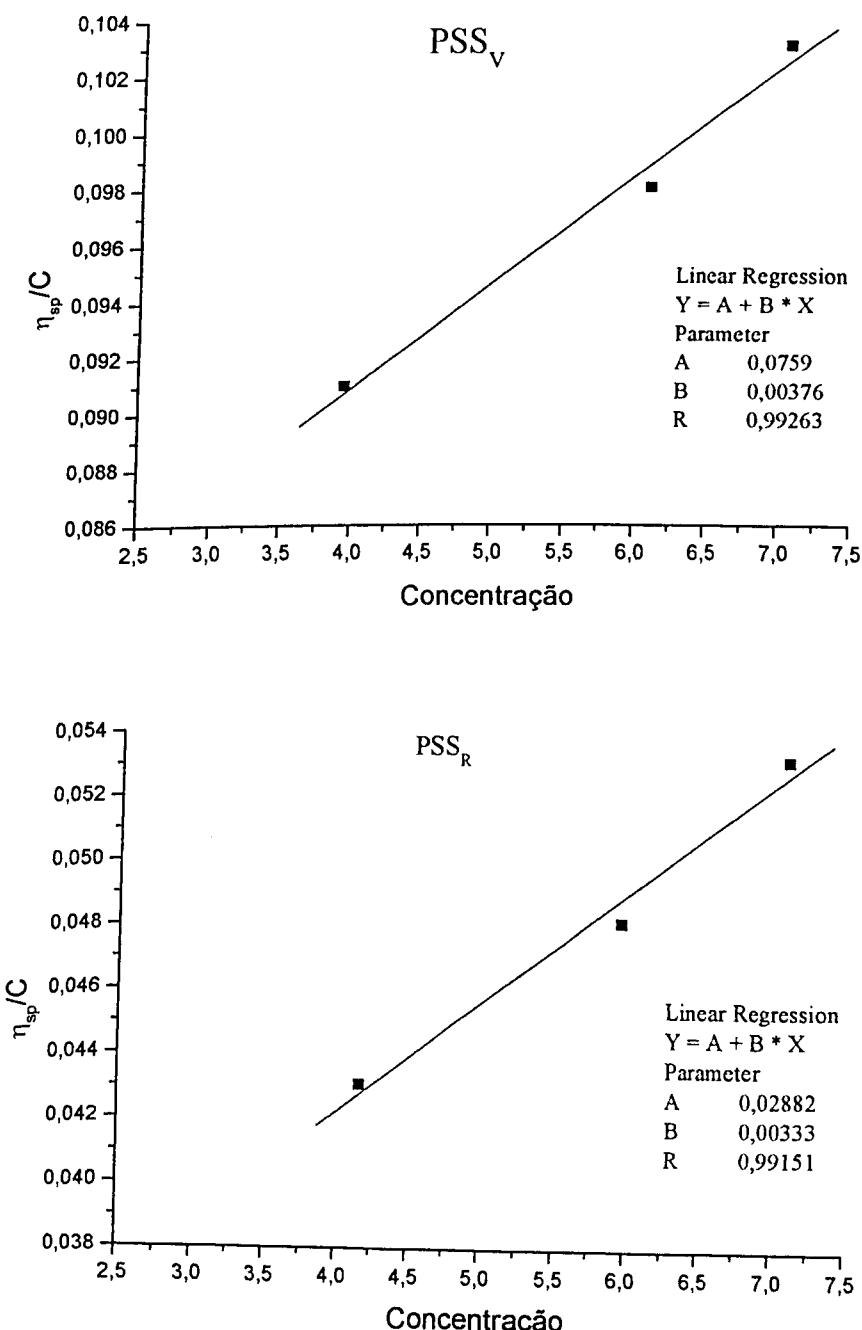


Figura 19. Gráficos de viscosidade reduzida (η_{sp}/c) em função da concentração.

Pela extração das retas para concentração zero, tem-se a viscosidade intrínseca dos materiais que é de $75,9 \text{ Lg}^{-1}$ para o PSS_V e de $28,8 \text{ Lg}^{-1}$ para o PSS_R. Esses resultados mostram que a massa molar do PSS_V é maior que a do PSS_R, uma vez que K e a são os mesmos.

Com os resultados de viscosidades encontrados obteve-se a razão entre as viscosidades intrínsecas do poliestireno sulfonado virgem/ poliestireno sulfonado reciclado que é 2,68, que nos mostra que a massa molar do poliestireno sulfonado virgem é quase 3 vezes maior que a do poliestireno sulfonado reciclado.

3.5. Fluxo de água

As figuras 20 e 21 representam os gráficos de Δm em função de Δt para os PS_R e PS_V e para os PSS_R e PSS_V .

