



AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE NÍQUEL ATRAVÉS DE MEMBRANAS CATIÔNICAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ELETRODIÁLISE

Thais Helena Macedo – thaismacedors@gmail.com
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Campus do Vale
CEP 91501-970 - Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Tatiane Benvenuti – benvenutitiane@gmail.com – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Marco Antônio Siqueira Rodrigues - marcoantonio.marco@gmail.com – Universidade Feevale

Jane Zoppas Ferreira – jane.zoppas@ufrgs.br – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Resumo: A galvanoplastia está entre as principais atividades industriais que podem causar a contaminação do solo e dos recursos hídricos por metais. A eletrodiálise (ED) é uma técnica eletroquímica que emprega membranas íon-seletivas como agentes de separação, sendo uma tecnologia limpa e alternativa aos processos convencionais de tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia, pois permite recuperar e reutilizar a água e os metais, sem gerar o lodo galvânico. Neste sentido, a investigação do transporte de íons metálicos através das membranas é de suma importância para o desenvolvimento da ED. Este trabalho investigou o transporte de níquel por diferentes membranas catiônicas. Os experimentos foram realizados em uma célula de bancada visando tratar uma solução de níquel (2120 mg L^{-1}) que simula a água de lavagem de uma linha de niquelação – durante 3,5 horas. As membranas catiônicas empregadas foram preparadas pelo grupo de pesquisa de laboratório de polímeros da Universidade Feevale (SPEEK 64 e SPEEK 66) e a membrana comercial HDX foi utilizada como parâmetro comparativo. O transporte de níquel, o pH e condutividade elétrica das soluções foram monitorados periodicamente. A membrana catiônica SPEEK 66 apresentou maior extração percentual de níquel (94,37%) que as membranas SPEEK 64 (93,66%) e HDX 100 (89,44%) para um mesmo tempo de tratamento, indicando a possibilidade de desenvolver a ED a partir de membranas sintetizadas no Brasil, uma vez que as membranas utilizadas atualmente, nas poucas plantas de ED em operação no país, são importadas.

Palavras-chave: Eletrodiálise, Membranas, Niquelação, Tratamento de águas de lavagem.



EVALUATION OF THE NICKEL TRANSPORT THROUGH CATION EXCHANGE MEMBRANES IN THE WASTEWATER TREATMENT BY ELECTRODIALYSIS

Abstract: *Electroplating is one of the major industrial activities that can cause contamination in soil and water resources by metals. Electrodialysis (ED) is an electrochemical technique that uses ion-exchange membranes as separation agents. ED is a clean technology alternative to the conventional processes for effluents treatment in the electroplating industry. ED allows the recovery and reuse of water and metals, and does not generate galvanic sludge. In this sense, researches about the transport of metallic ions through the ion-selective membranes are very important in order to develop the ED. This work investigated the nickel transport through different cation exchange membranes. The experiments were carried out in a bench cell in order to treat a nickel solution (2120 mg L^{-1}) - which simulates rinsewater from a nickel plating process - during 3,5 hour. The evaluated cation exchange membranes were prepared by the Laboratory of polymers research group from Feevale University (SPEEK 64 and SPEEK 66) and a commercial HDX membrane was used as a comparative parameter. Nickel transport, pH and electrical conductivity of the solutions were monitored periodically. The SPEEK 66 cation exchange membrane presented higher nickel percentage extraction (94,37%) than SPEEK 64 (93,66%) and HDX 100 (89,44%) membranes for the same treatment time. These results indicated the possibility of ED development using membranes synthesized in Brazil, since the membranes that are currently used in ED plants in operation throughout the country are imported.*

Keywords: *Electrodialysis, Membranes, Nickel plating, Rinsewater treatment.*

1. INTRODUÇÃO

São inúmeras as indústrias que geram efluentes contendo metais por consequência de seus processos produtivos. A galvanoplastia está entre os setores industriais potencialmente poluidores do ambiente por metais tóxicos, devido ao volume e concentração dos efluentes gerados, se não tratados.

Os efluentes das indústrias de tratamento de superfícies são constituídos, principalmente, pelas águas de lavagem de peças após as operações de desengraxe alcalino, decapagem ácida e eletrodeposição. Os poluentes gerados no processo são tóxicos e não biodegradáveis, e tendem a permanecer no ambiente indefinidamente, conduzindo a diversos riscos ecológicos e à saúde humana em consequência de sua solubilidade e mobilidade (VIJAYARAGHAVAN *et al*, 2005).

O descarte de metais no ambiente, tanto dissolvidos nos efluentes, quanto nas disposições incorretas de lodo galvânico, representa um sério problema ambiental. O tratamento convencional, além do consumo de reagentes e de gerar um novo resíduo, o lodo galvânico, não possibilita o reuso da água ou a recuperação dos metais e demais componentes dos banhos.



