

Desenvolvimento de Membranas e Filmes Auto-suportados a partir de Polianilina: Síntese, Caracterização e Aplicação

Franciéli Müller, Carlos A. Ferreira
Departamento de Engenharia de Materiais, UFRGS

Franco D. Rico Amado
Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, UESC

Marco A. S. Rodrigues
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológica, Feevale

Resumo: Polímeros condutores são uma nova classe de polímeros que tem recebido especial interesse para a produção de membranas e filmes. A polianilina (PANI) destaca-se entre eles por sua elevada estabilidade química, fácil polimerização e baixo custo. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma blenda de polímero convencional (HIPS) com polímero condutor (PANI-CSA) e um filme de polianilina auto-suportado, usando ácido canforsulfônico (CSA) como dopante primário e 4-cloro-3-metil fenol (CMC) como dopante secundário. Estes dois materiais foram empregados como membranas íon-seletivas em um sistema de eletrodialise para remoção de níquel de soluções. A membrana e o filme foram caracterizados por condutividade elétrica, MEV, espectroscopia FTIR, Raman e TGA. Os resultados obtidos apontam para a possibilidade de aplicação da membrana seletiva para eletrodialise. A extração de níquel para a membrana sintetizada se mostrou semelhante à extração para a membrana comercial. O filme auto-suportado apesar de exibir boa resistência mecânica no estado sólido apresentou comportamento pouco satisfatório quando colocado em imersão com a solução de trabalho para eletrodialise, devido ao seu estado quebradiço.

Palavras-chave: Polímero condutor, polianilina, filme auto-suportado, membrana, eletrodialise.

Development of Membrane and Freestanding Film as of Polyaniline: Synthesis, Characterization and Application

Abstract: Conducting polymers are a new class of polymers that has received particular interest for the production of membranes and films. The polyaniline (PANI) is distinguished among conducting polymers for its high chemical stability, easy polymerization and low cost. The objective of this work is to develop a freestanding polyaniline film, using camphor-10-sulphonic acid (CSA) as a primary dopant and 4-chloro-3-methyl phenol (CMC) as a secondary dopant in the presence of solvent for mixture of the solution, as well as develop a membrane using a conventional polymer (high impact polystyrene-HIPS) and conducting polymer (Polyaniline-PANI) doped with CSA for use in electrodialysis. Were performed tests of electrodialysis to determine the transport of ions Ni^{2+} . The membrane and film were characterized by electric conductivity SEM, FTIR and Raman spectroscopy and TGA. The results point to the possibility of application of the selective membrane for electrodialysis. The extraction of nickel for the synthesized membrane was similar to the commercial membrane. The freestanding film despite exhibiting good mechanical strength in solid state showed unsatisfactory when placed under water with the working solution to electrodialysis, due to its brittle state.

Keywords: Conducting polymer, polyaniline, auto-supported film, membrane, electrodialysis.

Introdução

Os Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC) constituem uma classe de materiais poliméricos que tem recebido especial interesse da comunidade científica nos últimos 30 anos devido ao seu enorme potencial de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento^[1-4]. Entre os PIC, as polianilinas são muito estudadas devido à sua facilidade de dopagem com ácidos protônicos, estabilidade química no estado dopado e baixo custo^[5-7]. Os polímeros condutores não apresentam boas propriedades mecânicas e, entretanto, uma das maneiras para resolver esta desvantagem é a partir de blendas com polímeros convencionais. Tais blendas permitem a combinação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros convencionais. A partir destas blendas torna-se possível, atualmente, obter materiais poliméricos que apresentam uma combinação única de propriedades eletrônicas e ópticas

de semicondutores e de metais associadas com as vantagens de processamento e densidade dos polímeros^[1,8-10].

