



## DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANA CATIÔNICA HETEROGÊNEA PARA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES E REUSO DE ÁGUA

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

Universidade Feevale - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas  
ERS-239, 2755 CEP 93525-075 - Novo Hamburgo - RS

**Natália Ely Lauffer** – natalialauffer@gmail.com

Universidade Feevale - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas

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

Universidade Feevale - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas

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

Universidade Feevale - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas

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

Universidade Feevale - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas

**Resumo:** A necessidade de importação de membranas íon seletivas, devido a falta de tecnologia nacional para a produção desses materiais, torna o processo de eletrodialise oneroso e caracterizam uma limitação relevante à aplicação dessa técnica em escala industrial para tratamento de efluentes no Brasil. As membranas íon seletivas heterogêneas são sistemas sólidos eletrocarregados química ou fisicamente, pela fixação de cargas em matrizes poliméricas. Este trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar membranas catiônicas heterogêneas para uso em eletrodialise. Foi preparada uma membrana catiônica com 50% de resina de troca iônica em sua composição e matriz polimérica a base de SEBS, tendo sido avaliadas a absorção de água, capacidade de troca iônica, condutividade iônica e eletrodialise, comparativamente à membrana comercial HDX100. A partir dos ensaios realizados, foi possível observar para a membrana produzida, características eletroquímicas inferiores ao da membrana HDX100. No entanto, na eletrodialise de bancada, aplicação final do material, se identificou a obtenção de uma membrana catiônica com desempenho similar ao da comercial, o que valida a matriz de SEBS e a resina Purolite® utilizada como materiais promissores no desenvolvimento de membranas catiônicas heterogêneas nacionais para aplicação em eletrodialise.

**Palavras-chave:** Membranas, Eletrodialise, Efluentes, Reuso de água.

## DEVELOPMENT OF THE HETEROGENEOUS CATIONIC MEMBRANE TO APPLICATION IN EFFLUENT TREATMENT AND WATER REUSE

**Abstract:** Brazilian dependence on ion selective membranes, due to lack of national technology for production of such materials makes electro dialysis process costly and feature a significant limitation on application of this technique on industrial scale for effluent treatment in Brazil. Heterogeneous ion selective membranes are electrically charged systems (chemical or physically), by fixing charges in polymer matrices. This study aimed to prepare and characterize heterogeneous cationic membranes



*for use in electro dialysis. It was prepared a cationic membrane containing 50% of ion exchange resin in its composition at a polymeric matrix SEBS base, being evaluated water absorption, ion exchange capacity, ionic conductivity and electro dialysis performance in laboratory scale in comparison to commercial membrane HDX100. From the performed tests, it was observed for the produced membrane that electrochemical characteristics are below HDX100 membrane. However, on the electro dialysis cell (lab scale), that is the final application of the material, it was possible to obtain a cationic membrane with similar performance, which validates SEBS matrix and Purolite® resin to be used as promising materials in the development of national heterogeneous cationic membranes for use in electro dialysis.*

**Keywords:** Membrane, Electro dialysis, Effluent, Water Reuse.

## 1. INTRODUÇÃO

Soluções alternativas para a obtenção de água potável têm sido constantemente exploradas devido, entre outros fatores, à escassez causada pelas mudanças climáticas (KUNRATH *et al.*, 2013). O conceito de escassez de água surge quando o impacto global de utilização colide com o fornecimento ou a qualidade da água, na medida em que a procura não é satisfeita plenamente (ARAÚJO, 2013). Assim como esta questão da água potável, a redução do índice de efluentes e resíduos industriais também é uma preocupação mundial, o que tem sido uma motivação para a busca de novas tecnologias para tratamento de efluentes, visando a recuperação e reaproveitamento de materiais contidos nos resíduos industriais e, principalmente, o reuso da água.

Os métodos convencionais normalmente utilizados para o tratamento de efluentes apresentam algumas limitações como, por exemplo, atingir os padrões residuais legalmente permitidos no efluente tratado, que são muitas vezes de difícil alcance. Essas características para atingir os padrões dificultam o descarte em razão dos recursos hídricos e impossibilitam o reuso da água, gerando, adicionalmente, um lodo resultante do processo que é classificado como resíduo perigoso para sua disposição final (BENVENUTI *et al.*, 2013). Este cenário caracteriza um problema de ordem ambiental e econômico para as empresas envolvidas. Dessa forma, a possibilidade de reutilizar a água no processo industrial é um fator de grande importância para a viabilidade e competitividade de tal processo.

