JULIANA MENDONÇA SILVA DE JESUS

**ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE MEMBRANAS TROCADORAS
DE ÍONS EM CONTATO COM SOLUÇÕES SINTÉTICAS À BASE DE
HEDP**

**SÃO PAULO
2017**

JULIANA MENDONÇA SILVA DE JESUS

**Estudo do envelhecimento de membranas trocadoras de íons em
contato com soluções sintéticas à base de HEDP**

**Dissertação apresentada à escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências.**

SÃO PAULO

2017

JULIANA MENDONÇA SILVA DE JESUS

**Estudo do envelhecimento de membranas trocadoras de íons em
contato com soluções sintéticas à base de HEDP**

**Dissertação apresentada à escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências.**

Área de concentração: Engenharia Química

Orientação: Profº Dra. Denise Croce Romano

SÃO PAULO

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, ____ de ____ de ____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Jesus, Juliana Mendonça Silva de

Estudo do envelhecimento de membranas trocadoras de íons em contato com soluções sintéticas à base de HEDP / J. M. S. Jesus -- versão corr. -- São Paulo, 2017.

120 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Envelhecimento 2.Membranas trocadoras de íons 3.HEDP
4.Eletrodíálise I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

"Arrisque mais do que os outros consideram seguro. Preocupe-se mais do que os outros acham necessário. Sonhe mais do que os outros pensam que seja prático. Espere mais do que os outros pensam que é possível."

Cadet Maxim

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pela misericórdia de ter cumprido o desejo do meu coração ao permitir meu ingresso no programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo e por ter me ajudado em todas as dificuldades, tribulações e vitórias que foram alcançadas para conclusão desse trabalho.

Ao meu amado esposo Reginaldo Zacarias de Jesus que me apoiou em todos os momentos de árduo trabalho, dedicação e compreensão.

À minha amável família que em comunhão e oração mantiveram-se dispostos e prontos a me apoiar em todos os momentos de minha vida.

À minha orientadora professora Dra. Denise Croce Romano Espinosa pelo apoio, suporte e paciência em todas as fases que levaram a conclusão dessa pesquisa.

Ao professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pelos conselhos, pelas palavras duras e verdadeiras e muito mais pela paciência.

À Msc. Tatiana Scarazzato que desde o primeiro contato tem mostrado paciência ao me acompanhar na trajetória de conhecimento da vida acadêmica, pelos conselhos e críticas construtivas.

À Dra. Daniella Cardoso Buzzi pela disposição em me aconselhar, ajudar e apoiar nos momentos em que meus conhecimentos foram postos à prova.

A todos os alunos os graduandos e pós-graduandos do grupo de pesquisa do LAREX (Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa) da Escola Politécnica da USP, por cada momento compartilhado e pelo apoio.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos funcionários e amigos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.

RESUMO

O uso do cianeto em processos de eletrodeposição proporciona à prática industrial risco ambiental e ocupacional. Com isso, estudos têm buscado alternativas para a substituição desse agente nocivo. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) desenvolveu um banho de cobre alcalino sem cianeto, que utilizou como substituinte o HEDP (1-hidroxietano-1,1-difosfônico). Para a recuperação desse ácido a eletrodialise foi avaliada, que consiste no uso de um sistema de membranas trocadoras de íons (MTI) e de corrente elétrica como força motriz. Meios oxidantes, corrosivos e com materiais orgânicos favorecem a degradação da membrana, inibindo sua capacidade em separação. Alternativas de manutenção têm sido estudadas para o aumento da vida útil das membranas, como o uso de agentes de limpeza. O estudo do envelhecimento proporciona a avaliação de um material em condições específicas, a fim de monitorar alterações em função do tempo de contato com o meio. O presente estudo propõe o envelhecimento de membranas aniônicas comerciais em soluções diluídas, provenientes do banho sintético de cobre à base de HEDP. Como objeto de estudo, foram selecionadas duas membranas, sendo uma heterogênea e uma membrana homogênea. Essas foram envelhecidas em três concentrações distintas (CuHEDP 1%, 5%, 10% v/v), por 400h de contato, sob agitação. As possíveis modificações estruturais foram avaliadas por meio de técnicas como a microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS), a análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR). As propriedades intrínsecas das membranas estão diretamente relacionadas ao seu caráter seletivo e morfológico. Para avaliar tais propriedades, foram utilizados ensaios cronopotenciométricos e a titulação potenciométrica. As propriedades investigadas foram o grau de inchamento, a capacidade de troca, a resistência elétrica, a densidade de corrente limite e a permeselatividade. Paralelamente, submeteu-se a membrana heterogênea ao envelhecimento em um sistema de eletrodialise por 400h, monitorando-se as alterações em sua densidade de corrente e resistência elétrica a cada 100h de ensaio. Em adição, realizou-se a avaliação de agentes de limpeza de caráter ácido e básico, em concentrações distintas. O agente que atingiu melhor desempenho em remover a incorporação iônica foi aplicado às membranas envelhecidas em 100h de envelhecimento. Em seguida, essas foram reavaliadas a partir de ensaios eletroquímicos. Observou-se que houve interação entre os íons em solução e as membranas estudadas, que proporcionaram alterações em sua estrutura e propriedades, porém sem causar modificações que indicassem o descarte para ambas membranas.

Palavras-chave: Membranas trocadoras de íons. Eletrodialise. Envelhecimento.

ABSTRACT

The use of cyanide in electrodeposition processes provides industrial practice environmental and occupational risk. Thereby, studies have looked for alternatives for the substitution of this noxious agent. The Institute of Technological Research (ITR) developed an alkaline copper bath cyanide-free, which used HEDP (1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic) as a substitute. For the recovery of this acid the electrodialysis was evaluated, which consists of the use of an ion-exchange membrane (IEM) system and electric current as the driving force. Oxidizing, corrosive and organic materials favor membrane degradation, inhibiting their separation ability. Maintenance alternatives have been studied to increase the shelf life of membranes, such as the use of cleaning agents. The ageing study provides the evaluation of a material under specific conditions, in order to monitor changes as a function of the time of contact with the medium. The present study proposes the ageing of commercial anionic membranes in dilute solutions from the synthetic copper bath with HEDP. The purpose of the study was selected two membranes, being a heterogeneous and homogeneous membrane. These were aged in three distinct concentrations (CuHEDP 1%, 5%, 10% v/v) for 400 hours of contact, under stirring. The possible structural modifications were evaluated by techniques such as scanning electron microscopy coupled to X-ray dispersive energy spectroscopy (SEM-EDS), thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR). The intrinsic properties of the membranes are directly related to their selective and morphological character. To evaluate such properties, chronopotentiometric assays and potentiometric titration were used. The investigated properties were swelling degree, ion-exchange capacity, electrical resistance, current density, and permselectivity. In parallel, the heterogeneous membrane was subjected to ageing in an electrodialysis system for 400h, monitoring the changes in its current density and electrical resistance every 100h of the test. In addition, acid and basic cleaning agents were evaluated in different concentrations. The agent that achieved the best performance in removing the ionic incorporation was applied to the membranes aged in 100h of ageing. These were then reevaluated from electrochemical tests. It was observed that there was interaction between the ions in solution and the membranes studied, which provided alterations in its structure and properties, but without provide modifications that indicated the need of disposal for both membranes.

Keywords: Ion-exchange membranes. Electrodialysis. Ageing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula eletrolítica para a eletrodeposição de cobre sobre Zamac.	5
Figura 2 - Banho eletrolítico de cobre.	6
Figura 3 - Variação da fração ionizável de cianeto e ácido cianídrico em função do pH.	8
Figura 4 – Estrutura química do HEDP.	11
Figura 5 – Modelo do diagrama de especiação de complexos de CuHEDP obtido pelo software Hydra-medusa	13
Figura 6 – Marcos históricos do desenvolvimento científico das membranas	15
Figura 7 - Esquema da estrutura de uma membrana catiônica	16
Figura 8 – Grupos funcionais usuais em membranas catiônicas	16
Figura 9 – Grupos funcionais usuais em membranas aniôniônicas.	16
Figura 10 - Representação do conceito de uma membrana homogênea aniônica . .	17
Figura 11 - Representação do conceito de uma membrana heterogênea aniônica .	18
Figura 12 – Modelo de uma curva cronopotenciométrica.....	21
Figura 13 – Representação singular de uma curva corrente-potencial.	22
Figura 14- Imagem de elétrons retroespalhados de uma membrana aniônica (HDX 200) envelhecida em solução de CuHEDP por 60 dias. A seta amarela indica sinais de degradação. À direita apresenta-se o espectro de EDS da mesma amostra.	23
Figura 15 – Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR das membranas aniônicas estudadas por Karas et al.....	23
Figura 16 – Termograma das membranas aniônicas utilizadas no estudo da interação de complexos de zinco-cianeto com membranas trocadoras de íons	24
Figura 17- Representação da estrutura de um célula de eletrodiálise	34
Figura 18 – Conjunto de stacks em um processo de eletrodiálise industrial.	34
Figura 19– Estimativa dos custos oriundos do investimento de um processo de separação por membranas.....	35
Figura 20- Estimativa dos custos oriundos da operação de um processo de separação por membranas.	35
Figura 21 – Mecanismos de fouling em membranas. (a) bloqueio completo do poro; (b) bloqueio interno; (c) bloqueio parcial; (d) adsorção.	36

Figura 22 – Metodologia para a compreensão e avaliação de dados em um estudo de envelhecimento .	39
Figura 23 – Desenvolvimento das pesquisas sobre fouling, técnicas de lavagem e envelhecimento em processos de separação por membranas	40
Figura 24 – Configuração do aparato utilizado para obtenção das curvas corrente-potencial (CVC) a partir da cronopotenciometria.	53
Figura 25 – Aparato experimental para o ensaio de envelhecimento em um sistema de eletrodialise.	55
Figura 26 - Aparato experimental para o ensaio de envelhecimento em um sistema de eletrodialise.	57
Figura 27 – Representação esquemática da metodologia e sequência de ensaios utilizados no envelhecimento e caracterização das membranas trocadoras de íons.	61
Figura 28 – Soluções de envelhecimento antes do contato com as membranas.	63
Figura 29 – Solução de CuHEDP 1% v/v antes e após ao contato com as membranas PC 200 D e HDX 200 por 100h.	63
Figura 30 – Percentual de incorporação de cobre pelas membranas HDX 200 e PC 200 D que estiveram em contato, separadamente, com 500mL da solução de envelhecimento CuHEDP 1% v/v durante 400h.	65
Figura 31 - Percentual de incorporação de HEDP pelas membranas HDX 200 e PC 200 D que estiveram em contato, separadamente, com 500mL da solução de envelhecimento CuHEDP 1% v/v durante 400h.	65
Figura 32 – Diagrama de especiação da solução de envelhecimento CuHEDP 1% v/v.	66
Figura 33 - Variação de pH das soluções CuHEDP 1% v/v durante o envelhecimento por imersão das membranas HDX 200, PC 200 D e do branco.	67
Figura 34 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 antes dos ensaios de envelhecimento. A área indicada pela seta amarela refere-se ao reforço estrutural da matriz polimérica.	69
Figura 35 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 1% v/v por 100h. A área indicada pelas setas laranja referem-se aos pontos de incorporação.	70

Figura 36 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 5% v/v por 100h. A área indicada pelas setas azuis referem-se aos pontos de degradação.	70
Figura 37 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 10% v/v por 400h. As áreas indicadas pelas setas azuis referem-se aos pontos de degradação e as laranjas aos pontos de incorporação.	71
Figura 38 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D antes dos ensaios de envelhecimento, e seca em temperatura ambiente.	72
Figura 39 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D antes dos ensaios de envelhecimento, e seca em estufa a 60°C.	73
Figura 40 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D envelhecida em CuHEDP 1% v/v por 100h. A área indicada pelas setas laranja referem-se aos pontos de incorporação.	74
Figura 41 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D envelhecida em CuHEDP 10% v/v por 400h.	74
Figura 42 – Espectro completo obtido por FTIR-ATR da membrana HDX 200 nova (A), expansão do espectro de 1600cm ⁻¹ a 500cm ⁻¹ (B), as setas azuis indicam as ligações referentes aos grupamentos amins.	77
Figura 43 – Espectros referentes às membranas HDX 200 envelhecidas em CuHEDP 10% por 400h. As elipses alaranjadas representam as regiões em que ocorreram os desaparecimentos das ligações referentes ao grupamento amina. E as setas roxas indicam as novas ligações de fósforo.	78
Figura 44 - Espectro completo obtido por FTIR-ATR da membrana PC 200 D nova (A), expansão do espectro de 1700cm ⁻¹ a 400cm ⁻¹ (B). As setas em azul indicam os picos referentes aos grupos funcionais amina.	80
Figura 45 - Espectros referentes as membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h. As elipses alaranjadas indicam onde ocorreram os desaparecimentos de ligações referentes ao fósforo e as amins.	82
Figura 46 – Termograma da membrana HDX 200 nova e sua 1º derivada. Os pontos numerados em laranja indicam as etapas de decomposição.	83

Figura 47 – Termograma das membranas HDX 200 envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h.	84
Figura 48 – Porcentagem em massa dos resíduos após os ensaios termogravimétricos das membranas HDX 200 envelhecidas.	85
Figura 49 - Termograma da membrana PC 200 D nova e sua 1º derivada. Os pontos numerados em laranja indicam as etapas de decomposição.	86
Figura 50 - Termograma das membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 1% por 400h.	87
Figura 51 – Porcentagem em massa referente aos resíduos após as avaliações termogravimétricas das membranas PC 200 D envelhecidas.	88
Figura 52 – Monitoramento do grau de inchamento das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5% e 10% v/v por 400h.....	89
Figura 53 - Monitoramento do grau de inchamento das membranas PC 200 D envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5% e 10% v/v por 400h.....	90
Figura 54 – Curva obtida na titulação potenciométrica para a determinação da capacidade de troca das membranas HDX 200 e PC 200 D nova, realizado em duplicata.	91
Figura 55 – Capacidade de troca das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5%, 10% v/v por 400h.....	92
Figura 56 - Capacidade de troca das membranas PC 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5%, 10% v/v por 400h.....	93
Figura 57 – Curvas corrente-potencial das membranas HDX 200 nova e envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h.	95
Figura 58 - Curvas corrente-potencial das membranas PC 200 D nova e envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h.	96
Figura 59 – Permeabilidade das membranas HDX 200 e PC 200 D anteriormente e posteriormente ao envelhecimento em solução de CuHEDP 1% v/v por 400h.	98
Figura 60 - Curvas corrente-potencial das membranas HDX 200 envelhecidas no sistema de ED por 400h.	99
Figura 61 – Membrana HDX 200 do compartimento concentrado de ânions após 100h de operação (A) e após 400h (B).	100
Figura 62 - Curva corrente-potencial da membrana HDX 200 nova para determinação da densidade de corrente limite do ensaio de extração.	101

Figura 63 – Taxa de desmineralização (TD) das amostras coletadas em três e seis horas do ensaio de extração das membranas HDX 200.	102
Figura 64 – Percentual de extração de cobre durante o ensaio de extração para as membranas HDX 200 nova e envelhecidas.	103
Figura 65 – Comparação entre as eficiências percentuais das soluções de lavagem para remoção de cobre.	104
Figura 66 - Comparação entre as eficiências percentuais das soluções de lavagem para remoção de HEDP.	104
Figura 67 – Curvas corrente-voltagem da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 1% por 100h e após a lavagem com NaOH 1,0mol/L.....	105
Figura 68 - Curvas corrente-voltagem da membrana HDX 200 envelhecida no sistema de ED por 100h e após a lavagem com NaOH 1,0mol/L.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos resíduos galvanicos.....	7
Tabela 2 - Parâmetros de operação e composição do banho toque de cobre cianídrico para eletrodeposição em Zamac.....	9
Tabela 3 – Parâmetros de operação e composição do banho toque de cobre a base de HEDP.....	10
Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas do HEDP	11
Tabela 5– Constantes de protonação do HEDP.....	12
Tabela 6 - Constantes de protonação do HEDP na complexação com o cátion Cu^{2+}	13
Tabela 7- Principais técnicas analíticas para caracterização de membranas	20
Tabela 8- Valores das constantes de dissociação (pK) de grupos funcionais de membranas aniônicas e catiônicas.	29
Tabela 9 – Desenvolvimento e aplicação dos processos de separação por membrana	31
Tabela 10– Processos de separação por membranas	31
Tabela 11 – Aplicações industriais da eletrodialise convencional	33
Tabela 12 – Agentes incrustantes e geradoras de fouling.	37
Tabela 13- Composição do banho de cobre à base de HEDP.....	46
Tabela 14 – Especificações de fábrica das membranas homogêneas e heterogêneas.	47
Tabela 15 – Composição da solução de CuHEDP 5% utilizada no ensaio de extração.	57
Tabela 16 – Concentração inicial de cobre e HEDP das soluções de envelhecimento.	64
Tabela 17 – Percentual de incorporação de cobre (INC_{Cu}) e de HEDP (INC_{HEDP}) pelas membranas após o envelhecimento de 100h.....	64
Tabela 18 – Relação entre os comprimentos de ondas obtidos nos espectros das membranas HDX 200 nova e envelhecidas, e sua atribuição aos ligantes	75
Tabela 19 - Relação entre os comprimentos de ondas obtidos nos espectros das membranas PC 200 D nova e envelhecidas, e sua atribuição aos ligantes	81
Tabela 20 – Valores extraídos das curvas corrente-voltagem das membranas HDX 200 nova e envelhecidas.....	95