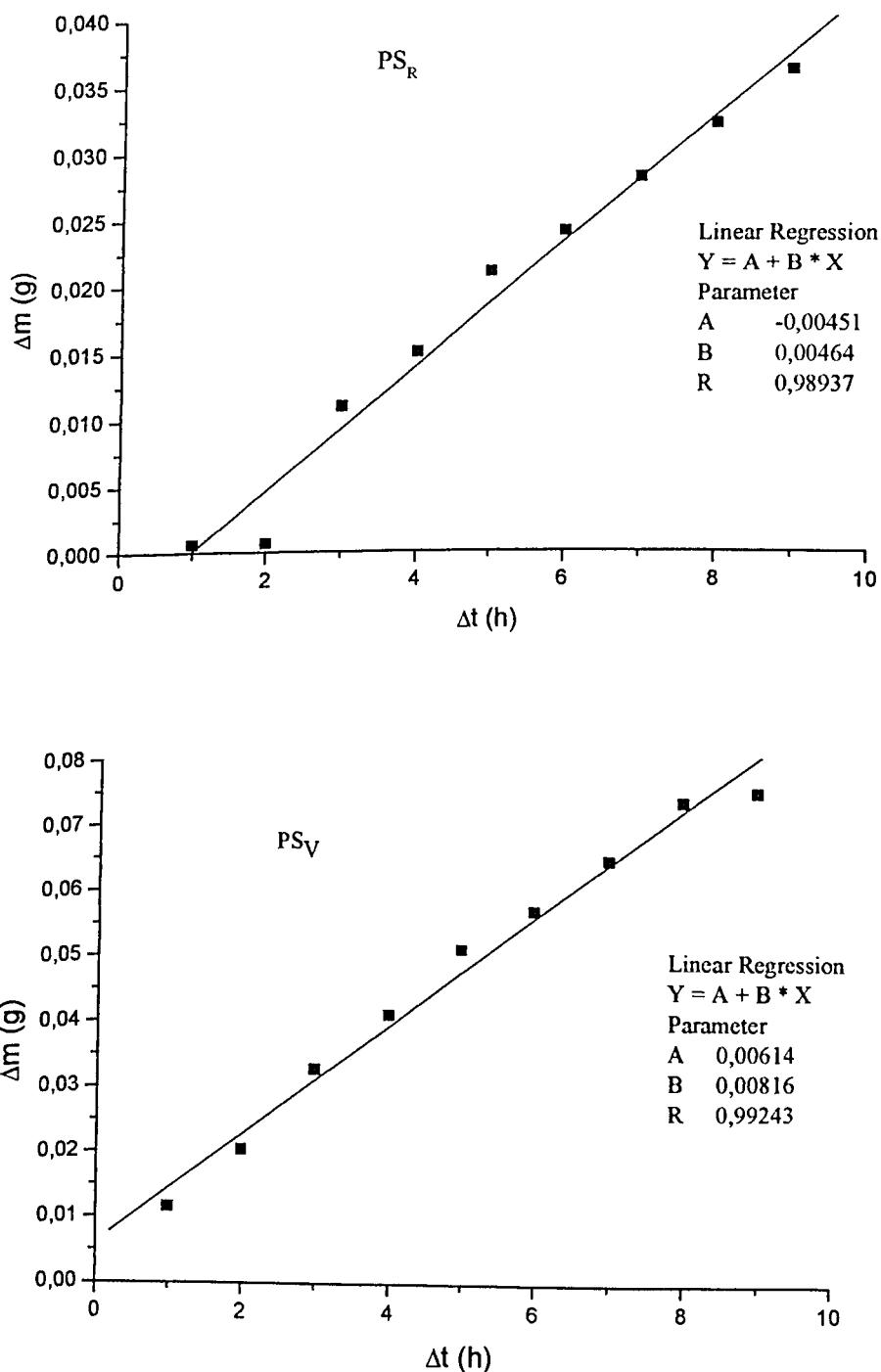


Figura 20. Gráficos de Δm em função de Δt para os PS_R e PS_V .

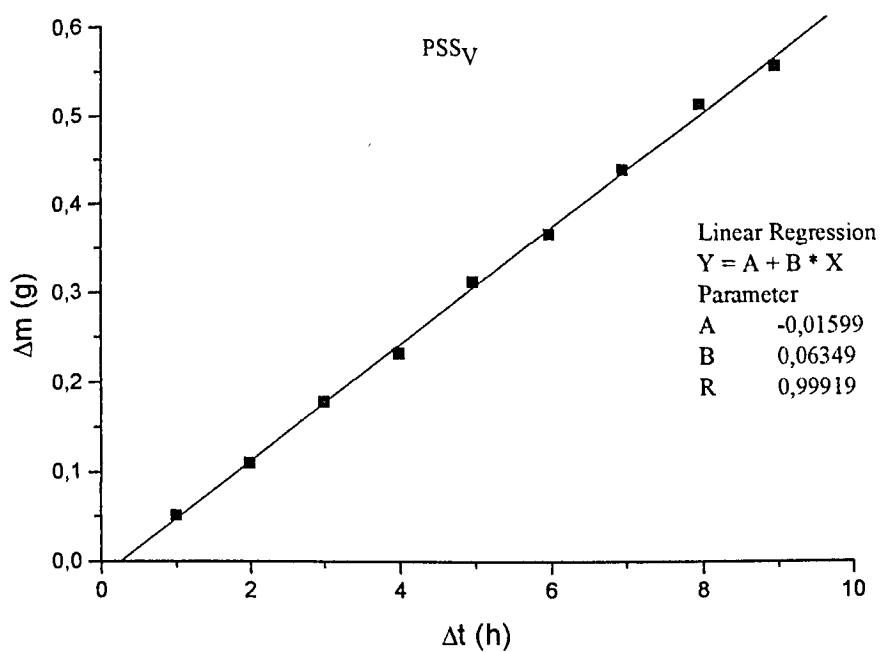
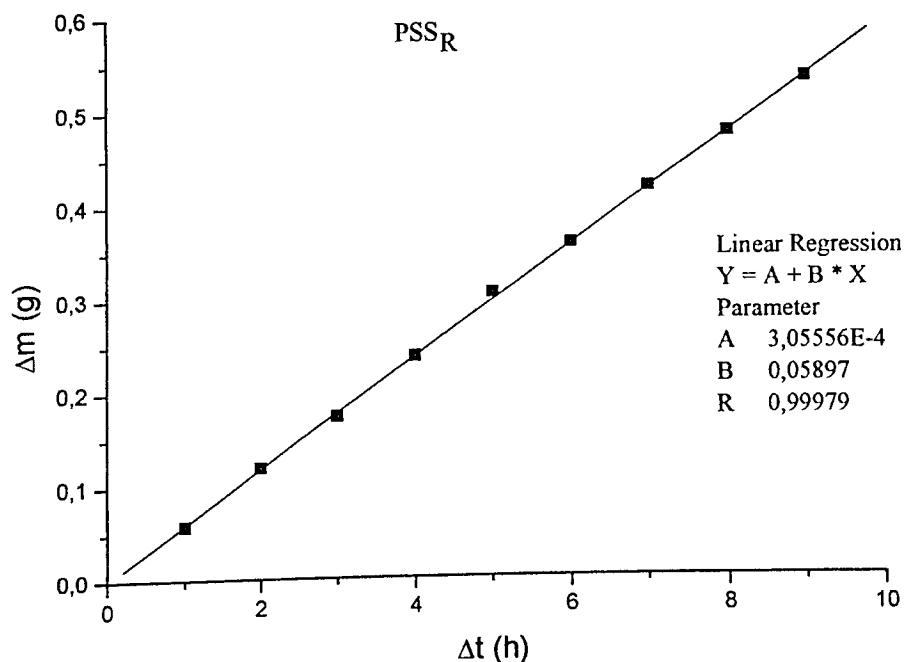


Figura 21. Gráficos de Δm em função de Δt para os PSS_R e PSS_V.