O processo de eletrodialise (ED) apresenta-se como uma alternativa mais eficiente, quando comparado aos métodos tradicionais de tratamento de efluentes. A ED é baseada na migração seletiva dos íons em solução através de membranas de troca iônica pela aplicação de eletricidade entre dois eletrodos, que atua como força motriz (RODRIGUES *et al.*, 2008; COMAN *et al.*, 2013). Trata-se de uma técnica que apresenta elevada eficiência na remoção de íons presentes nos efluentes industriais e nas águas dos rios, proporcionando uma alta qualidade da água e do efluente tratado, permitindo o lançamento novamente nos recursos hídricos e o seu reuso na indústria, diferentemente dos tratamentos convencionais. A aplicação da eletrodialise em grande escala para tratamento de efluentes ainda é recente e o fato de as membranas para eletrodialise não serem fabricadas no Brasil torna o processo oneroso, devido ao alto custo envolvido na importação destes materiais.

Sabe-se que a eficiência da eletrodialise depende em grande parte das propriedades das membranas de troca iônica utilizadas no processo (GARCIA-VARQUEZ *et al.*, 2013). As membranas íon seletivas heterogêneas utilizadas para tal aplicação são sistemas sólidos eletrocarregados quimicamente ou fisicamente, através da fixação de cargas em matrizes poliméricas. Estas membranas são compostas efetivamente por resinas de troca iônica dispersas em uma matriz polimérica, produzidas na forma laminar e apresentam a característica de discernir entre a permeação ou migração de uma substância, através da carga que tal substância apresenta (AMADO, 2006).



Este trabalho vem contribuir para a ampliação técnica da ED no Brasil, tendo como objetivo preparar e caracterizar membranas catiônicas heterogêneas para aplicação em eletrodialise.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A membrana obtida é composta por uma resina catiônica Purolite®, na proporção de 50% na mistura, e por um polímero SEBS da Kraton®, na proporção de 50%. A amostra foi produzida através do método de dissolução e evaporação do solvente, também conhecido como processo *casting*, que consiste em dispersar as partículas de resina em solução de matriz polimérica e posterior evaporação do solvente a fim de obter o filme. Neste caso, a resina foi dispersa em um solvente adequado, sendo posteriormente adicionado o polímero, a essa mistura, com agitação constante até a completa solubilização e homogeneização. A mistura foi vertida em molde de vidro para completa evaporação do solvente e formação da membrana, na temperatura ambiente.

Durante os ensaios, foi utilizada a membrana catiônica HDX100 como padrão de referência, por se tratar de uma membrana comercial, já validada no mercado para a aplicação em eletrodialise. As membranas foram então caracterizadas, tendo seu desempenho avaliado através dos ensaios descritos a seguir.

### 2.1. Absorção de Água

No método aplicado, as membranas foram equilibradas em água deionizada à temperatura ambiente e sua massa foi medida. Após a secagem em estufa a 60°C, a massa foi medida novamente. A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença entre a membrana úmida e seca. A média de absorção de água é expressa em porcentagem, conforme a Equação (1).

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

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

### 2.2. Capacidade de Troca Iônica (CTI)

No intuito de avaliar a CTI das membranas catiônicas, estas foram secas em estufa e suas massas foram determinadas. Posteriormente, foram imersas em HCl 1M e, na sequência, foram imersas em solução de NaCl 1M. A CTI foi determinada por titulação com NaOH 0,005M, em duplicata, e expressa em miliequivalentes de  $H^+$  por grama de massa seca, conforme a Equação (2).

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

para a qual  $V_{\text{NaOH}}$  e  $M_{\text{NaOH}}$  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.

### 2.3. Condutividade por Impedância Eletroquímica

A condutividade das membranas foi calculada a partir de medidas de resistividade, que foram realizadas em uma amostra retangular de membrana inserida em uma célula eletroquímica com medida no sentido longitudinal. O equipamento utilizado foi o Solartron SI 1260 com módulo/software Zplot®, em modo de varredura de frequências entre 1Hz e  $1.10^7$ Hz, nas temperaturas

de 25°C, 35°C e 45°C, a 100% de umidade relativa. Para cada uma das membranas foram caracterizadas três amostras. A Equação (3) foi utilizada para determinação da condutividade.