Tabela 21 - Valores extraídos das curvas corrente-voltagem das membranas PC 200 D nova e envelhecidas.	96
Tabela 22 - Valores extraídos das curvas corrente-voltagem das membranas HDX 200 envelhecidas no sistema de ED por 400h.	99

LISTA DE SIGLAS

CTI	Capacidade de Troca Iônica
CVC	Curva Corrente-Voltagem
ED	Eletrodialise
EL	Eficiência de Lavagem
EP	Percentual de Extração
EPA	Agência de Proteção Ambiental
FEM	Força Eletromotriz
FTIR-ATR	Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier
HEDP	1-hidroxietano-1,1-difosfônico
IAP	Inspeção de Água Potável
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LCP	Laboratório de Corrosão e Proteção
MEV-EDS	Microscopia Eletroquímica de Varredura – Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
MTI	Membrana Trocadoras de Íons
NBR	Norma Brasileira
TD	Taxa de desmineralização
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.1.1 Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Tratamento superficial por eletrodeposição	5
3.1.1 Cianeto	7
3.1.1.1 Uso do cianeto em processos de eletrodeposição	8
3.1.1.2 Processos que visam a substituição do cianeto no tratamento superficial	9
3.2 Ácido 1-hidroxietano- 1,1-difosfônico (HEDP): propriedades e aplicações.....	11
3.3 Membranas.....	13
3.3.1 Membranas trocadoras de íons	15
3.3.1.1 Membranas homogêneas.....	17
3.3.1.2 Membranas heterogêneas.....	18
3.3.2 Caracterização de membranas poliméricas trocadoras de íons	19
3.3.2.1 Aplicações das técnicas analíticas para caracterização das MTIs	22
3.3.3 Propriedades das membranas trocadoras de íons	25
3.3.3.1 Permeabilidade.....	25
3.3.3.2 Resistência elétrica	27
3.3.3.3 Grau de Inchamento.....	28
3.3.3.4 Capacidade de troca	30
3.3.4 Processos de separação por membranas	30
3.3.4.1 Eletrodialise.....	32
3.3.4.2 Fatores operacionais da eletrodialise.....	36

3.3.4.2.1 Polarização por concentração	37
3.4 Envelhecimento de membranas trocadoras de íons	38
3.4.1 Envelhecimento	38
3.4.2 Envelhecimento em membranas trocadoras de íons	41
3.4.3 Envelhecimento de MTI's submetidas à eletrodialise	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 Solução sintética contendo HEDP e íons cúpricos	46
4.2 Membranas trocadoras de íons (MTIs)	47
4.3 Envelhecimento	48
4.3.1 Avaliação do envelhecimento das MTIs por imersão	48
4.3.2 Caracterização das membranas envelhecidas	49
4.3.2.1 Avaliação das alterações estruturais nas MTIs	49
4.3.2.2 Avaliação de alterações nas propriedades das membranas envelhecidas sob imersão	50
4.3.2.2.1 Determinação do grau de inchamento das MTIs	51
4.3.2.2.2 Determinação da capacidade de troca das MTIs	51
4.3.2.2.3 Determinação da resistência elétrica e densidade de corrente limite das MTIs	52
4.3.2.2.4 Determinação da permeseletividade das MTI's	53
4.3.3 Avaliação do envelhecimento das MTIs na ED	54
4.3.3.1 Estudo comparativo entre membranas envelhecidas no sistema de ED e sob imersão	56
4.3.3.1.1 Extração percentual	56
4.3.3.1.2 Avaliação de agentes de limpeza nas membranas envelhecidas	58
4.3.4 Representação da metodologia utilizada para o envelhecimento das MTI's	60
5. RESULTADOS	62
5.1 Avaliação dos sistemas de envelhecimento por imersão	62
5.1.1 Avaliação das soluções de envelhecimento	62

5.1.2 Avaliação das membranas envelhecidas.....	68
5.1.2.1 Caracterização microestrutural e térmica das membranas trocadoras de íons.....	69
5.1.2.2 Avaliação das propriedades das membranas envelhecidas.....	88
5.1.2.2.1 Grau de Inchamento (GI).....	88
5.1.2.2.2 Capacidade de troca iônica (CTI).....	91
5.1.2.2.3 Resistência elétrica e densidade de corrente limite	94
5.1.2.2.4 Permeabilidade.....	97
5.1.3 Avaliação das membranas envelhecidas no sistema de ED	98
5.1.4 Comparação entre membranas envelhecidas no sistema de ED e sob imersão.....	100
5.1.4.1 Comparação do percentual de extração.....	101
5.1.4.2 Avaliação de eficiência dos agentes de limpeza	103
6. CONCLUSÕES.....	107

1. INTRODUÇÃO

No âmbito industrial, a galvanoplastia exerce influência direta no desenvolvimento socioeconômico de áreas distintas do mercado mundial. Devido às diversas aplicações, os materiais galvanizados, como o aço, mostram sua utilidade nas atividades da indústria automobilística, na construção civil e na de eletrodomésticos. No entanto, um processo de eletrodeposição compõe-se de etapas operacionais constituídas por soluções aquosas (1–3).

O volume de água consumido na operação de uma galvanoplastia a torna uma geradora eminente de efluentes. Além disso, a composição do efluente oriundo da lavagem de tanques, descarte de soluções exauridas e lavagem de embalagens caracterizam-se como atividades de caráter poluidor (1–3). Compostos como cromo, cianeto, metais tóxicos, óleos e graxas qualificam esse resíduo como perigoso (4). Para a redução desse fator, têm-se o tratamento de efluentes, quando realizado por precipitação de metais e oxidação do cianeto gera de forma secundária o lodo galvânico, um resíduo sólido normatizado pela NBR 10.004/2004 (4) e classificado como resíduo perigoso.

Diante desta contextualização, espera-se que mudanças sejam requeridas a fim de reduzir os índices de contaminação e acidentes decorrentes do uso de substâncias com cianeto. A busca pela substituição do cianeto, por novos métodos de tratamento de efluente que reduzam a emissão do lodo e o consumo de água tem sido motivadas pelas legislações mundiais. Como exemplo, o estudo que aplica um ácido orgânico, denominado ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP), em banho toque de cobre para a eletrodeposição em peças de Zamac foi realizado por Vargas (5).

Desenvolvida no Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a pesquisa promoveu o desenvolvimento do banho para a substituição do cianeto em um banho toque para deposição de cobre sobre Zamac, em condições que simulavam um processo em tambor rotativo. O banho com caráter alcalino era comumente composto por sais cianídricos, que auxiliavam na complexação do cobre para a eletrodeposição em ligas de alumínio e zinco. Visto que o ácido proposto possuía semelhante ação em complexar íons metálicos, foi proposto a utilização desse no banho toque de cobre. Os resultados obtidos mostraram

características de depósito similares ao banho cianídrico, sugerindo assim a utilização dessa inovação nas indústrias galvanicas (5).

No entanto, o HEDP utilizado como substituinte do cianeto no banho toque de cobre possui um valor agregado superior ao cianeto, comumente utilizado nos banhos galvanicos devido a diversos fatores operacionais e baixo custo. Com isso, a possibilidade de recuperação desse ácido apresenta-se como incentivo econômico e ambiental para a implementação do processo isento de cianeto. Os processos avançados de tratamento de efluentes como a eletrodialise possuem capacidade para recuperação do complexo de cobre e da água. Scarazzato (6) avaliou a aplicação de um processo de eletrodialise como alternativa para tratar as possíveis água de lavagem geradas nesse processo. A eletrodialise baseia-se em um processo de separação composto por membranas trocadoras de íons, que a partir da utilização de uma diferença de potencial, promove a separação de íons. O estudo realizado, mostrou eficiência em recuperar cerca de 99,7% de cobre e 94,4% de HEDP, tornando-se uma alternativa para a recuperação do novo banho galvanico.

As membranas trocadoras de íons são uns dos principais componentes em um sistema de eletrodialise, por serem os agentes seletivos aos íons de interesse. Contudo, como todo material, essas possuem uma vida útil, que está ligada diretamente ao tipo de processo em que são aplicadas e às condições que são submetidas. O uso desse tipo de tecnologia iniciou-se em 1955 (7) para dessalinização de água do mar. Visto a eficiência e potencial em separar íons em solução, esse processo foi aprimorado. Entretanto, limitações foram detectadas na aplicação do processo, decorrente de fenômenos que impediam o transporte de massa e reduziam a eficiência do processo. Uma das causas dessas limitações é a presença de incrustações nas membranas conhecidas como *fouling* e *scaling*, pesquisas buscaram formas de inibir suas ocorrências.

Em meados de 1980 (8), pesquisas foram realizadas a fim de avaliar a eficiência de agentes de limpeza para acréscimo da vida útil das membranas. Em consequência às pesquisas realizadas, a opção de realizar a lavagem das membranas com soluções ácidas e básicas mostrou-se eficiente e de baixo custo. Simultaneamente, Kneifel e Hattenbach (9) realizaram a avaliação de cerca de 30 tipos de membranas de morfologia e origem distintas. O estudo tinha como objetivo submeter essas membranas a soluções e condições específicas por cinco anos. As principais soluções utilizadas pelos autores basearam-se em soluções salinas que

simulavam condições do processo de dessalinização. As membranas foram avaliadas segundo suas principais propriedades como a permeseletividade, a capacidade de troca, a resistência elétrica e o grau de inchamento.

A partir disso, houve um aumento de estudos voltados para a avaliação da estabilidade e do comportamento das membranas trocadoras de íons em meios e condições específicas. Os benefícios provenientes desse procedimento proporcionam o aperfeiçoamento das membranas já existentes, apresenta direções para a obtenção de novas membranas e sinais de como o material irá se comportar no meio estudado. Contudo, apesar dos primeiros registros da utilização do termo “envelhecimento” na avaliação de membranas ter cerca de 20 anos de ocorrência (9,10), ainda não há um protocolo padrão para a prática do envelhecimento. Estudos (9–17) apresentam duas formas de verificar os efeitos do meio nas membranas: a partir da imersão dessas em soluções sob condições específicas e na aplicação em um sistema de eletrodialise, seja em escala laboratorial ou industrial.

Esse estudo tem como objetivo apresentar a influência das soluções que simulam condições passíveis de uma etapa de lavagem do processo de eletrodeposição sem cianeto desenvolvido por Vargas(5), e o efeito degradante em membranas aniônicas utilizadas no sistema de eletrodialise que permitiu a recuperação do CuHEDP, estudado por Scarazzato(6). Tal estudo foi motivado pela oportunidade de enfatizar o uso de banhos de cobre isento de cianeto e da eletrodialise, a partir da avaliação de membranas sintéticas aplicadas em tal processo e das possíveis modificações e condições atribuídas nesse estudo de envelhecimento. Além de buscar alternativas que proporcionem a minimização do efeito do envelhecimento nas membranas aniônicas avaliadas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o envelhecimento de duas membranas aniônicas comerciais, sendo uma homogênea e outra heterogênea, quando em contato com íons provenientes de soluções sintéticas de um banho de cobre à base de HEDP.

2.1.1 *Objetivos específicos*

- Analisar a influência da concentração dos íons, do pH e do tempo de contato nas propriedades das membranas sob investigação;
- Avaliar possíveis alterações na microestrutura das membranas envelhecidas em soluções contendo complexos CuHEDP e demais espécies de HEDP;
- Avaliar a capacidade de extração da membrana heterogênea nova, envelhecida por imersão e envelhecida no sistema de eletrodialise.
- Avaliar a eficiência de agentes de limpeza para restauração de membranas envelhecidas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Galvanoplastia por eletrodeposição

A galvanoplastia é o processo de proteger e decorar materiais, baseado no recobrimento de uma superfície que pode ser obtida por diferentes processos químicos e eletroquímicos. A aplicação desse revestimento traz novas propriedades ao material tratado, como por exemplo: o aumento da resistência à corrosão, resistência à abrasão, o aumento da dureza e melhorias no aspecto decorativo (1,2,18,19).

O uso de reações eletroquímicas no tratamento superficial de um material é denominada eletrodeposição, que segundo Panossian (20) ocorre por meio da aplicação de uma diferença de potencial que impulsiona a movimentação dos íons em solução e os direciona para o material desejado. A solução que compõe os íons de interesse é denominada banho eletrolítico e o material a ser tratado de substrato.

Para a ocorrência do processo de eletrodeposição, utiliza-se uma célula eletrolítica (Figura 1) composta pelo banho eletrolítico, por eletrodos (catodo e anodo) e uma fonte de corrente externa, por não ser um processo espontâneo. O catodo é o substrato que recebe o recobrimento a partir da redução dos íons em solução, e o anodo é o provedor dos íons de interesse o qual sofre oxidação. A partir dessa transferência de íons entre o substrato e o banho eletrolítico ocorre o tratamento superficial por eletrodeposição (20–22).

Figura 1 - Representação esquemática de uma célula eletrolítica para a eletrodeposição de cobre sobre Zamac (adaptado (22)).

Para que a etapa da eletrodeposição seja executada, requer-se um pré-tratamento que se divide em operações mecânicas e processos químicos, nos quais podem ser citados: o desengraxe, o polimento, a decapagem, a extrusão, as lavagens e a neutralização. Tais fases do processo visam a remoção de resíduos superficiais como óleos, graxas e pontos de oxidação (23–26).

Entre os diversos processos destacam-se: a eletrodeposição de cobre (Figura 2), de níquel, de zinco e de metais preciosos. Ao final do processo de eletrodeposição, etapas como pintura, passivação, lavagem e secagem são aplicadas ao material tratado afim de promover decoração ou contribuição à proteção (18,19,23,27,28).

Figura 2 - Banho eletrolítico de cobre (29).

Os processos galvânicos por eletrodeposição são compostos por etapas de base aquosa, caracterizando a indústria galvânica como uma geradora eminente de resíduos líquidos. Tais resíduos líquidos são denominados também como efluente, o qual caracteriza-se como resíduo perigoso devido à presença de metais tóxicos e cianeto (1,30,31).

Ao tratar esse resíduo por um tratamento químico, há a geração de um resíduo sólido, o lodo galvânico, que é considerado como resíduo perigoso (Tabela 1). A classificação de resíduo perigoso ao lodo galvânico provém da norma NBR 10.004/2004 (4) que relata a classificação de resíduos sólidos (30,32).

Tabela 1 – Classificação dos resíduos galvânicos (4).

Código de identificação	Resíduo perigoso	Componente perigoso	Característica de periculosidade
F007	Soluções exauridas de cianeto provenientes de operações galvanoplastia	Cianeto (Sais)	Reativo, tóxico
F008	Lodos provenientes do fundo de tanques de banhos galvanoplásticos nos quais foram utilizados cianetos	Cianeto (Sais)	Reativo, tóxico
F009	Soluções galvanoplásticas de extração e limpeza exauridas nas quais foram utilizados cianetos.	Cianeto (Sais)	Reativo, tóxico

Para os resíduos gerados na galvanoplastia por eletrodeposição, sejam líquidos, gasosos ou sólidos, os principais agentes nocivos são compostos químicos constituídos de cromo e sais de cianeto (1,33,34).

3.1.1 Cianeto

O cianeto encontra-se combinado a elementos químicos a partir da ligação tripla entre o carbono e nitrogênio. Em geral, as substâncias químicas que o possuem, sejam inorgânicas ou orgânicas, possuem a classificação de produto perigoso, devido seu caráter corrosivo e à incompatibilidade química existente ao entrar em contato com ácidos (35–37).

A atividade do cianeto no meio ambiente dispõe de diversos mecanismos de fixação e dispersão, como por meio da precipitação, da complexação, da oxidação na formação de tiocianatos, da adsorção e da volatilização em forma de ácido cianídrico, tóxico e letal. Esses mecanismos são decorrentes da variação de pH e temperatura do meio em que se encontra. A partir da Figura 3, pode-se observar que em valores de pH abaixo de sete há cerca de 100% da espécie ácido cianídrico, justificando sua toxicidade em meios ácidos (38).

Figura 3 - Variação da fração ionizável de cianeto e ácido cianídrico em função do pH (38).

Desta forma, precauções devem ser tomadas no manuseio, no transporte, no armazenamento e no descarte de substâncias com cianeto, pois a ingestão ou inalação de substâncias cianídricas são capazes de levar a vítima a óbito. A prevenção por meio do uso de EPI's, o manuseio em ambientes arejados, o trabalho em grupo e o conhecimento da incompatibilidade química são ações que podem prevenir acidentes (35,36,39).

3.1.1.1 *Uso do cianeto em processos de eletrodeposição*

O uso do cianeto nos processos de eletrodeposição provém da sua afinidade em complexar metais, que ocorre quando moléculas neutras ou ânions são acoplados a um íon central, o cátion metálico, por coordenações covalentes (40–42).

A presença do cianeto em banhos eletrolíticos, como o banho de cobre, inibe a ocorrência indesejável da corrosão do catodo e a deposição por deslocamento galvânico. Dentre as aplicações do banho de cobre alcalino cianídrico, tem-se a cobreação de peças de Zamac com fins decorativos e protetores. Para esta finalidade, utiliza-se um banho toque, que permite a eletrodeposição do cobre em camadas finas, com cerca de 0,25 a 0,8µm. Tal aplicação destina-se à proteção do substrato para etapas subsequentes ao processo de tratamento superficial (5,27,43).