O níquel pode causar efeitos agudos e crônicos à saúde humana afetando, principalmente, idosos e crianças, causando problemas gastrointestinais e de pele (NABARLATZ *et al*, 2012). O níquel é um metal tóxico, e seus compostos, como o sulfeto de níquel (NiS), são suspeitos de causar câncer (DERMENTZIS, 2010).

Tecnologias limpas têm sido desenvolvidas e empregadas para o tratamento dos efluentes de galvanoplastia como alternativa aos processos convencionais. A eletrodialise (ED) é uma alternativa que permite a recuperação e reutilização de água e de produtos químicos no processo galvânico.

A técnica de eletrodialise emprega membranas íon-seletivas como agentes de separação de componentes iônicos presentes nas soluções aquosas, através de uma diferença de potencial elétrico.

As membranas empregadas no processo de eletrodialise permitem o transporte seletivo de cátions e ânions. Atualmente as plantas de ED em operação no Brasil utilizam membranas importadas, o que caracteriza uma limitação para a difusão da tecnologia. Há uma grande motivação no estudo da técnica de ED focado em efluentes galvânicos por ser uma alternativa que pode reduzir o impacto ambiental no tratamento destes efluentes, bem como a reutilização dos mesmos. Visando o tratamento das águas de lavagem dos processos de eletrodeposição de níquel, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o transporte de níquel através de diferentes membranas catiônicas, tanto comerciais quanto sintetizadas em laboratório.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A galvanoplastia é um processo químico ou eletroquímico de deposição de uma fina camada metálica sobre a superfície de um objeto (VAZ, 2009). Devido ao aumento da atividade industrial, surgiram novas aplicações para o tratamento de superfícies com metais, para efeitos decorativos e visando conferir requisitos de engenharia, como proteção à corrosão e aumento de resistência (VAZ, 2009). É considerada crítica ambientalmente, devido à grande utilização de água e produtos químicos, conferindo uma imagem negativa ao setor. Porém, desde que se tomem medidas de prevenção e controle para que não ocorra contaminação ambiental, pode-se reverter esta imagem (LU, *et al*, 2014). Os metais mais utilizados para o revestimento deste tipo de peças são cádmio, cobre, níquel, estanho, cromo e zinco (BENVENUTI, 2012; VAZ, 2009).

O níquel apresenta boa resistência à corrosão na atmosfera normal, em águas doces naturais, e tem excelente resistência à corrosão por álcalis (DAVIS, 1998).

A niquelação é usada largamente para fins decorativos, de engenharia e de eletrodeposição (SILLOS, 2012). O banho de níquel Watts é o mais empregado, sendo composto por sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico. Aditivos orgânicos são adicionados para obter depósitos de grãos mais finos, nivelados e brilhantes. Os efluentes gerados contêm níquel, sais e aditivos orgânicos e muitas vezes podem apresentar concentração de níquel superior a 1000 mg L⁻¹, que se encontra muito acima dos limites definidos nas leis ambientais. Desta forma, os efluentes necessitam de tratamento adequado para atingir níveis aceitáveis para o descarte no ambiente e principalmente para possibilitar a reutilização. Diversos processos de tratamento são aplicados para a remoção do níquel de efluentes, sendo a precipitação química a mais utilizada (BENVENUTI *et al*, 2015).

O elevado potencial poluidor da indústria galvânica se deve, além da presença dos metais, pela ocorrência de descarte indevido e sem tratamento, de efluentes e resíduos caracterizados pela presença de sólidos suspensos, substâncias orgânicas, óleos e graxas entre outros contaminantes (BENVENUTI, 2012). Esses efluentes não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos e podem causar danos ao meio aquático e aos seres vivos (FU; WANG, 2011).

Os métodos tradicionais de tratamento geram lodo galvânico, considerado como resíduo perigoso (DERMENTZIS, 2010), e isso os torna pouco eficientes, visto que o contaminante apenas é transferido de fase. Nos dias atuais, os tratamentos convencionais não permitem obter água tratada



com uma boa qualidade para que seja reutilizada no processo produtivo. Ambiental e economicamente, devem ser desenvolvidos sistemas em circuito fechado, com a aplicação de tecnologias limpas, contemplando o reciclo e o reuso da água e do metal presente nos efluentes (BENVENUTI, 2013).