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

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

## 2.4. Eletrodialise

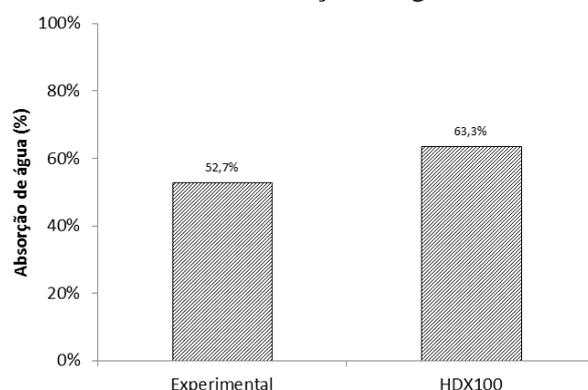
Os ensaios foram realizados em uma célula de bancada de cinco compartimentos, com eletrodos de  $TiRuO_2$ , como ânodo e cátodo, e à temperatura ambiente. A área das membranas avaliadas em eletrodialise foi de  $16\text{cm}^2$  e a densidade de corrente aplicada foi de  $2\text{ mA/cm}^2$ . As soluções utilizadas foram  $Na_2SO_4$  1g/L nos compartimentos centrais (concentrado de cátions, concentrado de ânions e efluente) e  $Na_2SO_4$  4g/L nos compartimentos de eletrodos. Este procedimento é semelhante ao utilizado por Chakrabarty *et al.* (2011).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Absorção de Água

A absorção de água de uma membrana representa seu inchamento e é um parâmetro de grande importância na aplicação final, uma vez que influencia não somente na estabilidade dimensional, mas também na seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica (NAGARALE *et al.*, 2006). Através dos resultados obtidos neste ensaio, apresentados na Figura 1, observa-se que a membrana catiônica experimental a base de SEBS apresentou menor absorção de água quando comparada à membrana comercial HDX100.

Figura 1 – Resultados de absorção de água das membranas.



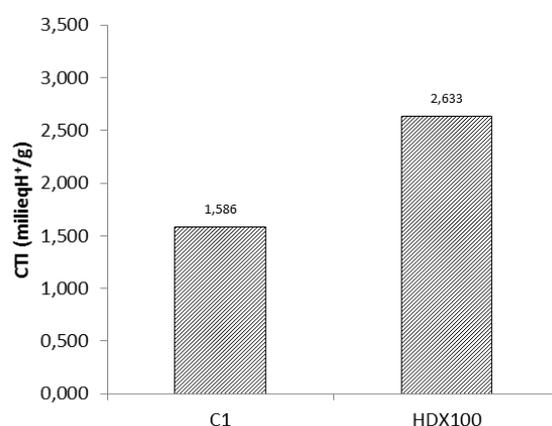
A absorção de água em membranas heterogêneas está relacionada diretamente à quantidade de resina de troca iônica incorporada na matriz polimérica, sendo maior com o aumento da proporção de resina (VYAS *et al.*, 2000). Para a membrana comercial, observa-se ainda que o resultado obtido é superior ao da especificação técnica, de 30 a 45% (BUZZI *et al.*, 2013). Este fenômeno, assim como a diferença entre as membranas, pode ser atribuído à diferença no teor de resina de troca iônica nas composições e à distribuição não uniforme das partículas de resina de troca

iônica na matriz polimérica, característica intrínseca de membranas heterogêneas (STRATHMANN *et al.*, 2013).

### 3.2. Capacidade de Troca Iônica (CTI)

Na determinação de CTI, se observa na Figura 2, que a membrana preparadas a base de SEBS exibiu desempenho 40% inferior, em relação ao resultado obtido para a membrana HDX100 nas mesmas condições de teste. Para a membrana comercial, observa-se ainda que o resultado obtido está coerente com a especificação técnica ( $\geq 2,0$  mol/kg seca) (BUZZI *et al.*, 2013).

Figura 2 – Resultados de CTI das membranas.



A diferença entre as membranas, neste parâmetro, pode ser explicada da mesma forma que para a absorção de água, podendo ser atribuída à teores distintos de resina de troca iônica nas composições e à distribuição não uniforme das partículas de resina de troca iônica na matriz polimérica.