Outra possibilidade de produção de materiais condutores é a produção de filmes de PANI auto-suportada, utilizando como dopante primário o ácido canforsulfônico^[11] e 4-cloro-3-metil fenol como dopante secundário na presença de xileno como solvente^[12]. Fenomenologicamente, um dopante primário para um polímero condutor, é um íon, cuja mudança modifica drasticamente as propriedades eletrônica, óptica, magnética e morfológica dos mesmos. A utilização de dopante secundário é um interessante método para mudança das propriedades físicas da PANI, através da formação de sistemas ternários^[13-15]. O dopante secundário faz com que a cadeia polimérica torne-se uma cadeia mais estendida, aumentando a condutividade e cristalinidade do polímero.

O Poliestireno de Alto Impacto (*high impact polystyrene*-HIPS) é caracterizado por uma fase borrachosa (polibutadieno-PB)

dispersa em uma matriz polimérica contínua (poliestireno-PS). Esta classe é conhecida como um típico material polimérico borrachoso tenacificado preparado pela polimerização de um radical livre de estireno na presença de polibutadieno dissolvido, aumentando a resistência ao impacto e a tenacidade do poliestireno vítreo^[16].

O uso de blendas de polímeros condutores e convencionais tem sido amplamente utilizados para as mais diversas aplicações. Diante deste cenário, surgem as membranas e seus processos de separação, que começam a ser empregados como alternativas de tratamento de efluente, por apresentarem entre outras características, alta eficiência de tratamento. Os mesmos são utilizados uma vez que existe uma grande degradação dos recursos hídricos causada pelo lançamento de efluente industrial. O sistema tradicional de tratamento de efluente industrial apresenta baixa eficiência de remoção dos agentes poluentes.

Dentre os processos de separação por membrana, os mais utilizados são eletrodialise, ultrafiltração, microfiltração e osmose reversa^[17].

A eletrodialise é uma técnica de separação que emprega membranas íon-seletivas como agente de separação. Nesta técnica, íons são transportados, através das membranas íon-seletivas, de uma solução para outra, por ação do campo elétrico^[18,19]. O desenvolvimento de novas membranas íon-seletivas e as modificações na seletividade de membranas comerciais impulsionaram a aplicação da eletrodialise em várias áreas como: bioindústria (farmacêutica, bioquímica, alimentos), tratamento de água potável e mais recentemente na proteção ambiental (despoluição e reciclagem de produtos químicos). A utilização de membrana polimérica íon-seletiva é de grande interesse para o avanço da técnica de eletrodialise, buscando a recuperação e reaproveitamento de metais contidos nos resíduos, surgindo assim como uma atrativa alternativa ao tratamento de efluentes. Busca-se, contudo, a produção destas membranas para suprir as necessidades, visto que as existentes não são fabricadas no Brasil, representando uma desvantagem no processo. A possibilidade de produzir membranas para eletrodialise usando polímero convencional (poliestireno de alto impacto) associada com PANI pode se tornar uma alternativa para substituir as membranas existentes no mercado, tornando o processo de eletrodialise mais acessível e viável às indústrias locais.

Este trabalho tem como objetivo a investigação da preparação de membranas íon-seletivas produzidas a partir de blendas de polianilina com HIPS e a de filme auto-suportado de polianilina e a sua aplicação no tratamento de soluções contendo íons metálicos.

Materiais e Métodos

Para a síntese da polianilina foram utilizados anilina (Nuclear), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth), HCl (Nuclear) e NH_4OH (Synth). Álcool Metílico e Acetona (Synth) foram utilizados para purificação da polianilina desprotonada. Ácido canforsulfônico CSA e 4-cloro-3-metil fenol (Aldrich), Xileno (Synth) foram utilizados para a dopagem da polianilina desprotonada e preparação do filme.

Para a fabricação da membrana foram utilizados poliestireno de alto impacto, HIPS, com teor de polibutadieno de 8,8% na matriz do polímero (Innova S.A.) e $(\text{CH}_2\text{Cl})_4$ (Synth) como solvente.

Foi empregado no ensaio de eletrodialise NiCl_2 (Vetec) para solução sintética.

