



CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA CATIONICA E ANIÔNICA HETEROGÊNEA PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ELETRODIÁLISE

Natália Ely Lauffer – natalialauffer@gmail.com

Universidade Feevale

ERS -239, 2755 – CEP: 93525-07 – Novo Hamburgo, RS

Graciela Machado da Silveira – gms.graciela@gmail.com

Universidade Feevale

Marco Antônio Siqueira Rodrigues – marco@feevale.br

Universidade Feevale

Fabício Celso – fabriciocelso@feevale.br

Universidade Feevale

Vanusca Dalosto Jahno – vanusca@feevale.br

Universidade Feevale

Resumo: A busca por novas alternativas tecnológicas para a redução de resíduos industriais é devida em parte, pela atual escassez de água mundial. Diversas indústrias contribuem para a poluição e descarte inadequados de resíduos no meio ambiente, dentre elas, a indústria galvânica destaca-se pela contaminação dos recursos hídricos por metais. O processo de eletrodiálise (ED) é uma tecnologia promissora que utiliza membranas íon seletivas como agentes de separação no tratamento de água e efluentes. Este trabalho teve como objetivo caracterizar membranas cationicas e aniônicas heterogêneas para uso em eletrodiálise utilizando um efluente sintético de níquel. Os parâmetros avaliados foram a absorção de água, capacidade de troca iônica, condutividade iônica e eletrodiálise das membranas heterogêneas comerciais cationica HDX100 e aniônica HDX200. A partir dos ensaios de caracterização realizados, foi possível observar que as membranas testadas apresentaram resultados coerentes e satisfatório. Em relação ao ensaio de ED, em termos de condutividade iônica, o processo ocorreu conforme o esperado, indicando que as membranas apresentaram permeabilidade a íons quando submetidas a testes da célula de eletrodiálise de bancada com efluente sintético de níquel.

Palavras-chave: Membranas, Eletrodiálise, Galvanoplastia, Efluentes, Reuso de água.

CHARACTERIZATION OF THE HETEROGENEOUS CATIONIC AND ANION MEMBRANE TO APPLICATION IN WASTEWATER TREATMENT FOR ELECTRODIALYSIS

Abstract: The search for new alternative technologies to reduce industrial waste is due to the current shortage of water worldwide. Several industries contribute to pollution and inadequate waste disposal in the environment, among them, the galvanic industry stands out for contamination of water resources by metals. The process of electro dialysis (ED) is a promising technology that uses ion selective membrane as separating agents in the treatment of water and effluents. This study intend to characterize heterogeneous cationic and anionic membranes for use in electro dialysis using a



synthetic nickel effluent. The parameters evaluated were the absorption of water, ion exchange capacity, ionic conductivity and electro dialysis of commercial heterogeneous cationic HDX 100 and anionic HDX 200 membranes. From the performed characterization tests, it was observed that the tested membranes showed consistent and satisfactory results. Relative to the ED test, in terms of ionic conductivity, the process occurred as expected, indicating that the membranes had a permeability of ions when subjected to the test bench electro dialysis cell with synthetic nickel effluent.

Keywords: Membrane, Electro dialysis, Electroplating, Wastewater, Water Reuse.

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas alternativas tecnológicas para a redução de resíduos industriais é devida em parte, pela atual escassez de água mundial. De acordo com as informações divulgadas pela CETESB (2014), um bilhão e duzentos milhões de pessoas não têm acesso à água tratada. Isso ocorre, pois, os métodos convencionais de tratamento de água e efluente apresentam algumas limitações e podem não atingir os padrões definidos pela legislação, o que dificulta o descarte e impossibilita a reutilização dos mesmos.

Dentre as diversas atividades industriais que contribuem para a poluição ambiental destaca-se a galvanoplastia, em parte devido ao elevado consumo de água e pela ampla geração de efluentes tóxicos contendo metais pesados (AMADO, 2006). Os poluentes gerados pelos processos galvânicos são tóxicos, não biodegradáveis e tendem a permanecer no meio indefinidamente, originando riscos ao ecossistema e à saúde humana (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005).