O cianeto presente no banho toque de cobre pode ser encontrado na forma do complexo ou na sua forma livre, que exerce o aumento da adesão, da penetração e da dureza do cobre depositado. Para um recobrimento com o banho toque de cobre,

deve-se manter a composição do banho e as condições operacionais constantes (Tabela 2) (5,27,43).

Tabela 2 - Parâmetros de operação e composição do banho toque de cobre cianídrico para eletrodeposição em Zamac (43).

Composição e condições de operação	
Íons cobre	10,0 g.L ⁻¹
Cianeto de cobre	15,0 g.L ⁻¹
Cianeto de sódio ou potássio	22,0 g.L ⁻¹
Carbonato de sódio	15,0 g.L ⁻¹
pH	11,6 – 12,3
Temperatura	60 a 71°C
Densidade de corrente aplicada	2 a 5 A.dm ⁻²
Agitação	Presente

Em geral, as características predominantes dos processos de eletrodeposição a partir de banhos cianídricos são a resistência a contaminantes do processo como óleo e graxas, o aumento da estabilidade química, e do poder de penetração, o baixo custo, a distribuição uniforme da camada, o controle operacional simples e o alto brilho (20,24). O cianeto está sendo substituído no mercado de eletrodeposição devido às exigências de empresas automobilísticas, órgãos ambientais e ao seu controle de compra e venda supervisionado pelo Exército, Polícia Civil e Federal (5,6,37).

3.1.1.2 *Processos que visam a substituição do cianeto no tratamento superficial*

Na eletrodeposição, os desafios para a redução de impactos ambientais baseiam-se na modificação do processo, no investimento no tratamento de efluentes e no descarte de resíduos (30,37,44). O cianeto é caracterizado como um dos principais agentes tóxicos que compõem linhas produtivas em galvanoplastia e vem sendo substituído por banhos sem cianeto, eletrodeposição por plasma, revestimentos térmicos ou por substâncias que exerçam a mesma função (5,30,45).

Martins (22) propôs o uso de um banho de zinco ácido para o recobrimento de pregos, o qual possui como base o ácido bórico, cloreto de potássio e cloreto de zinco. Casagrande (37) reporta ações que foram aplicadas para a substituição do cianeto como: o uso de sulfitos em banho de ouro, o uso de soluções de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio como decapantes e a isenção do cianeto em desengraxantes. Os decapantes e desengraxantes são soluções utilizadas para limpezas das peças na etapa de pré-tratamento químico, anteriormente à eletrodeposição.

Em geral, a procura pela sustentabilidade nos processos galvanicos tem impulsionado a pesquisa e a aplicação de novas bases para os banhos eletrolíticos, como Vargas (5) que propôs a substituição do cianeto pelo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP) para a eletrodeposição de cobre em peças de Zamac. Para tal, tem-se a composição e as condições de operação do banho toque de cobre à base de HEDP (Tabela 3)(5).

Tabela 3 – Parâmetros de operação e composição do banho toque de cobre a base de HEDP (5).

Composição e condições de operação	
Íons Cu^{2+}	4,5 g.L ⁻¹
HEDP	105,0 g.L ⁻¹
Cloreto de Potássio	7,0 g.L ⁻¹
Ácido salicilsulfônico (opcional)	4,0 g.L ⁻¹
Sulfato de potássio (opcional)	4,0 g.L ⁻¹
pH	~10,0
Densidade de corrente aplicada	0,2 a 0,5 A.dm ⁻²
Temperatura de operação	25 a 60°C
Agitação	Presente

Vargas (5) observou que o uso do HEDP em banho alcalino de cobre apresentou depósitos com o aspecto visual e brilho superior ao banho de cobre cianídrico, mostrando potencial para aplicações industriais futuras.

3.2 Ácido 1-hidroxietano- 1,1-difosfônico (HEDP): propriedades e aplicações

O ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico (HEDP) é um composto químico da família dos bifosfonatos (BPs) que são constituídos de uma ligação P-C-P (Figura 4). A primeira notificação do uso do HEDP ocorreu no ano de 1898, quando foi disponibilizado comercialmente em forma de sais e de seu ácido concentrado (5,46).

Figura 4 – Estrutura química do HEDP.

O HEDP tem sido utilizado como agente complexante, adsorvente de minerais, inibidor de corrosão e no tratamento de doenças ósseas, sendo que duas de suas principais características baseiam-se na ação complexante de íons metálicos e na capacidade de degradação completa pela ação de raios ultravioleta. Além disso, o HEDP possui outras propriedades que favorecem a sua utilização (Tabela 4)(47–51).

Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas do HEDP (adaptado de ((51))).

Propriedade	HEDP
Massa molecular (g/mol)	206,03
Solubilidade em água (mg/L)	>100
Pressão de vapor (20°C)(Pa)	$5,8 \cdot 10^{-9}$
Log $K_{\text{água}}$	-3,50
Ponto de fusão (°C)	88,00
Ponto de ebulição (°C)	456,00
pK _s (Cu ²⁺)	18,70

O mecanismo de complexação realizado por um composto bifosfonato como o HEDP rege-se pela constante de equilíbrio de protonação, que expressa a perda e ganho de prótons H⁺. Tais valores permitem estimar o mecanismo de protonação e

desprotonação de ácidos, sendo essa reação reversível e decorrente da variação do pH. Para o HEDP, há quatro constantes que representam o pH aproximado em que cada hidrogênio é liberado ou adicionado. Por possuir quatro regiões ácidas que são desprotonadas em função da variação do pH do meio, o HEDP é denominado como um ácido poliprótico (46).

Kowalik-Jankowska et al. (52) realizaram o estudo da complexação do íon cobre a outros compostos bifosfonatos apresentando o processo de protonação. Segundo Deluchat (53), a formação de complexos entre o HEDP e íons metálicos é observada em sistemas com Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} . Segundo Nowack (49), a estabilidade dos complexos metálicos com os bifosfonatos está relacionada com o número de grupos de ácidos fosfônicos, ou seja, quanto maior o número de funções ácidas maior a estabilidade do complexo.

Em 2001, a IUPAC(46) avaliou cerca de 86 referências que citam os valores das constantes de equilíbrio de bifosfonatos encontrados na literatura, ponderando os métodos de análises utilizados em relação a alguns cátions. Entre esses, o HEDP e o íon Cu^{2+} foram analisados e os valores das constantes de protonação para o HEDP (Tabela 5), e da complexação com o cátion cobre bivalente foram reestabelecidos (Tabela 6).

Tabela 5– Constantes de protonação do HEDP (adaptado de (46)).

Equilíbrio	j*	Log K _j
$\text{H}^+ + \text{L} \leftrightarrow \text{HL}^{3-}$	1	11,8
$\text{H}^+ + \text{HL}^{3-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{L}^{2-}$	2	7,2
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{H}_3\text{L}^-$	3	2,7
$\text{H}^+ + \text{H}_3\text{L}^- \leftrightarrow \text{H}_4\text{L}$	4	1,43

j*=número de funções ácidas

Tabela 6 - Constantes de protonação do HEDP na complexação com o cátion Cu^{2+} (adaptado de (46)).

Equilíbrio	j^*	Log K_j
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{4-} \leftrightarrow \text{CuL}^{2-}$	0	11,8
$\text{CuL}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuHL}^-$	1	7,5
$\text{CuHL}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_2\text{L}$	2	4,3

j^* =número de funções ácidas

Vargas (5) e Scarazzato (6) utilizaram os valores das constantes de protonação para avaliar a distribuição das espécies do HEDP em seus respectivos estudos. Ambas autoras as utilizaram com a finalidade de compreender e estimar o comportamento dessas espécies em solução a partir da aplicação de tais valores em *softwares* que permitem a construção de um diagrama de especiação em função das concentrações reais da solução e da variação de pH (Figura 5)(5,6).

Figura 5 – Modelo do diagrama de especiação de complexos de CuHEDP obtido pelo *software Hydra-medusa* (adaptado(54)).

Vargas (5) e Scarazzato (6) ao utilizarem um diagrama de especiação semelhante ao apresentado pela Figura 5, a partir dos parâmetros de uma solução sintética que simulavam um banho toque de cobre à base de HEDP, as autoras puderam verificar quais as espécies aniônicas estiveram presentes nas soluções de cobre e HEDP estudadas. Como exemplo, é possível observar, a partir da Figura 5, que em pH 10,00 as espécies presentes são: CuHEDP^{2-} , HHEDP^{3-} , OH^- , HEDP^{4-} .

Além da representação da espécie CuO como precipitado, no entanto, nenhum dos estudos realizados observaram a formação de precipitado citado.

3.3 Membranas

Membranas são agentes seletivos que possuem a capacidade de separar, concentrar ou purificar fases, devido às suas propriedades de transporte de massa. Este fenômeno caracteriza-se pela relação interfacial da membrana com as demais fases em contato, que podem estar em diferentes estados físicos (55–57). Segundo Habert et al. (58), uma membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe total ou parcial transporte de uma ou várias espécies químicas presentes no meio. Essas se tornaram ferramentas para transporte de espécies químicas com caráter seletivo a um determinado meio. Tal característica vem permitindo aplicações industriais com diferentes objetivos, como na indústria de alimentos, na indústria petroquímica e no tratamento de efluentes industriais (11,59–67,54).

Desde 1950 (56), a utilização de membranas em processos industriais vêm se difundindo devido às suas múltiplas funções. Experimentos em escala laboratorial datam de 1748 (56) quando Abbé Nolet mencionou a osmose como mecanismo de permeação em um diafragma. No entanto, a adaptação do sistema de osmose reversa para a indústria foi implementada apenas em 1960, por Loeb e Sourirajan (56) para dessalinização da água do mar.

O departamento interno americano OSW (*Office of Saline Water*) propagou a comercialização da osmose reversa e o desenvolvimento da ultrafiltração, da microfiltração e da eletrodialise (56). Com a evolução na ciência de separação de fases por membranas, algumas descobertas tornaram-se marcos, que estão mostrados na Figura 6 (7).

Observações

- Osmose: Nollet (1748)
- Eletrosmose: Reuss (1803), Porret (1816)
- Dialise: Graham (1861)

Relações

- Difusão: Fick (1855)
- Pressão osmótica: Van't Hoff (1887)
- Transporte iônico: Nernst-Planck (1889)

Considerações teóricas

- Pressão osmótica: Einstein (1905)
- Potencial da membrana: Henderson (1907)
- Equilíbrio da membrana: Donnan (1911)
- Osmose anômala: Sollner (1930)
- Termodinâmica irreversível: Kedem, Katchalsky (1964)

Modelos de transporte

- Membranas iônicas: Teorell (1937), Meyer e Sievers (1936)
- Modelo de poro: Schmid (1950), Meares (1956)
- Modelo difusão-solução: Lonsdale (1965)

Figura 6 – Marcos históricos do desenvolvimento científico das membranas (adaptado (7)).

A classificação das membranas pode ser feita de diferentes modos, Strathmann (56) e Sata (68) classificam as membranas pelos grupos funcionais que as constituem, enquanto, Habert (58) as classifica em densas e porosas. Independentemente do método, a classificação das membranas baseia-se na distinção de suas propriedades estruturais, funcionais ou segundo o material que a compõem (58,68)

3.3.1 Membranas trocadoras de íons

As membranas trocadoras de íons (MTI) são agentes separadores com cargas fixas em sua estrutura, que proporcionam ao material o caráter de permeseletividade a íons específicos. Tal propriedade baseia-se na capacidade de repulsão dos íons de mesma carga do grupo funcional (co-íons), e na atração dos íons de carga oposta ao grupo funcional (contra íons) (Figura 7). O mecanismo de repulsão e atração da membrana por íons específicos, provém da exclusão de Donnan, um princípio que retrata o comportamento de uma membrana em solução (56,68,69).

Figura 7 - Esquema da estrutura de uma membrana catiônica (adaptado (56)).

A partir desse conceito, as MTI podem ser classificadas em catiônicas ou aniônicas, sendo tal nomenclatura relacionada com o tipo de íon a que essa é permeável (7,70). Portanto, a membrana catiônica possui em sua matriz grupos de íons carregados negativamente sendo seletiva a íons positivos (56,58,68,71). A Figura 8 mostra alguns grupos funcionais de membranas catiônicas (71).

Figura 8 – Grupos funcionais usuais em membranas catiônicas (adaptado (71)).

As membranas aniônicas possuem íons carregados positivamente em sua estrutura sendo seletiva aos íons negativos (55,56,58,71). A Figura 9 mostra alguns exemplos de grupos funcionais de membranas aniônicas (71).

Figura 9 – Grupos funcionais usuais em membranas aniônicas (adaptado (71)).

Além da classificação das membranas trocadoras de íons pela sua carga fixa, há a distinção morfológica. Assim as MTI's podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas (55,56,68,71).

3.3.1.1 Membranas homogêneas

As membranas homogêneas caracterizam-se por possuírem uma distribuição uniforme de seus grupos funcionais (Figura 10) e tal especificação provém do seu processo de manufatura, que usualmente é dada pela inserção de grupos iônicos em uma rede polimérica. A rede polimérica constitui-se de uma mistura de compostos orgânicos que são polimerizados para a formação de um filme por métodos como: sinterização, inversão de fases, estiramento e irradiação. Polímeros como polietileno, polipropileno e politetrafluoroetileno são exemplos de materiais utilizados em membranas homogêneas, devido à sua estabilidade em condições extremas de pH e temperatura (7,56,68,72,73).

Figura 10 - Representação do conceito de uma membrana homogênea aniônica (adaptado (73)).

Os grupos funcionais de cargas positivas ou negativas são inseridos a partir da etapa de aminação para a obtenção da membrana aniônica, e da sulfonação ou carboxilação para as membranas catiônicas. Após a inserção de grupos funcionais, o polímero obtido denomina-se como polieletrólitos, pela presença de grupos iônicos que são responsáveis por suas propriedades, tal como sua aplicação em processos de separação. Propriedades como o grau de inchamento e a capacidade de troca estão diretamente relacionadas ao grupo funcional da membrana, pois de acordo com a força e o caráter hidrofílico ou hidrofóbico essas apresentam um comportamento específico. (7,56,68,72).

As propriedades resultantes da produção de uma membrana homogênea a tornam característica, ou seja, possuem um comportamento distinto de um polieletrólito formado por copolímeros, como as membranas heterogêneas. A resistência elétrica de uma membrana homogênea tende a ser inferior à membrana heterogênea, devido à distribuição de suas cargas fixas, que proporcionam maior interação e facilidade de passagem dos contra-íons através da membrana (7,56,68,73).

3.3.1.2 Membranas heterogêneas

Opostamente à denominação de uma membrana homogênea, a heterogênea é classificada como tal por possuir uma distribuição não uniforme de seus grupos funcionais pela mistura polimérica que compõem a matriz e seu reforço (Figura 11). Para tal mistura são utilizados termoplásticos como polietileno, resina fenólica e policloreto de vinila. Como em um homopolímero, a membrana heterogênea é caracterizada por seus grupos funcionais, os quais são provenientes do método de manufatura (7,56,68,72,73).

Figura 11 - Representação do conceito de uma membrana heterogênea aniônica (adaptado(73)).

Em geral, o processo de manufatura da película heterogênea origina-se da utilização de temperatura e pressão controladas para a união das partículas trocadoras de íons a um aglomerado de polímeros, seguido da formação de um filme, ou seja, a membrana. Além do prático método de produção, propriedades como estabilidade mecânica e facilidade no manuseio são presentes em tal material, diferentemente de um homopolímero (7,56,68,72,73).

Apesar das distinções entre ambos tipos de membranas, não há uma recomendação prévia para a aplicação dessas em um processo de separação, sendo que para cada qual deve ser avaliada, a fim de determinar quais propriedades de cada membrana são eficientes ao processo(7,56,68,72,73).

3.3.2 Caracterização de membranas poliméricas trocadoras de íons

O aumento da utilização de membranas em processos de separação distintos proporcionou o desenvolvimento de novos materiais e combinações entre si para a obtenção desse material. Em geral, a superfície da membrana apresenta-se como principal objeto de estudo para avaliação da sua eficiência em um processo, entretanto, tal estudo torna-se cada vez mais específico, pois os materiais poliméricos utilizados em membranas trocadoras de íons possuem uma estrutura instável (7,74).

Com isso, a caracterização de membranas poliméricas tornou-se uma parte fundamental para o desenvolvimento dos processos de separação por membranas, independentemente de sua aplicação industrial. Tal etapa propicia a identificação de fatores influentes ao processo de separação como a composição química, a morfologia, a topografia e a molhabilidade de uma membrana. A molhabilidade da membrana está ligada diretamente à hidrofilicidade da mesma, o que representa a afinidade da membrana com solventes polares como a água. Membranas com tais propriedades são recomendadas em processos de tratamento de efluentes pela sua compatibilidade à meios aquosos e por serem resistentes ao *fouling* (7,68,75,76).

Ao se caracterizar uma membrana, deve-se previamente avaliar aspectos influentes na análise de dados, como os possíveis elementos que estão presentes na superfície da membrana, em que estados esses podem ser encontrados, a quantificação desses elementos e a sua distribuição espacial pela amostra. Esses aspectos facilitam o procedimento da escolha da técnica analítica e a interpretação dos dados (10,75,76).