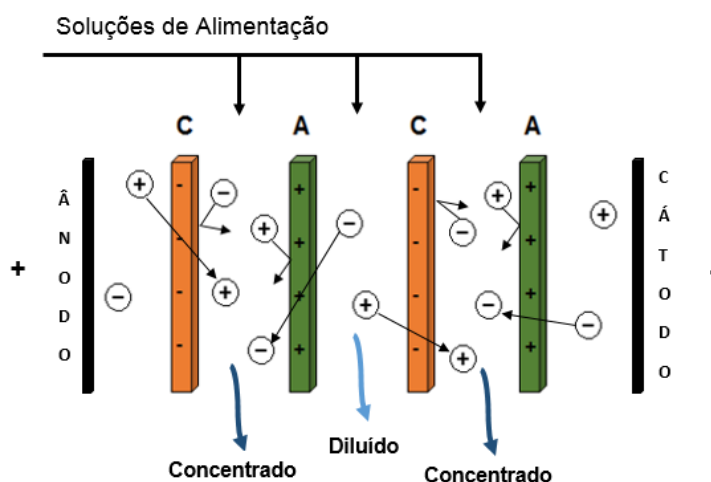
A eletrodialise (ED) é um processo de separação no qual uma diferença de potencial elétrico através de membranas íon-seletivas permite a separação das espécies iônicas de uma solução aquosa e outros componentes não carregados (BADESSA; SHAPOSHNIK, 2016). Algumas formas de emprego da eletrodialise são no tratamento e reutilização de águas residuais de processos de eletrodeposição, dessalinização da água, recuperação e reutilização dos metais em solução (BERNARDES, *et al*, 2014).

Há grande interesse em melhorar as propriedades das membranas de troca iônica, como seletividade, menor resistência elétrica, propriedades térmica, mecânica e química, a fim de empregá-las na eletrodialise (MARDER *et al*, 2003). As membranas comerciais já possuem ampla aplicação, porém, ainda não são fabricadas no Brasil, sendo assim, de grande importância o desenvolvimento de técnicas para a síntese das mesmas.

Membranas de ED são resinas de troca iônica em forma de filme, que apresentam cargas positivas ou negativas fixas. Existem dois tipos diferentes de membranas íon-seletivas: as membranas catiônicas, que contêm grupos carregados negativamente fixos à matriz do polímero, e as membranas aniônicas, que contêm grupos carregados positivamente fixos à matriz do polímero (WANG *et al*, 2013). Membranas de troca aniônica, portanto, excluem todos os cátions e são permeáveis a apenas ânions, enquanto que membranas catiônicas excluem os ânions, sendo permeáveis apenas a cátions. Assim, a seletividade das membranas resulta da exclusão de co-íons a partir da fase de membrana (MARTÍ-CALATAYUD, *et al*, 2013).

Uma célula de eletrodialise consiste em uma série de membranas aniônicas e catiônicas, dispostas alternadamente, entre um ânodo e um cátodo, de modo a formar células individuais. A Figura 1 apresenta um stack (configuração de células da eletrodialise) com apenas duas membranas catiônicas (C) e duas membranas aniônicas (A). Um stack de eletrodialise em escala industrial pode ter várias centenas de pares de membranas (GHERASIM, *et al*, 2014).

Figura 1 - Diagrama esquemático de uma célula de eletrodialise.



Fonte: Do autor.



Quando uma solução iônica é bombeada e um potencial elétrico é aplicado entre o ânodo e o cátodo, os cátions, carregados positivamente, migram para o cátodo e os ânions, com carga negativa, para o ânodo. Os cátions passam facilmente através da membrana catiônica, mas são retidos pela membrana de troca aniônica. Da mesma forma, os ânions passam através da membrana aniônica e são retidos pela membrana catiônica. O resultado desta técnica é um aumento da concentração de íons em compartimentos denominados concentrados, enquanto que o compartimento central fica simultaneamente diluído (MACHADO, 2008).

Os compartimentos que estão em contato com os eletrodos normalmente são independentes e não estão em contato com as soluções de trabalho. Desta forma, os efeitos das reações que ocorrem no cátodo e no ânodo são minimizados e não afetam no desempenho do processo. Normalmente, nos compartimentos dos eletrodos, utiliza-se soluções de Na_2SO_4 e H_2SO_4 por apresentarem alta condutividade elétrica e não formarem produtos de reação indesejáveis (BENVENUTI, 2012).

A eficiência da ED pode ser identificada pela extração percentual e pela eficiência de corrente. A extração percentual de cada espécie iônica na solução é calculada utilizando a Equação (1).

$$Ep \% = \frac{(M_{i0} - M_{if})}{M_{i0}} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde M_i é a massa da espécie i e o subscrito 0 e f corresponde ao tempo inicial e final do ensaio, respectivamente (BENVENUTI *et al.*, 2015).

Os primeiros trabalhos que demonstraram o sucesso da aplicação da eletrodiálise para efluentes e banhos contendo níquel são datados de 1972 (BENVENUTI, 2012). Desde então, a eletrodiálise vem sendo empregada para o tratamento de diferentes efluentes contendo níquel.