Síntese da PANI

Para a síntese da PANI foi utilizado um reator de 2L, com agitação e resfriamento controlados. PANI foi sintetizada quimicamente pela polimerização oxidativa de anilina em solução aquosa de HCl^[7]. Anilina (0,4 M) previamente destilada, foi dissolvida em 1,0 M de

solução aquosa de HCl. Uma solução de peroxidissulfato de amônio (0,4 M) dissolvida em HCl foi adicionada lentamente durante aproximadamente 30 minutos a solução anterior a uma temperatura de -4°C sob agitação vigorosa. A mistura foi agitada continuamente durante 4 horas. O precipitado foi coletado por filtração e lavado várias vezes com água destilada.

Dedopagem e purificação da PANI

PANI base foi obtida quando tratada com solução aquosa de hidróxido de amônio (pH 9) durante 8 horas, sendo lavada posteriormente com água destilada até a solução tornar-se neutra. O pó de polianilina desprotonada obtido foi purificado por refluxo com álcool metílico e acetona. Este processo de tratamento com solventes orgânicos foi realizado até o momento em que o filtrado tornou-se incolor. Finalmente a polianilina desprotonada foi seca em estufa a vácuo a $60-80^\circ\text{C}$ durante 8 horas.

A polianilina desprotonada foi empregada como material de partida para a preparação do filme auto-suportado de PANI.

Preparação do filme

O filme foi preparado misturando-se polianilina desprotonada, ácido canforsulfônico (CSA) 1,5 M e 4-cloro-3-metil fenol (CMC), sendo solubilizados em xileno, sob agitação durante 1 hora e 15 minutos à temperatura ambiente. Para uma melhor homogeneização da mistura foi usado um agitador Fisaton com rotação de 1500 rpm.

O filme foi produzido sob placa de vidro com um laminador para manter a espessura constante, deixando o solvente evaporar lentamente durante 48 horas à temperatura ambiente.

Preparação da membrana

A membrana foi preparada misturando-se polímero convencional (HIPS) com o polímero condutor (PANI).

HIPS e PANI foram solubilizados em tetracloroetileno. Após a PANI foi dispersa na matriz polimérica de HIPS durante 30 minutos à temperatura ambiente, usando um agitador Fisaton a 1500 rpm. A membrana foi produzida sobre placas de vidro com um laminador para manter a espessura constante, deixando o solvente evaporar lentamente durante 24 horas à temperatura ambiente.

Caracterização da membrana e do filme

Condutividade elétrica

A condutividade foi medida usando o método padrão das quatro pontas em um equipamento Cascade Microtech CS 4-64, associado a uma fonte Keithley 2400. O método das quatro pontas é baseado na aplicação de corrente elétrica nos terminais externos, e a voltagem medida entre os terminais internos^[20,21]. As medidas foram realizadas em triplicata com desvio padrão de 2%.

Morfologia

As imagens das superfícies do filme e da membrana foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 20. Antes da análise as amostras foram metalizadas com ouro. A aceleração usada foi 10 kV.

Espectroscopia infravermelho (FTIR)

Os respectivos polímeros foram raspados com o auxílio de uma lâmina e a partir do material coletado foram confeccionadas pastilhas a 0,1% de material polimérico com aproximadamente 100 mg de KBr. Foi utilizado um espectrômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. Os espectros foram registrados em uma faixa entre $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

Espectroscopia Raman

Para a obtenção dos espectros Raman foi utilizado um espectrofotômetro Dilor-Jobin Yvon equipado com detector multicanal de 1024 diodos e laser de He/Ne de potência 20 mW ionizado, com excitação a 632,8 nm.

Análise termogravimétrica (TGA)

O filme foi analisado usando um Analisador Termogravimétrico modelo TGA 2050 da TA Instruments, no intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C sob atmosfera de N₂. A taxa de aquecimento usada foi de 20 °C/min para todas as amostras.

Eletrodiálise

Na eletrodiálise as membranas são dispostas alternadamente entre dois eletrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), posicionados nas extremidades do sistema. As membranas são separadas uma das outras por espaçadores que formam compartimentos através dos quais as soluções possam circular. Este conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos denomina-se de "stack"^[22]. Se uma solução contendo espécies iônicas é introduzida

nestes compartimentos e um campo elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions migram em direção ao cátodo e os ânions, em direção ao ânodo. Os ensaios de eletrodiálise foram realizados em células de bancada de cinco compartimentos, conforme esquematizados na Figura 1. Foram utilizados eletrodos de titânio platinizado como ânodo e como cátodo.