Segundo Xu et al (75), ao adotar uma técnica como método para caracterização de um material polimérico deve-se considerar o fato dessa ser invasiva ou não à amostra. Práticas analíticas que utilizam vácuo, aquecimento e que requerem um pré-tratamento da amostra são classificadas como técnicas invasivas, que podem gerar a total descaracterização ou destruição da amostra. Além disso, cada técnica possui um

perfil e uma limitação no alcance de seu detector ao analisar uma amostra, com relação à profundidade e demais fatores como a frequência do equipamento, o ângulo de contato e o ângulo de incidência (Tabela 7(76)).

Tabela 7- Principais técnicas analíticas para caracterização de membranas (adaptado (76)).

Técnica	Profundidade da análise	Informações	Sensibilidade superficial
MEV FAM	Camada atômica exterior	Morfologia Topografia	Alta
Ângulo de contato	Camada atômica exterior	Molhabilidade	Alta
EMIS	$\leq 10 \text{ \AA}$	Estrutura de fragmentos característicos	Alta
EFEX	10 - 100Å	Análise elementar Análise estrutural	Média
FTIR-ATR	1-10 μm	Análise dos grupos funcionais	Baixa

Técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e a análise termogravimétrica (TGA) são usualmente utilizadas com a finalidade de avaliar a morfologia, alterações estruturais proporcionadas por *fouling* ou *scaling* que são fatores influentes no desempenho da membrana para separação de espécies (7,10,58,75).

Além das técnicas citadas, há a espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), que foi uma das primeiras técnicas a ser utilizada para caracterização de membranas. Sua utilização na pesquisa com membranas objetiva a avaliação da composição química, a estrutura física e a identificação de modificações proporcionada por adsorção de novos elementos (10,74,75,77).

O uso de princípios eletroquímicos no processo de separação com membranas trocadoras de íons fundamenta-se em sua capacidade de separar cátions de ânions. Além da caracterização da estrutura e morfologia desse tipo de membrana, há a avaliação de suas propriedades, o que possui a aplicação de técnicas eletroquímicas como ferramenta. Nesses métodos são verificadas propriedades como a resistência elétrica, o número de transporte, a permeseletividade e a densidade de corrente limite,

fatores que são diretamente relacionados ao transporte de massa na membrana (73,76,78–80).

Para tal aplicação, têm-se técnicas como: cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e cronoamperometria. Dentre as técnicas citadas, destaca-se a cronopotenciometria, a qual é largamente utilizada, e que se baseia no monitoramento do potencial de uma membrana em função do tempo. A partir dessa medição de potencial em função do tempo pode se obter uma curva cronopotenciométrica conforme apresentado na Figura 12. Essa técnica também possibilita a avaliação da heterogeneidade da membrana e a ocorrência de *fouling* e *scaling* em membranas envelhecidas (73,76,78–81).

Figura 12 – Modelo de uma curva cronopotenciométrica (adaptado (81)).

O potencial obtido varia conforme a corrente aplicada ao sistema, a partir desses valores é possível construir a curva corrente-potencial (Figura 13) que é utilizada para a determinação da resistência elétrica aparente da membrana e a corrente limite para o sistema em estudo (11,73,80–82).

Figura 13 – Representação singular de uma curva corrente-potencial (adaptado (81)).

3.3.2.1 Aplicações das técnicas analíticas para caracterização das MTIs

Como citado no item anterior, a avaliação de alterações superficiais e estruturais de uma membrana tem se intensificado a fim de buscar um aprimoramento no desenvolvimento de novas membranas e aperfeiçoamento das existentes. A análise de MEV-EDS tem mostrado eficiência em acompanhar e suprir a avaliação das alterações superficiais e estruturais no estudo de membranas (83–85).

Scarazzato (6) realizou o MEV-EDS de uma membrana trocadora de íons aniônica, a HDX 200, que foi analisada antes e após à imersão em uma solução que simulava um efluente sintético, originado por um banho galvânico de cobre à base de HEDP, sendo que a amostra foi previamente mantida nesse meio durante 60 dias. A Figura 14 apresenta o resultado de MEV obtido pela autora, a membrana analisada foi previamente metalizada com ouro.

Figura 14- Imagem de elétrons retroespalhados de uma membrana aniônica (HDX 200) envelhecida em solução de CuHEDP por 60 dias. A seta amarela indica sinais de degradação. À direita apresenta-se o espectro de EDS da mesma amostra (6).

Scarazzato (6) observou que a membrana em questão possui uma morfologia heterogênea e que a mesma apresentou sinais de degradação após 60 dias de contato com o meio estudado.

No estudo realizado por Karas et al. (86), foi utilizada a técnica de FTIR-ATR para a distinção estrutural de duas membranas, uma homogênea e uma heterogênea, ambas aniônicas (Figura 15).

Figura 15 – Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR das membranas aniônicas estudadas por Karas et al. (adaptado (86)).

A partir do resultado de FTIR-ATR, os autores puderam avaliar a distinção de comportamento no infravermelho de ambas as membranas, o que também distinguiu suas morfologias, além de permitir a identificação dos picos 1300 e 834 cm^{-1} referentes aos grupos funcionais amina de ambas membranas (86).

A análise termogravimétrica (TGA) possui a capacidade de avaliar alterações estruturais em uma membrana (14,15). Rodrigues et al (87) realizaram o estudo com membranas submetidas à imersão em soluções sintéticas que simulavam um efluente galvânico de banhos de zinco cianídrico, durante seis meses. Após esse período, as membranas foram caracterizadas por MEV-EDS e por TGA (Figura 16).

Figura 16 – Termograma das membranas aniônicas utilizadas no estudo da interação de complexos de zinco-cianeto com membranas trocadoras de íons (adaptado (87)).

A partir do resultado de TGA, os autores identificaram alterações estruturais proporcionadas pela incorporação de íons da solução, pela modificação nas inflexões e pela quantidade de resíduo final da membrana usada, a qual apresentou um aumento de 27,06% com relação ao resíduo final da membrana nova (87).

Ambas técnicas relatadas mostraram suas aplicações no estudo de caracterizar e monitorar alterações na estrutura e superfície de membranas poliméricas submetidas às condições específicas. Para avaliação do desempenho de uma

membrana trocadora de íons também se considera como caracterização a avaliação das suas propriedades.

3.3.3 Propriedades das membranas trocadoras de íons

Independentemente da classificação, uma MTI deve ter propriedades que a permitam realizar uma separação efetiva (56,68,69,72), tais como:

- **Permeabilidade:** permitir máxima passagem de contra-íons e mínima quantidade de co-íons.
- **Resistência elétrica:** a membrana deve possuir baixa resistência elétrica, para que no processo de separação sob aplicação de corrente o transporte seja regido unicamente pelo transporte de íons.
- **Estabilidade mecânica:** deve ser elevada e possuir um baixo grau de inchamento, a fim de garantir que a interação entre solvente e membrana não ocasione o seu rompimento.
- **Estabilidade química:** essa deve ser estável em toda faixa de pH e na presença de agentes oxidantes.

3.3.3.1 Permeabilidade

A permeabilidade é uma propriedade decorrente do transporte de massa entre a membrana e as espécies do meio. Os primeiros indícios de tal característica datam de 1748 (58), quando Nollet realizou uma experiência com água pura, um destilado de vinho e uma bexiga de origem animal. Ao colocar um recipiente com destilado de vinho (etanol e água) vedado por uma bexiga (origem animal) em água pura, observou-se que a bexiga estufou e, posteriormente, se rompeu. Esse foi o primeiro registro relacionado à permeabilidade e seletividade de uma membrana (58).

Destaca-se, que a permeabilidade da membrana é um fator influente em um sistema de separação. Segundo Strathmann (56), tal característica está relacionada com o transporte das cargas elétricas do meio pelos contra-íons através da membrana. Essa possui relação direta com as demais propriedades, como a capacidade de troca iônica e a densidade de cargas fixas.

Há diversos métodos que auxiliam a determinação da permeseletividade, como o HITTORF e da força eletromotriz (FEM). Ambos procedimentos são usualmente utilizados para obtenção do número de transporte de um íon na membrana. O método da FEM consiste no uso de uma célula de eletrodiálise, tendo a membrana a ser estudada entre os compartimentos, e soluções de concentrações distintas. Em seguida, realiza-se a medição da diferença de potencial elétrico (E_m) em dois pontos equivalentes próximos à superfície da membrana. Enquanto o método HITTORF consiste na utilização da mesma configuração experimental do método FEM, porém com o uso de soluções iguais (58,68,73,88).

A partir dos dados experimentais obtidos pelo método da FEM e a utilização da equação de Nernst, representada pela Equação 1, obtêm-se o número de transporte de um íon específico na membrana (58,68,73,88).

$$E_m = (1 - 2t_j^m) \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad \text{Equação 1}$$

Na Equação 1, R é a constante universal dos gases ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T é a temperatura, em Kelvin, F é a constante de Faraday, α_1 e α_2 são as concentrações das soluções utilizadas e t_j^m é o número de transporte do íon estudado na membrana. A partir do número de transporte do íon, a permeseletividade da membrana é determinada por meio da Equação 2, (40,58,68,88).

$$\psi^m = \frac{t_j^s - t_j^m}{1 - t_j^s} \quad \text{Equação 2}$$

Na Equação 2, ψ^m representa a permeseletividade, t_j^m é o número de transporte do íon na membrana e t_j^s é o número de transporte do íon na solução. Esse método é denominado método estático, pois não considera o transporte de água através da membrana. Com isso, a determinação dessa propriedade nessas condições é denominada permeseletividade aparente (40,58,88,89).

Strathmann (56) e Sata (68) sugerem um outro método para determinação da permeseletividade, baseado no cálculo do número de transporte ou do número de transferência dos contra-íons e co-íons na membrana. A variação desses valores na membrana e na solução é uma das maneiras de determinar a permeseletividade da

mesma. O método descrito é denominado “dinâmico”, no qual há o conhecimento do transporte de água, obtendo assim a permeseletividade real da membrana (56).

3.3.3.2 Resistência elétrica

A resistência elétrica de uma célula eletroquímica é determinada a partir da somatória de todas as resistências do sistema. Para uma célula de eletrodiálise, a resistência do sistema compõe-se pela resistência das soluções de cada compartimento, das membranas e das reações nos eletrodos. A resistência da membrana é uma propriedade eletroquímica que permite avaliar o consumo de energia do processo (56,68).

Assim como para a determinação analítica da permeseletividade, a caracterização da resistência elétrica de uma membrana (r_m) pode ser feita por diversos métodos. Um deles é o método de corrente direta (Equação 3), que considera a diferença entre a resistência do sistema solução-membrana (r_{m+s}) e a resistência da solução (r_s)(56,80).

$$r_m = r_{m+s} - r_s \quad \text{Equação 3}$$

A resistência elétrica da membrana é uma propriedade dependente da capacidade de troca iônica e da mobilidade dos íons dentro da matriz. Geralmente, a resistência da solução é superior à da membrana (56,68,90).

Recentemente, o método mais utilizado para a determinação de tal propriedade das membranas de troca iônica é o método de corrente alternada com auxílio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (91–94). A técnica de EIE permite determinar separadamente as parcelas da resistência elétrica atribuídas à membrana, à solução eletrolítica, à dupla camada elétrica e à camada limite de difusão (91,94–96).

3.3.3.3 *Grau de Inchamento*

Segundo Strathmann (56), o grau de inchamento ou “*swelling degree*” é uma propriedade das membranas que expressa em porcentagem a quantidade de água que a membrana pode absorver. Esse grau está relacionado às demais propriedades da membrana, tais como a resistência mecânica e elétrica, a permeseletividade, a permeabilidade hidráulica, a estabilidade dimensional e a capacidade de troca. Como exemplo, a permeabilidade possui uma relação com o grau de inchamento, pois o fenômeno de inchamento ocorre devido à interação da membrana com os componentes permeantes do meio. Assim, na membrana inchada há um aumento de sua espessura que acarreta um aumento do fluxo de transporte entre a membrana e os componentes permeantes, favorecendo assim a permeabilidade. Contudo, um alto grau de inchamento aumenta a resistência elétrica da membrana, pois nessa condição é necessária uma energia maior para que ocorra a separação dos íons (58,72,97).

O grau de inchamento varia em função de parâmetros como a natureza e concentração dos grupos íon-seletivos da membrana, do polímero e a densidade de suas ligações, além de sua homogeneidade (58,72,97).

Além disso, a concentração da solução e a solubilidade do soluto em determinado solvente podem influenciar o grau de inchamento de uma membrana polimérica. Essa relação deve-se ao fato de que em soluções concentradas, o grau de inchamento tende a decair, pois haverá menor quantidade de solvente para interagir com a membrana. A solubilidade do soluto influencia na permeabilidade e na interação deste com a membrana, afetando proporcionalmente o grau de inchamento (56,58,68).

Como exemplo, um estudo (98) mostrou que a determinação do grau de inchamento da membrana Nafion®117, uma membrana catiônica e sulfonada, em contato com misturas de metanol e água apresentou um aumento no grau de inchamento e da permeabilidade em misturas de até 40% v/v de metanol. Enquanto, nessa mesma condição houve o decréscimo da condutividade elétrica da membrana.

Os mecanismos de interação de um solvente com as membranas vêm sendo estudados por meio de diversas técnicas como a calorimetria, a espectroscopia de infravermelho e a ressonância magnética. Em geral, a determinação quantitativa do grau de inchamento (GI) é dada pela variação de massa da membrana seca e úmida,

anteriormente equilibrada na solução desejada e expressa em porcentagem (Equação 4)(56,58,68).

$$GI (\%) = \frac{\text{massa}_{\text{úmida}} - \text{massa}_{\text{seca}}}{\text{massa}_{\text{úmida}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

O grau de inchamento de uma membrana e sua capacidade de troca estão diretamente relacionados com a força dos grupos de íons fixos em sua estrutura polimérica, que é expressa pela sua constante de dissociação (Tabela 8) (86).

Tabela 8- Valores das constantes de dissociação (pK) de grupos funcionais de membranas aniônicas e catiônicas (86).

Grupo funcional	pK
Membranas Aniônicas	
$\equiv N^+$	1 - 2
$\equiv N$	4 - 6
$\equiv NH$	6 - 8
$—NH_2$	8 - 10
$—N(CH_3)_3OH$	>13
Membranas Catiônicas	
$—SO_3H$	1 – 2
$—PO_3H_2$	2 – 5
$—COOH$	4 – 6
$—OH$	9 - 10

A partir dos dados dos grupos funcionais e dos valores das constantes de dissociação pode-se verificar o caráter fraco ou forte dos ácidos e bases, sendo classificados qualitativamente entre um e seis, para grupamentos forte, e entre seis a quatorze para grupamentos funcionais fracos (56,86).

3.3.3.4 Capacidade de troca

A capacidade de troca iônica, do inglês *ion-exchange capacity (IEC)*, corresponde ao número de contra-íons equivalentes da matriz polimérica expresso por mili equivalente de H^+ por grama (meq/g). É também uma das principais propriedades avaliadas para a aplicação de uma membrana em um processo de separação, pois quanto maior sua capacidade de troca melhor o rendimento do processo (56,72,86).

Para a determinação quantitativa da IEC há diversos métodos analíticos. O mais usual é a titulação ácido-base ou titulação potenciométrica. Neste método, quantifica-se a concentração de H^+ na solução residual após um tempo de contato pré-estabelecido entre a membrana e ácidos ou bases padronizadas. O método é mais preciso quando aplicado à membrana catiônica, pois, em geral, o grupo funcional dessas membranas é o grupo sulfônico, que é estável com a maioria dos contra-íons, especialmente ao próton H^+ (56,86,94,97).

Tal como o grau de inchamento, a capacidade de troca possui relação direta com a constante de dissociação dos grupos funcionais das cargas fixas das membranas trocadoras de íons (58,72,97).

3.3.4 Processos de separação por membranas

O emprego dos processos de separação com auxílio de membranas tem se intensificado, devido à necessidade contínua de otimizar a recuperação de água e de insumos. Estudos têm sido realizados (7,55,58,99–102) buscando integrar diferentes técnicas em sistemas híbridos, com intuito de melhorar a eficiência do processo. Esses podem ser exemplificados por processos como: eletrodíálise, osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração, diálise, produção de cloro-álcalis, conversão de energia através de células combustíveis, separação de gases e pervaporação (55,72,103–107). O desenvolvimento tecnológico dos processos com uso de membranas possui registros internacionais, em pequena escala e em escala industrial (Tabela 9).

Tabela 9 – Desenvolvimento e aplicação dos processos de separação por membrana (7).

Processo de separação	País	Ano	Aplicação
Microfiltração	Alemanha	1920	Laboratorial (filtro bacteriano)
Ultrafiltração	Alemanha	1930	Laboratorial
Hemodiálise	Holanda	1950	Rim artificial
Eletrodiálise	Estados Unidos	1955	Dessalinização
Osmose reversa	Estados Unidos	1960	Dessalinização da água do mar
Ultrafiltração	Estados Unidos	1960	Concentração de macromoléculas
Separação de gás	Estados Unidos	1979	Recuperação de hidrogênio
Destilação com membrana	Alemanha	1981	Concentração de soluções aquosas
Pervaporação	Alemanha/Holanda	1982	Desidratação de solventes orgânicos

Para cada processo de separação há um tipo de força motriz que proporciona, juntamente com a membrana, a separação de fases. Além disso, o tamanho e o estado de matéria retida e permeada se diferem, conforme apresentado na Tabela 10 (55,56,71).