Neste trabalho a avaliação do transporte de níquel através de membranas produzidas em laboratório e membranas comerciais tem por objetivo desenvolver a tecnologia de eletrodiálise e difundir sua eficiência no tratamento de efluentes industriais. Adicionalmente, visa tornar mais acessível sua aplicação com o desenvolvimento de membranas nacionais.

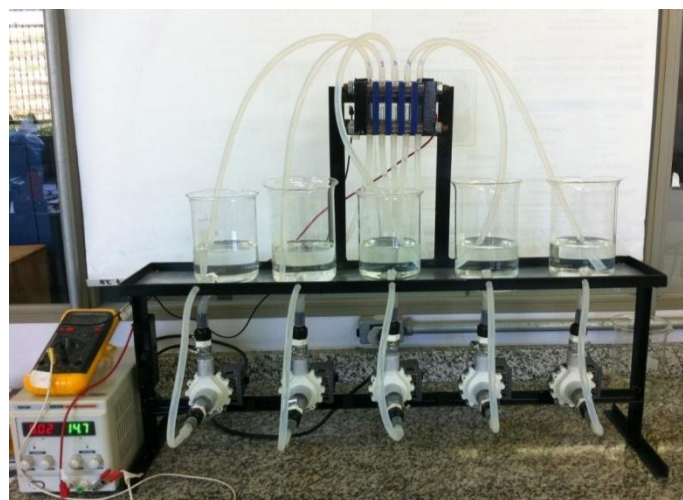
3. METODOLOGIA

3.1 Célula de eletrodiálise

Os experimentos foram realizados em uma célula de eletrodiálise de bancada de cinco compartimentos, à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) (Figura 2). A corrente elétrica contínua aplicada foi de 30 mA (densidade de corrente de $1,88 \text{ mA cm}^{-2}$). O reservatório de cada compartimento foi preenchido com 500 mL de solução, sendo que no compartimento central, utilizou-se uma solução que simula o efluente de niquelação, composta por cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico que continha 2120 mg L^{-1} de níquel, condutividade elétrica de $0,6 \text{ mS cm}^{-1}$ e pH 5,95. Em cada um dos compartimentos do cátodo, concentrado de cátions, ânodo e concentrado de ânions, utilizou-se 500 mL da solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) 4 gL^{-1} . Os eletrodos de trabalho constituem-se em placas de 16 cm^2 de $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$.

Após a montagem do stack, que engloba dois pares de membranas (catiônicas e aniônicas), os espaçadores de acrílico, as bordas de vedação e os eletrodos, as bombas eram ligadas (vazão de recirculação de 56 L h^{-1}) e a fonte de corrente aplicava uma corrente constante de 30 mA. Cada ensaio teve duração de 3,5 horas.

Figura 2 - Sistema de eletrodialise de cinco compartimentos.



Fonte: Do autor.

Medidas de pH e condutividade foram realizadas a cada 30 minutos. Para a determinação da quantidade de níquel em solução no compartimento do concentrado de cátions por titulometria, utilizou-se a metodologia descrita por VOGEL (1992).

3.2 Membranas íon-seletivas

Empregaram-se membranas de origem chinesa heterogêneas fornecidas pela Hidrodex, HDX 100, catiônica, e HDX 200, aniônica, além de duas outras membranas catiônicas, homogêneas, preparadas pelo laboratório de polímeros da Universidade Feevale.

As membranas foram preparadas a partir de uma solução do polímero SPEEK (*sulfonated poly (ether-ether-ketone)*), que consiste em um polímero de engenharia modificado via reação com ácido sulfúrico. As duas membranas catiônicas apresentaram grau de sulfonação (SD) 64 e 66, que estão dentro da faixa adequada de condutividade e estabilidade dimensional para membranas.

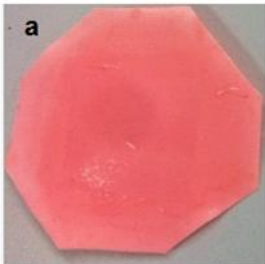
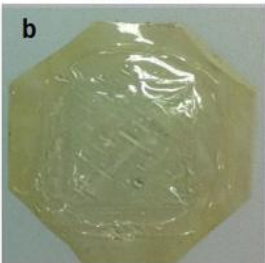
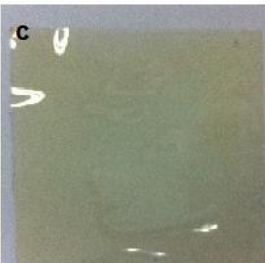
A Tabela 1 apresenta características de capacidade de troca iônica e condutividade das membranas catiônicas avaliadas. Segundo DECKER *et al* (2010), a condutividade das membranas influencia no transporte dos íons. Quanto mais elevada for a condutividade, mais íons são transportados.

