

OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE NÍQUEL E MAIOR EFICIÊNCIA ENERGÉTICA NA ELETRODIÁLISE EMPREGANDO MEMBRANAS DE SPEEK MODIFICADAS

OPTIMIZATION OF NICKEL EXTRACTION AND GREATER ENERGETIC EFFICIENCY IN ELECTRODIALYSIS EMPLOYING MODIFIED SPEEK MEMBRANES

Rodejan Borba de Aguiar rodejanaguiar@gmail.com

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).
Pesquisador de Aperfeiçoamento Científico na Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

Luana Graziela Adam luana.adam@gmail.com

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).
Analista Técnica no Instituto Brasileiro de Tecnologia em Couro, Calçados e Artefatos - IBTeC (Novo Hamburgo/Brasil).

Fabício Celso fabriocelso@feevale.br

Doutor em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre /Brasil).
Professor na Universidade Feevale (Novo Hamburgo/Brasil).

RT&T | a. 10 | n. 1 | p. 04-22 | jan./jun. 2019

Recebido em: 20 de outubro de 2017 | Aprovado em: 20 de março de 2018

Sistema de Avaliação: Double Blind Review | DOI: <https://doi.org/10.25112/rt&t.v10i1.1504>

RESUMO

A situação dos recursos naturais, do ponto de vista global, está cada vez mais delicada devido ao aumento da industrialização e do número de indivíduos no planeta. Estes fatos geram a necessidade de um cuidado especial com as fontes de recursos naturais, especialmente os recursos hídricos. Pensando-se neste enfoque, existe um consenso sobre a importância do uso sustentável deste recurso e, para que tal objetivo seja atingido, o desenvolvimento de técnicas mais eficientes e menos agressivas para recuperar os volumes de água utilizados nos processos industriais vem recebendo grande atenção. Entre estas técnicas destaca-se a eletrodialise (ED), que é um processo eletroquímico de separação de íons em solução, que utiliza membranas que apresentam seletividade iônica. Estas membranas produzidas em sua grande maioria a partir de materiais poliméricos vêm sendo estudadas e estão apresentando resultados promissores. Assim, a proposta deste trabalho foi analisar o desempenho de membranas modificadas de SPEEK em um processo de eletrodialise a nível laboratorial, e testar sua capacidade de remoção de íons níquel de um efluente oriundo da indústria galvânica, acompanhando a eficiência energética do processo. Os resultados dos ensaios de ED foram comparados com duas membranas controle, produzidas individualmente com os polímeros sP450 e sP150, utilizados para obtenção das membranas em estudo. Os resultados foram promissores, pois as membranas apresentaram menor geração de potencial acumulado na interface existente entre membrana/solução, denotando melhor eficiência do potencial aplicado, além de terem obtido melhor percentual de recuperação do contra-íon Ni^{+2} , em detrimento da espécie concorrente H^+ .

Palavras-chave: SPEEK. Blenda. Eletrodialise.

ABSTRACT

Globally, the natural resource situation, is increasingly delicate due to the intensification in industrialization and population growth. These facts lead to a special attention with natural resources, especially with water resources. Considering this approach, there is a consensus on the importance of the sustainable use of this resource, and, to achieve this objective, the development of more efficient and less aggressive techniques to recover the volumes of water used in industrial processes has been receiving great attention. Among these techniques there is the electrodialysis (ED), which is an electrochemical process for separation of ions in solution, which uses membranes that exhibit ion selectivity. These membranes, mostly produced from polymeric materials, have been studied and have presented promising results. Thus, the aim of this work was to analyze the performance of modified SPEEK membranes in a laboratory electrodialysis process and test their capacity to remove nickel ions from an effluent from the galvanic industry, following the energy efficiency of the process. The results of the ED tests were compared with two control membranes, individually produced with sP450 and sP150 polymers, also used to obtain the membranes under study. The results were promising and the membranes produced presented a lower accumulated potential at the membrane/solution interface, denoting a better efficiency of the applied potential and a better percentage of recovery of the Ni^{+2} counter ion, to the detriment of the competing species H^+ .

Keywords: SPEEK. Blend. Electrodialysis.

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso determinante para a boa qualidade da vida humana e também para o nível de desenvolvimento de um país. Devido a sua relativa abundância, a água historicamente foi negligenciada, e por este motivo, hoje há um quadro preocupante quanto à futura disponibilidade deste recurso. A Organização das Nações Unidas (ONU), através de seus relatórios de desenvolvimento mundial, apresenta três projeções de muita relevância.

1. Estima-se um aumento de até 400% no volume utilizado de água para realização de processos industriais até 2050 (UN-WATER, 2015).
2. Cerca de 1,4 bilhões ou 42% da força de trabalho ativa no mundo tem uma profunda dependência da água como recurso natural (UN-WATER, 2016).
3. Em um nível global, mais de 80% do volume de efluentes é devolvido para a natureza sem o devido tratamento (UN-WATER, 2017).

O setor industrial de tratamento de superfícies, um setor extremamente vasto e que realiza processos que atingem outros setores, como o imobiliário, o automotivo, o naval e até o de joias e bijuterias, é um setor multibilionário que está intimamente ligado à necessidade do uso de um grande volume de água para a realização de suas atividades. Inserida neste setor, encontra-se a indústria de galvanoplastia que, em resumo, utiliza processos químicos e eletroquímicos para deposição de uma fina camada de metal sobre uma peça metálica ou não, com fins de proteção, estética e durabilidade, entre outros (SCARAZZATO, 2013).