O volume utilizado em todos os compartimentos foi de 500 mL. A membrana foi imersa na solução de trabalho por 48 horas para haver equilíbrio entre a membrana e a solução. Um pseudo estado estacionário foi alcançado com um pré-ensaio de eletrodiálise com duração de 15 minutos. A membrana aniônica utilizada foi a Selemion® AMT (Asahi Glass Co.) e a membrana catiônica foi a membrana sintetizada e a Selemion® CMT (Asahi Glass Co.) para comparação.

Os ensaios foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente de 3 mA/cm² com tempo de ensaio de 240 minutos. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. A área das membranas utilizadas foi de 10 cm².

A solução sintética utilizada para determinação de Ni²⁺ foi NiCl₂ na concentração 0,1 M.

Resultados e Discussão

Os resultados apresentados são referentes a análise do filme auto-suportado e da membrana HIPS/PANI, através dos quais é possível verificar a estabilidade térmica, a existência de interações químicas entre os polímeros utilizados e se os grupos SO₃⁻ responsáveis pelo transporte iônico estão preservados.

Condutividade elétrica

O uso de polímeros condutores em filmes e membranas foi estudado com o objetivo de diminuir a resistência elétrica dos mesmos e por consequência diminuir a resistência elétrica do sistema.

A Tabela 1 apresenta a condutividade elétrica (σ) da PANI pura dopada com CSA, do filme auto-suportado e da membrana HIPS/PANI.

O decréscimo da condutividade elétrica da membrana em relação ao polímero condutor pode ser entendido pelo fato da matriz polimérica da membrana ser isolante elétrica e o polímero condutor não estar totalmente disperso na matriz. A quantidade de polianilina presente na matriz polimérica pode não ter sido suficiente para interconectar as cadeias poliméricas levando ao aumento da condutividade elétrica.

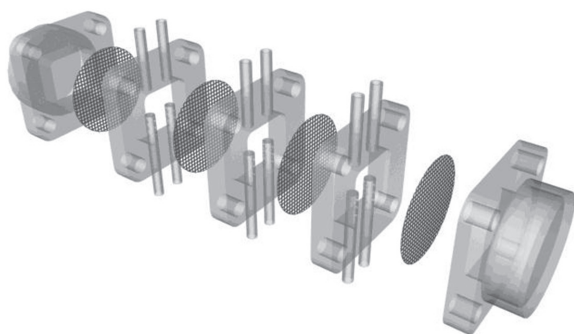
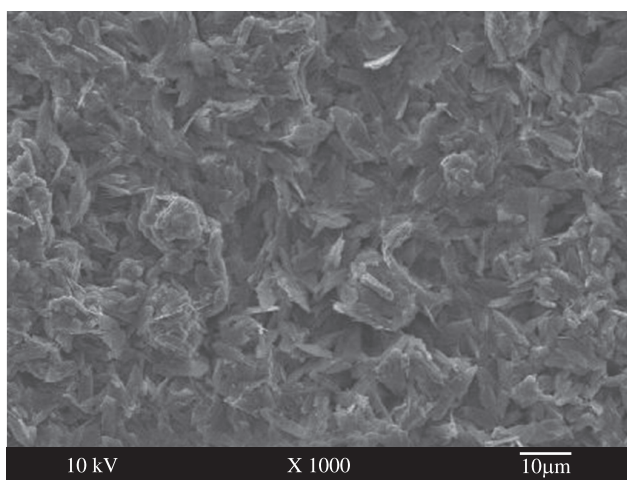