Realizou-se três experimentos (ED 1, ED 2, ED 3) em duplicata, alternando o tipo de membrana catiônica entre o compartimento do efluente (central) e o concentrado de cátions (CC).

No ensaio ED 1, utilizou-se a membrana catiônica comercial HDX 100, no ED 2, empregou-se a membrana catiônica SPEEK 64 e no ED 3, a membrana catiônica SPEEK 66, mantendo-se, para todos os testes, a membrana comercial aniônica HDX 200.



Tabela 1 - Características das membranas catiônicas avaliadas neste trabalho.

Ensaio	Membranas Catiônicas	Capacidade de Troca Iônica	Condutividade
HDX 100			
ED 1		2,59 meq H ⁺ g ⁻¹	0,0049 S cm ⁻¹
SPEEK 64			
ED 2		1,77 meq H ⁺ g ⁻¹	0,0237 S cm ⁻¹
SPEEK 66			
ED 3		1,79 meq H ⁺ g ⁻¹	0,0079 S cm ⁻¹

Fonte: Adaptado de ADAM (2015); MARTINS (2015).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os valores finais de pH, concentração, condutividade elétrica e extração percentual de níquel para a solução do compartimento central - o efluente. Inicialmente, o efluente tinha pH 5,95 e condutividade elétrica de 0,60 mS cm⁻¹. Após o término do ensaio, verificou-se que para todos os testes o pH diminuiu, sendo que essa condição de pH mais baixo dificulta a ocorrência de precipitação do níquel em solução. A condutividade reduziu para todos os testes, decorrente do transporte dos cátions e ânions em solução, indicando a eficiência do sistema de ED na produção de uma água passível de reúso.



Uma vez que a concentração inicial de níquel no efluente foi de 2120 mg L^{-1} , verifica-se que a concentração diminuiu ao final de todos os testes. As membranas SPEEK 64 e 66, dos testes ED2 e ED3, respectivamente, tiveram menor concentração de níquel no efluente, indicando uma maior extração percentual de níquel do que a membrana comercial HDX do teste ED1, no mesmo tempo de ensaio.

Tabela 2 - Avaliação dos resultados dos ensaios de eletrodialise.

Ensaios	Configuração Stack	pH final efluente	Condutividade final efluente mS cm^{-1}	Concentração final de níquel no efluente mg L^{-1}	EP % efluente
ED 1		3,75	0,24	225	89,44%
ED 2		3,59	0,12	135	93,66%
ED 3		4,19	0,121	120	94,37%

Fonte: Do autor.

Analisando a concentração final e inicial de níquel no efluente, verifica-se que o efluente, após o termino do ensaio, não atende o limite máximo estabelecido no Estado do Rio Grande do Sul, pela Resolução CONSEMA 355/2017, de 1 mg L^{-1} de níquel para descarte, conforme apresenta a Tabela 3.

Calculou-se a taxa de transporte de níquel por tempo de ensaio, tendo $541,43 \text{ mg h}^{-1}$ para ED 1, $567,17 \text{ mg h}^{-1}$ para ED 2 e $571,43 \text{ mg h}^{-1}$ para ED 3, sendo assim, tratando o efluente por 3,92 horas do teste ED 1, 3,74 horas do teste ED 2 e 3,71 horas o teste ED 3, nesse mesmo volume e condições, conseguiríamos atingir a concentração estabelecida pela Resolução CONSEMA 355/2017 e descartar o efluente tratado (solução diluída).



Tabela 3 - Taxa de remoção de níquel por tempo de ensaio para efluente.