Neste processo, os principais metais utilizados como coberturas são cromo, níquel, ouro, prata, cobre, zinco ou estanho. O fundamento do processo consiste na transferência de uma quantidade de íons de um eletrodo sólido ou em solução para um material através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) e, conseqüentemente, uma corrente (WIERCINSKI, 2015).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para alcançar melhores resultados e maior economia energética, eletrodos líquidos são os mais utilizados atualmente e são chamados, neste caso, de eletrólitos. Estes eletrodos são utilizados no processo de eletroformação, que é o resultado da deposição de uma fina camada do material dissolvido na superfície da peça a ser recoberta, este processo ocorre pelo fenômeno de eletrólise (BENVENUTI, 2012).

A literatura (SILVEIRA, 2016) cita o processo de banho de níquel Watts como o mais empregado na indústria galvânica. Esta técnica utiliza banhos de níquel que possuem uma composição que incorpora sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico, em pH aproximadamente 4, além de aditivos orgânicos que são adicionados para obter uma cobertura mais brilhante e uniforme nas peças após o processo.

Estes compostos, geralmente orgânicos, tendem a aglomerar-se e formar particulados na solução, o que representa um problema comum no desempenho de tecnologias de separação que utilizam membranas. Além disso, na indústria, estas soluções contendo níquel normalmente encontram-se em concentrações muito elevadas e próximas ao pH 5 que é o valor aproximado onde este metal tende a precipitar em solução na forma de Ni(OH)_2 , que é insolúvel em água.

Efluentes de galvanoplastia podem apresentar concentrações de níquel superiores a 1000 mg.L^{-1} , valor que está muito acima dos valores permitidos por lei para descarte. Este cenário constitui uma perda considerável em termos econômicos e ambientais para as indústrias de galvanoplastia, gerando, assim, uma oportunidade para a recuperação desta matéria prima de alto valor monetário (BENVENUTI *et al.*, 2013).

Metodologias convencionais de tratamento de água e efluentes são utilizadas amplamente, e estas técnicas têm como ferramentas básicas processos físicos, químicos e biológicos (WANG *et al.*, 2006). Estes processos convencionais têm como maior desvantagem a geração de uma massa de rejeito com alto potencial poluidor, o que pode ser reduzido através da utilização de processos tecnologicamente mais avançados, de menor potencial tóxico e de menor complexidade operacional como a eletrodialise (UN-WATER, 2017; HOSSEINI *et al.*, 2016; BERNARDES *et al.*, 2000).

A eletrodialise é uma técnica de separação eletroquímica que emprega membranas íon-seletivas como agentes de separação e tem como objetivo principal o transporte de íons em solução. O princípio básico consiste na aplicação de uma diferença de potencial elétrico que promove a migração dos íons através das membranas (NAKAYAMA *et al.*, 2017). Durante o processo de migração, ânions são permeados nas membranas aniônica e barrados na membrana catiônica, e cátions são permeados na membrana catiônica e barrados na membrana aniônica. Este fenômeno origina a formação de compartimentos mais concentrados e outros mais diluídos em espécies iônicas (PAWLOWSKI; CRESPO; VELIZAROV, 2014).

As membranas utilizadas nesta tecnologia podem ser definidas como barreiras físicas de espessura variada, naturais ou sintéticas, poliméricas ou não poliméricas, sendo as membranas sintéticas de polímeros modificados, as mais empregadas para separação eletroquímica (BAKER., 2012; TRINDADE, 2014).

Como componente chave do processo de eletrodialise, as membranas são de extrema importância e são classificadas em MTA's (Membrana de Troca Aniônica) e MTC's (Membrana de Troca Catiônica),

dependendo da carga do íon de interesse a ser extraído no processo eletroquímico (GÜLER *et al.*, 2013). Suas propriedades têm impacto direto e significativo em sua eficiência na aplicação para a qual foram previamente projetadas. Neste ponto, as membranas produzidas do polímero SPEEK apresentam resultados consistentes e promissores (SILVA *et al.*, 2013).

Uma grande questão sobre o transporte iônico em sistemas de eletrodialise é a otimização do transporte dos íons de interesse em detrimento do transporte de espécies concorrentes, que reduzem a remoção dos metais utilizados. Pensando-se na composição do efluente utilizado neste trabalho, o maior concorrente existente para os cátions de Ni^{+2} são os prótons de H^+ que têm sua passagem através das membranas favorecida devido ao seu reduzido raio iônico e grande mobilidade, tanto no seio da solução quanto no interior da membrana (NACHOD; SCHUBERT, 1956), ou seja, obtém o aumento da permeseletividade das membranas, além de uma maior eficiência energética, que impacta diretamente no custo do sistema (SCARAZZATO, 2013).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de membranas modificadas de SPEEK provenientes do processo de preparação de blendas poliméricas para as quais foram manipuladas proporções de duas massas molares ponderais médias diferentes. Estes materiais foram previamente caracterizados em trabalho anterior e apresentaram boas propriedades para aplicação na tecnologia de eletrodialise.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARO DOS POLÍMEROS

A sulfonação de 35g de poli (éter éter cetona) (PEEK Victrex 450PF), fornecido pela Ensinger, foi realizada com 700 ml de ácido sulfúrico comercial (95-98%), na temperatura ambiente e em atmosfera inerte, utilizando procedimento semelhante ao da literatura (MIKHAILENKO *et al.*, 2004).

Após a sulfonação, o SPEEK foi precipitado em banho de água deionizada e gelo. Lavagens foram efetuadas até que a água residual atingisse o mesmo pH da água adicionada. A secagem do SPEEK foi realizada em estufa a 60 °C por 24 horas. O polímero foi, posteriormente, armazenado em dessecador. A determinação do grau de sulfonação (GS) foi realizada por titulometria por procedimento baseado na literatura (SHIBUYA; PORTER; SHIBUYAL, 1992),(BLANCO; NGUYEN; SCHAETZEL, 2001). O mesmo procedimento foi aplicado para o PEEK Victrex 150PF, fornecido pela mesma empresa.