As retas significam que foi atingido o regime de estado estacionário, onde a velocidade de perda de massa é constante. Este regime possibilita, através dos gráficos obtidos, calcular o coeficiente angular das retas que fornece o valor de

$$\frac{\Delta m}{\Delta t}.$$

Com o valor do coeficiente angular das retas pode se obter o fluxo de acordo com a seguinte equação:

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad (11)$$

Onde:

J = fluxo

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ = coeficiente angular das curvas de perda de massa.
Δt

Com os fluxos obtidos da equação 11 pôde-se calcular o coeficiente de permeabilidade, usando a equação abaixo:

$$J = P \frac{\Delta p}{L} \quad (12)$$

Onde:

J = fluxo

P = coeficiente de permeabilidade

L = espessura da membrana

Δp = pressão de vapor da água = 23 mmHg à 25°C

A tabela abaixo mostra o fluxo de água e os coeficientes de permeabilidade calculados para os PS_V e PS_R e para as membranas de PSS_V e PSS_R , com suas respectivas espessuras.

Tabela 12. Valores de fluxos e coeficientes de permeabilidade obtidos para os PS e seus respectivos PSS:

Material	Espessura (μm)	Fluxo ($\text{g.s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	P ($\text{g.s}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mmHg}^{-1}$)
PSS_V	20	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-10}$
PSS_R	25	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-10}$
PS_V	20	$2,25 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-11}$
PS_R	25	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-11}$

Pela análise da tabela verifica-se que houve um aumento de dez vezes no fluxo de água através das membranas do PS sulfonado para o sem sulfonar. Isto se deve ao fato de que o PS antes da sulfonação é hidrofóbico tendo assim pouca afinidade pela água. Após a sulfonação, com a incorporação dos grupos ativos SO_3H , as membranas de PSS tornam-se hidrofilicas, pois estes grupos ativos têm uma grande afinidade pela água. Através disso, conclui-se que a sulfonação aumenta a permeabilidade das membranas. Além disso, como a permeabilidade é praticamente a mesma para as membranas sulfonadas pode-se dizer que a permeabilidade depende apenas do grau de sulfonação.

Como a permeabilidade está relacionada com a difusão e a solubilidade através da equação abaixo:

$$J = P \Delta p / L = DS \Delta p / L \quad (13),$$

Um estudo mais detalhado das propriedades de transporte é feito através de D e S de modo que a propriedade macroscópica P possa ser melhor compreendida.

3.6. Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão é calculado encontrando-se a massa de equilíbrio das membranas através da relação $\Delta m_t / m_e$ encontrada nos gráficos da figura 24 e então utilizando a equação abaixo:

$$D = \left(\frac{\Delta m_t / m_e}{\Delta t^{1/2}} \right)^2 \cdot l^2 \cdot \pi / 16 \quad (14)$$

Onde:

m_t é a massa de água sorvida no tempo t ;

m_e é a massa de equilíbrio;

l é a espessura da membrana.

A equação 14 está baseada no fato de que um estado de equilíbrio é estabelecido imediatamente na superfície estacionária, sendo que nesta condição o coeficiente de difusão é uma constante, o que pressupõe um comportamento Fickiano que, como é confirmado a seguir, é o comportamento que ocorre neste trabalho.

A figura 22 apresenta os gráficos de cinética de sorção para as membranas de PSS_R e PSS_V.