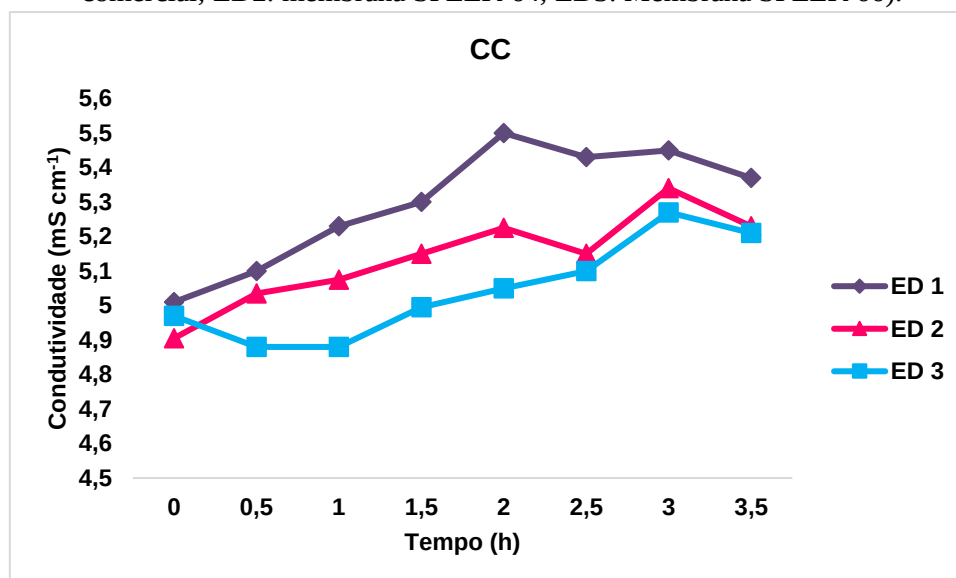
Ensaios	Membranas Catiônicas	Concentração de níquel Efluente Inicial	Concentração de níquel Efluente final	Taxa de transporte de níquel por tempo de ensaio	Tempo de ensaio para atender a Resolução CONSEMA 355/2017	Limite máximo concentração de níquel Resolução CONSEMA 355/2017
ED 1	HDX 100	2120 mg L ⁻¹	225 mg L ⁻¹	541,43 mg h ⁻¹	3,92 h	1 mg L ⁻¹
ED 2	SPEEK 64	2120 mg L ⁻¹	135 mg L ⁻¹	567,14 mg h ⁻¹	3,74 h	1 mg L ⁻¹
ED 3	SPEEK 66	2120 mg L ⁻¹	120 mg L ⁻¹	571,43 mg h ⁻¹	3,71 h	1 mg L ⁻¹

Fonte: Do autor.

Segundo Benvenuti *et al* (2014) a água de lavagem em um processo de eletrodeposição é a garantia da qualidade do produto. Atua na diluição ou redução de sais que são arrastados pelas peças de um banho para outro, neste caso, sais de níquel. Estes sais podem afetar negativamente o revestimento obtido pela eletrodeposição. A última água de lavagem é de fundamental importância, uma vez que pode influenciar a qualidade do revestimento, alterando as suas propriedades mecânicas e anti-corrosivas. Desta forma, a solução diluída poderia ser avaliada quanto à possibilidade de ser utilizada também como água de lavagem no processo de eletrodeposição de níquel.

No decorrer dos ensaios de eletrodiálise, o monitoramento da condutividade da solução concentrada em cátions (CC), permitiu a verificação de um perfil apresentado no Gráfico 1, contendo os valores médios para os ensaios realizados.

Gráfico 1 – Condutividade elétrica da solução CC nos testes avaliados. (ED1: Membrana HDX comercial; ED2: membrana SPEEK 64; ED3: Membrana SPEEK 66).



Fonte: Do autor.

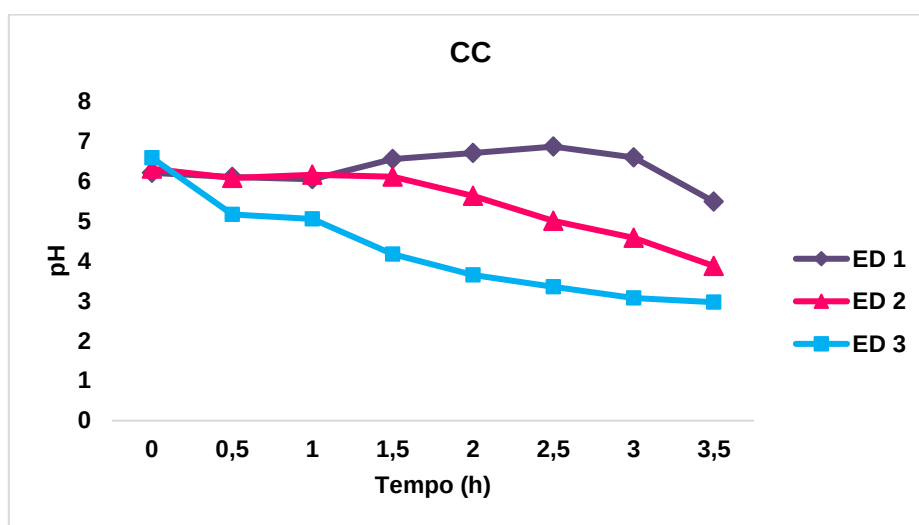


Observa-se um aumento na condutividade do concentrado de cátions em todos os experimentos realizados, conforme esperado, uma vez que se deve ao transporte do Ni^{2+} e o H^+ , que estavam em solução no compartimento central (efluente), e atravessaram a membrana catiônica.

A condutividade inicial das soluções no CC, em torno de $5,0 \text{ mS cm}^{-1}$ torna-se visivelmente maior ao final do ensaio, sendo o aumento de 7,19%, 6,63% e 4,83% para os experimentos ED 1, ED 2 e ED 3, respectivamente.