Ambos polímeros foram sulfonados até GS de 64%, pois graus de sulfonação entre 60% e 80%, para o polímero SPEEK, mostram-se eficientemente hidrofílicos, enquanto ainda mantêm uma boa robustez estrutural (YEE; ZHANG; LADEWIG, 2013).

3.2 PREPARO DAS MEMBRANAS

Para o preparo das membranas foram misturados percentuais de sP150 em 0,65 g de sP450 conforme Tabela 1:

Tabela 1-Massa e porcentagens nas blendas

Membranas	% sP150	Massa sP450	Massa sP150
BLD20	19,9%	0,5264	0,1311
BLD30	29,6%	0,4560	0,1920
BLD50	49,9%	0,3240	0,3230
BLD90	89,8%	0,0670	0,5919
sP150	100,0%	0,0000	0,6500
sP450	0,0%	0,6500	0,0000

Fonte: Elaborado pelo autor

Após a etapa de modificação do polímero PEEK e a obtenção do polímero SPEEK, procedeu-se a pesagem dos polímeros modificados que foram, posteriormente, adicionados a cada proporção da mistura de polímeros. Em seguida, 8 ml de solvente N-metil pirrolidona (NMP), marca Dinâmica, de pureza 99,8%, foi utilizada para preparação de uma solução de cada polímero que foi aquecida a $80 \pm 2^\circ\text{C}$ sob agitação magnética em equipamento Fisatom modelo 753^a, pelo período de 40 minutos para total dissolução dos componentes.

Subsequente à etapa de dissolução, as soluções resultantes foram vertidas em placas de vidro polido demarcadas com fita adesiva de alto desempenho da marca Scotch 3M "Silver Tape", em quadrados de 10 cm x 10 cm que serviram de molde para que se obtivesse as membranas com uma espessura aproximada de 70 μm . As membranas foram secas em temperatura ambiente de 30°C e sob circulação de ar forçado para acelerar o processo de secagem. As membranas ficaram nesta etapa até que fosse possível serem manipuladas e, assim, retiradas dos moldes conforme Figura 1.

Figura 1- Modificação dos polímeros PEEK 450 e PEEK 150 e preparo das membranas



Fonte: Elaborado pelo autor

3.2.1 Efluente de Níquel

O efluente de estudo corresponde a um caso real, proveniente de uma indústria galvânica, com condutividade inicial de $4700 \mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$. A condutividade do efluente industrial galvânico provem de sua composição, a qual é relatada na literatura como uma mistura de sais de níquel, ácido bórico e impurezas ($\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{impurezas}$) (SCHARIO, 2007).

Para remoção das impurezas sólidas comuns em efluentes galvânicos, executou-se uma filtração simples com pode ser observado na Figura 2.

Figura 2-Resíduo de filtração do efluente de Níquel



Fonte: Elaborado pelo autor

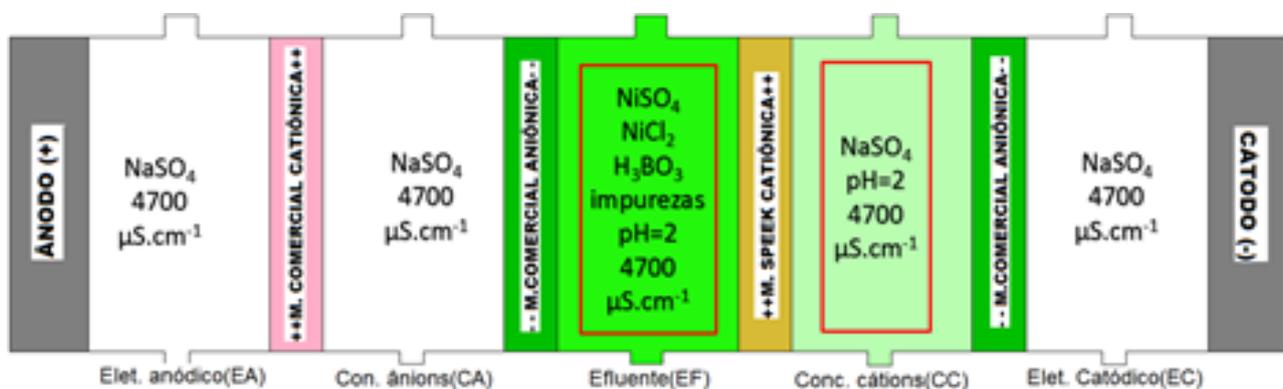
3.2.2 Ciclos de eletrodíálise e parâmetros

Para potencializar o transporte de Ni^{+2} , foram dosadas algumas gotas de H_2SO_4 (P. A.) para que se atingisse aproximadamente $pH=2$ na solução de trabalho, que é o pH onde o transporte do íon em questão ocorre de melhor forma (BENVENUTI, 2012).

O efluente galvânico foi colocado apenas no compartimento central do sistema, no volume de (500ml). Em cada um dos outros compartimentos, circulou-se 500 ml de solução de Na_2SO_4 na concentração de 4 g.L^{-1} , com condutividade aproximada de $4700\ \mu\text{S.cm}^{-1}$, igual à do efluente. Esta solução cumpriu o papel de solução receptora e de solução de lavagem para os compartimentos dos eletrodos. No compartimento do concentrado de cátions (CC, Figura 3) o pH também foi ajustado para dois, para evitar precipitação do íon metálico (DALLA COSTA *et al.*, 2002), (BENVENUTI *et al.*, 2016) e (MARTINS, 2017).

O ensaio foi conduzido pelo período de 7 horas, obedecendo a disposição e composição dos compartimentos demonstrados na Figura 3.