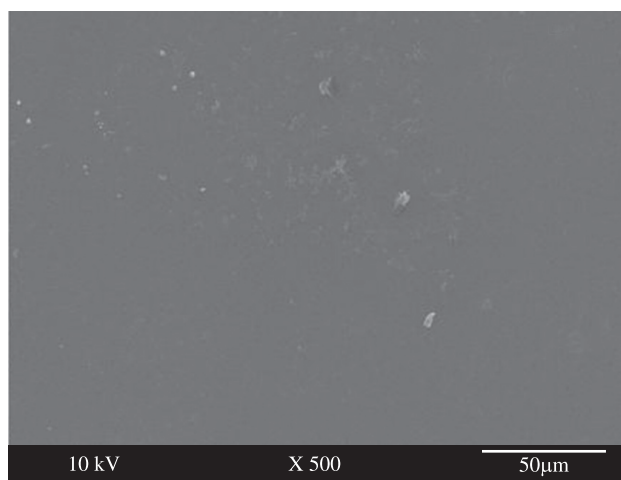
Figura 1. Célula de cinco compartimentos com dois pares de membranas utilizada nos ensaios de eletrodiálise.

Tabela 1. Condutividade elétrica (σ) da PANI pura dopada com CSA, do filme e da membrana sintetizada.

Amostra	σ (S.cm ⁻¹)
PAni/CSA	$6,7 \times 10^{+1}$
Filme auto-suportado	$1,5 \times 10^{+1}$
Membrana HIPS/PANI	$7,4 \times 10^{+0}$



(a)



(b)

Figura 2. Micrografia das superfícies: a) do filme auto-suportado; e b) da membrana.

A condutividade apresentada pelo filme destaca a grande eficiência do CSA como dopante primário e CMC como dopante secundário.

Morfologia

A Figura 2 apresenta a micrografia do filme de polianilina auto-suportado (a) e da membrana obtida pela dissolução de PANI e HIPS em solvente (b).

Na Figura 2a se destaca a estrutura do tipo fibrilar da polianilina dopada com CSA, provavelmente devido ao método de síntese^[23]. Analisando a Figura 2b não é possível observar diferenças com relação a matriz polimérica, e é possível observar que a membrana apresenta estrutura densa e compacta, característica do poliestireno de alto impacto, mas também pode-se notar na Figura 2b alguns aglomerados, caracterizando a inserção de polianilina na matriz polimérica.

Espectroscopia infravermelho

A Figura 3 mostra o espectro do filme de polianilina auto-suportado e da membrana HIPS/PANI. O espectro do filme apresenta os picos em 1474 e 1560 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide e benzenóide respectivamente. Em 1294 cm^{-1} pode-se observar o pico referente à deformação angular das ligações C-N. A dopagem da polianilina pode ser observada nos picos 1162 e 1229 cm^{-1} pela formação dos polarons $\text{H}^+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$, onde Q é o anel quinóide^[19,23]. O pico em 1038 cm^{-1} corresponde às ligações S=O do ácido sulfônico utilizado como dopante. O pico observado em 3400-3500 cm^{-1} é atribuído ao grupo imino da polianilina.

Já o espectro da membrana apresenta os picos característicos da dopagem da polianilina nas mesmas regiões conforme descrito anteriormente, porém com menor intensidade devido a mistura com outro polímero. Os picos em 700 e 1600 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento das ligações C-H e C=C do anel benzênico. O pico em 2926 cm^{-1} pode ser atribuído às ligações CH_2 e o pico em 3028 cm^{-1} atribuído às ligações C-H da cadeia de polibutadieno^[24,25].

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica qualitativa importante para a identificação dos picos ou estiramento dos grupos orgânicos presentes na PANI e no HIPS. Pode-se observar na Figura 4, tanto para o espectro do filme quanto da membrana o pico em 1167 cm^{-1} referente à ligação C-H dos anéis quinóides. O pico em 1339 cm^{-1}

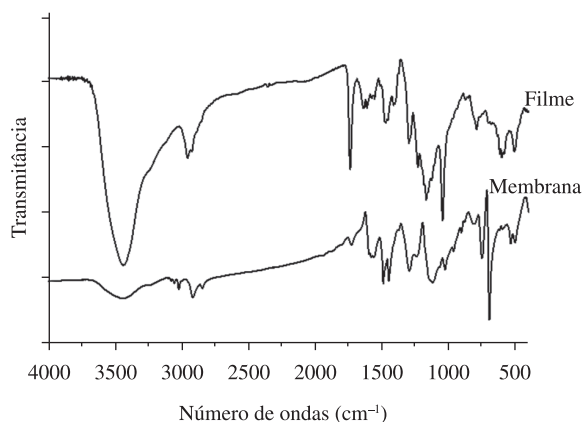


Figura 3. Espectro FTIR do filme de polianilina auto-suportado e da membrana HIPS/PANI.