Através do monitoramento do pH, pode-se avaliar a transferência iônica das espécies hidrônio (H^+) e hidroxônio (OH^-) presentes no efluente para o compartimento dos concentrados, levando a uma diminuição do pH no compartimento concentrado de cátions, como indicado no Gráfico 2.

Gráfico 2 - pH das soluções CC nos testes avaliados.



Fonte: Do autor.

A redução do pH para os testes ED 1, ED 2 e ED 3, foi de 11,61%, 38,62% e 54,94%, respectivamente. Os ensaios ED 2 e ED 3, que empregaram as membranas catiônicas SPEEK 64 e SPEEK 66, respectivamente, obtiveram maior redução do pH na solução CC, comparando com o ensaio ED 1, que emprega a membrana catiônica comercial HDX, indicando que as membranas catiônicas SPEEK apresentam maior capacidade de transporte de prótons se comparada à membrana comercial.

Inicialmente, o efluente continha 2120 mg L^{-1} de níquel. Este níquel foi transportado através das membranas catiônicas à solução do concentrado de cátions, que apresentou 820 mg L^{-1} de níquel para o teste ED 1, 1920 mg L^{-1} no ED 2 e 1700 mg L^{-1} no ED 3. Esta concentração ainda é baixa para ser adicionada ao banho de níquel, pois causaria a diluição do mesmo. Desta forma, em sistemas piloto ou industriais de eletrodialise, este concentrado é armazenado em um reservatório de volume muito menor que o volume de efluente a tratar, assim, forma-se uma solução com concentração suficiente para que possa ser adicionada ao banho galvânico.



7.2 Avaliação das membranas catiônicas

A capacidade de troca iônica fornece a quantidade de sítios ativos disponíveis para a troca iônica, ou seja, mostra que existe o espaço da membrana onde está localizado um grupo HSO_3^- (para membranas catiônicas).

De acordo com a Tabela 1, a membrana catiônica comercial HDX 100, possui maior capacidade de troca iônica ($2,59 \text{ meq H}^+ \text{ g}^{-1}$) do que as membranas catiônicas SPEEK 64 ($1,77 \text{ meq H}^+ \text{ g}^{-1}$) e SPEEK 66 ($1,79 \text{ meq H}^+ \text{ g}^{-1}$).

Porém, o fato de existir um grupamento HSO_3^- não garante que o cátion alvo seja transportado através da membrana. Existe uma rede de caminhos por onde o cátion alvo deve passar, alguns destes caminhos podem não atravessar a membrana completamente, o que resultaria em uma adição à massa da membrana em massa de Ni^{2+} . Devido à capacidade de troca iônica da membrana HDX 100 (ED1) ser maior em relação às demais (de SPEEK), verifica-se através do balanço de massa, que a mesma pode conter maior adição de Ni^{2+} na massa da membrana.

Assim sendo, a característica que determina mais evidentemente o desempenho de uma membrana íon seletiva é sua condutividade iônica (Tabela 1), pois é uma simulação mais aproximada do fenômeno que ocorre durante o processo de eletrodialise.

As membranas dos ensaios ED 2 e ED 3, de SPEEK produzindo através da funcionalização da cadeia polimérica principal, pela inserção de grupos de ácido sulfônico, têm maior condutividade que a membrana comercial, justificando que a extração percentual das membranas SPEEK foram superiores à membrana comercial. Estes grupos sulfônicos são os responsáveis pela condutividade protônica em água, o que fará com que a membrana de maior condutividade obtenha um desempenho mais elevado. Como a capacidade de troca iônica das duas membranas sintetizadas SPEEK, expressou valores muito similares, podemos afirmar que o número de sítios ativos é o mesmo para ambas as membranas, e a condutividade torna-se o fator determinante do desempenho destas membranas, justificando os valores encontrados na aplicação destas membranas.

Avaliou-se ainda a remoção de níquel por área de membrana através da Equação (2):

$$\text{Remoção por Área de membrana} = \frac{\text{EP}\%}{A} \quad (2)$$

Onde, EP% é a extração percentual de níquel do efluente para a solução concentrada em cátions (apresentada na Tabela 2) e A é a área de membrana catiônica (cm^2) empregada na célula de eletrodialise.

Cada membrana catiônica empregada nesta célula de eletrodialise de bancada de cinco compartimentos possui área de 16 cm^2 . Os resultados médios dos testes na remoção de níquel por área de membrana catiônica empregada no efluente foram para a ED1 ($5,59\% \text{ cm}^{-2}$), ED2 ($5,85\% \text{ cm}^{-2}$) e ED3 ($5,90\% \text{ cm}^{-2}$).