Tabela 10– Processos de separação por membranas (adaptado (55,56,71).

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado
Microfiltração	Pressão (0,5 a 2 bar)	0.1 a 10 μm	Solução e gás livre de partículas
Ultrafiltração	Pressão (1 a 7 bar)	10 a 200 Å	Solução de microsolutos
Osmose Reversa	Pressão (15 a 80 bar)	0,1 nm	Solvente
Diálise	Concentração	>0.02 μm	Íons e orgânicos de baixo peso molecular
Eletrodiálise	Corrente elétrica	Água e macromoléculas	Espécies iônicas

A associação entre os processos de separação por membranas tem sido utilizada para aprimorar os processos e recuperar insumos e água. O rendimento de um processo de tratamento de efluentes com a associação de técnicas de separação por membrana proporciona uma redução na geração de resíduo como o lodo (63,68).

Em geral, o custo dos processos de separação por membranas deve considerar fatores como: requerimento de equipamentos e módulos de membranas, substituição das membranas, lavagem química, energia elétrica, profissionais qualificados e depreciação. Tais fatores podem trazer aos processos custos que inicialmente apresentam-se como restrições, pois suas vantagens e lucros são de longo prazo, como a redução de matéria prima, recuperação de água e energia (55,56,72).

3.3.4.1 ***Eletrodiálise***

A eletrodiálise (ED) é um processo baseado na separação de íons em solução, por meio do uso de membranas trocadoras de íons e da aplicação de um potencial elétrico entre polos. Nos Estados Unidos, a eletrodiálise foi implementada para a dessalinização de água, tendo como principal representante a empresa *Ionics* (56). Ao longo dos anos, este processo vem sendo aprimorado para outras atividades industriais, tais como na indústria de vinhos, no tratamento de efluentes galvânicos e em tratamento de drenagem ácida de minas. Outros exemplos de aplicações industriais estão detalhados na Tabela 11 (55,62,105). O uso da eletrodiálise na indústria de vinho, por exemplo, tem como objetivo a eliminação de aditivos, permitindo produtos finais mais naturais e saborosos, além de proporcionar mais estabilidade do ácido tartárico e correções do teor de álcool (6,62,108).

Tabela 11 – Aplicações industriais da eletrodiálise convencional (adaptado (56)).

Aplicações industriais	Estrutura do processo	Aplicação	Limitações	Principais desafios
Águas salinas, dessalinização.	Polaridade reversa	Comercial	Alimentação dos concentrados e custos	<i>Scaling</i> e custos
Produção de água para caldeira	Polaridade reversa	Comercial	Qualidade da água e custos	Custos
Tratamento de água	Unidirecional	Comercial	Propriedades das membranas e custos	<i>Fouling</i>
Produção de água ultrapura	Polaridade reversa	Comercial	Qualidade da água e custo	<i>Biofouling</i>
Desmineralização de produtos alimentícios	Unidirecional	Comercial e Piloto	Permeabilidade e custos	<i>Fouling</i> e perda de produto
Produção de sal alimentício	Unidirecional	Comercial	Custos	Fouling
Concentração da salmoura da osmose reversa	Unidirecional	Piloto	Custos	Disposição da água residual

Outros processos industriais também têm considerado a aplicação da ED, como a indústria galvânica, cujos efluentes são caracterizados pela presença de íons metálicos em sua composição. Estes podem ser tratados pela ED, recuperando metais em solução e reduzindo o consumo de matérias-primas (6,62,54). Estudos mostram o emprego da eletrodiálise para tratamento de águas de lavagem de processos de eletrodeposição de diferentes metais, como níquel (109), cádmio (110), cromo (73) e cobre (6,108).

Scarazzato (6) avaliou o uso da ED para tratamento de uma solução simulando as águas de lavagem do banho toque contendo cobre e HEDP. Em seus resultados foram obtidas extrações de 99,9 % de cobre e 94,4 % de HEDP da solução, indicando a possibilidade de reaproveitamento das soluções tratadas nos tanques de lavagem e, simultaneamente, a reutilização dos íons extraídos no eletrólito (6).

Um sistema de eletrodiálise (Figura 17) é composto por membranas trocadoras de íons posicionadas paralelamente entre compartimentos, formando pares de células, em uma montagem do tipo filtro-prensa. Os eletrodos são posicionados nas extremidades do conjunto; polos positivo e negativo ou ânodo e cátodo, respectivamente, e são conectados a reservatórios contendo um eletrólito de suporte. As soluções dos eletrodos promovem o movimento dos íons no sistema sem que haja

interação dos eletrodos com as soluções em análise. A aplicação da diferença de potencial elétrico é a força motriz para realizar a separação iônica (56,58,72,111).

Figura 17- Representação da estrutura de um célula de eletrodiálise (adaptado (54)).

Em montagens industriais, o *stack* é composto por dezenas de compartimentos individuais conforme apresentado pela Figura 18.

Figura 18 – Conjunto de *stacks* em um processo de eletrodiálise industrial (56).

Para a implementação em escala industrial de um processo como a eletrodialise, fatores econômicos são avaliados como o custo de implantação do sistema e o custo para operação e manutenção. Segundo o guia “*Environmental Technology Best Practice Programme*” (112) os custos de investimento e de operação para um processo de separação por membranas possuem a seguinte distribuição (Figura 19 e Figura 20).

Figura 19– Estimativa dos custos oriundos do investimento de um processo de separação por membranas (adaptado(112)).

Figura 20- Estimativa dos custos oriundos da operação de um processo de separação por membranas (adaptado(112)).

Strathmann (56) relata que para um sistema de eletrodialise aplicado para dessalinização, as membranas podem atingir entre 5 e 7 anos de uso, o que pode alterar os custos de operação. Entretanto, deve-se ressaltar que a vida útil das

membranas varia em função do processo, do meio e da manutenção a que essas são submetidas. Conforme a aplicação, as membranas são submetidas a condições mais propícias à ocorrência de fatores que prejudicam a eficiência do processo, como quando há de compostos orgânicos proporcionando a ocorrência do *fouling* (56,84,94,107).

3.3.4.2 Fatores operacionais da eletrodialise

No processo de ED, alguns fatores do processo podem interferir no seu rendimento operacional. Como exemplo, pode-se citar as incrustações na membrana por *fouling* ou *scaling* e a polarização por concentração. O *fouling* e o *scaling* estão relacionados com o acúmulo de substâncias que podem originar uma camada de bloqueio na superfície do material. O *fouling* é produto da geração dessa barreira causada por matéria orgânica, causando um aumento da resistência elétrica da membrana e inibindo o transporte de massa. Alguns parâmetros característicos do processo de separação por membranas são determinantes na geração do *fouling*, tais como (56,113–116):

- Natureza e concentração das espécies em solução.
- Tipo da membrana, incluindo a distribuição dos poros e seu tamanho.
- Material da membrana e característica superficial (hidrofílica ou hidrofóbica).
- Módulo hidrodinâmico da membrana.

Esse fenômeno pode ser gerado a partir dos seguintes mecanismos: adsorção, bloqueio dos poros, deposição e formação de gel (Figura 21).

Figura 21 – Mecanismos de *fouling* em membranas. (a) bloqueio completo do poro; (b) bloqueio interno; (c) bloqueio parcial; (d) adsorção (adaptado(113)).

A existência de substâncias específicas que causam o *fouling* intensifica a procura de inibidores e de parâmetros de controle que possam diminuir ou eliminar sua ocorrência (Tabela 12) (113,116–118).

Tabela 12 – Agentes incrustantes e geradores de *fouling* (adaptado)(113).

Agentes incrustantes	Ocorrências
Partículas em suspensão	Partículas presentes na alimentação inicial ou provenientes da polarização por concentração causam o bloqueio parcial ou a adsorção do material na superfície da membrana.
Coloides	Partículas coloidais podem gerar camadas de <i>fouling</i>
Macromoléculas	Formação de géis
Proteínas	Interação entre a superfície e os poros da membrana
Biológico	Desenvolvimento bacteriano na superfície da membrana e excreção de polímeros extracelulares.

A precipitação de hidróxidos e demais compostos químicos na superfície da membrana é oriunda do fenômeno denominado *scaling*. Esse fator operacional pode ocorrer quando há perda de pressão hidrodinâmica e quando não há um fluxo uniforme na alimentação do *stack*. Com isso, essa variação no processo pode ocasionar o aumento da resistência elétrica do processo e também uma possível degradação da membrana (55,56).

Como medidas de restauração e limpeza das membranas há a possibilidade de realizar um tratamento com bases ou ácidos diluídos, que podem restaurar a superfície das membranas, tornando-as novamente passíveis de uso. Outro método de restauração e limpeza das membranas é a aplicação da eletrodialise reversa, na qual há a inversão dos polos e inversão do fluxo do transporte de massa. Com isso, o material depositado na superfície da membrana sofre uma redissolução (56,104,119).

3.3.4.3 Polarização por concentração

A polarização por concentração é um fenômeno que ocorre quando a concentração de íons na camada adjacente à superfície da membrana tende a zero. Isso ocorre quando se aplicam densidades de corrente superiores à permitida pela

membrana. O fato de o transporte de íons no interior da membrana possuir uma velocidade superior do que a encontrada no meio da solução favorece a polarização por concentração. Nas regiões adjacentes à superfície da membrana, que são denominadas de camadas limite, o transporte passa a ser limitado pela difusão (56,58,72,120,121).

A polarização por concentração pode ocorrer em soluções concentradas ou diluídas, ocasionando perdas operacionais em ambos os casos. Em soluções diluídas há a aumento do potencial e do consumo energético, devido ao decréscimo de íons disponíveis para transporte de corrente elétrica. Em contrapartida, nas soluções concentradas pode ocorrer a precipitação de sais e aumento da resistência elétrica da membrana. Esse fenômeno não ocorre no seio da solução, devido à presença de um regime turbulento, sendo presente apenas na camada limite laminar (56,58,72,120,121).

Segundo Baker (102), o impacto gerado pela polarização por concentração em um sistema de eletrodialise laboratorial pode ser minimizado pela redução da espessura da camada laminar da membrana, aumentando-se o regime turbulento da solução. Em sistemas industriais, as opções para redução desse efeito são o aprimoramento do design do módulo das membranas e o desenvolvimento de técnicas para controle do escoamento e da alimentação do fluido.

Devido aos fenômenos que prejudicam o funcionamento de um processo de separação por membranas, como a eletrodialise, é necessário um estudo prévio de como as membranas agem em condições e meios específicos. Para isso, o principal método que pode ser utilizado é o envelhecimento.

3.4 Envelhecimento de membranas trocadoras de íons

3.4.1 Envelhecimento

O envelhecimento se refere ao processo de submeter um material polimérico a condições específicas por um determinado período de tempo, sendo que ao término o material é encaminhado para um conjunto de avaliações estruturais e funcionais. Tal procedimento aplica-se, pois, dada à característica dos materiais poliméricos apresentarem alterações estruturais que podem levar à sua degradação e

incorporação, segundo o meio submetido. Fatores como o *fouling* e *scaling* que são decorrentes do uso prolongado de uma membrana e que podem ser minimizados ou facilitados a partir do material utilizado e do meio presente, são aspectos que impulsionam o estudo do envelhecimento (8,10).

Robinson et al. (10) realizaram uma revisão com cerca de 50 artigos que relatam o estudo do envelhecimento de membranas. Por meio de tais pesquisas, foi possível observar que muitas não relacionam as mudanças nas membranas com o desempenho dessa em um processo específico. Os autores notaram tal dificuldade e sugeriram uma metodologia de interpretação de dados para o estudo do envelhecimento de qualquer tipo de membrana (Figura 22).

Figura 22 – Metodologia para a compreensão e avaliação de dados em um estudo de envelhecimento (adaptado (10)).

Deve-se atentar ao fato de que o processo de envelhecimento de uma membrana não pode ser relacionado com a sua integridade. A integridade da membrana é um termo utilizado como referência da qualidade de separação que esse componente exerce em um processo industrial já previamente estabelecido. Para tal avaliação, há um grupo de testes que permite o monitoramento diretamente na planta, e é específico ao tipo de membrana, ao fabricante e do sistema. Esse monitoramento faz parte das requisições para o funcionamento de um processo de separação, que é regulamentado por agências como a EPA (Agência de Proteção Ambiental) no Estados Unidos e IAP (Inspeção de Água Potável) no Reino Unido (122,123).

O estudo do envelhecimento de membranas integra-se com a avaliação de agentes de lavagem, os quais prevê o comportamento do material estudado. A lavagem das membranas em um processo de separação mostra-se comum devido aos interferentes naturais do sistema, o *fouling* e *scaling*. Juntamente à evolução dos

processos de separação com membranas, as pesquisas sobre o *fouling*, técnicas de lavagem e o envelhecimento mostraram-se em crescimento desde os anos 1980 (Figura 23) (8,16,123,124)

Figura 23 – Desenvolvimento das pesquisas sobre *fouling*, técnicas de lavagem e envelhecimento em processos de separação por membranas (adaptado (8)).

Tal fato mostra a relação e importância de tais estudos no desenvolvimento dos processos de separação por membranas, sendo esse comportamento crescente nos últimos 20 anos. Apesar da tendência crescente de estudos sobre o envelhecimento, ainda não há um protocolo padrão para essa avaliação, além do fato que para cada tipo de membrana e processo os estudos se diferem (8,16,123,124).

A literatura apresenta duas vertentes para o envelhecimento de membranas trocadoras de íons: o envelhecimento sem aplicação de corrente, ou seja, a imersão da membrana em um meio sob condições específicas, e a avaliação da membrana após um determinado período de operação em um sistema de separação, seja em escala laboratorial ou industrial (11,17,84). Entretanto, a membrana submetida no processo de eletrodialise propriamente dito possui algumas limitações de análise, tais como a aplicação de técnicas analíticas invasivas como MEV-EDS e TGA, caso haja o interesse de retorno da membrana ao processo. O uso de uma membrana em um processo de ED é, em média, de dois anos. Devido a tal fato, o envelhecimento em um sistema estático, ou seja sem aplicação de corrente elétrica, apresenta-se como

vantajoso, o que permite a submissão de inúmeras amostras para distintas avaliações consecutivas e a otimização do resultado com relação ao tempo de ensaio (8,16,122).

3.4.2 Envelhecimento em membranas trocadoras de íons

Tal como relatado no item anterior (3.4.1), o envelhecimento segue-se pela caracterização de um material polimérico após a exposição desse em condições e tempo específico. Garcia-Vasquez et al. (14) avaliaram o envelhecimento de membranas trocadoras de íons homogêneas e heterogêneas, sendo duas catiônicas e duas aniônicas. Essas foram previamente tratadas para remoção de impurezas provenientes do processo de manufatura conforme a norma francesa NF X 45-200 (125). Após essa etapa, 40 cm² de cada membrana foram imersos em 400mL de solução de hipoclorito de sódio com 16% de cloro ativo, durante 20, 60, 100, 200, 300, 400 e 700 horas. A concentração do íon hipoclorito (ClO⁻) foi monitorada durante o ensaio de envelhecimento a partir do método iodométrico por titulação, visto que houve a necessidade de substituição das soluções a cada dois dias, a fim de evitar a total decomposição do íon hipoclorito em oxigênio e gás cloro. Finalizado os períodos de imersão, as membranas foram lavadas com água ultrapura e mantidas em solução de NaCl 0,1 mol/L para caracterização.

As propriedades avaliadas pelos autores foram a condutividade da membrana, a capacidade de troca, grau de inchamento, espessura, resistência à tração e alterações estruturais por MEV, FTIR-ATR e TGA. A partir da investigação realizada, os autores concluíram que inicialmente as membranas catiônicas apresentaram mecanismos de envelhecimento distinto das aniônicas, sendo que as membranas de grupamento amônio apresentaram maior interação com o meio do que as catiônicas. Tal variação proporcionou uma queda na condutividade e na capacidade de troca iônica da membrana devido à perda de seus grupos funcionais. Em seguida, foi observado que a degradação das membranas ocorreu analogamente, sem distinção de morfologia, no entanto ambas apresentaram resistência ao meio sem perda total de suas propriedades (14).

Em outro estudo realizado por Garcia-Vasquez et al (16), foram envelhecidas duas membranas aniônicas de morfologia distintas e uma membrana catiônica homogênea. Essas foram pré-tratadas conforme a norma NFX 45-200 (125),

analogamente ao estudo anteriormente citado, para em seguida essas serem submetidas ao contato com soluções de NaOH 2 mol/L e HCl 2 mol/L durante 50, 100, 200, 300 e 700h. Entre os períodos de 100, 200 e 400h as membranas foram submetidas à uma sequência de lavagem, sendo mantidas por 30 min em HCl 0,1 mol/L a 40°C, lavadas com água deionizada, 30 min em NaOH 0,1 mol/L a 40°C e finalmente lavadas em água deionizada. Esse protocolo foi adotado para envelhecer e lavar as membranas com objetivo de reproduzir condições comumente utilizadas em um processo de eletrodialise (16).