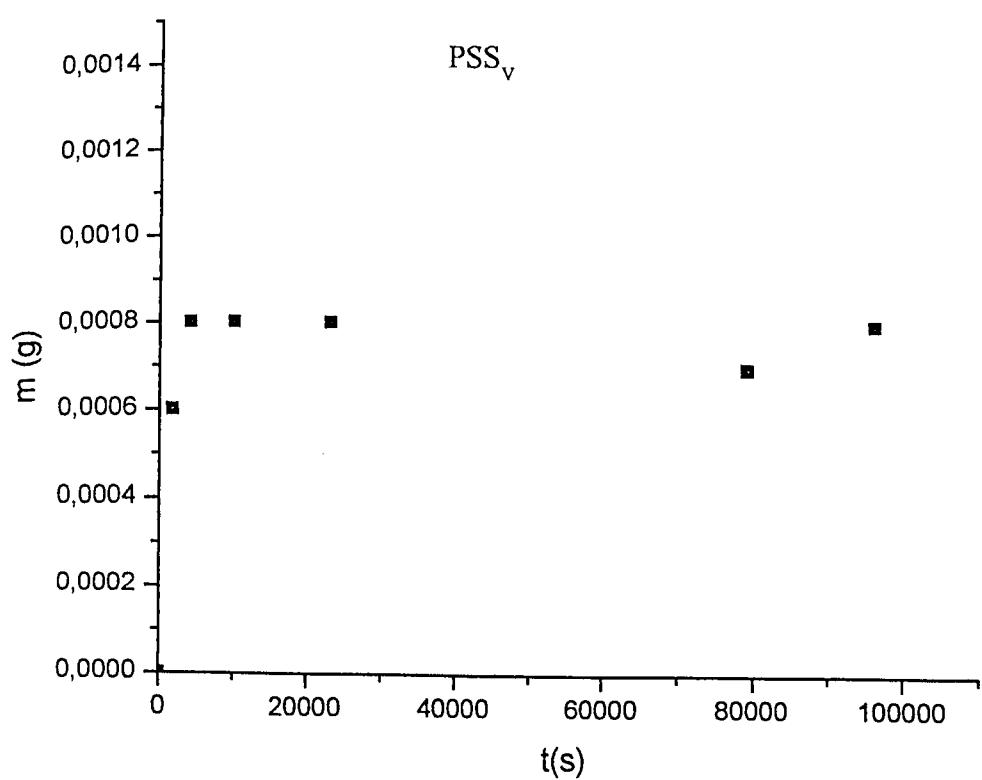
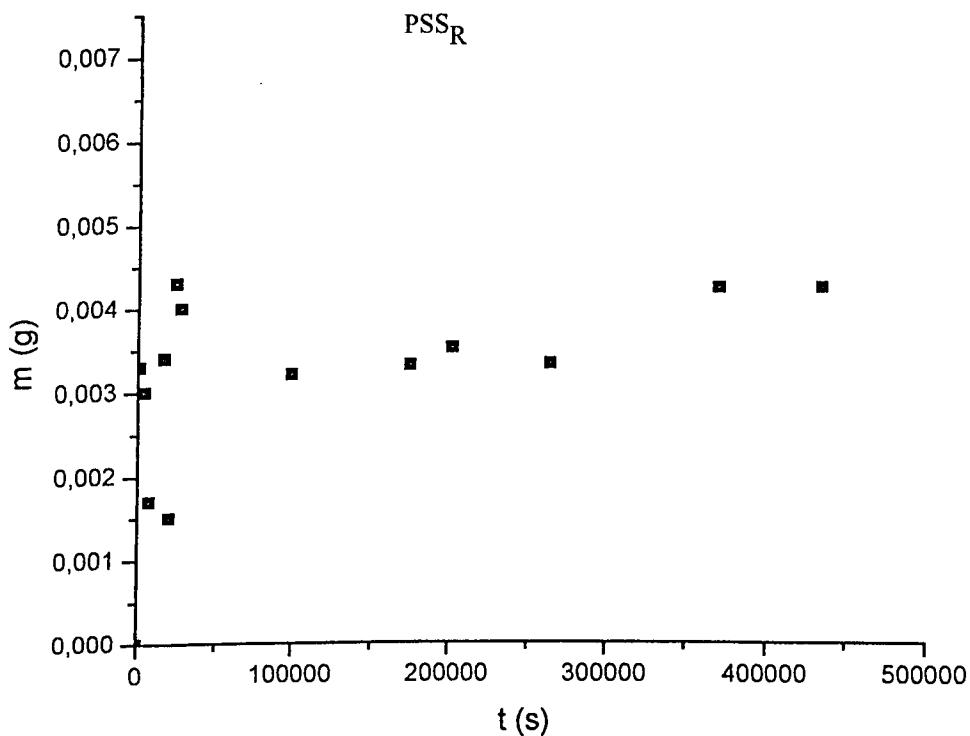
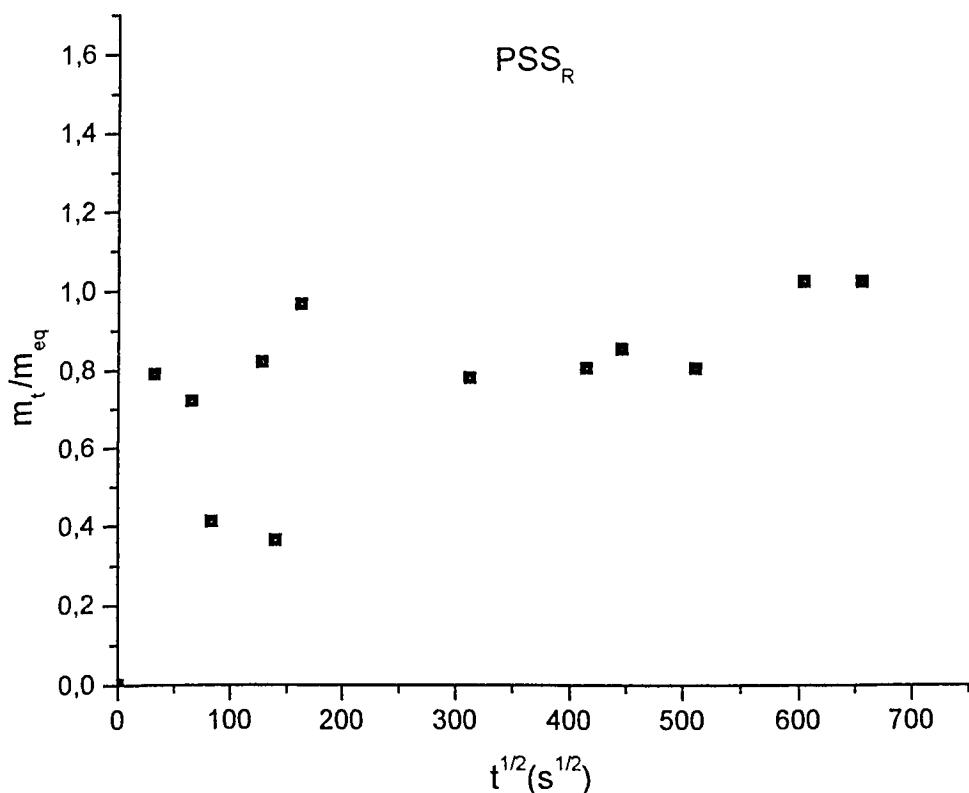


Figura 22. Gráficos de cinética de sorção para as membranas de PSS_R e PSS_V .

Nos gráficos acima, temos inicialmente uma região onde a massa de água absorvida pela membrana varia com o tempo, até atingir uma região onde esta massa de água não varia mais, ou seja, uma região onde a membrana está saturada. Nesta região encontra-se a massa de equilíbrio que será utilizada para a construção dos gráficos da figura 23.

A figura 23 apresenta os gráficos de cinética de sorção reduzida $\Delta m_t / \Delta m_e$ em função da raiz quadrada do tempo.



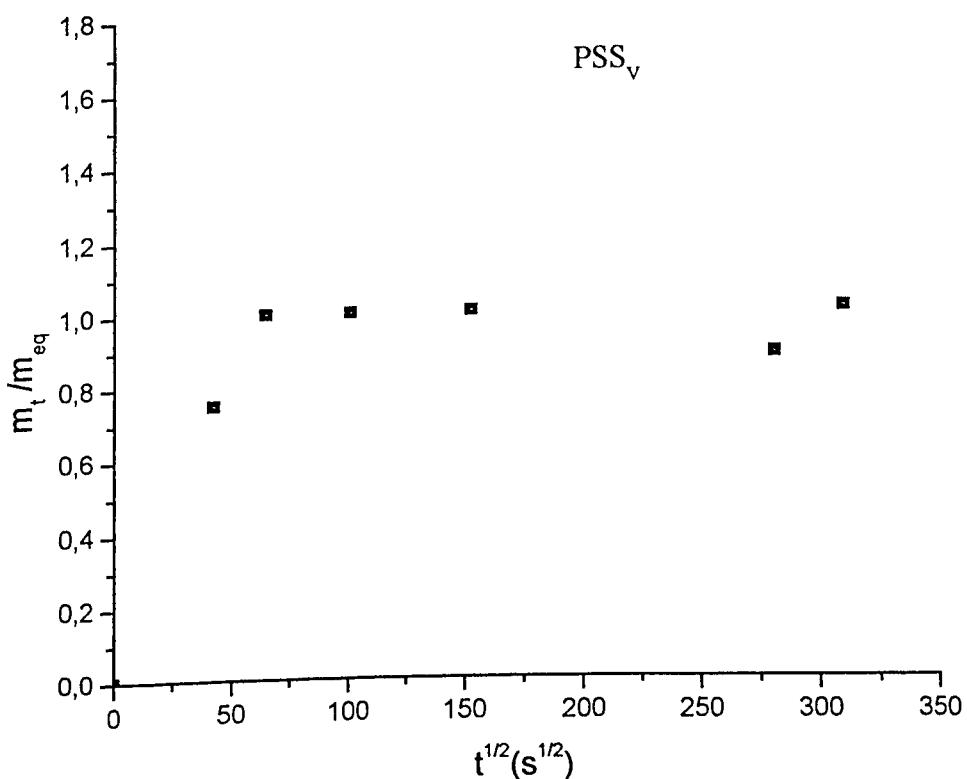


Figura 23. Gráficos de cinética de sorção reduzida para as membranas de PSS_R e PSS_v.