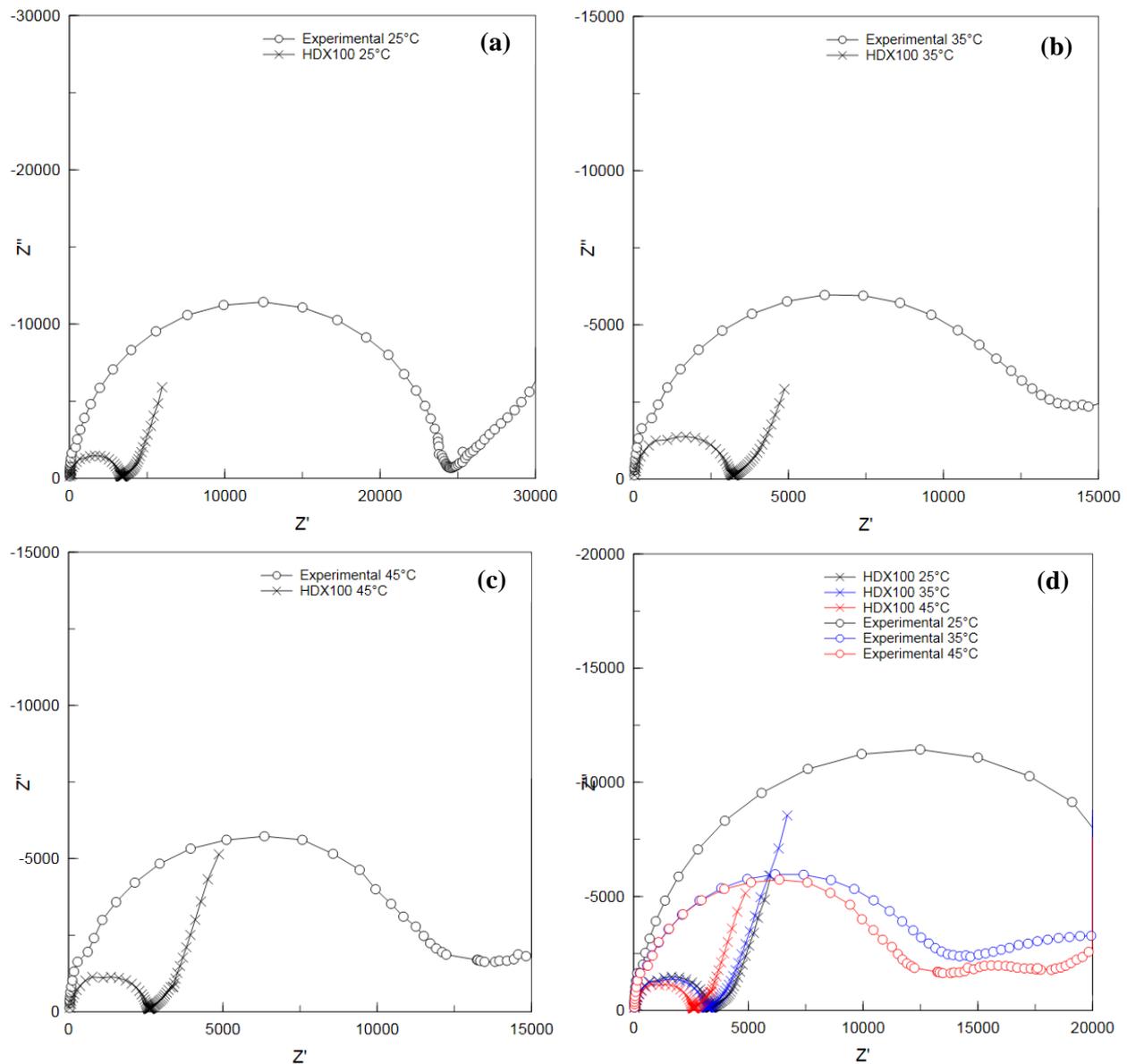
### 3.3. Condutividade Iônica

Outra propriedade medida, a condutividade, se destaca como um parâmetro fundamental na avaliação de membranas íon seletivas, uma vez que impacta diretamente no consumo energético do processo de eletrodialise (NAGARALE *et al.*, 2006). Medidas de resistividade realizadas nas amostras de acordo com o descrito anteriormente, forneceram gráficos característicos. Posteriormente, calculou-se a condutividade das amostras.