é atribuído à formação de polarons (C-N^+) depois do processo de dopagem. Os picos em 1515 e 1581 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C=N e C=C, ambos do anel quinóide^[25,26]. Os picos característicos do HIPS estão localizados em torno de 1000 cm^{-1} referente ao estiramento do anel aromático.

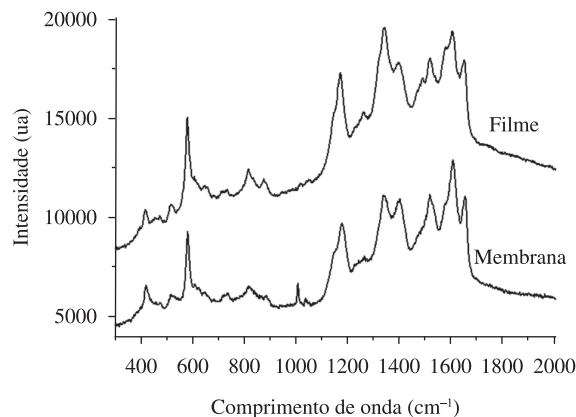


Figura 4. Espectrometria Raman do filme de polianilina auto-suportado e da membrana HIPS/PANI.

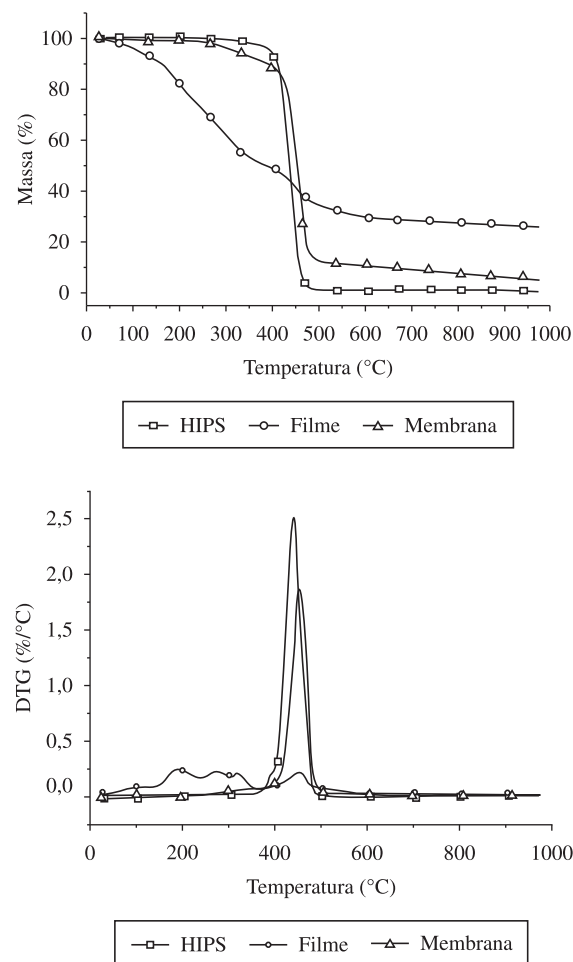


Figura 5. Análise termogravimétrica da amostra de HIPS, do filme auto-suportado e da membrana HIPS/PANI (a), curva de DTG da amostra de HIPS, do filme auto-suportado e da Membrana HIPS/PANI (b) usando rampa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 2. Extração percentual ($E_{\%}$) e extração em mg/L ($E_{mg/L}$) de Ni^{+2} , utilizando tempo de ensaio de 240 minutos.