Dos gráficos da figura 23, é utilizada a parte linear para a construção dos gráficos da figura 24 dos quais serão utilizados os coeficientes angulares das retas para calcular os coeficientes de difusão das membranas através da equação 14.

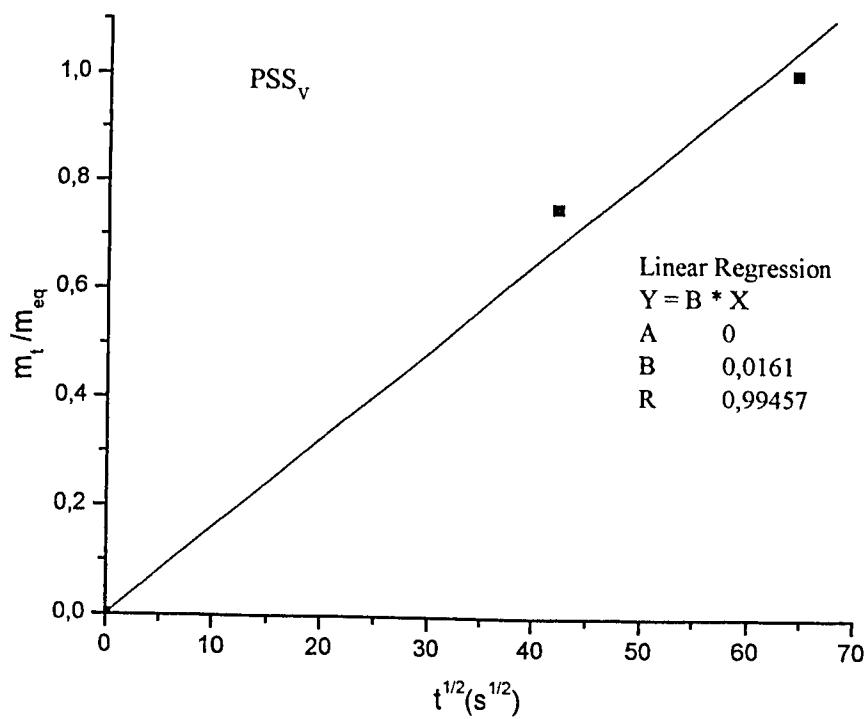
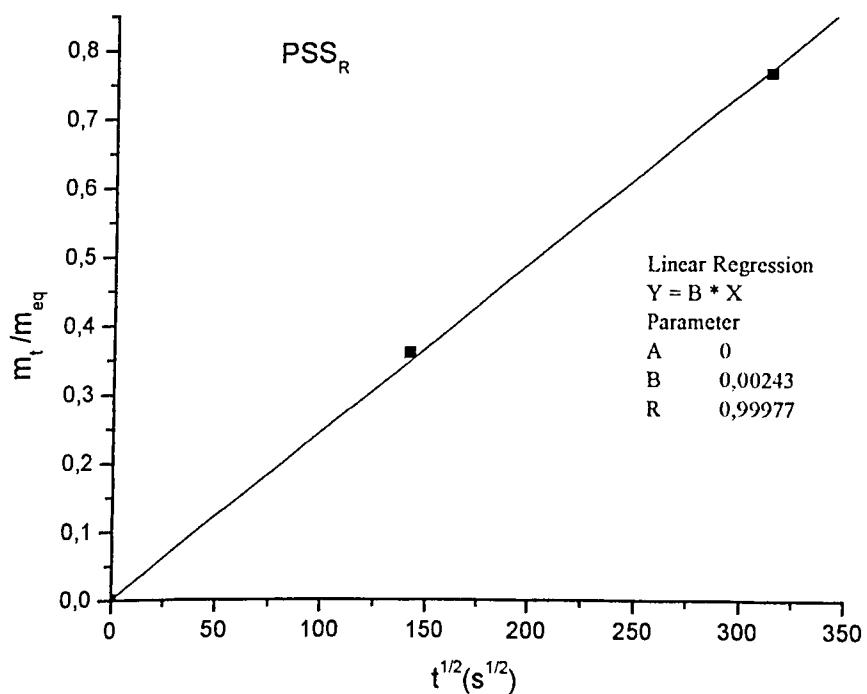


Figura 24. Gráficos de m_t/m_{eq} em função de $t^{1/2}$.

As curvas da figura 24 apresentam um aumento linear da massa sorvida com a raiz quadrada do tempo. Este comportamento é tipicamente Fickiano, com D constante. Os valores encontrados para os coeficientes de difusão foram $7,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ para membranas de PSS_R e $3,18 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ para membranas de PSS_V. Esses resultados mostram que tais medidas para o PSS dependem da massa molar pois como já foi demonstrado pelos valores de viscosidade intrínseca, a massa molar do PSS_V é maior que a do PSS_R. De acordo com Aranda e colaboradores [20], o coeficiente de difusão diminui com uma alta porcentagem de água devido à formação de clusters. O coeficiente de difusão para água em membranas com alta porcentagem de água (onde clusters são formados) é menor porque as moléculas de água interagem umas com as outras nos clusters [20]. Estas interações entre as moléculas de água diminuem a velocidade de difusão da água. Desse modo, o estudo da solubilidade e da porcentagem de água são pontos importantes para aprofundar a discussão dos fenômenos de transporte através das membranas.

Assim, através dos coeficientes de difusão e dos coeficientes de permeabilidade encontrados na tabela 12, pode-se calcular o coeficiente de solubilidade através da “Primeira lei de Fick de difusão” (equação 13) que descreve a relação entre o fluxo do estado estacionário (J) e a diferença de pressão parcial (Δp) da molécula permeante.

$$J = P \Delta p / L = DS \Delta p / L \quad (13)$$

Onde:

L é a espessura da membrana;

P é o coeficiente de permeabilidade da molécula permeante;

S é o coeficiente de solubilidade;

D é o coeficiente de difusão.

Como indicado na equação 13, o coeficiente de permeabilidade é o produto do coeficiente de difusão (D) e o coeficiente de solubilidade (S) para a molécula que atravessa a membrana. A equação 13 somente pode ser usada quando D e S não dependem da concentração do gás ou vapor na membrana. Esta condição está sendo assumida uma vez que os resultados da cinética de sorção

apontaram para um comportamento Fickiano com D constante. A figura 25 [37] mostra como seria o comportamento se D variasse com a concentração e a figura 26 apresenta um comportamento anômalo ou não Fickiano. Portanto, comparando-se os gráficos da figura 24 com os das figuras 25 e 26, confirma-se que no caso deste trabalho, o comportamento é Fickiano com D constante.