A resistividade das membranas foi determinada pelo semicírculo do plano complexo da impedância (MIKHAILENKO *et al.*, 2004). Quanto menor o diâmetro do semicírculo, menor é a resistividade da membrana e, por consequência, maior a sua condutividade. Na comparação entre as membranas, observa-se que a menor resistência dentre as membranas é a encontrada para a membrana comercial HDX100, em todas as temperaturas, 25°C, 35°C e 45°C, sendo da ordem de  $1,98 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $2,02 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $1,64 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , em média, respectivamente. A membrana experimental, preparada a base de SEBS, foi caracterizada então como a mais resistiva ( $4,11 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $3,59 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $2,87 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , em média, respectivamente). A Figura 3 apresenta espectros de impedância para amostras das duas membranas analisadas, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C. Esse comparativo entre as membranas, pode ser melhor observado na Figura 3d. Adicionalmente, pode-se verificar que a

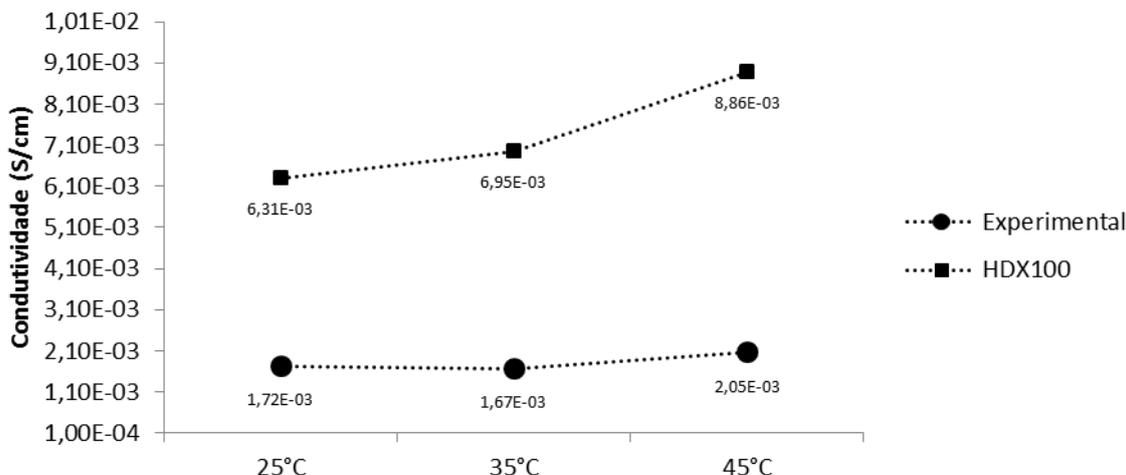
resistividade das membranas diminui com o aumento da temperatura, sendo a resistividade um parâmetro inversamente proporcional à temperatura.

Figura 3 – Espectro de impedância das membranas nas temperaturas de 25°C (a), 35°C (b), 45°C (c) e geral (d)



A partir de medições de resistência para três amostras de cada tipo de membrana, foram calculadas as condutividades que são apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – Resultados de condutividade das membranas.



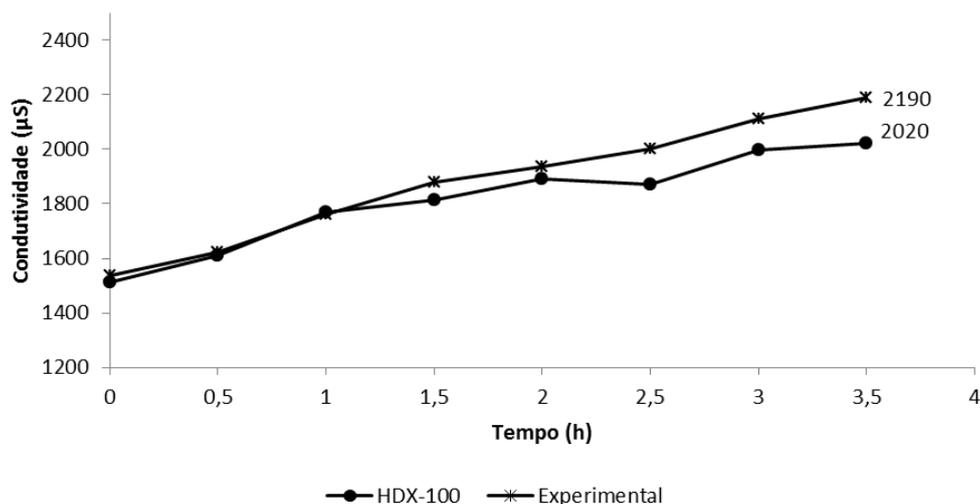
A partir dos dados apresentados na Figura 4 percebe-se que, apesar de as membranas preparadas a base de SEBS apresentarem menor condutividade do que a membrana comercial, elas mostraram resultados na mesma ordem de grandeza ( $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>), em todas as temperaturas. Sendo assim, a membrana experimental produzida, destaca-se pelo desempenho muito similar ao da membrana catiônica comercial HDX100, utilizada como referência neste trabalho. Observa-se ainda que a condutividade é um parâmetro diretamente proporcional à temperatura.