Membrana	$E_{\%} Ni^{+2}$	$E_{mg/L} Ni^{+2}$
HIPS/PANI	2,6	60
Selemion® CMT	3,6	90

Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 5a apresenta o comportamento térmico da amostra de HIPS, do filme auto-suportado e da membrana PANI/HIPS, onde podem ser observados diferentes eventos térmicos.

Na curva do filme auto-suportado um primeiro evento térmico pode ser observado em torno de 100 °C sendo atribuído à perda de umidade residual. Um segundo evento térmico pode ser observado em torno de 200 °C, onde se decompõem oligômeros. Outros eventos podem ser observados a partir de 300 °C onde ocorre a decomposição da cadeia polimérica da PANI e ácido dopante.

Foram analisadas e comparadas amostras de HIPS com a membrana HIPS/PANI. A partir da curva termogravimétrica observa-se que o início da degradação para a amostra de HIPS ocorre em torno de 400 °C. A degradação inicial da cadeia polimérica da membrana ocorre em aproximadamente 240 °C, o que possibilita o processamento das membranas com HIPS/PANI para o uso em eletrodialise até a temperatura de 200 °C.

Na Figura 5b podem ser observados os picos de DTG indicando as temperaturas onde a velocidade de decomposição é máxima para a amostra de HIPS, do filme auto-suportado e da membrana PANI/HIPS.

Extração de níquel

A extração de níquel pela HIPS/PANI foi determinada e seu valor comparado com a extração percentual determinada para a membrana comercial Selemion® CMT. A Tabela 2 apresenta as extrações de níquel para ambas as membranas. Os ensaios foram feitos em duplicata, tendo um erro associado de 4%.

Observa-se na Tabela 2, que a extração de níquel para a membrana de HIPS/PANI foi semelhante à determinada para a membrana comercial, em torno de 3%. Este resultado indica a possibilidade da utilização da membrana sintetizada na remoção de níquel quando comparado seu desempenho com a membrana Selemion. Cabe, no entanto salientar que mesmo para a membrana comercial a remoção de níquel foi baixa, o que pode indicar o grau de dificuldade de remoção deste metal das soluções.

O comportamento do filme auto-suportado quando colocado em imersão na solução de trabalho não foi adequado, visto que se tornou quebradiço, tornando-se assim impróprio para a realização do ensaio. Este resultado pode indicar que o filme auto-suportado apesar de apresentar uma excelente resistência mecânica quando imerso em solução perdem as forças de coesão. Estudos deverão ser feitos no sentido de investigar melhor este fenômeno.

Conclusão

Os resultados obtidos demonstram que os polímeros condutores, em especial a polianilina podem ser preparados tanto na forma de filmes auto-suportados quanto membranas.

Através das Espectroscopias FTIR e Raman foi possível comprovar a dopagem da polianilina, bem como a eficiência da mistura e a interação química do HIPS/PANI na membrana, uma vez que a membrana apresentou as mesmas bandas que os polímeros isoladamente. Através da análise da condutividade observou-se a eficiência da dopagem tanto no filme quando na membrana.

O resultado para a análise de TGA indica que tanto o filme quanto a membrana apresentam boas propriedades térmicas, seguindo as condições usadas nos ensaios de eletrodialise, tendo em vista que os ensaios são realizados a temperatura ambiente e as temperaturas de degradação são respectivamente a partir de 190 e 240 °C.

O transporte dos íons níquel através da membrana HIPS/PANI foi semelhante ao apresentado pela membrana comercial Selemion® CMT, o que torna promissor a aplicação destas membranas em eletrodialise.

O desempenho do filme de polianilina auto-suportado para eletrodialise não foi satisfatório devido ao seu comportamento quando colocado em imersão com a solução de trabalho. Contudo o filme apresentou-se resistente e flexível quando operado em ambiente seco. Busca-se com isso uma aplicação que não altere suas propriedades, ou ainda um estudo mais aprofundado para adequar o filme a ensaios de eletrodialise.