Para a caracterização, os autores avaliaram a capacidade de troca, o grau de inchamento, a densidade e a espessura das membranas, o ângulo de contato, a condutividade, a permeabilidade ao eletrólito, as alterações estruturais, a extração por Soxhlet e a resistência à tração. A partir disso, os autores avaliaram que houve alteração estrutural nas membranas aniônicas devido à reação de desidrocloreção, ou seja, o PVC contido em suas estruturas apresentou perda de propriedades, tal como as membranas. A membrana catiônica de mesma composição, por outro lado, não apresentou tal comportamento, mostrando-se assim mais resistente às condições de envelhecimento submetidas (16).

Korzenowski (80) avaliou a degradação de diversas membranas catiônicas, homogêneas e heterogêneas, submetidas à imersão em uma banho galvânico de cromo trivalente durante 15, 30, 60 e 90 dias. Após esse período de envelhecimento, a autora detectou alterações na coloração das membranas e realizou análise de todas por MEV-EDS. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar a degradação de todas as membranas estudadas além de sinais de incorporação de cromo, alumínio e ferro, metais presentes no banho. Nesse estudo, não foram avaliadas demais propriedades das membranas e nem alterações de concentração das soluções.

Scarazzato (6) verificou sinais de degradação em duas membranas heterogêneas, aniônica e catiônica, após a imersão das mesmas em um banho sintético de cobre à base de HEDP durante 60 dias. Após esse período, a autora as analisou por MEV-EDS e detectou sinais de incorporação de fósforo na membrana aniônica, proveniente da incorporação das espécies de HEDP. Sinais de degradação foram encontrados em ambas membranas, entretanto não foram avaliadas demais propriedades.

Kneifel and Hattenbach (9) submeteram 31 tipos de membranas trocadoras de íons, catiônicas e aniônicas, homogêneas e heterogêneas, em soluções e

temperaturas diversas durante cinco anos. As membranas foram originadas em países distintos como Estados Unidos, Israel e Japão, primeiros a fabricar e a utilizar técnicas de separação por membranas, como a eletrodialise. As soluções utilizadas no envelhecimento foram: água destilada, NaCl 0,2 mol/L, NaCl 1 mol/L e 0,1 mol/L, NaCl 0,1 mol/L + HNO₃ 1 mol/L, KCl 1 mol/L e a uma solução oxidante contendo K₂CrO₄ 0,1 mol/L, HCl 1 mol/L e NaCl 1 mol/L. O estudo datado em 1980 (9), apresenta o início do estudo do envelhecimento de membranas trocadoras de íons.

No trabalho, autor retrata a necessidade de avaliar o comportamento das membranas em soluções salinas, oxidantes e ácidas. Tais meios foram os primeiros a serem estudados e aplicados à eletrodialise para a dessalinização da água do mar. As propriedades avaliadas pelos autores foram permeseletividade, resistência elétrica, capacidade de troca, espessura e grau de inchamento. A partir dos resultados obtidos, os autores avaliaram que as membranas provenientes de Israel apresentaram maior variação entre todas as propriedades estudadas, mostrando-se mais instável com relação às demais. Os autores ainda observaram a relação da concentração das soluções com as resistências elétricas das membranas, lembrando que tal relação é inversamente proporcional. Além disso, constataram que todas as membranas apresentaram queda da sua permeseletividade, decorrente da concentração de co-íons residuais da membrana. Segundo os autores, uma membrana é considerada inutilizável quando a mesma atinge uma larga queda de sua permeseletividade ou um aumento excedente de sua resistência elétrica.

3.4.3 Envelhecimento de MTI's submetidas à eletrodialise

Conforme relatado no item 3.4.1, o envelhecimento de membranas também pode ser avaliado em membranas submetidas ao processo de eletrodialise por longos períodos. Ghalloussi et al (13) realizaram a caracterização de dois pares de membranas trocadoras de íons, homogênea e heterogênea, sendo um par de membranas novas e o outro de membranas utilizadas em uma planta de eletrodialise de uma indústria alimentícia em operação por dois anos. Ambas as membranas foram preparadas para caracterização segundo a norma NF X 45-200 (135), sendo que as catiônicas foram submetidas ao contato com HCl 0,1mol/L por uma hora, e a aniônica em NaOH 0,1mol/L durante o mesmo tempo. Após essa etapa, todas foram mantidas

em solução de NaCl 0,1mol/L. As propriedades avaliadas nas membranas novas e usadas foram a permeabilidade, a capacidade de troca, o grau de inchamento, a espessura e a resistência à tração. A partir disso, os autores observaram queda da permeabilidade nas membranas usadas, sendo que a membrana aniônica foi a que apresentou maior variação em suas propriedades. Em ambas foram observadas alterações estruturais devido ao período de operação. Não há relatos de que essas não poderão ser utilizadas ou se passaram por etapas de lavagem durante os dois anos de operação.

Em outro estudo realizado por Ghalloussi et al. (15), os autores avaliaram novamente membranas trocadoras de íons retiradas de uma planta de eletrodialise em operação por dois anos, que para tal foram selecionadas seis pares de membranas (catiônicas e aniônicas), sendo cinco usados e um novo. Tal como no estudo anterior (12), essas foram equilibradas conforme a norma NF X 45-200 para serem caracterizadas por MEV-EDS e FTIR-ATR. Foram avaliadas as propriedades de capacidade de troca, grau de inchamento, espessura, condutividade, ângulo de contato e número de transporte dos contra-íons. A partir da investigação e dos resultados obtidos, os autores observaram que ambas membranas apresentaram redução na concentração de seus grupos funcionais e na condutividade. Entretanto, como o meio em que as membranas estiveram expostas eram predominantemente de materiais orgânicos, as membranas aniônicas apresentaram maior interação e degradação do que as catiônicas. As alterações observadas nas membranas catiônicas foram referentes ao aumento de sua característica hidrofóbica, em contrapartida, e à redução do grau de inchamento e da espessura devido à queda na interação entre as membranas com água.

Streit (11) realizou um ensaio de eletrodialise de bancada com soluções que simulavam um efluente de curtume previamente tratadas por nanofiltração. O ensaio de eletrodialise foi composto por duas membranas heterogêneas, catiônica e aniônicas, as quais estiveram em operação por 400 horas, e o sistema foi submetido ao monitoramento de pH, condutividade, potencial total e concentração dos compartimentos. Após o ensaio de eletrodialise, as membranas foram submetidas a uma etapa de lavagem alcalina com uma solução de 35 g/L de NaOH e 10 g/L de CaCO_3 , a imersão ocorreu durante 30 minutos. Após a lavagem, essas foram imersas em água destilada por 30 minutos, o pH inicial da água foi medido, e notou-se que após esse período de imersão o pH alterou-se. A lavagem em água foi repetida três

vezes até que o pH da água inicial fosse semelhante ao final. A fim de avaliar a eficiência das lavagens, as membranas foram analisadas por MEV-EDS, TGA e obtidas suas respectivas curvas de corrente-potencial. A partir dos resultados obtidos, a autora observou que a lavagem foi eficiente, pois a caracterização estrutural apresentou comportamento semelhante às membranas novas.

Esses e demais estudos que avaliaram a eficiência de agentes para lavagem e as alterações nas propriedades das membranas após o uso em um sistema de eletrodialise trazem informações para compreensão de como as membranas reagem a um determinado meio, avaliando propriedades eletroquímicas, químicas e físicas (13,15,17,126,127). Entretanto, há ainda a ausência de conexão entre os dados de envelhecimento, de estimativa da vida útil da membrana em um processo industrial e do desempenho da membrana. Contudo, os dados obtidos até o momento nas diversas interpretações do envelhecimento têm promovido um aprimoramento dessa área na ciência das membranas. A partir desse panorama, Robinson et al. (10) sugeriram também a realização da análise de ciclo de vida do processo de separação por membranas para avaliar mais claramente os efeitos operacionais no envelhecimento das membranas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Solução sintética contendo HEDP e íons cúpricos

A solução trabalho utilizada nesta dissertação foi preparada a partir das características do banho de cobre à base de HEDP (Tabela 13), desenvolvido por Vargas (5), para eletrodeposição de cobre em peças de Zamac. Para o preparo da solução trabalho, foi utilizado o sulfato de cobre II como origem dos íons Cu^{2+} .

Tabela 13- Composição do banho de cobre à base de HEDP (adaptado(5)).

Composição	Concentração
Íons Cu^{2+}	4,5 g.L ⁻¹
HEDP	105,0 g.L ⁻¹
Cloreto de Potássio	7,0 g.L ⁻¹
pH	~10,0

O banho de cobre à base de HEDP preparado conforme apresentado pela Tabela 13), foi preparada com reagentes de pureza analítica, pesados em balança semi-analítica e dissolvidos usando água destilada. O pH foi ajustado para 10,0 por meio da adição em gotas de uma solução de KOH 50%.

Para o preparo das soluções utilizadas como meio de envelhecimento, o banho sintético de CuHEDP foi diluído, em balão volumétrico, nas concentrações 1%, 5% e 10% v/v. Por exemplo, para o preparo da solução de 1% foram utilizados 10mL da solução de trabalho e 990mL de água destilada e assim sucessivamente. O pH das soluções de envelhecimento não foi ajustado, pois esse se manteve na faixa do pH 10,0. As soluções de envelhecimento foram nomeadas CuHEDP 1%, CuHEDP 5% e CuHEDP 10% v/v, e utilizadas no envelhecimento por imersão.

Para a caracterização das propriedades eletroquímicas, foram avaliadas e envelhecidas membranas em solução de CuHEDP 1% v/v, por ser uma condição provável das águas de lavagem provenientes de um processo galvânico (6,109). No entanto, concentrações superiores foram utilizadas para verificar possíveis influências

nas membranas considerando que, em um sistema de eletrodialise, as membranas permaneçam em contato com as soluções concentradas pelo próprio processo.

Devido ao fato de que o CO_2 presente no ar atmosférico ser solúvel em soluções aquosas e permeável em polímeros, proporcionando a queda do pH da solução, foi utilizado nesse estudo, um branco, em condições análogas ao sistema de envelhecimento da solução de CuHEDP 1% v/v, porém isento de membranas (86). O branco foi proposto devido ao uso do pH como uma medida de monitoramento dos sistemas de envelhecimento. Além disso, deve-se ressaltar que todos os sistemas de envelhecimento foram isolados com o filme de policloreto de vinila, PVC.

4.2 Membranas trocadoras de íons (MTIs)

Visto que em uma célula de eletrodialise as membranas que permitem a separação dos complexos aniônicos de CuHEDP são de classificação aniônica, para o presente estudo, foram utilizadas as membranas comerciais (HDX 200 e PC 200 D). A membrana HDX é classificada como heterogênea e foi adquirida da companhia Hidrodex. A membrana da série PC é classificada como homogênea e foi obtida da companhia PCA GmbH. As características de cada uma das membranas estão resumidas na Tabela 14.

Tabela 14 – Especificações de fábrica das membranas homogêneas e heterogêneas (adaptado (6,128,129)).

Especificações das membranas trocadoras de íons		
	HDX 200 (aniônica)	PC 200 D (aniônica)
Morfologia	Heterogênea	Homogênea
Grupos funcionais	Amina quaternária	Amina terciária Amina quaternária
Grau de Inchamento (%)	30 – 45	~40
Capacidade de troca (meq/g)	≥ 180	1,24 (base forte) 0,56 (base fraca)
Resistência elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	≤ 20,0	~2,0
Permeabilidade (%)	≥ 89,0	77,2

Previamente ao envelhecimento, as membranas PC 200 D foram submetidas à lavagem em água destilada por 24 horas sob agitação, com a finalidade de remover quaisquer impurezas oriundas do processo de manufatura, uma vez que as membranas são comercializadas em soluções salinas. Em seguida, as membranas novas da série HDX e PC foram cortadas em quatro amostras com área de 4 cm², cada amostra, para as análises microestruturais, grau de inchamento e capacidade de troca, e duas amostras de 16 cm² para os ensaios eletroquímicos, baseados na obtenção da curva corrente-potencial e para o ensaio de eletrodiálise.

4.3 Envelhecimento

Os ensaios de envelhecimento foram conduzidos de duas formas distintas, por imersão e por passagem de corrente em um sistema de eletrodiálise. O tempo de ensaio aplicado em ambos processos de envelhecimento exemplificam métodos já previamente registrados na literatura (11,14,16).

4.3.1 Avaliação do envelhecimento das MTIs por imersão

O envelhecimento por imersão foi realizado a partir da imersão das membranas selecionadas em três soluções de concentrações distintas (1%, 5% e 10% v/v), todas preparadas a partir da solução de trabalho. A solução de CuHEDP 1% v/v foi utilizada pois é a condição mais provável de um efluente gerado a partir das etapas de lavagens após a eletrodeposição. As demais soluções foram aplicadas em concentrações superiores, pois em caso de um descarte do banho de CuHEDP exaurido e da lavagem do tanque de eletrodeposição, tais concentrações serão as encontradas no efluente gerado e posteriormente tratado pela eletrodiálise.

As membranas aniônicas permaneceram em contato com as soluções em recipientes separados. Com isso, o envelhecimento ocorreu durante quatro ciclos, sendo esses:

- Ciclo I – 100 h
- Ciclo II – 200 h
- Ciclo III – 300 h

- Ciclo IV – 400h

Ao início e término de cada ciclo, as soluções de envelhecimento tinham seus aspectos avaliados como: volume, pH e concentração de cobre e HEDP. A quantificação de cobre e de HEDP foi realizada por fluorescência de raios-X (EDX) e expressa em porcentagem pelo percentual de incorporação (INC), ou seja, a quantidade do que foi removido da solução de envelhecimento pela membrana. Para tal, utilizou-se a Equação 5, onde m_i^0 é a massa inicial da espécie analisada ao início do envelhecimento e m_i^f é a massa residual da mesma espécie que não foi incorporada pela membrana ao término do ciclo de envelhecimento.

$$\text{INC (\%)} = \left(\frac{m_i^0 - m_i^f}{m_i^0} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 5}$$

O monitoramento do pH e da concentração de cobre e HEDP foram aplicados a fim de acompanhar as possíveis interações das membranas com as soluções de envelhecimento. O volume utilizado para cada uma das soluções de envelhecimento foi de 100mL ou 500mL, dependendo da solução de envelhecimento utilizada, no entanto, em todas foram utilizadas quatro amostras.

Após o término de cada ciclo, o volume final das soluções foi medido para verificação de uma possível perda por evaporação durante os ensaios de envelhecimento. As membranas envelhecidas foram submetidas a análises de caracterização estrutural por meio das técnicas de MEV-EDS, TGA e FTIR-ATR. Além disso, propriedades como o grau de inchamento, a capacidade de troca iônica, a resistência elétrica e a permeseletividade foram avaliadas.

4.3.2 Caracterização das membranas envelhecidas

4.3.2.1 Avaliação das alterações estruturais nas MTIs

Amostras das membranas envelhecidas e novas, secas em estufa durante 24 h a 60°C, foram submetidas às análises por MEV-EDS, TGA e FTIR-ATR. A análise por MEV-EDS de bancada, da marca Phenom, modelo Phenom Pro X, foi realizado a fim

de acompanhar e visualizar alterações estruturais e na composição da superfície das membranas, com enfoque na detecção de fósforo e cobre.

A análise termogravimétrica foi realizada com o equipamento NETZSCH STA 449, com objetivo de verificar a estabilidade térmica e a incorporação iônica na membrana por meio da análise do percentual de resíduo final. Os parâmetros de controle para a análise térmica foram: taxa de aquecimento de 20C°/min, atmosfera de nitrogênio e temperatura final de 1000°C.

A análise por FTIR-ATR, foi utilizada para identificar as principais ligações que compõem a estrutura mista das membranas trocadoras de íons. Os parâmetros para a análise foram de 32 *scans*, resolução de 4 cm⁻¹ e varredura entre as faixas de 400 a 4000 cm⁻¹. Assim, foram analisados os picos referentes às vibrações de cada ligação existente na membrana nova e nas envelhecidas, comparando-as. Além disso, procurou-se visualizar sinais de alterações e identificar os grupos funcionais existentes.

Os picos registrados em forma de espectro, são oriundos da energia absorvida e reconhecida pelo detector em forma de um pulso elétrico. Cada pulso, ou seja, cada vibração ou estiramento que as moléculas apresentam, são características de tal efeito. Os espectros obtidos foram editados a partir do *software KnowItAll®* da *Informatic System* (130) que permitiu o manuseio dos dados para comparação entre os espectros e a detecção dos valores de cada pico. Para interpretação dos espectros, foram utilizadas referências que utilizaram essa técnica como método de caracterização de membranas de troca iônica (86,131) e o livro *Infrared Absorption Spectroscopy* que contém a relação de diferentes números de comprimentos de ondas com a sua característica ligação química(132).

4.3.2.2 *Avaliação de alterações nas propriedades das membranas envelhecidas sob imersão*

Com o propósito de avaliar as possíveis alterações nas propriedades das membranas envelhecidas por imersão, essas foram submetidas a ensaios que permitiram tal caracterização. As metodologias aplicadas a esses ensaios estão relatadas detalhadamente a seguir.