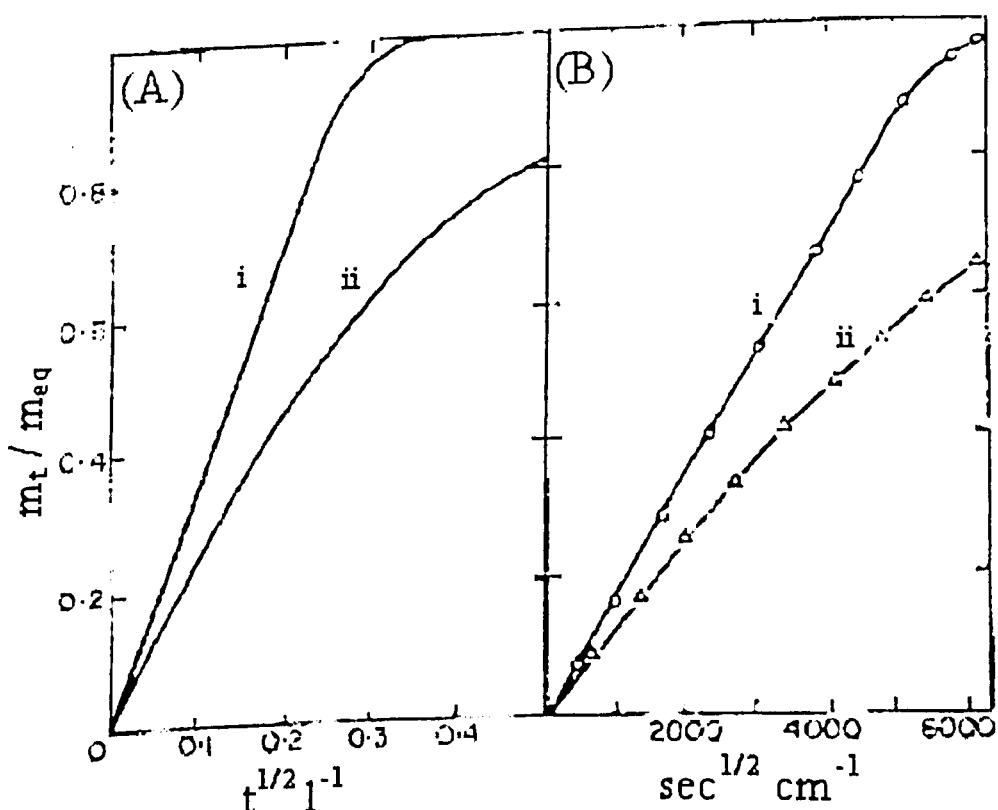


Figura 25. Gráficos de m_t / m_{eq} em função de $t^{1/2} l^{-1}$.

A figura 25 (A) mostra o comportamento que seria esperado, enquanto a 25 (B) mostra o comportamento de sorção observado para um típico sistema polímero/penetrante no qual D aumenta com a concentração. A curva de desorção também é dada na figura 25 (B) e como seria esperado, esta tem a mesma forma da curva de sorção para um D que diminui com o aumento da concentração [37].

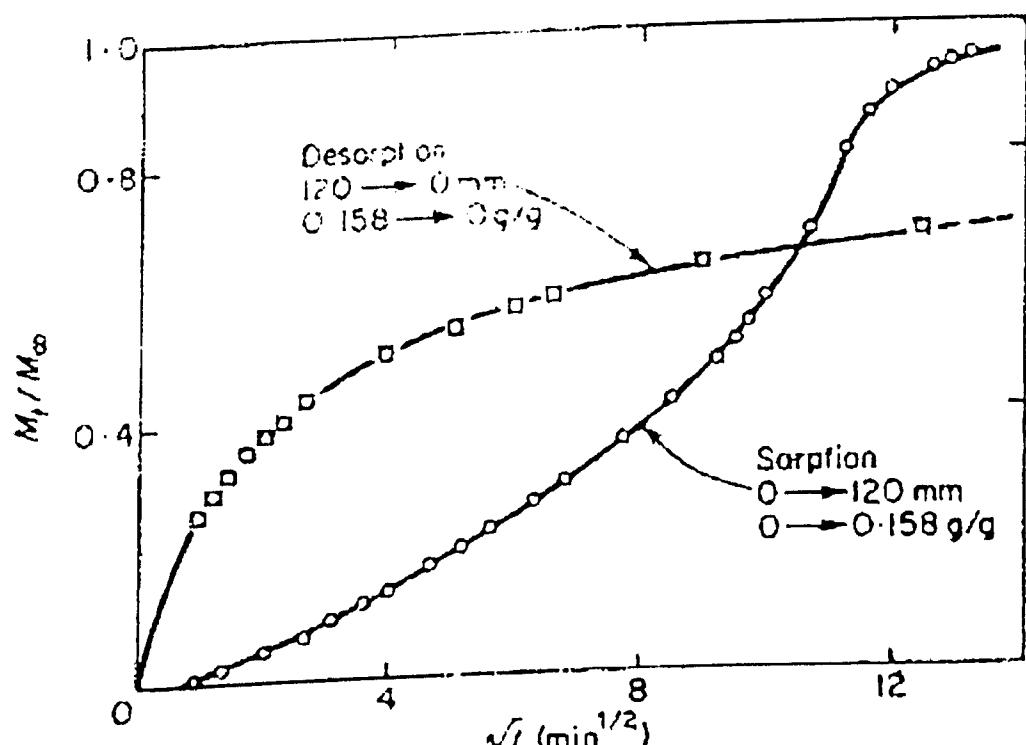


Figura 26. Gráfico de m/m_{eq} em função de $t^{1/2}$, para um comportamento de sorção não Fickiano.

Os valores de coeficientes de solubilidade encontrados para as membranas estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13. Valores dos coeficientes de solubilidade das membranas:

Membranas	$S \text{ (g.cm}^{-3}.\text{mmHg}^{-1}\text{)}$
PSS _V	0,63
PSS _R	31,7

Pelos dados da tabela 13 verificamos que o valor do coeficiente de solubilidade é maior para a membrana de PSS_R. Isto pode estar relacionado com a massa molar menor, uma vez que, deste modo, haveria menos enovelamento das cadeias da macromolécula. Este resultado está de acordo com a equação 13, pois o coeficiente de difusão desta membrana é menor e o coeficiente de permeabilidade é praticamente o mesmo para as duas membranas.