Comprovou-se experimentalmente que a membrana sintetizada HIPS/PANI pode se tornar uma alternativa para substituir as membranas existentes no mercado, tornando o processo de eletrodialise mais acessível às indústrias locais e nacionais.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq, Capes e FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Heeger, A. J. "Science and Applications of Conducting Polymers", Adan Hilger, New York (1990).
- Amado, F. D. R.; Silveira C. C.; Rodrigues Junior, L. F.; Ferreira, C. A. & Meneguzzi, A. - Polímeros, **18**, p.244 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000300010>
- Amaral, T. P.; Barra, G. M. O.; Barcia, F. L. & Soares, B. G. - Polímeros, **11**, p.149 (2001). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282001000300015>
- Santos, M. C.; Dos Santos, F. A.; Teixeira, F. P.; Gonçalves, G. E.; Bianchi, A. G. C. & Bianchi, R. F. - Polímeros, **20**, p.107 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000018>
- Ferreira, C. A.; Amado, F. D. R.; Rodrigues, M. A. S.; Morisso, F. D. P.; Bernardes, A. M. & Ferreira, J. Z. - J. Colloid Interface Sci., **320**, p.52 (2008).
- Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M. & Tsintavis, C. - Synthetic Met., **36**, p.139 (1990).
- Mattoso, L. H. C. - Química Nova, **19**, p.388 (1996).
- Bernier, P.; Lefrant, S. & Bidan, G. "Advances in Synthetic Metals - Twenty Year of Progress in Science and Technology", Elsevier (1999).
- Galiani, P. D.; Malmonge, J. A.; Santos, D. P. & Malmonge, L. F. - Polímeros, **17**, p.93 (2007).
- Travain, S. A.; Bianchi, R. F.; Colella, E. M. L.; Andrade, A. M. & Giacometti, J. A. - Polímeros, **17**, p.334 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000400014>
- Cao, A. & Heeger, A. J. - Synthetic Metals, **52**, p.193 (1993). [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90307-5](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(92)90307-5)
- Satheesh, K. K.; Geetha, S. & Trivedi, D. C. - Curr. Appl. Phys., **5**, p.603 (2005).
- Trivedi, D. C. - "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", Wiley, New York (1997).
- MacDiarmid, A. G. & Epstein, J. A. - Synthetic Met., **65**, p.103 (1994). [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)90171-6](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(94)90171-6)

15. MacDiarmid, A. G. & Epstein, J. A. - *Synthetic Met.*, **69**, p.85 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02374-8](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(94)02374-8)
16. Rovere, J. & Correa, C. - *Polímeros*, **18**, p.12 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000100007>
17. Rodrigues, M.A.S. ; Ferreira, J.Z., Amado, F.D.R.; Ferreira, C. A. ; Bischoff, M. R. & Bernardes, A. M. - *Desalination*, **330**, p.227 (2007).
18. Solt, G. S - "*Industrial Electrochemical processes*", In: *Electrodialysis*, A.T. Kuhn (ed.), Amsterdam (1971).
19. Amado, F.D.R. "*Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2006).
20. Giroto, E. M. & Santos, I. A. - *Quím.Nova*, **25**, p.639-647 (2002).
21. Jousseau, V.; Morsli, M.; Bonnet, A. & Lefrant, S. - *Opt. Mater*, **9**, 484 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00089-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00089-X)
22. Strathmann H. - "Electrodialysis and related processes", in: *Membrane Separation Technology* R. D. Noble and S. Stern (ed.), New York (1995).
23. Amado, F. D. R.; Rodrigues, M. A. S.; Bertuol, D. A.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. & Ferreira, C. A. - *J. Memb. Sci.*, **330**, p.227 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.065>
24. Wan, M. - *Synthetic Met.*, **31**, p.51 (1989). [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90626-7](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(89)90626-7)
25. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. & Morrill, T. C. - "Spectrometric identification of organic compounds", John Wiley Ed, New York (1991).
26. Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A. & Torresi, S. I. C. - *Electrochem. Acta*, **44**, p 1887 (1999).

Enviado: 09/07/10

Reenviado: 14/12/10

Aceito: 19/12/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000053