Com a finalidade de evitar a contaminação ambiental, os resíduos líquidos gerados pela galvanoplastia devem ser tratados e posteriormente reutilizados no processo produtivo da indústria. Sendo assim, as tecnologias limpas estão sendo aplicadas e avaliadas para complementar os métodos de tratamento destes efluentes. Os processos de separação com membranas íons seletivas, como a eletrodialise (ED), vêm se mostrando uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes contendo compostos metálicos, pois permite a recuperação e reutilização de água e de metais, além de não gerar lodo (BENVENUTI & RODRIGUES, 2013)

O princípio da eletrodialise (ED) consiste na migração seletiva dos íons em solução aquosa através das membranas de troca iônica carregadas eletricamente, usando um campo elétrico como força motriz (RODRIGUES *et al.*, 2008; COMAN *et al.*, 2013). Essa técnica permite separar os íons presentes no efluente em uma solução concentrada e em uma solução diluída.

Visando contribuir para o processo de tratamento das águas de lavagens e efluentes contendo o níquel e, sabendo que a eficiência da eletrodialise depende em grande parte das propriedades das membranas de troca iônica utilizadas (GARCIA-VARQUEZ *et al.*, 2013), o presente trabalho tem por objetivo caracterizar as membranas catiônica HDX100 e a aniônica HDX200 e avaliar a eficiência da ED, em termos de condutividade, utilizando as membranas íons seletivas heterogêneas comerciais HDX100 e HDX200 e efluente sintético de níquel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As membranas heterogêneas, catiônica HDX100 e a aniônica HDX200, chinesas, comercializadas pela Hidrodex, foram submetidas a testes de caracterização e eletrodialise, e o seus desempenhos foram avaliados conforme os ensaios descritos a seguir.

No ensaio de ED, foram utilizadas no *stack*, as duas membranas. O efluente sintético escolhido para simular um efluente real resultante do banho de níquel é composto por sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. A solução utilizada no ensaio de eletrodialise foi preparada a partir da diluição do efluente sintético concentrado, na proporção de 1,5mL/100mL até obter uma concentração de condutividade iônica de aproximadamente 1500µS/cm.



2.1. Absorção de Água

O ensaio de absorção de água é utilizado para verificar o potencial de inchamento da membrana, ou seja, a sua estabilidade dimensional. A amostra de membrana foi seca em estufa à 40°C e sua massa foi medida. Posteriormente, cada amostra foi imersa em água destilada à temperatura ambiente por um período de 72 horas e sua massa foi medida novamente. Os percentuais de inchamento serão calculados conforme a Equação (1).

$$\text{Absorção(\%)} = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \times 100 \quad (1)$$

Em que, M_{seca} é a massa da membrana seca e $M_{\text{úmida}}$, a massa da membrana úmida (HOSSEINI *et al.*, 2012; MÜLLER, 2013). O ensaio foi realizado em triplicata, sendo expresso o valor médio como resultado.

2.2. Capacidade de Troca Iônica (CTI)

2.2.1. Membrana Catiônica

No intuito de determinar a capacidade de troca iônica (CTI) das membranas catiônicas, as amostras de membrana de 1,5 cm x 1,5 cm foram secadas em estufa à 60°C e suas massas determinadas. Posteriormente, foram equilibradas em 20mL de HCl 1M durante 72 horas. Após isso, foram retiradas e lavadas com água destilada para remover o excesso de ácido. Por fim, foram imersas em 50mL (volumétrico) de NaCl 1M durante 48 horas sob eventual agitação com o objetivo de trocar os íons hidrogênio pelo sódio. A CTI foi determinada por titulação com NaOH 0,005M, e expressa em miliequivalentes de H^+ por grama de membrana seca, conforme a Equação (2) (MULLER *et al.*, 2012; STRATHMANN, 1995).

$$CTI = \frac{(V_{NaOH} \times M_{NaOH})}{m} \quad (2)$$

Na qual V_{NaOH} e M_{NaOH} são o volume utilizado (mL) e a concentração da massa molar (mol/L) da solução de NaOH, respectivamente, e m é a massa da membrana seca (HWANG & OHYA, 1998). Foram caracterizadas em triplicata, sendo expresso o valor médio como resultado.