Figura 3- esquema básico dos compartimentos do equipamento de ED



Fonte: Elaborado pelo autor

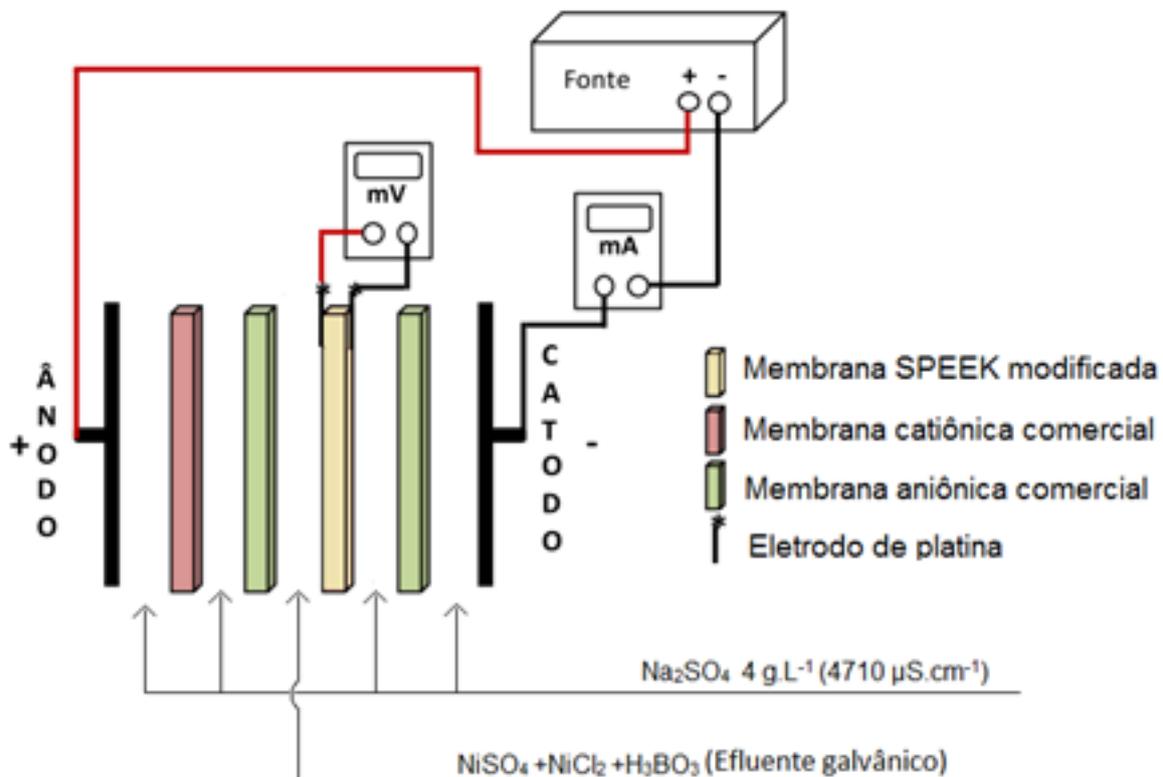
3.2.2.1 Condutividade do compartimento EF

Este ensaio compreende em acompanhar o valor de condutividade ao longo de todo o processo, com medições periódicas para que se possa traçar um perfil de comportamento deste parâmetro ao longo do tempo. Assim, foram realizadas medições de condutividade utilizando condutivímetro marca Quimis® modelo Q405M2, espaçadas a cada 23 minutos, o que totalizou 18 medições.

3.2.2.2 Potencial de interfacial

Este ensaio foi realizado utilizando-se multímetro marca Minipa, modelo ET2082C, acoplado a dois fios de platina posicionados na membrana catiônica em estudo, a aproximadamente 1 mm da face da membrana como observado na Figura 4.

Figura 4- Esquema básico para coleta do potencial de interface



Fonte: Adaptado de (SILVEIRA, 2016)

3.2.2.3 Extração percentual de níquel

Este parâmetro foi obtido através de uma determinação das quantidades ou concentrações de níquel remanescentes nos volumes dos compartimentos principais ou seja, EF e CC (BENVENUTI *et al.*, 2016).

A titulação foi realizada por complexometria, tomando-se como amostra para titulação 10ml da

corrente EF, na qual foi adicionado 4 gotas de hidróxido de amônio, para elevação do pH para 10; e 10 gotas de uma solução indicadora de murexida (M) e água deionizada em concentração de 1 g.L⁻¹, o mesmo procedimento foi realizado para a solução proveniente do compartimento CC, tomando-se como alíquota 25ml. Este indicador é conhecido por formar complexos estáveis com íons metálicos, mais especificamente cálcio, cobalto, níquel e cobre (II).

Após agitação para homogeneização dos componentes, procedeu-se a titulação com EDTA de concentração 0,01 Mol.L⁻¹. A solução de Ni⁺² e murexida em pH 10 tem coloração que varia do amarelo até o alaranjado, e após a formação do complexo EDTA-Ni-M, a solução assume coloração violeta, o que denota o final do procedimento (RAIJ, 1966).

A concentração molar de Ni⁺² na alíquota utilizada foi expressa através da Equação 1.

$$mg.L^{-1}_{Ni^{+2}} = \frac{V_{tit} \cdot M_{EDTA} \cdot mm_{Ni} \cdot 1000}{V_{am}} \quad \text{Equação (1),}$$

onde,

$mg.L^{-1}_{Ni^{+2}}$ = Concentração de Níquel;

M_{EDTA} = Concentração Molar do EDTA;

mm_{Ni} = Massa molar do níquel

V_{tit} = Volume gasto de EDTA;

V_{am} = Volume da alíquota utilizada.