Com base nos resultados obtidos para as propriedades eletroquímicas avaliadas até então, observa-se que embora o desempenho das membranas preparadas relativo à absorção de água, capacidade de troca iônica e condutividade tenham sido normalmente inferiores à membrana comercial, de forma geral, a relação entre os resultados está coerente: maiores CTI e condutividade são atingidas para membranas com maiores absorções de água. Além disso, as diferenças apresentadas em relação à membrana comercial nos testes de condutividade são pouco consideráveis, uma vez que se os valores se encontram na mesma ordem de grandeza. Outro fator interessante é que estes três parâmetros são diretamente proporcionais à quantidade de resina na composição da membrana, conforme evidenciado em diversos estudos já realizados por autores como Vyas *et al.* (2000), Nagarale *et al.* (2006), Schauer *et al.* (2012) e Strathmann *et al.* (2013). Sendo assim, os resultados apresentados neste desenvolvimento de membranas apresentaram-se coerentes entre si e sugerem que a membrana comercial HDX100 apresente mais do que 50% de resina de troca iônica em sua composição.

### 3.4. Eletrodialise (ED)

Através dos resultados obtidos no ensaio da eletrodialise de bancada, em termos de condutividade iônica, apresentados na Figura 5, observa-se que as inclinações das retas estão coerentes e mostram que o processo ocorreu conforme o esperado (Streit, 2006). Em ambos os casos houve um aumento nas condutividades dos concentrados de cátions e esse comportamento indica que a membrana experimental apresentou permeabilidade a cátions e permitiu o transporte iônico quando submetida a testes na célula de eletrodialise.

Figura 5 – Resultados de condutividade no compartimento concentrado em cátions na célula ED de bancada.



A membrana comercial HDX100 apresentou aumento médio de condutividade de  $1.512 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  até  $2.020 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  no compartimento concentrado em cátions, ou seja, 33,6% de elevação. Nas mesmas condições, a membrana experimental base de SEBS, com 50% de resina, mostrou desempenho superior com aumento de condutividade de 42,5% ( $1.537 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  até  $2.190 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Esse resultado é realmente muito promissor para a membrana produzida, pois esta é a aplicação final do material.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A membrana produzida neste estudo apresentou resultados inferiores à membrana comercial HDX100, em relação à absorção de água, CTI e condutividade iônica. Contudo, nos testes realizados em célula de eletrodialise em escala piloto, a membrana a base de SEBS apresentou desempenho superior ao da membrana comercial. O maior transporte iônico da membrana experimental pode estar relacionado a influência do tipo de resina de troca iônica e da matriz polimérica no transporte dos íons através da membrana, o que deve ser melhor estudado.

A membrana obtida exibiu desempenho satisfatório nos testes preliminares de ED e, portanto, pode ser aprimorada e testada para uso em equipamentos de escala industrial. A matriz de SEBS e a resina Purolite® utilizadas podem ser identificadas como materiais promissores no desenvolvimento de membranas catiônicas heterogêneas para aplicação em eletrodialise.

O desenvolvimento de membranas nacionais permite que as indústrias brasileiras possam utilizar a ED em grande escala, com um custo compatível, visando contribuir significativamente para amenizar o cenário atual, de escassez de água no país, já em situação muito crítica em alguns Estados brasileiros. Esta técnica permite a obtenção de água potável e o reúso da água nas indústrias, suprimindo as limitações dos tratamentos de efluentes convencionais.

#### Agradecimentos

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



## 5. REFERÊNCIAS

- AMADO, F. **Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais**. Porto Alegre, 143 p., 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ARAÚJO, A.S.P.A. **Contribuição para o Estudo da Viabilidade/Sustentabilidade da Dessalinização enquanto Técnica de Tratamento de Água**. Lisboa, 125 p., 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Nova de Lisboa.
- BUZZI, D. C. **Aplicação da Eletrodialise 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 Eletrodialise no Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia: Reuso de Água. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. **Anais**. Bento Gonçalves: ABRH. 2013, p 1-8.
- 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.
- COMAN, V., ROBOTIN, B. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. **Resources, Conservation and Recycling** 73, 2013, p 229-238.
- 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.
- 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.