2.2.2. Membrana Aniônica

Na determinação da capacidade de troca iônica (CTI) das membranas aniônicas, as amostras de membrana de 1,5 cm x 1,5 cm foram secadas em estufa à 40°C e suas massas determinadas e, depois equilibradas em 20mL de água destilada durante 72 horas. Posteriormente imergiu-se a amostra de membrana em 50mL de KOH durante 48 horas, sob eventual agitação com o objetivo de converter os íons para a forma de OH^- . Após isso, foram retiradas e lavadas com água destilada para remover traços da solução de KOH. Por fim, foram imersas em 50mL de HCL 0,02M durante 24 horas. A CTI foi determinada por titulação com NaOH 0,005M, e expressa em miliequivalentes de H^+ por grama de membrana seca, conforme a Equação (2) vista anteriormente (MULLER *et al.*, 2012; STRATHMANN, 1995).

2.3. Condutividade por Impedância Eletroquímica

O ensaio de condutividade foi realizado com o auxílio do potenciostato Solartron SI 1260 com módulo/software Zplot®, em modo de varredura de frequências entre 1Hz e 1.10⁷Hz. Consiste na avaliação de amostras retangulares (3,0cm x 0,5cm) de membrana, previamente equilibradas em água destilada por 7 dias, inseridas em uma célula eletroquímica com medida no sentido longitudinal, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C e 100% de umidade relativa ao longo do ensaio. Foram caracterizadas em triplicata, sendo expresso o valor médio como resultado.

A condutividade iônica das membranas foi calculada a partir de medidas de resistividade, fornecidas pelo equipamento, conforme a Equação (3)

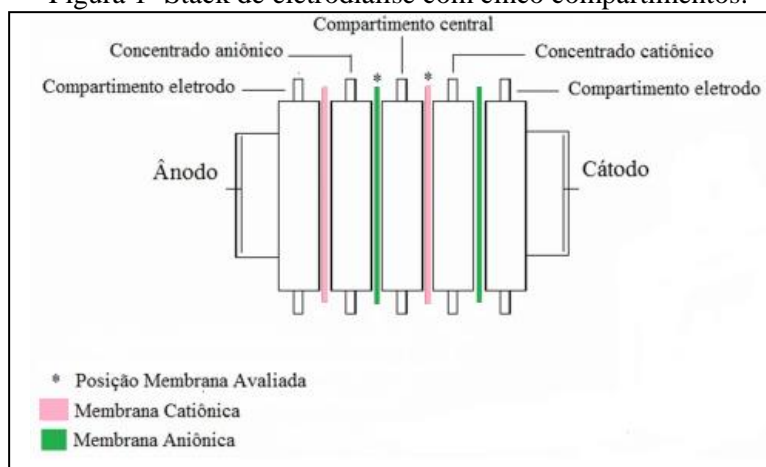
$$\sigma = \frac{C}{R \cdot E \cdot L} \quad (3)$$