Com estes resultados, pode-se observar que o ensaio ED 3, que empregou a membrana catiônica SPEEK 66, obteve remoção de níquel por área de membrana ($5,90\% \text{ cm}^{-2}$) pouco superior à SPEEK 64 merecendo destaque em relação à membrana HDX (ED1).

5. CONCLUSÃO

Através deste trabalho verificou-se que a membrana catiônica SPEEK 66 obteve melhor desempenho na extração percentual do níquel comparado com as demais membranas avaliadas. Através das análises realizadas, conclui-se que é de fundamental importância avaliar a condutividade da



membrana, pois, quanto maior for a condutividade da membrana catiônica, maior será o transporte dos íons em solução, e assim, obtendo-se maior extração percentual.

A eletrodialise empregada para a remoção de níquel foi eficiente, visto que o níquel foi removido do efluente e transportado à solução do concentrado de cátions, assim como os íons H^+ , aumentando a condutividade da solução concentrada em todos os testes realizados. Conclui-se nesta avaliação que o desenvolvimento e melhorias nos processos de fabricação de membranas podem aumentar a eficiência da eletrodialise no tratamento de efluentes contendo metais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, L. *et al.* **Avaliação do desempenho de membranas de SPEEK e POSS sulfonado aplicados a eletrodialise.** 13º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2015.

BADESSA, T.; SHAPOSHNIK, V. **The electrodialysis of electrolyte solution of multi-charged cations.** Journal of Membrane Science. 2016. p. 86 – 93.

BENVENUTI, T. *et al.* **Avaliação da eficiência do processo de eletrodialise no tratamento de efluentes galvânicos contendo níquel e cobre.** Tratamento de superfície. 2015. p. 34 – 39.

BENVENUTI, T. *et al.* **Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis.** Separation and Purification Technology. 2014. p. 106 -112.

BENVENUTI, T. **Avaliação do emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes de galvanoplastia: reuso de água.** XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos – XXSBRH. Bento Gonçalves. 2013. 8 f.

BENVENUTI, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel.** 130 f. Dissertação. Mestrado em engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre – RS. 2012.

BERNARDES, A. M., RODRIGUES, M.A.S., ZOPPAS-FERREIRA, J. General Aspects of Electrodialysis. In: BERNARDES, A. M., RODRIGUES, M.A.S., ZOPPAS-FERREIRA, J. (eds) **Electrodialysis and Water Reuse.** Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer, Berlin, Heidelberg. 2014, pp. 11-23.

DAVIS, J.R. Metals – Handbook. 2nd ed. ASM International. 1998. p. 1521.

DECKER *et al.* **Multilayer Sulfonated Polyhedral Oligosilsesquioxane (S-POSS)-Sulfonated Polyphenylsulfone (S-PPSU) Composite Proton Exchange Membranes.** Chem. Mater. 2010. p. 942-948.

DERMENTZIS, K. **Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization.** Journal of Hazardous Materials. Greece. 2010. p. 647 – 652.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** Journal of Environmental Management. China. 2011. p. 407- 418.

GHÉRASIM, C. V.; KŘIVČÍK, J.; MIKULÁŠEK, P. **Investigation of batch electrodialysis process to removal of lead ions from aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal. 2014. p. 324 – 334.



LU, H.; WANG, Y.; WANG, J. **Removal and recovery of Ni^{2+} from electroplating rinse water using electrodeionization reversal.** Desalination. 2014. p. 74 – 81.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; PÉREZ-HERRANZ, V. **Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes.** Journal of Membrane Science. 2013. p. 181 – 192.

MACHADO, M. B. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.** Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre. 2008.

MARDER, L. *et al.* **Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis.** J. Braz. Chem. Soc. 2003, vol.14, n.4. p. 610-615. ISSN 1678-4790.

MARTINS, N. C. **Caracterização de membrana de troca catiônica e sua aplicação em eletrodialise.** 4º Seminário de inovação e tecnologia do IFSUL. Sapucaia do Sul. 2015.

NABARLATZ, D. *et al.* **Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor.** Journal of Environmental Management. Argentina. 2012. p.109 - 115.

SEMA/RS. Secretaria do Meio Ambiente. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. **Conselho estadual do Meio ambiente - CONSEMA.** Resolução 355/2017.

SILLOS, R. M. **Manual Técnico SurTec: Tratamentos de superfícies.** SurTec do Brasil. 4ª ed. São Paulo. 2012.

VAZ, L. G. de L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia.** Dissertação. Mestrado em Engenharia Química, UNIOESTE, Paraná. 2009. 100 f.

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

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa.** 5 ed. 1992.

WANG, M. *et al.* **The endowment of monovalent selectivity to cation exchange membrane by photo-induced covalent immobilization and self-crosslinking of chirozan.** Journal of Membrane Science. 2013. p. 39 - 47.