4.3.2.2.1 Determinação do grau de inchamento das MTIs

O grau de inchamento (GI) foi determinado a partir da Equação 4, apresentada no item 3.3.3.3, que é composta pelo termo $massa_{úmida}$, que se refere à massa da membrana após o envelhecimento e $massa_{seca}$, referente a massa da membrana envelhecida seca:

$$GI (\%) = \frac{massa_{úmida} - massa_{seca}}{massa_{úmida}} \cdot 100$$

Para isso, após o término de cada ciclo, foi realizada a absorção do excesso de solução na superfície das membranas envelhecidas utilizando-se papel absorvente, seguido por pesagem em balança analítica. Em seguida, as membranas foram colocadas em estufa a vácuo a 60°C durante 24h. Após a secagem, foi realizada a pesagem das membranas secas. Os dados obtidos foram analisados e calculados para a determinação do grau de inchamento, expressos em porcentagem.

Tal avaliação não foi aplicada às membranas novas, pois essa propriedade foi previamente apresentada a partir da Tabela 14 do item 4.2.

4.3.2.2.2 Determinação da capacidade de troca das MTIs

Para a determinação da capacidade de troca iônica, as membranas envelhecidas e as membranas novas foram submetidas a uma sequência de lavagens com soluções ácidas e básicas. Essa etapa consistiu na imersão das membranas em diferentes soluções por 24h, a fim de proporcionar a troca entre os íons da solução com os da membrana.

As membranas PC 200 D e HDX 200, ambas aniônicas, foram submetidas a lavagens nas seguintes soluções: imersão em 50mL de soluções de NaOH 1mol/L, água deionizada e HCL 1mol/L, durante 24h em cada solução. Ao fim das lavagens, as membranas foram submetidas à secagem em estufa a vácuo a 60°C por 24h.

As soluções residuais da última etapa do tratamento, ou seja, as soluções de ácido clorídrico, foram separadas para análise via titulação ácido-base. Para tal, utilizou-se como titulante uma solução de NaOH em concentração 1mol/L e utilizou um pHmetro para monitoramento do pH. Todas as determinações foram realizadas

em duplicata. A partir dos valores de pH monitorados e das alíquotas de titulante adicionadas, construiu-se uma curva, pH em função do volume de titulante. Em seguida, foi obtido a primeira derivada da curva, indicando o ponto de viragem da titulação. De posse dos valores do ponto de virada e das massas secas das membranas, foi realizado o cálculo da capacidade de troca iônica, a partir da Equação 6.

$$IEC = \frac{\text{Volume}_{\text{equivalente}} \cdot \text{Concentração}_{\text{titulante}}}{\text{Massa da membrana}_{\text{seca}}} \quad \text{Equação 6}$$

A Equação 6 é formada pelo termo $\text{Volume}_{\text{equivalente}}$ que representa o volume de titulante utilizado na determinação do ponto final da titulação, o termo $\text{Concentração}_{\text{titulante}}$ que representa a concentração em mol/mL do titulante utilizado e por fim, a $\text{Massa da membrana}_{\text{seca}}$ é referente a massa da membrana lavada e seca em gramas. O termo IEC refere-se ao valor final da capacidade de troca da membrana, dado em mili equivalente de H^+ por massa de membrana em gramas (56,86,94).

4.3.2.2.3 Determinação da resistência elétrica e densidade de corrente limite das MTIs

Conforme relatado no item 3.3.3.2, a obtenção da resistência elétrica aparente de uma membrana trocadora de íons, provêm de técnicas eletroquímicas como a cronopotenciometria, que permite a construção de curvas corrente-potencial. O ensaio cronopotenciométrico foi realizado em uma célula de três compartimentos (Figura 24), na qual as membranas em estudo foram colocadas paralelamente. Tal ensaio foi realizado para as membranas PC 200 D e HDX 200 novas e nas envelhecidas. Nessa célula, foi inserida a solução de CuHEDP 1% v/v, e colocado próximo às superfícies da membrana aniônica dois capilares de *Luggin* preenchido por uma solução condutora de KCl 730mg/L. Dois eletrodos de referência de Ag/AgCl foram utilizados junto com os capilares. Esse canal foi responsável por medir a variação de potencial existente na camada limite da membrana estudada, a partir dos eletrodos que o compõem. Para tal ensaio, a área ativa das membranas foi de 4,9cm².

Figura 24 – Configuração do aparato utilizado para obtenção das curvas corrente-potencial (CVC) a partir da cronopotenciometria.

Com os dados obtidos de corrente e potencial, foi possível obter as curvas CVC e o valor referente à resistência do sistema (r_{m+s}), a qual é resultante do inverso do coeficiente angular da equação da reta que representa a linearidade da 1ª região. A resistência da solução (r_s) foi obtida a partir do mesmo ensaio e configuração experimental, porém com ausência das membranas (56,90,94,133,134). A partir da Equação 3, apresentada no item 3.3.3.2, obteve-se a resistência aparente das membranas:

$$r_m = r_{m+s} - r_s$$

A partir das curvas corrente-voltagem também se determinaram as densidades de corrente limite de cada membrana estudada, por meio da intersecção das linhas de tendência que foram plotadas na 1ª e na 2ª regiões e ao igualar as equações dessas retas (56,82,135–137).

4.3.2.2.4 Determinação da permeseletividade das MTI's

Conforme citado no item 3.3.3.1, a permeseletividade é uma propriedade que pode ser avaliada a partir de um ensaio eletroquímico. Nesta dissertação, foram determinadas a permeseletividade aparente de todas as membranas estudadas, novas e envelhecidas por imersão, tendo essas amostras área de 16cm². A

aparelhagem utilizada foi a mesma para a determinação da resistência elétrica, entretanto as soluções utilizadas foram NaCl 1,0 e 0,1 mol/L. A solução NaCl 1,0 mol/L foi posta no compartimento central e nas extremidades a solução de cloreto de sódio mais diluída. Com a presença do canal de Luggin e uso do potenciostato, foi monitorado o potencial de circuito aberto da membrana, a média desse potencial foi o valor aplicado à Equação 1 conforme apresentada no item 3.3.3.1 e a seguir:

$$E_m = (1 - 2t_j^m) \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

A Equação 1 é aplicada para a obtenção do número de transporte do íon cloreto na membrana (t_j^m). A Equação 2 permitiu a determinação da permeseletividade (ψ^m) da membrana, o termo t_j^s refere-se aos números de transporte do íon cloreto na solução.

$$\psi^m = \frac{t_j^s - t_j^m}{1 - t_j^s}$$

Para a obtenção do valor do t_j^s do íon cloreto, a partir da condutividade equivalente, utilizou os valores referentes à condutividade molar do íon sódio (λ_{Na+}) e do íon cloreto (λ_{Cl-}) conforme apresentado pela Equação 7 (138,139).

$$t_j^s = \frac{\lambda_{Cl-}}{\lambda_{Na+} + \lambda_{Cl-}} \quad \text{Equação 7}$$

Os valores de condutividade molar são tabelados e correspondem $\lambda_{Na+} = 50,08$ mS, $\lambda_{Cl-} = 76,31$ mS, enquanto o número de transporte do íon sódio na solução equivale a 0,39 (140).

4.3.3 Avaliação do envelhecimento das MTIs na ED

Para a avaliação do envelhecimento das membranas selecionadas em um sistema de eletrodialise, foram utilizados dois pares de membranas ânionicas da série HDX. O ensaio de eletrodialise de bancada foi realizado com o auxílio da membrana catiônica HDX 100 e foi utilizada uma configuração com cinco compartimentos:

concentrado de ânions, concentrado de cátions, o catodo, o ânodo e o diluído (Figura 25).

A. CONCENTRADO DE CÁTIONS	D. ÂNODO
B. CÁTODO	E. CONCENTRADO DE ÂNIIONS
C. DILUÍDO	

Figura 25 – Aparato experimental para o ensaio de envelhecimento em um sistema de eletrodiálise.

Os compartimentos dos concentrados foram preenchidos com 1000mL de solução KCl 1,3g/L e os compartimentos dos eletrodos com 1000mL de solução de K_2SO_4 1,75g/L. As concentrações das soluções de KCl e K_2SO_4 foram determinadas a partir do estudo de Scarazzato (6). Após a montagem do sistema de eletrodiálise e do preparo das soluções, o sistema permaneceu desativado por 24h para equilíbrio. Seguido dessa etapa de ambientação, o sistema foi conectado a uma fonte de corrente externa e aplicada uma corrente de 33,6mA durante 100h de operação por cada ciclo, sendo quatro ciclos de envelhecimento e totalizando 400h de ensaio com o uso da mesma membrana.

Os parâmetros para a realização desse ensaio foram correlacionados com o estudo realizado por Scarazzato (6), no qual a autora realizou a avaliação da eletrodiálise na separação de cobre e HEDP de uma solução sintética do mesmo banho toque.

A cada ciclo de 100h, a membrana aniônica do compartimento de concentrado de ânions foi removida e avaliada por meio da técnica de cronopotenciometria,

obtendo-se uma curva de polarização para avaliar alterações na resistência elétrica da membrana e sua densidade de corrente limite.

4.3.3.1 Estudo comparativo entre membranas envelhecidas no sistema de ED e sob imersão

Com o objetivo de verificar o efeito do envelhecimento nas membranas submetidas ao sistema de eletrodialise e sob imersão na solução de CuHEDP 1% v/v, foram realizados ensaios de extração percentual. Além de verificar a eficiência de agentes alcalinos e ácidos na limpeza das membranas envelhecidas pelos dois métodos, realizaram-se os procedimentos relatados a seguir.

4.3.3.1.1 Extração percentual

A fim de avaliar o desempenho das membranas HDX 200 nova, envelhecida por 400h no sistema de ED e em contato com a solução CuHEDP 1% v/v, realizou-se um ensaio de extração. Que permite determinar a extração percentual referente ao complexo CuHEDP^{2-} pela membrana aniônica. Esse ensaio baseou-se na utilização de uma célula de três compartimentos como realizado na determinação da resistência elétrica e da permeseletividade, porém foi utilizado uma fonte de alimentação ao invés do potenciostato (Figura 26).

Figura 26 - Aparato experimental para o ensaio de envelhecimento em um sistema de eletrodiálise.

A solução utilizada no compartimento central foi uma solução de CuHEDP 5%, porém essa solução somente apresenta em sua composição sulfato de cobre e o HEDP, conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição da solução de CuHEDP 5% utilizada no ensaio de extração.

Composição	Concentração
Íons Cu^{2+}	$0,225 \text{ g.L}^{-1}$
HEDP	$5,25 \text{ g.L}^{-1}$
pH	$\sim 10,0$

Nos compartimentos das extremidades, ou seja, do catodo e do anodo foi utilizada uma solução de KCl $0,1 \text{ mol/L}$ afim de avaliar a capacidade de extração do complexo CuHEDP^{2-} . Para tal, foi aplicada uma corrente de $2,43 \text{ mA}$ ($i = 0,48 \text{ mA/cm}^2$) por 6 horas de ensaio, que se refere à 70% da densidade de corrente limite para esse ensaio. Além disso, a área efetiva das membranas foi de $4,9 \text{ cm}^2$, analogamente ao utilizado para as demais determinações eletroquímicas. A corrente aplicada no ensaio de extração percentual foi determinada a partir da obtenção da curva corrente-

potencial, nessas condições. Durante os ensaios de extração, a coleta de amostras foi realizada após 3h e 6h de ensaio. Além disso, o pH e condutividade das soluções foram medidos nesses mesmos intervalos. Anteriormente ao início do ensaio, manteve-se o sistema em equilíbrio por 24h.

A Equação 8 foi aplicada para avaliar a extração percentual de determinadas espécies nos ensaios de eletrodialise, em tal equação m_i^f e m_i^0 representam as massas final e inicial das espécies em estudo, sendo o valor final apresentado em termos de extração percentual (141).

$$Ep (\%) = \left(\frac{m_i^0 - m_i^f}{m_i^0} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

Além disso, foi possível determinar a taxa de desmineralização a partir da variação de condutividade da solução do compartimento central utilizando-se a Equação 9, onde há os valores de condutividade inicial (λ_i) e final (λ_f) do ensaio. O valor final expresso em porcentagem, representa a quantidade de íons que foi removido pelo sistema de eletrodialise (109,142).

$$TD (\%) = \left(\frac{\lambda_i - \lambda_f}{\lambda_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

As amostras coletadas de cada ensaio de extração percentual foram submetidas à análise por Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDX) da marca Panalytical, modelo Epsilon 3-XL e por Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado (ICP-OES) da empresa Agilent modelo 70 series.

4.3.3.1.2 Avaliação de agentes de limpeza nas membranas envelhecidas

A fim de avaliar a eficiência de limpeza de agentes comumente utilizados para tal finalidade, submeteram-se oito sistemas de envelhecimento com quatro amostras de cada membrana aniônica com área equivalente à 4 cm², em contato com solução de CuHEDP 1% v/v, 500 mL e durante 100h. Após o período de envelhecimento, essas foram lavadas com distintos agentes, em triplicata para cada agente. Essa

etapa consistiu na imersão, separadamente, das amostras em 50 mL de água destilada por 24h sob agitação, para a remoção de quaisquer resíduos superficiais. Em seguida, cada membrana envelhecida foi imersa em 50 mL dos seguintes agentes:

- HCl 1 mol/L
- HCl 0,1 mol/L
- NaOH 1 mol/L
- NaOH 0,1 mol/L

Os agentes foram mantidos em contato com as membranas por 24 horas sob agitação para a remoção dos íons incorporados durante o envelhecimento, sem aquecimento. As soluções residuais dos agentes foram coletadas em amostra de 15 mL para posterior análise química com EDX e ICP-OES.

Para a avaliação dos agentes na etapa de lavagem, as concentrações de cobre e HEDP foram determinadas a partir da Equação 10 e a eficiência de lavagem pela Equação 11.

$$[Cu]_{inc} = [Cu]_{0h} - [Cu]_{100h} \quad \text{Equação 10}$$

$$EL (\%) = \left(\frac{[Cu]_{inc} - [Cu]_{lav}}{[Cu]_{inc}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 11}$$

A Equação 10 apresenta o valor referente à concentração de cobre que foi incorporado pela membrana após o envelhecimento ($[Cu]_{inc}$), sendo que $[Cu]_{0h}$ representa a concentração inicial de cobre na solução e $[Cu]_{100h}$ a concentração residual de cobre na solução após 100h de ensaio.

A Equação 11 refere-se à eficiência de lavagem (EL) em porcentagem dos agentes utilizados, onde refere-se a concentração de cobre incorporado pela membrana no envelhecimento e $[Cu]_{lav}$ a concentração de cobre liberada pela membrana na etapa de lavagem. As equações citadas foram aplicadas da mesma forma aos valores de concentração do HEDP.

Após a determinação do agente que apresentou maior eficiência de lavagem, as membranas envelhecidas no sistema de eletrodialise e em contato com a solução CuHEDP 1% v/v por 100h, foram lavadas. Seguido do procedimento de lavagem, essas foram submetidas à uma reavaliação pelo método cronopotenciométrico, a fim

de avaliar se as alterações estruturais causadas por ambos envelhecimentos foram permanentes ou não quando relacionadas ao transporte de íons.

4.4 Representação da metodologia utilizada para o envelhecimento das MTI's

A fim de exemplificar a sequência experimental utilizada nesse estudo, foi preparada uma ilustração esquemática, com as três principais etapas do trabalho. A Figura 27 mostra resumidamente a sequência experimental utilizada para o envelhecimento das membranas PC 200 D e HDX 200 nos dois sistemas, o envelhecimento por imersão e no sistema de eletrodialise. Em seguida, tem-se a representação da terceira etapa do estudo que baseou-se na comparação entre as membranas envelhecidas, em ambos sistemas, por meio do ensaio de extração e caracterização eletroquímica, além da avaliação de agentes de limpeza e sua eficiência.

Figura 27 – Representação esquemática da metodologia e sequência de ensaios utilizados no envelhecimento e caracterização das membranas trocadoras de íons.

5. RESULTADOS

Os resultados referentes ao processo de envelhecimento das membranas HDX 200 e PC 200 D em soluções de CuHEDP, sua caracterização e o envelhecimento em um sistema de eletrodialise serão apresentados a seguir.

5.1 Avaliação dos sistemas de envelhecimento por imersão

Segundo Robinson et al. (10), o estudo do envelhecimento de uma membrana segue-se da avaliação dos fatores que ocasionaram alterações nas membranas. Com isso, a avaliação das soluções de envelhecimento apresenta-se como ponto de partida para a discussão dos resultados obtidos.

5.1.1 Avaliação das soluções de envelhecimento

A fim de compreender e monitorar o processo de envelhecimento por imersão, foram avaliados, ao início e término de cada ciclo, o pH, a concentração de cobre e de HEDP e o volume das soluções. O monitoramento do volume das soluções durante todo o estudo permitiu observar que não ocorreu perda de solução por evaporação. Deve-se ressaltar que as soluções de envelhecimento foram substituídas ao término de cada ciclo para garantir o volume e concentração das soluções, e permitir reprodutibilidade dos ensaios.

Além do monitoramento do volume das soluções, o aspecto visual das soluções de envelhecimento foi avaliado antes e após os ensaios de envelhecimento. A Figura 28 mostra a imagem das soluções iniciais.

Figura 28 – Soluções de envelhecimento antes do contato com as membranas.