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

2.4. Eletrodiálise

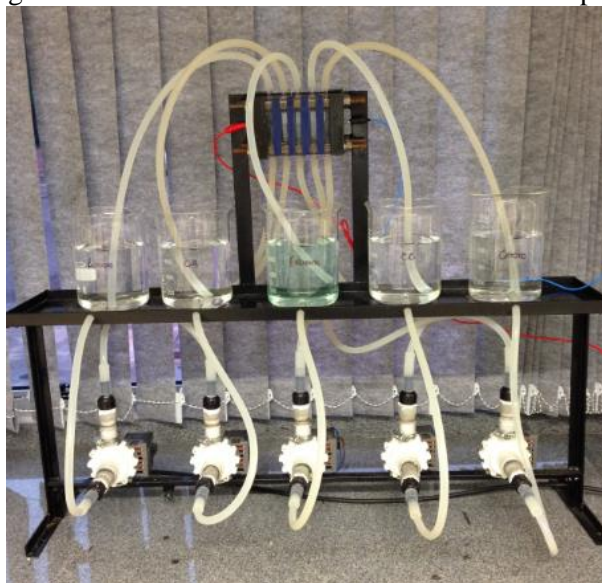
Os ensaios foram realizados em uma célula de bancada de cinco compartimentos, com eletrodos de TiRuO₂, como ânodo e cátodo, e à temperatura ambiente, conforme Figura 1.

Figura 1- Stack de eletrodiálise com cinco compartimentos.



A área das membranas avaliadas em eletrodiálise foi de 16cm² e a densidade de corrente aplicada foi de 2 mA/cm². As soluções utilizadas foram um efluente sintético de níquel em forma diluída no compartimento central e Na₂SO₄ 4g/L nos demais compartimentos (concentrado de cátions, concentrado de ânions e eletrodos), conforme Figura 2.

Figura 2 - Eletrodiálise de bancada com cinco compartimentos.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Absorção de Água e Capacidade de Troca Iônica (CTI)

Através dos resultados obtidos no ensaio de absorção, apresentados na Tabela 1, observa-se que a membrana catiônica comercial HDX100 apresentou maior absorção de água quando comparada ao valor máximo da especificação técnica fornecida pelo fornecedor. O mesmo comportamento ocorreu para a membrana aniônica comercial HDX200.

No que tange o conjunto de dados da CTI, também observados na Tabela 1, as duas membranas, a catiônica HDX100 e aniônica HDX200 apresentaram desempenho superior com relação a sua especificação técnica.

Tabela 1 – Resultados de absorção de água e CTI das membranas.

Membrana	Absorção (%)		CTI (miliequivH ⁺ /g)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Catiônica HDX 100	35-50	63,2	2,0	2,6
Aniônica HDX 200	30-40	55,3	1,8	1,88

Sabe-se que a absorção de água e a CTI em membranas heterogêneas está diretamente relacionada com a quantidade de resina de troca iônica incorporada na matriz polimérica, sendo maior com o aumento da proporção de resina (VYAS *et al.*, 2000) e também, com a distribuição não uniforme das partículas de resina de troca iônica na matriz polimérica, sendo esta uma característica própria de membranas heterogêneas (STRATHMANN *et al.*, 2013), corroborando então os resultados descritos anteriormente. Além disso, variações de método e parâmetros de ensaio, também podem justificar a diferença encontrada em relação a especificação do material.

Em ambos os ensaios, salienta-se que os resultados obtidos foram coerentes e satisfatórios, com uma diferença pouco considerável entre o experimental e o teórico.