Após a determinação das concentrações remanescentes e da concentração inicial do volume utilizado, calculou-se o percentual de extração através da Equação 2 (BENVENUTI *et al.*, 2013)

$$E_p \% = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100\% \quad \text{Equação (2),}$$

onde,

E_p % = Extração percentual

C_i = Concentração inicial de Níquel;

C_f = Concentração final de Níquel;

4 RESULTADOS E ANÁLISE

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização do efluente em estudo foi realizada nos laboratórios da Central Analítica, nas dependências da universidade FEEVALE (ANALÍTICA, 2017), como pode ser constatado na Tabela 2 através da medida de cloretos, de matéria orgânica, de sulfatos e de níquel, sendo este último a expressão da quantidade do composto de maior interesse para o trabalho, uma vez que este é o contra-íon ou a espécie que se deseja transportar através das membranas produzidas.

Tabela 2- Resultados de caracterização do efluente galvânico

Parâmetro	Resultado	LD	Unidade	Metodologia
Cloretos	369,6	0,58	mg L ⁻¹	Titulometria
Matéria orgânica	11,2	-	%	Titulometria
Sulfatos	2481,00	0,450	mg L ⁻¹	Turbidimetria
Níquel	1059,00	0,0643	mg L ⁻¹	EAAC

Fonte: Analítica (2017)

Observa-se que a concentração de níquel presente no efluente galvânico foi de 1059 mg.L⁻¹, valor muito acima do limite para descarte que é de 1 mg.L⁻¹ (CONSEMA, 2006). Embora não exista limite legal para o descarte, o efluente também apresentou elevado teor de cloretos, detectados através de titulação argentométrica (Método de Mohr), chegou-se ao valor de 369,6 mg.L⁻¹.

O percentual de matéria orgânica (M.O.) medido neste ensaio foi de 11,2% e é referente aos aditivos industriais dosados para melhorar o acabamento das peças no processo de galvanização e demais impurezas provenientes do processo de preparação.

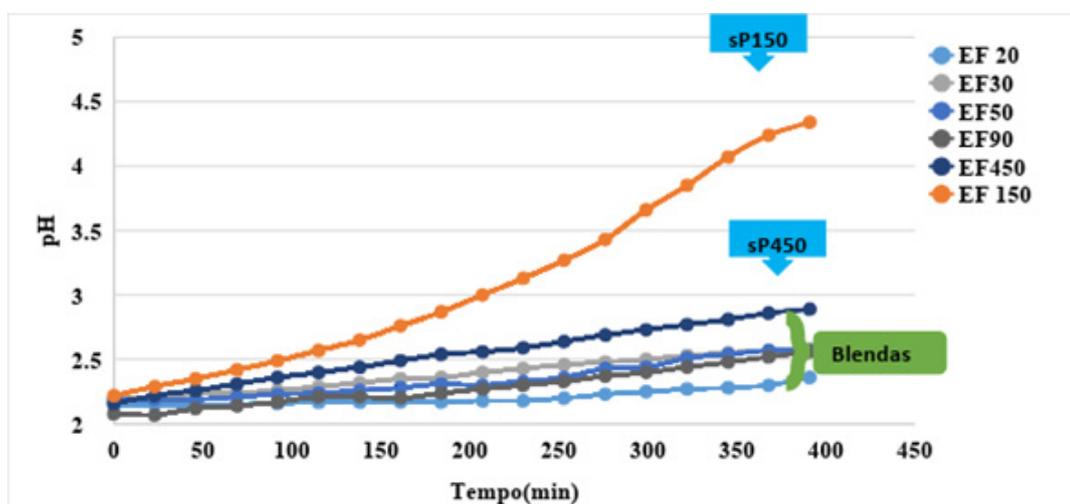
Na determinação de sulfatos, foi utilizada a técnica turbidimétrica, a partir da qual se obteve uma concentração total de sulfatos de 2481 mg.L⁻¹. Este valor é proveniente tanto do NiSO₄ como também da dosagem de ácido sulfúrico P. A, utilizada para reduzir o pH de 4,5 para aproximadamente 2.

4.2 VARIAÇÃO DE PH NO COMPARTIMENTO EF

A elevação do pH foi constada no compartimento EF. Neste compartimento, tem-se a corrente que

se deseja diluir, onde ocorre o fenômeno de empobrecimento de suas espécies iônicas e, com isto, a corrente tende a sofrer uma elevação do seu valor de pH, a qual pode ser observada para cada membrana utilizada na Figura 6.

Figura 6- Variação de pH no compartimento do EF



Fonte: Elaborado pelo autor

Os autores Nachod e Schubert (1956), em seu livro *"Ion exchange technology"*, descrevem o efeito competitivo entre prótons de H^+ produzidos no compartimento anódico e o cátion de interesse Na^+ da solução de $NaCl$. Também indicam que a mobilidade de prótons (H^+) é 7 vezes maior do que a do cátion Na^+ . Este fato ocorre tendo em vista que a mobilidade depende do raio iônico das espécies, conforme descrevem Sata, Sata e Yang (2002). A partir daí, é possível supor que o mesmo efeito ocorrerá entre o cátion Ni^{+2} e o próton em solução, ocasionado pelo acerto de pH realizado tanto na solução efluente, quanto na solução receptora do compartimento do CC, o que influencia o resultado, uma vez que o hidrônio tem caminho preferencial através da membrana (STAJ; ONJIA; RADOVANOVI, 2015).

Este fato indica que a interação existente entre os polímeros sP150 e sP450 favorece o trânsito do contra-íon Ni^{+2} , pois as membranas produzidas com blenda exibiram menor variação de pH ao longo do processo, quando comparadas com as membranas produzidas com os polímeros puros, o que indica que menores quantidades de H^+ foram deslocadas através das MTC's, potencializando, assim, o transporte da espécie de interesse.