3.7. Porcentagem de água

Utilizando as medidas de sorção pode-se calcular também a porcentagem de água nas membranas pela seguinte equação:

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{M_U - M_S}{M_S} \times 100 \quad (15)$$

Onde:

M_U é a massa da membrana úmida;

M_S é a massa da membrana seca.

Os valores obtidos estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14. Valores de porcentagem de água nas membranas:

Membranas	Porcentagem de água (%)
PSS _V	11,5
PSS _R	34,0

Pela análise da tabela 14, verifica-se que as membranas de poliestireno sulfonado reciclado absorvem maior quantidade de água que as de poliestireno sulfonado virgem. Pode-se atribuir esta maior porcentagem de água das membranas de poliestireno sulfonado reciclado a uma menor massa molar, que provocaria menos enovelamento das cadeias da macromolécula, e, consequentemente, vazios maiores para absorver maior quantidade de água. Estes vazios, porém, não são poros, são vazios dinâmicos, os quais não são fixos em localização nem tamanho devido ao constante movimento da macromolécula.

Assim como foi feito para a viscosidade intrínseca, obteve-se a razão da porcentagem de água das membranas de poliestireno sulfonado virgem/poliestireno sulfonado reciclado que é 2,96. Como as razões entre as porcentagens de água e entre as viscosidades intrínsecas, são razões inversas, praticamente iguais esta diferença na porcentagem de água das membranas de poliestireno sulfonado reciclado e virgem é devido às massas molares dos polímeros.

Como pode ser observado, a membrana de poliestireno sulfonado reciclado realmente apresenta maior porcentagem de água o que condiz com o menor valor de seu coeficiente de difusão.

Na tabela 15 são apresentados os valores obtidos para as medidas de transporte.

Tabela 15. Valores obtidos para as medidas de transporte:

Membrana	P ($\text{gs}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mmHg}^{-1}$)	D (cm^2s^{-1})	S ($\text{gcm}^{-3}\text{mmHg}^{-1}$)	Porcentagem de água (%)
PSS _R	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$7,25 \cdot 10^{-12}$	31,7	34,0
PSS _V	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$3,18 \cdot 10^{-10}$	0,63	11,5

Pela análise da tabela verifica-se que a membrana de PSS_R possui maior porcentagem de água, portanto, maior solubilidade. Como a permeabilidade é praticamente a mesma para as duas membranas e esta apresenta maior coeficiente de solubilidade, consequentemente, ela apresenta menor coeficiente de difusão. Este menor valor de D, como já foi dito anteriormente, está de acordo com a literatura [20] que diz que D diminui com uma alta porcentagem de água, devido à formação de clusters, porque as moléculas de água interagem umas com as outras nos clusters e estas interações diminuem a velocidade de difusão através das membranas.

4. CONCLUSÕES

Através dos espectros de infravermelho obtidos verificou-se a ocorrência da reação de sulfonação dos copos plásticos de poliestireno, assim como as semelhanças entre as membranas de poliestireno sulfonado sintetizadas e a resina de troca iônica Amberlite IR 120. As diferenças marcantes nos espectros são com relação às bandas atribuídas à deformação angular C – H fora do plano do anel aromático que nas membranas se encontram em 700 cm^{-1} e na resina se encontra deslocada para 678 cm^{-1} e às bandas atribuídas ao estiramento simétrico SO_2 que na resina se encontra deslocada para 1193 cm^{-1} . Estes deslocamentos são devidos, provavelmente, às ligações cruzadas presentes na estrutura da resina. Estas ligações cruzadas se devem à presença do agente intercruzante divinilbenzeno (DVB) e afetam as forças das ligações vizinhas já existentes, alterando assim suas energias e consequentemente suas freqüências de absorção, causando o deslocamento das bandas.

Verificou-se através dos resultados de capacidade de troca que a diferença entre os valores de IEC das membranas e da resina é de aproximadamente 40%. No entanto, deve-se ressaltar também a diferença na porcentagem de grupos sulfônicos que na resina de troca iônica comercial é de aproximadamente 35%, enquanto nas membranas este valor é menor que 25 %. Como a diferença entre os valores das porcentagens de grupos sulfônicos é praticamente a mesma que a dos valores de IEC, pode-se dizer que praticamente não existe diferença entre as capacidades de troca iônica da resina e das membranas produzidas, o que assegura a boa performance das membranas. O mais importante e significativo disto, é que o material produzido neste trabalho é pouco solúvel em meio aquoso, mesmo sem utilizar o divinilbenzeno (DVB), um agente intercruzante muito utilizado para conferir pouca solubilidade a diversas resinas trocadoras com estrutura semelhante a da Amberlite IR 120, e que além de ser um reagente de alto custo, é cancerígeno, irritante, extremamente tóxico e nocivo para o ambiente, principalmente ambientes aquáticos. Com não se utilizou DVB, o que já foi mencionado anteriormente, pode-se afirmar que o processo aqui utilizado é de grande importância para a preservação do meio ambiente.

Através dos valores de viscosidade intrínseca e da razão obtida entre estas viscosidades que foi de 2,64, conclui-se que a massa molar do poliestireno

sulfonado virgem é quase três vezes maior que a do poliestireno sulfonado reciclado, pois a viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a massa molar dos polímeros.

O fluxo de água através das membranas foi dez vezes maior no material sulfonado. Isto se deve a introdução, por meio da reação de sulfonação, dos grupos ativos (SO_3H) os quais tornam as membranas sulfonadas hidrofilicas, uma vez que estes grupos ativos têm uma grande afinidade pela água. Portanto, a sulfonação aumentou a permeabilidade das membranas. Como a permeabilidade é praticamente a mesma para as membranas sulfonadas pode-se dizer que a permeabilidade depende apenas do grau de sulfonação.

A porcentagem de água nas membranas é maior para o poliestireno sulfonado reciclado. A razão entre estas porcentagens para a membrana de poliestireno sulfonado reciclado/ membrana de poliestireno sulfonado virgem foi de 2,96. Esta alta porcentagem de água na membrana de poliestireno sulfonado reciclado causa uma diminuição no seu coeficiente de difusão devido à formação de clusters. O coeficiente de difusão onde há clusters formados é menor porque as moléculas de água interagem umas com as outras e estas interações diminuem a velocidade de difusão.