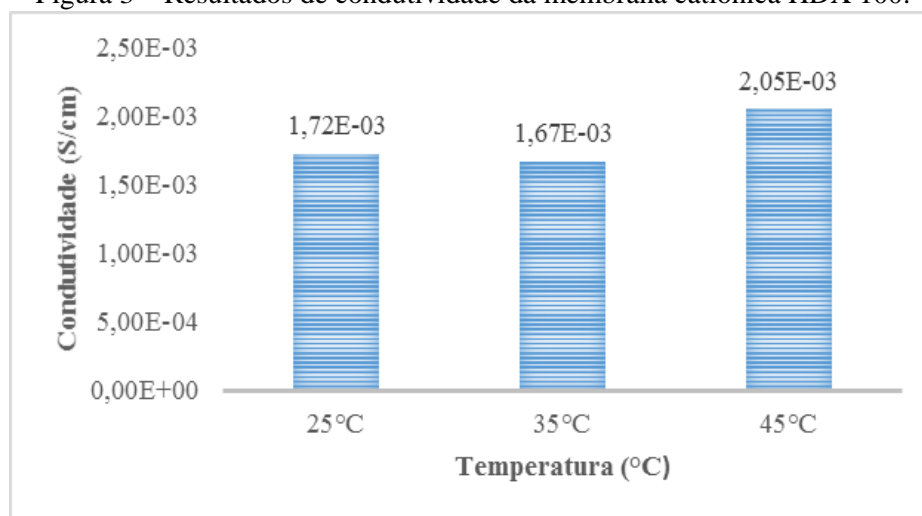
3.2. Condutividade Iônica

A condutividade iônica é um parâmetro de extrema importância, tendo em vista, que impacta diretamente no desempenho e consumo energético do processo de eletrodialise. (NAGARALE *et al.*, 2006).

O equipamento fornece os valores de resistividade, com o quais se calcula a condutividade iônica da membrana. A resistividade das membranas foi determinada pelo diâmetro do semicírculo (eixo Z') (MIKHAILENKO *et al.*, 2004). Quanto menor o diâmetro do semicírculo, menor é a resistividade da membrana e, por consequência, maior a sua condutividade.

Através destes dados foi possível observar que, à 25°C, a membrana catiônica HDX 100 apresentou condutividade de $1,72 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, à 35°C, a condutividade foi de $1,67 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e por fim, à 45°C a condutividade da membrana foi de $2,05 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, conforme evidenciados na Figura 3.

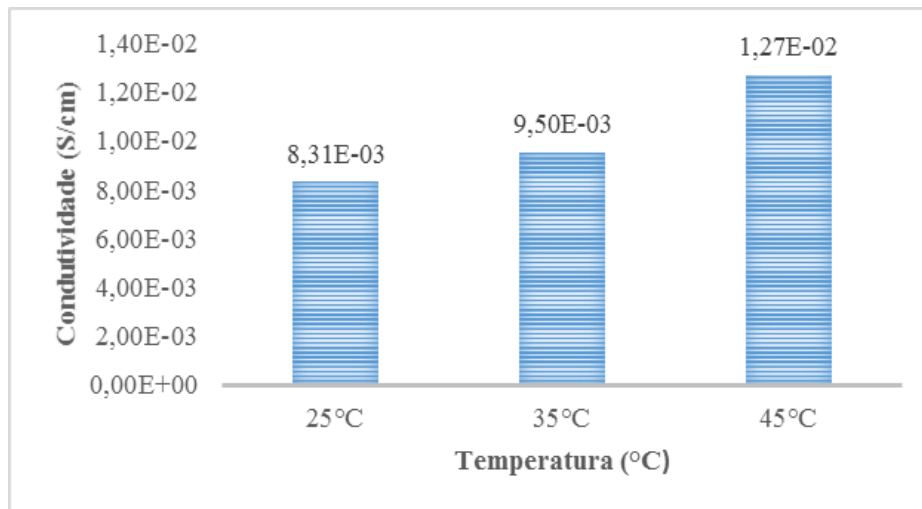
Figura 3 – Resultados de condutividade da membrana catiônica HDX 100.



Neste caso, não há uma especificação técnica para comparação, no entanto, observa-se que a condutividade iônica da membrana HDX100 é da ordem $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Observa-se ainda, que embora os resultados estejam na mesma ordem de grandeza ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) em todas as temperaturas, a 25°C, a 35° e a 45°, percebe-se que quanto maior a temperatura do sistema maior a condutividade iônica da membrana, sendo um parâmetro diretamente proporcional a temperatura (MACHADO, 2016).

No que diz respeito aos resultados da membrana aniônica HDX200, observou-se que, à 25°C, a membrana apresentou condutividade de $8,31 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, à 35°C, a condutividade foi de $9,95 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ e por fim, à 45°C a condutividade da membrana foi de $1,27 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, conforme Figura 4.