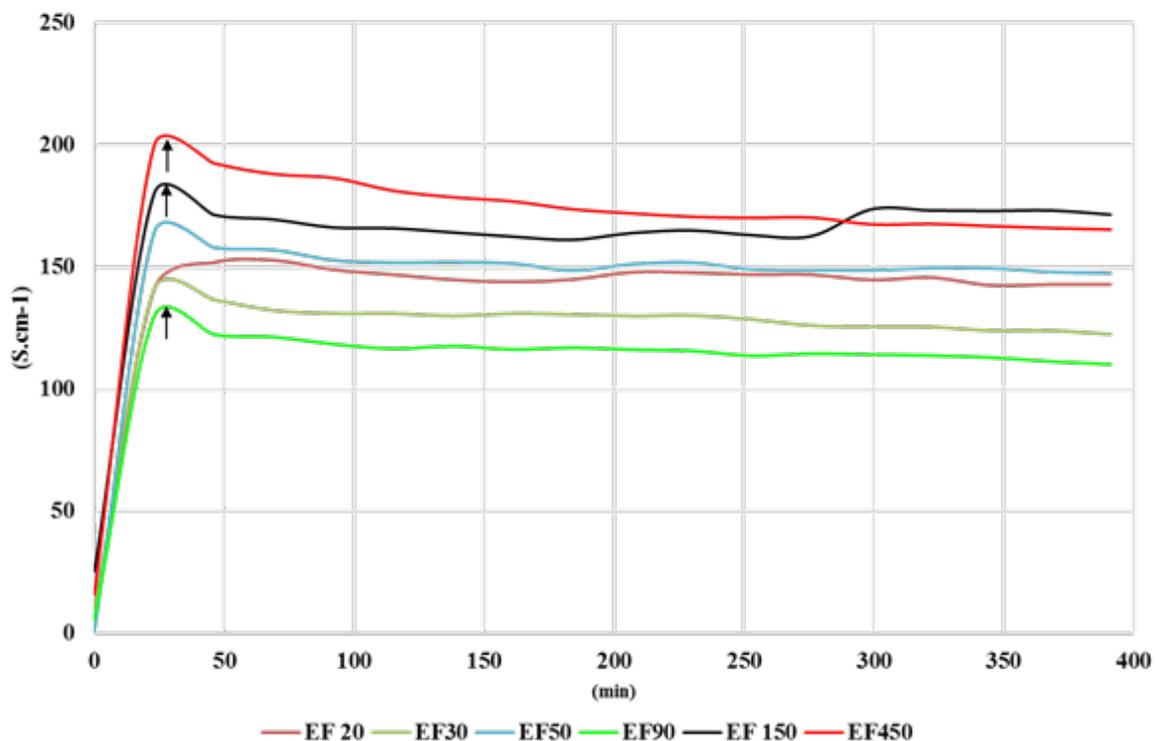
4.3 POTENCIAL INTERFACIAL

A energia elétrica potencial gerada na interface da membrana tem correlação direta com a corrente gerada no sistema. É de conhecimento que, independentemente do tipo de sistema que esteja em estudo, é uma impossibilidade física um aproveitamento de 100% da energia disponibilizada para realizar um trabalho (CARVALHO *et al.*, 2012).

Como em qualquer sistema de transformação energética, a utilização da energia é regida pelo “Princípio da conservação de energias” que, em resumo, descreve através de equações matemáticas que a variação de energia que entra no sistema é igual a variação de energia que deixa o sistema mais a variação de energia utilizada pelos fenômenos pertencentes ao processo em estudo.

Na Figura 7, é demonstrado o perfil gráfico da variação do potencial na região de interface das membranas, obtido a partir das leituras dos potenciais ao longo do ciclo de tratamento.

Figura 7 - Variação do potencial na região de interface das membranas



Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas da Figura 7 apresentam um ponto de pico referente ao início da aplicação do potencial pela fonte e, logo após, apresentam um decaimento no valor do potencial de interface seguido de uma subsequente estabilidade. Este padrão que ocorre no período inicial do perfil gráfico pode ter seu efeito explicado de forma análoga ao funcionamento de um motor elétrico, onde, durante a partida do equipamento, existe um breve período no qual a energia potencial aplicada gera um pico de resposta em forma de corrente excessiva ao equipamento (COUTINHO; JUNIOR; SILVA, 2013).

No caso da eletrodiálise, um efeito semelhante ocorre nos momentos iniciais do processo da movimentação iônica. Assim, faz-se necessário a aplicação de um maior potencial elétrico para que seja possível tirar o sistema do que pode ser chamado de *inércia do fluxo iônico*. Este fato gera um excesso de energia acumulada na interface da membrana que subsequentemente acaba por se converter em corrente excessiva, fazendo com que seja necessária uma intervenção externa para redução do primeiro potencial aplicado pela fonte elétrica (MARTÍ-CALATAYUD; GARCÍA-GABALDÓN; PÉREZ-HERRANZ, 2012).

Ainda em relação à Figura 7, os picos de potencial gerados nas interfaces das membranas sP450, sP150 e BLD90, no início de operação do sistema, são destacados por uma seta. Pode ser observado que este pico é mais elevado na membrana sP450, que gerou pico de cerca de 192 mV, seguido da membrana sP150 que gerou pico de cerca de 171 mV. O melhor comportamento foi observado para a membrana BLD90, com apenas 116 mV de potencial gerado.