O coeficiente de solubilidade é maior para a membrana de poliestireno sulfonado reciclado. Este maior valor é explicado pelo fato do poliestireno sulfonado reciclado apresentar massa molar menor, levando as cadeias da macromolécula a se enovelarem menos. Este fato também pode explicar a maior porcentagem de água na membrana de poliestireno sulfonado, uma vez que se as cadeias da macromolécula se enovelarem menos, elas apresentarão vazios maiores, os quais absorverão maior quantidade de água.

5. TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao estudo dos materiais produzidos neste trabalho, são propostos alguns trabalhos futuros:

Investigar a variação do coeficiente de difusão com a atividade (concentração).

Caracterizar as membranas eletroquimicamente (condutividade iônica e permeabilidade a metanol) para aplicação em células a combustível, verificando se estas substituem satisfatoriamente as membranas de perfluorocarbono que possuem alto custo.

Caracterizar as membranas de troca iônica em termos de resistência iônica, permeoseletividade iônica, inchamento e propriedades térmicas (termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura) para verificar se elas são termicamente estáveis para serem aplicadas em eletrodiálise ou outros processos de separação.

Realizar uma performance comparativa entre estas membranas e as membranas comerciais para eletrodiálise de determinados metais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Polímeros: *Ciência e Tecnologia*, vol 11, nº 3 (2001) 12-13.
- [2] <http://www.institutoopvc.org>; Acesso em 18/07/2004.
- [3] Polímeros: *Ciência e Tecnologia*, nº 4 (1996) 9-18.
- [4] BNDES Setorial, Aspectos Gerais do Poliestireno, Rio de Janeiro, nº 16, (2002) 123-136.
- [5] Morrison, R., Boyd, R., *Química Orgânica*, 13^a edição, Fundação Calouste Gulbenkian (1996) 1210-1212.
- [6] Polímeros: *Ciência e Tecnologia*, vol.11, nº 3 (2001) 158-168.
- [7] Martins, C. R., Ruggeri, G., De Paoli, M. -A., Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene, *Journal Brazilian Chemical Society*, vol.14, nº 5 (2003) 797-802.
- [8] Kucera, F., Jancar, J., Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review, *Polymer Engineering and Science*, 38(5) (1998) 783-791.
- [9] Allinger, N.L., at all, *Química Orgânica*, 2^a edição, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1976).
- [10] Solomons, T.W., *Química Orgânica*, Volume 1, 6^a edição, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro.
- [11] Holboke, A.E., Pinell, R.P., Preparation and Characterization of an Ion Exchange Resin in the Organic Laboratory, *Journal of Chemical Education*, 66(7) (1989) 613-614.
- [12] Baigl, D., Seery, T.A.P., Williams, C.E., Preparation and Characterization of Hydrosoluble, Partially Charged Poly(styrenesulfonate)s of Various Controlled Fractions and Chain Lengths, *Macromolecules*, 35 (2002) 2318-2326.
- [13] Neto, H.J.T., *Estudo da Morfologia de Filmes Poliméricos de Epóxi – Amina através de Medidas de Transporte*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos (1990).
- [14] Scherer, R., Bernardes, A.M., Forte, M.M.C., Ferreira, J.Z., Ferreira, C.A., Preparation and physical characterization of a sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) and polypyrrole composite membrane, *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 131–136.

- [15] Costa, R.F.D., Rodrigues, M.A.S., Ferreira, J.Z., *Separation Science and Technology* 33(8) (1998) 1135–1143.
- [16] Bauer, B., Strathmann, H., Effenberger, F., Anion-Exchange Membranes with Improved Alkaline Stability, *Desalination*, 79 (1990) 125-144.
- [17] Bae, B., Kim, D., Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 220 (2003) 75-87.
- [18] Cui, W., Kerres, J., Eigenberger, G., Development and characterization of ion-exchange polymer blend membranes, *Separation and Purification Technology* 14 (1998) 145-154.
- [19] Yu, J., Yi, B., Xing, D., Liu, F., Shao, Z., Fu, Y., Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells, *Journal of Power Sources* 4937 (2002) 1-6.
- [20] Aranda, P., Chen, W.-J., Martin, C.R., Water transport across polystyrenesulfonate/ alumina composite membranes, *Journal of Membrane Science* 99 (1995) 185-195.
- [21] Chen, W.J., Martin, C.R., Gas-transport properties of sulfonated polystyrenes, *Journal of Membrane Science* 95 (1994) 51-61.
- [22] www.jorplast.com.br; Acesso em 04/09/2004.
- [23] Wijmans, J. G., Baker, R. W., The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science* 107 (1995) 1-21.
- [24] Assunção, R. M. N., *Caracterização Físico-Química e Medidas de Transporte Iônico em Filmes de Celulose Regenerada*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos (1995).
- [25] Prakash, P., Hoskins, D., Sengupta, A. K., Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 131-144.
- [26] Da Silva, E., Lebrun, L., Métayer, M., Elaboration of a membrane with bipolar behaviour using the semi-interpenetrating polymer networks technique, *Polymer* 43 (2002) 5311-5320.
- [27] Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 2^a edição, John Wiley & Sons, Inc., United States of America (1992).

- [28] Atkins, P. H., *Physical Chemistry*, 6^a edição, Oxford University Press, Oxford (1998).
- [29] Sakamoto, W. K., Gonzalez, E. R., Filho, A. R., Efeito da Deformação no Transporte Iônico em Filmes Poliméricos, *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo (1991) 222-226.
- [30] Assunção, R. M. N., *Correlação entre o Comportamento Térmico, Propriedades de Transporte, Mecânica e a Morfologia em Filmes de Poliéster – éter – cetona (PEEK)*, Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos (2000).
- [31] Chen, T. Y., Leddy, J., Ion Exchange Capacity of Nafion and Nafion Composites, *Langmuir* (2000), 16, 2866-2871.
- [32] Royer, B., Assunção, R.M.N., Rodrigues Filho, G., *26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, QM-051, Poços de Caldas (2003).
- [33] Billmeyer, F. W. J, *Ciência de los Polímeros*, 2^a edição, Editorial Reverte S.A., Barcelona (1975).
- [34] Silverstein, R. M., *Identificação Espectrocópicas de Compostos Orgânicos*, 6^a edição, John Wiley & Sons, Inc., USA (1991).
- [35] Pretsch, E., *Tablas para La Elucidacion Estructural de Compostos Orgânicos por Métodos Espectroscópicos*, 1^a edição, Editorial Alhambra-Madrid-España (1980).
- [36] Smith,B.; *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press LLC, United States of America, (1999).
- [37] Crank, J., Park, G.S., *Difusion in Polymers*, London Academic Press (1968). Academic Press (1968).