Figura 4 – Resultados de condutividade da membrana aniônica HDX 200.



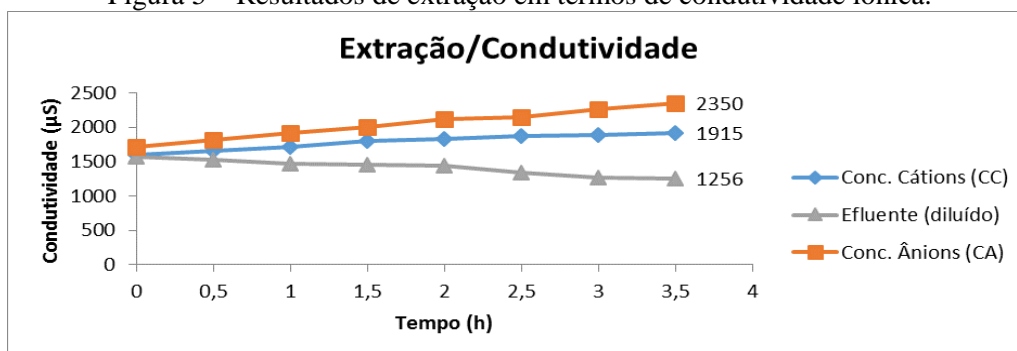
Observa-se que a 25°C e 35°C houve um aumento pequeno de condutividade na mesma ordem de grandeza ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), mas a 45°C percebe-se um aumento significativo da condutividade, mudando a ordem de grandeza da mesma ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Estes resultados também evidenciaram que quanto maior a temperatura do sistema maior a condutividade iônica da membrana.

3.3. Eletrodialise (ED)

Conforme metodologia apresentada anteriormente, a solução de níquel foi submetida à eletrodialise, sob aplicação de corrente contínua de 30 mA. O volume dos reservatórios foi de 800 mL e o sistema operou durante 3,5 horas. O monitoramento da condutividade das soluções foi realizado a cada 30 minutos.

Através dos resultados obtidos, em termos de condutividade iônica, apresentados na Figura 5, observa-se um aumento na condutividade do concentrado de cátions, conforme esperado, uma vez que esse comportamento é devido ao transporte do Ni^{2+} e o H^+ do efluente para o concentrado de cátions. E, por consequência, uma redução na condutividade do concentrado de ânions.

Figura 5 – Resultados de extração em termos de condutividade iônica.



A membrana comercial HDX100 apresentou aumento médio de condutividade de $1,592 \mu\text{S.cm}^{-1}$ até $1,915 \mu\text{S.cm}^{-1}$ no compartimento concentrado em cátions, ou seja, 20,3% de elevação. E a HDX200 apresentou um aumento médio de $1,718 \mu\text{S.cm}^{-1}$ até $2,350 \mu\text{S.cm}^{-1}$ no compartimento concentrado em ânions, sendo uma elevação de 19,8%



Através dos resultados obtidos no ensaio de ED, em termos de condutividade iônica, apresentados na Figura 6, observa-se que as inclinações das retas estão muito coerentes e mostram que o processo ocorreu conforme o esperado, tendo um declive na condutividade do efluente e um acríve nas condutividades dos concentrados de cátions e ânions.

Este comportamento indica que a membrana HDX 100 apresentou permeabilidade a cátions e a HDX 200 apresentou permeabilidade a ânions, permitindo o transporte iônico quando submetidas a testes na célula de eletrodiálise de bancada com efluente sintético de níquel.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos ensaios realizados, foi possível caracterizar a membrana heterogênea comercial catiônica HDX100 e aniônica HDX200 e, através das análises realizadas, concluiu-se que é de suma importância conhecer as propriedades da membrana, tal como avaliar a condutividade iônica, por se tratar de um parâmetro diretamente relacionado ao transporte dos íons em solução, extração percentual pela membrana na ED, assim como eficiência e consumo energético do processo de eletrodiálise.