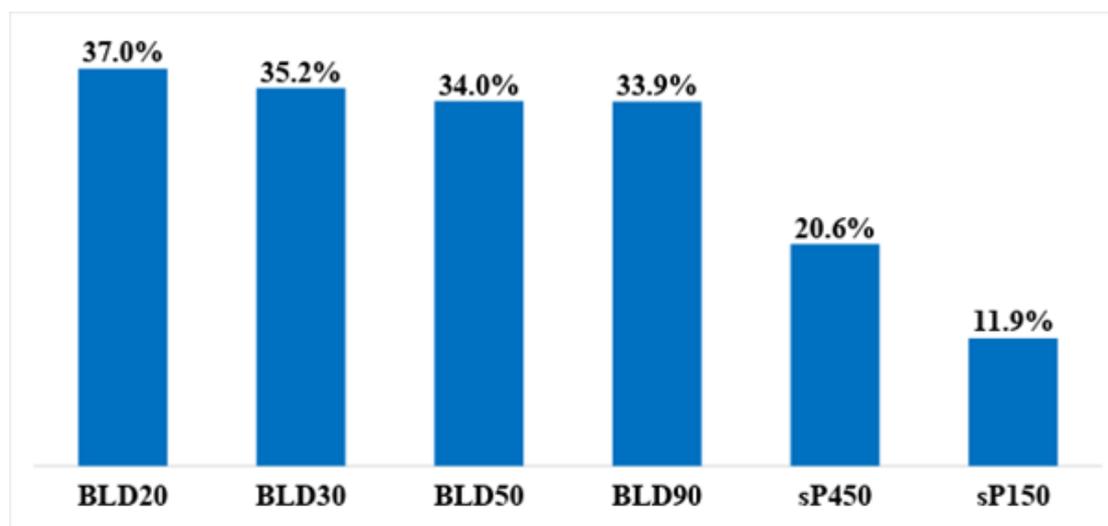
Este fato tem relação com a facilidade com que as espécies conseguem permear a barreira física e eletroquímica e a própria membrana, uma vez que as outras variáveis do sistema, como os fenômenos cinéticos de transporte de massa ocorridos no seio da solução, geometria da célula, fonte elétrica e corrente aplicada são iguais para todos os filmes seletivos. O desempenho do sistema fica vinculado ao transporte de massa proporcionado pelo filme em estudo, facilitando e fortalecendo seu critério comparativo (TANAKA, 2007), (MARTÍ-CALATAYUD; GARCÍA-GABALDÓN; PÉREZ-HERRANZ, 2012).

As membranas produzidas apresentaram menor resistência à passagem das espécies, o que indica uma melhor eficiência na utilização da corrente aplicada no sistema quando são comparadas às membranas produzidas com os polímeros sP450 e sP150 individualmente.

4.4 EXTRAÇÃO PERCENTUAL DO COMPARTIMENTO EF

A extração percentual é a expressão final da capacidade de transporte das membranas em estudo, e como tal, é influenciada por cada aspecto existente no sistema. A Figura 8 mostra a extração percentual de níquel para cada membrana utilizada.

Figura 8 - Extração total de níquel no compartimento do EF



Fonte: Elaborado pelo autor

Os ciclos de ED foram conduzidos com os parâmetros de corrente aplicada, tempo de ciclo, concentrações iniciais de solução, vazão de reciclo e tempo entre as análises, rigorosamente iguais para todas as membranas, e é nitidamente percebida a diferença na eficiência de remoção do contra-íon entre as membranas.

Foram produzidas 4 membranas com composições diferentes na quantidade do polímero sP150, partindo de uma massa de 0,65 g do polímero sP450. Constata-se que a blendagem em diferentes proporções ocasiona uma melhora no desempenho das membranas que obtiveram valores de remoção superiores às membranas produzidas apenas com os polímeros de forma isolada. Na membrana produzida apenas com o polímero sP450, a remoção foi de 20,6%, e na membrana sP150 o valor de remoção ficou em 11,9%. Entretanto, quando ambos os polímeros estão presentes sob a forma de blenda, é evidente a superioridade no seu desempenho, tendo a membrana BLD20 atingido o melhor desempenho, com 37% de remoção da espécie Ni^{+2} . Este valor representa um desempenho superior, equivalente a um incremento de 16,4% em comparação com a membrana sP450 e 25,1% em comparação com a membrana sP150.

Nota-se que as mesmas membranas que obtiveram maior resultado na extração percentual do contra-íon Ni^{+2} , também tiveram uma menor variação de pH na corrente EF, demonstrando que a interação entre os polímeros proporcionou aumento da permeseletividade entre os dois cátions concorrentes no novo

material, indicando uma maior afinidade dos sítios ativos da membrana com a espécie de interesse e denotando, assim, um resultado positivo na sinergia destes polímeros quando se pensa na aplicação de eletrodialise para recuperação deste metal.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que ocorreu uma interação positiva entre os dois polímeros sP450 e sP150 quanto ao intuito de melhorar seus desempenhos na aplicação em eletrodialise. As membranas produzidas neste estudo foram mais eficientes na recuperação do contra-íon de interesse, no caso o cátion Ni^{+2} , atingindo uma remoção média de 35,0%. Este valor é 23,1% maior que o da membrana produzida com o polímero sP150 e 14,4% maior que o da membrana produzida com o polímero sP450. Ainda pode ser concluído, segundo os resultados das leituras dos potenciais gerados na região de interface membrana/solução, que as membranas produzidas apresentaram uma maior eficiência energética, sendo a membrana BL90 a membrana mais eficiente. Esta membrana exibiu potencial no momento de ápice 35% menor que a membrana sP450 e 27,8% menor que a membrana sP150, sugerindo que a manipulação de massas molares distintas de um mesmo polímero possa ser uma opção viável, quando pensa-se na otimização do processo de transito iônico na técnica de eletrodialise utilizando MTI's de SPEEK.