Salienta-se ainda que as tecnologias limpas como a eletrodiálise empregada para o tratamento de soluções contendo níquel é eficiente, visto que a condutividade do compartimento do efluente diminuiu, ocorrendo o tratamento da solução.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Feevale, UFRGS-LACOR, CNPq, CAPES, FAPERGS, FINEP e BNDES pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

AMADO, F. **Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodiálise no Tratamento de Efluentes Industriais**. Porto Alegre, 143 p., 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BUZZI, D. C. **Aplicação da Eletrodiálise no Tratamento da Drenagem Ácida de Minas visando a Recuperação de Ácido Sulfúrico**. São Paulo, 137 p., 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

BENVENUTI, T.; RODRIGUES M. A. S. Avaliação do emprego da Eletrodiálise no Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia: Reuso de Água. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. **Anais**. Bento Gonçalves: ABRH. 2013, p 1-8.

CETESB. Reuso de Água. 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acessos em: 12/05/2016

CHAKRABARTY, T. *et al.* Stable ion-exchange membranes for water desalination by electro dialysis. **Desalination**, v. 282, p. 2–8, 2011.

CIUREANU, M.; MIKHAILENKO, S. D.; KALIAGUINE, S. PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 82, n. 1-4, p. 195–206, 2003.

GARCIA-VASQUEZ, W. *et al.* Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electro dialysis stack. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 255–265, 2013.



HOSSEINI, S. M. et al. Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron-nickel oxide nanoparticles. **Desalination**, v. 284, p. 191–199, 2012.

HWANGA, G.; OHYAB, H. Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers. **Journal of Membrane Science** 140, 1998, p 195-203.

KUNRATH, C. C. N. *et al.* Análise Comparativa do Processo de Eletrodialise como Ferramenta Analítica para Redução de Consumo Energético do Processo de Dessalinização da Água Salobra. XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. **Anais**. Salvador, BA, Brasil. 2013, p 1-13.

MIKHAILENKO, S. D. et al. Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). **Journal of Membrane Science**, v. 233, n. 1-2, p. 93–99, 2004.

MACEDO, T. **Investigação do transporte de níquel por membrana catiônicas**. Novo Hamburgo, 66p., 2015. TCC - Universidade Feevale.

MACHADO, G. **Desenvolvimento de membranas íons seletivas aniônicas heterogêneas para eletrodialise**. Novo Hamburgo, 121 p., 2016 Tese (Mestrado) – Universidade Feevale.

MÜLLER, F. **Membranas Poliméricas Íon Seletivas Catiônicas e Aniônicas para uso em Eletrodialise**. Porto Alegre, 130 p., 2013. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

NAGARALE, R. K.; GOHIL, G. S.; SHAHI, Vinod K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. **Advances in Colloid and Interface Science** 119, p. 97-130, 2006.

RODRIGUES, M. A. S., AMADO, F. et al. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**. 16, p. 605-611, 2008.

SCHAUER, Jan et al. Heterogeneous anion-selective membranes: influence of a water-soluble component in the membrane on the morphology and ionic conductivity. **Journal of Membrane Science** 401-402, p. 83-88, 2012.

STRATHMANN, Heine; GRABOWSKI, Andrej; EINGENBERGER, Gerhart. Ion Exchange Membranes in the Chemical Process Industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2013.

STREIT, K. F. **Estudo da Aplicação da Técnica de Eletrodialise no Tratamento de Efluentes de Curtume**. Porto Alegre, 100 p., 2006. Dissertação (Mestrado). UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

VYAS, P. V. et al. Studies on heterogeneous cation-exchange membranes. **Reactive & Functional Polymers** 44, p. 101-110. Elsevier, 2000.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. **Separation and Purification Technology**. 44 p. 53-59, 2005.