REFERÊNCIAS

ANALÍTICA, C. **Relatório de Análise N°: 2173/2017**. Novo Hamburgo, 2017.

BAKER., R. W. Overview of Membrane Science and Technology. In: **Membrane Technology and applications**. 3. ed. Newark: John Wiley & Sons Ltd, 2012.

BENVENUTI, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 2012.

BENVENUTI, T. *et al.* **Avaliação do emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes de galvanoplastia**: Reuso da águaXX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Bento Gonçalves ABRH (Associação Brasileira de Recursos Hídricos), 2013.

BENVENUTI, T. *et al.* Closing the loop in the electroplating industry by electro dialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 30, p. 1-9, 2016.

BERNARDES, A. M. *et al.* Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electro dialysis. **Metal Finishing**, v. 98, n. 11, p. 52–114, 2000.

BLANCO, J. F.; NGUYEN, Q. T.; SCHAEZEL, P. Novel hydrophilic membrane materials: Sulfonated polyethersulfone Cardo. **Journal of Membrane Science**, v. 186, n. 2, p. 267–279, 2001.

CARVALHO, A. N. V. *et al.* **Eficiência Energética: Fundamentos e Aplicações**, 2012. Disponível em: <http://www.elektro.com.br/Media/Default/DocGalleries/Eficientização_Energética/Livro_Eficiencia_Energetica.pdf>. Acesso em: 01 set. 2017.

CONSEMA. **Resolução CONSEMA n° 128/2006**. p. 1–9, 2006.

COUTINHO, E. A.; JUNIOR, E. M. R.; SILVA, E. C. M. DA. **Partida suave para motores de indução monofásicos**. p. 3-5, 2013.

DALLA COSTA, R. F. *et al.* Evaluation of the electro dialysis process for the treatment of metal finishing wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 540–547, 2002.

GÜLER, E. *et al.* Performance-determining membrane properties in reverse electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 266–276, 2013.

HOSSEINI, S. S. *et al.* Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 78–110, 2016.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; PÉREZ-HERRANZ, V. Study of the effects of the applied current regime and the concentration of chromic acid on the transport of Ni²⁺ ions through Nafion 117 membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 392–393, p. 137–149, 2012.

MARTINS, N. C. **Desenvolvimento de membranas aniônicas a base de PVC para eletrodiálise**. Novo Hamburgo: Universidade FEEVALE, 2017.

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.

NACHOD, F. C.; SCHUBERT, J. **Ion exchange technology**. [s.l.] Academic Press, 1956.

RAIJ, B. VAN. Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solos. **Bragantia**, v. 25, n. 10, p. 317–326, 1966.

NAKAYAMA, A. *et al.* A boundary layer analysis for determination of the limiting current density in an electro dialysis desalination. **Desalination**, v. 404, p. 41–49, 2017.

PAWLOWSKI, S.; CRESPO, J. G.; VELIZAROV, S. Pressure drop in reverse electro dialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. **Journal of Membrane Science**, v. 462, p. 96–111, 2014.

SATA, T.; SATA, T.; YANG, W. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 206, p. 31–60, 2002.

SCARAZZATO, T. **Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodiálise**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.

SCHARIO, M. Troubleshooting Decorative Nickel Plating Solutions (Part I of III Installments). **Metal Finishing**, v. 105, n. 4, p. 34–36, 2007.

SHIBUYA, N.; PORTER, R. S.; SHIBUYAL, N. Kinetics of PEEK sulfonation in concentrated sulfuric acid Kinetics of PEEK Sulfonation in Concentrated Sulfuric Acid. v. 25, n. 24, p. 6495–6499, 1992.

SILVA, G. L. DA *et al.* **Avaliação de membranas catiônicas de SPEEK para uso em eletrodiálise: Parte Experimental Resultados e Discussão**. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis ABPOL (associação Brasileira de Polímeros), 2013.

SILVEIRA, G. M. DA. **Desenvolvimento de membranas íon seletivas aniônicas heterogêneas para eletrodiálise**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2016.

STAJ, A.; ONJIA, A.; RADOVANOVI, F. Novel membrane-supported hydrogel for removal of heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 453–461, 2015.

TANAKA, Y. Mass Transport in a Boundary Layer and in an Ion Exchange Membrane: Mechanism of Concentration Polarization and Water Dissociation. **Journal of Membrane Science**, v. 303, n. 1–2, p. 234–243, 2007.

TRINDADE, C. DE M. DA. **Uso de processos de separação por membranas no tratamento de efluentes de linhas de revestimentos nanocerâmicos à base do ácido hexafluorzircônico.** Porto alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul Escola, 2014.

UN-WATER. **Water for a Sustainable World.** Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 7, 2015. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untapped-resource/>>. Acesso em: 10 out. 2017.

UN-WATER. **Water and jobs.** Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2016. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2016-water-and-jobs/>>. Acesso em: 10 out. 2017.

UN-WATER. **Wastewater the untapped resource.** Paris, France: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untapped-resource/>>. Acesso em: 10 out. 2017.

WANG, X. J. *et al.* Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 4, p. 824–828, 2006.

WIERCINSKI, A. **Galvanoplastia** : Melhorias no processo de zincagem eletrolítica. Panambi: Universidade regional do noroeste do estado do Rio Grande do Sul, 2015.

XU, T.; HUANG, C. Electrodialysis-Based Separation Technologies: A Critical Review. v. 54, n. 12, p. 3147–3159, 2008.

YEE, R. S. L.; ZHANG, K.; LADEWIG, B. P. The effects of sulfonated poly(ether ether ketone) ion exchange preparation conditions on membrane properties. **Membranes**, v. 3, n. 3, p. 182–195, 2013.