Notou-se que apenas a solução de CuHEDP 1% v/v apresentou alterações na sua coloração em função do tempo de contato, sendo que ao término de 100h não se observou a coloração azulada (Figura 29). Tal observação permitiu o levantamento da hipótese de que em 100h de envelhecimento, havia ocorrido incorporação de cobre próxima a 100%, por ambas as membranas.

Figura 29 – Solução de CuHEDP 1% v/v antes e após ao contato com as membranas PC 200 D e HDX 200 por 100h.

Para avaliar a hipótese levantada, foi realizada a análise por EDX das soluções de envelhecimento anteriormente ao contato com as membranas (Tabela 16).

Tabela 16 – Concentração inicial de cobre e HEDP das soluções de envelhecimento.

AMOSTRAS	[Cu] (mg/L)	[HEDP] (mg/L)
CuHEDP 1% - 100h - INICIAL	38,46	886,26
CuHEDP 5% - 100h - INICIAL	164,36	3865,47
CuHEDP 10% - 100h - INICIAL	337,78	8280,89

Ao término do ciclo de 100h das membranas PC 200 D e HDX 200 foi determinado o percentual de cobre e HEDP incorporado, ou seja, a quantidade das espécies removidas das soluções pelas membranas (Tabela 17).

Tabela 17 – Percentual de incorporação de cobre (INC_{Cu}) e de HEDP (INC_{HEDP}) pelas membranas após o envelhecimento de 100h.

AMOSTRAS	INC_{Cu} (%)	INC_{HEDP} (%)
CuHEDP 1% - 100h – HDX 200	98,7	83,5
CuHEDP 5% - 100h – HDX 200	41,3	13,0
CuHEDP 10% - 100h – HDX 200	2,0	2,5
CuHEDP 1% - 100h – PC 200 D	81,6	15,4
CuHEDP 5% - 100h – PC 200 D	17,0	10,6
CuHEDP 10% - 100h – PC 200 D	0,5	10,5

Os dados apresentados pela Tabela 17 mostraram que as membranas HDX 200 submetidas ao contato com a solução de CuHEDP 1% v/v, após 100h, apresentaram um percentual de cerca de 98,7% de incorporação de cobre, comprovando a hipótese anteriormente levantada.

Visto que 100mL não garantiram a presença de íons de cobre e HEDP em excesso na solução de CuHEDP 1% v/v, o ensaio foi repetido utilizando-se um volume de 500mL como previamente relatado no item 4.3.1., durante 400h, para ambas as membranas. Tal ensaio baseou-se no monitoramento da concentração da solução, nas primeiras 50h e seguiu-se para cada 100h de contato, até o completar de 400h de ensaio, ambas as membranas foram submetidas às mesmas condições.

A Figura 30 e a Figura 31 apresentam o percentual de incorporação de cobre e de HEDP, respectivamente, em função do tempo de contato para o ensaio realizado

em 500mL de solução, na qual estiveram em contato as membranas HDX 200 e PC 200 D.

Figura 30 – Percentual de incorporação de cobre pelas membranas HDX 200 e PC 200 D que estiveram em contato, separadamente, com 500mL da solução de envelhecimento CuHEDP 1% v/v durante 400h.

Figura 31 - Percentual de incorporação de HEDP pelas membranas HDX 200 e PC 200 D que estiveram em contato, separadamente, com 500mL da solução de envelhecimento CuHEDP 1% v/v durante 400h.

A partir da Figura 30, foi possível observar que as membranas envelhecidas não apresentaram 100% de incorporação de cobre, sendo esse o principal objetivo

para a alteração do volume da solução de envelhecimento CuHEDP 1% v/v, de 100ml para 500ml, avaliar a capacidade total de incorporação das membranas. Além disso, pôde-se verificar que o comportamento do envelhecimento entre as membranas foi distinto, sendo que a membrana heterogênea apresentou maior INC_{Cu} do que a homogênea. Para o HEDP (Figura 31), foi observado que ambas membranas proporcionaram a remoção de cerca de 20% do HEDP presente. Assim, optou-se por realizar todos os ensaios de envelhecimento que utilizam a solução de CuHEDP 1% v/v com um volume de 500mL de solução.

Como relatado anteriormente, o pH também foi um dos parâmetros utilizados para acompanhar o envelhecimento das membranas. A fim de avaliar as possíveis espécies presentes nas soluções de envelhecimento utilizou-se do diagrama de especiação obtido pelo software Hydra-Medusa e das constantes de protonação dos complexos, apresentada pela Figura 32.

$$\begin{aligned} [SO_4^{2-}]_{TOT} &= 0.71 \text{ mM} \\ [HEDP^{4-}]_{TOT} &= 5.10 \text{ mM} \\ [Cu^{2+}]_{TOT} &= 0.71 \text{ mM} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [K^+]_{TOT} &= 0.94 \text{ mM} \\ [Cl^-]_{TOT} &= 0.94 \text{ mM} \end{aligned}$$

Figura 32 – Diagrama de especiação da solução de envelhecimento CuHEDP 1% v/v.

A Figura 32 permitiu observar que em pH 10,0, ou seja, pH de trabalho, apresenta espécies de interesse: $CuHEDP^{2-}$, $HEDP^{4-}$ e $HHEDP^{3-}$. Tal informação contribui na identificação de cobre e fósforo a partir dos métodos analíticos e de caracterização das membranas. Conforme citado por Scarazzato (6), em pH 10,0 sabe-se que 100% do íons de cobre em solução encontram-se complexados.

A fim de garantir que a variação de pH observada foi decorrente da interação membrana-solução e não apenas da absorção de gás carbônico do ar atmosférico, utilizou-se um branco, um sistema equivalente ao de envelhecimento para a solução de CuHEDP 1% v/v, porém sem contato com as membranas. O branco foi utilizado como referência apenas para a solução de CuHEDP 1% v/v, pois esse foi o sistema no qual foram observadas as maiores variações de pH decorrente da quantidade de espécies em solução.

A Figura 33 apresenta o percentual de variação do pH da solução CuHEDP 1% v/v utilizada para o envelhecimento das membranas PC 200 D e HDX 200 durante as 400h de ensaio, além da variação observada no branco.

Figura 33 - Variação de pH das soluções CuHEDP 1% v/v durante o envelhecimento por imersão das membranas HDX 200, PC 200 D e do branco.

A partir da Figura 33, foi possível observar que o pH das soluções de envelhecimento com as membranas foi superior ao branco até as 300h de contato, pois em 400h de ensaio o pH do branco atingiu um percentual de cerca de 29%, próximo ao percentual das soluções de envelhecimento. A partir dessa observação foi possível verificar que de 100h a 300h de ensaio a alteração do pH é dada pela interação membrana-solução e em 400h já há uma maior influência do gás carbônico absorvido. Para justificar tal hipótese, tem-se o resultado referente aos percentuais de incorporação, apresentados anteriormente pela Figura 30 e Figura 31, que indicaram

que a incorporação ocorre até o momento que o processo de troca iônica se equilibra. Com isso, após esse momento de equilíbrio há a influência do gás carbônico absorvido no pH das soluções.

As demais soluções de envelhecimento, CuHEDP 5% e 10% v/v também apresentaram percentuais de variação de pH, porém inferiores a 20% durante 400h de envelhecimento. Visto que em soluções concentradas a variação de pH dada pelo processo de troca iônica e da absorção do gás carbônico mostrou-se inferior influência ao observado na solução de CuHEDP 1% v/v.

A partir do monitoramento realizado nas soluções de envelhecimento com relação ao pH, volume e concentração de cobre e HEDP, foi possível observar, que tais variações foram decorrentes da interação membrana-solução, e que essas podem assim proporcionar modificações para a membrana.

Além disso, foi possível observar o comportamento distinto entre as membranas homogêneas e heterogêneas, sendo que a heterogênea apresentou maior percentual de incorporação do que a homogênea. A diferença entre os percentuais de incorporação entre as membranas pode ser justificada pela distinção morfológica.

Somovila et al. (143) relatam que uma membrana heterogênea tende a possuir uma estrutura mais hidrofílica do que a homogênea, esse fato faz com que a membrana heterogênea tenha um teor de líquido superior à homogênea. Essa característica permite que a membrana heterogênea tenda à apresentar um grau de inchamento superior e maior permeabilidade. A partir disso, pode-se atribuir tais informações à justificativa dada para a distinção entre os percentuais de incorporação observados entre a membrana HDX 200 e PC 200 D.

5.1.2 Avaliação das membranas envelhecidas

Conforme relatado por Robinson et al. (10), o segundo passo para interpretação de resultados em um estudo sobre envelhecimento de membranas é identificar as alterações que as membranas apresentaram. Assim, a seguir será apresentada a caracterização das membranas envelhecidas.

5.1.2.1 Caracterização microestrutural e térmica das MTI's

Como relatado no item 3.3.2, há diversas técnicas para a caracterização de membranas poliméricas, sendo que a microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou-se eficiente em avaliar a morfologia e topografia desse tipo de material (7,10,58,75).

A Figura 34 apresenta a análise microestrutural realizada por MEV-EDS na membrana HDX 200 anteriormente ao ensaio de envelhecimento. A análise foi realizada a partir de uma varredura completa da amostra com área aproximada de 1,0cm², cortada da amostra nova. Foi possível confirmar a partir desse resultado que a membrana HDX 200 possui uma morfologia heterogênea, devido a suas irregularidades. Além disso, a análise de EDS permitiu a detecção dos elementos como carbono, oxigênio, nitrogênio e cloro, sendo os dois últimos referentes ao grupo funcional amina (6,61,80).

Figura 34 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 antes dos ensaios de envelhecimento. A área indicada pela seta amarela refere-se ao reforço estrutural da matriz polimérica.

O envelhecimento proporcionou à membrana HDX 200 o aparecimento de sinais de incorporação. A análise de EDS detectou elementos como fósforo e cobre, provenientes das soluções de envelhecimento. Os sinais de incorporação observados

nas amostras envelhecidas por 100h (Figura 35) se mostraram presentes nas demais membranas envelhecidas.

Figura 35 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 1% v/v por 100h. A área indicada pelas setas laranja referem-se aos pontos de incorporação.

A partir da Figura 36, que corresponde à amostra envelhecida em solução de CuHEDP 5% v/v, foi possível observar os primeiros pontos de degradação.

Figura 36 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 5% v/v por 100h. A área indicada pelas setas azuis referem-se aos pontos de degradação.

A partir da imagem de elétrons retroespalhados da membrana HDX 200 envelhecida em solução CuHEDP 10% v/v, por 400h (Figura 37), foi possível observar um aumento dos pontos de degradação e incorporação. Entretanto, nas demais amostras analisadas essas alterações não se mostraram crescentes em função do tempo de contato e concentração das soluções, conforme apresentado pelas imagens anteriores.

Figura 37 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 10% v/v por 400h. As áreas indicadas pelas setas azuis referem-se aos pontos de degradação e as laranjas aos pontos de incorporação.

A hipótese atribuída a esses resultados foi referente à morfologia heterogênea da membrana, não permitindo o aparecimento desses sinais de forma uniforme. Korzenowski (80) avaliou o envelhecimento de diferentes tipos de membranas trocadoras de íons em soluções de cromo. A autora observou comportamentos não uniformes com relação à incorporação e à degradação das membranas heterogêneas.

No estudo realizado por Scarazzato (6), a membrana HDX 200 foi imersa em banho concentrado de cobre à base de HEDP por 60 dias, o que equivale à 1440h. Após esse período de imersão, a membrana foi analisada por MEV-EDS. O resultado apresentado pela autora apresentou menores pontos de degradação e incorporação (Figura 14), quando comparados com o observado nesse estudo, (Figura 35, Figura 36 e Figura 37). O realizado nesse estudo foi a imersão da membrana HDX 200 em

soluções diluídas, e observou-se que diferentemente do que se esperava a maior concentração de íons exerceu uma influência menor em relação à degradação das membranas. Vale lembrar que, durante o envelhecimento, a solução diluída CuHEDP 1% v/v apresentou um percentual de pH superior (~30%), ao das soluções concentradas (~20%), levando-se a acreditar que a influência na redução de pH na degradação das membranas é maior do que a influência dada pela concentração dos complexos em solução.

Segundo as especificações do fabricante (128), a temperatura máxima de operação para a membrana PC 200 D é de 50°C, assim realizou-se o MEV-EDS da membrana seca em temperatura ambiente (Figura 38) e em estufa (Figura 39). Observado que o procedimento de secagem não proporcionou diferenças entre a micrografia das membranas, manteve-se assim a secagem em estufa. Ambas membranas PC 200 D apresentaram rachaduras, devido sua espessura estar entre 180 a 220µm. Korzenowski (80) realizou um pré-tratamento de metalização para avaliar uma membrana catiônica, a PC SK, devido sua espessura estar entre 160 a 220µm. No entanto, a autora observou que o pré-tratamento causou danos similares à membrana.

Figura 38 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D antes dos ensaios de envelhecimento, e seca em temperatura ambiente.

Figura 39 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D antes dos ensaios de envelhecimento, e seca em estufa a 60°C.

Em comparação com a membrana heterogênea, a PC 200 D nova apresentou sinais de cloro e nitrogênio, referentes aos grupos funcionais encontrados na membrana. Segundo Pessoa-Lopes et al. (129), essa membrana possui em sua estrutura dois grupamentos funcionais, uma amina quaternária forte e uma amina terciária fraca. Os demais elementos presentes no resultado de EDS provêm da sua estrutura polimérica. A micrografia permitiu confirmar também que a morfologia corresponde à uma membrana homogênea, tal característica também foi observada por Pessoa-Lopes et al. (129).

Com relação ao envelhecimento, a membrana homogênea apresentou sinais de incorporação análogos aos da membrana heterogênea, em 100h de contato com a solução CuHEDP 1% v/v (Figura 40), o que também foi detectado pelo EDS com o aparecimento dos elementos fósforo e cobre, referentes ao complexo CuHEDP e suas espécies aniônicas.

Figura 40 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D envelhecida em CuHEDP 1% v/v por 100h. A área indicada pelas setas laranja referem-se aos pontos de incorporação.

A partir da imagem de elétrons retroespalhados da membrana PC 200 D envelhecida em CuHEDP 10% por 400h (Figura 41), verificou-se que o envelhecimento proporcionou uma espécie de recobrimento superficial à membrana, evitando o aparecimento das trincas que a nova possuía. Lembrando-se que para a análise todas as membranas foram lavadas e secas em estufa.

Figura 41 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV (B) e espectro de EDS (A) da membrana PC 200 D envelhecida em CuHEDP 10% v/v por 400h.

Não se observou distinções de resultados nas micrografias das demais membranas envelhecidas nas soluções de CuHEDP 5% e 10% v/v.. Além disso, a PC 200 D não apresentou sinais de degradação decorrentes do envelhecimento, durante as 400h de ensaio, distintamente ao observado na membrana heterogênea. Tal resultado pode ser atribuído à distinção morfológica e a partir dos resultados apresentados no item 5.1.1, visto que a membrana heterogênea apresentou maior interação com a solução CuHEDP 1% v/v, e por ter apresentado o maior percentual de incorporação e variação de pH.

A partir dos resultados apresentados, pôde-se observar que o envelhecimento não proporcionou total degradação na estrutura das membranas aniônicas estudadas, apenas sinais de incorporação dos íons provenientes das soluções de envelhecimento.

As membranas aniônicas, novas e envelhecidas, também foram submetidas à análise por FTIR-ATR. Segundo Lopes e Fásccio (131), o primeiro pico a ser observado em um espectro refere-se ao grupo carbonila (C=O), que caracteristicamente se encontra entre 1800 a 1630cm⁻¹. Em continuidade à interpretação dos espectros obtidos, avaliaram-se os picos registrados e os atribuíram às respectivas ligações orgânicas de cada grupo funcional (Tabela 18).

Tabela 18 – Relação entre os comprimentos de ondas obtidos nos espectros das membranas HDX 200 nova e envelhecidas, e sua atribuição aos ligantes (86,144).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
2918,3	v _{as} -CH ₃	(86)
2848,86	v _s -CH ₃	
1653,78	v _{as} -C=C	
1643,18	vs-C=C	
1614,25	δ _{as} N ⁺ (CH ₃) ₃ ...Cl ⁻	
1472,49	v _s N ⁺ -CH ₃	
1462,85	δ _{as} CH ₃	

1366,42	$\delta_s \text{ CH}_3$	(144)
1218,78	$\delta_s \text{ P-OH do HPO}_3^-$	
1182,36	$\nu_s \text{ P=O}$	
1094,49	$\nu_{as} \text{ P-O do PO}_3^{2-}$	
1058,81	$\nu_s \text{ P-O do HPO}_3^-$	
976,88	$\delta_s \text{ N}^+(\text{CH}_3)_3 \dots \text{Cl}^-$	(86)
962,38	$\delta_s \text{ -CH}$	
891,02	$\nu_{as} \text{ N}^+(\text{CH}_3)_3$	
827,37	$\nu_s \text{ N}(\text{CH}_3)_2$	
719,37	$\delta_{as} \text{ -CH (anel benzeno)}$	
702,01	$\delta_s \text{ -CH (anel benzeno)}$	

A Tabela 18 apresenta os principais picos obtidos nos espectros das membranas HDX 200 e a correlação com as respectivas ligações orgânicas. Na espectroscopia por infravermelho, as moléculas podem interagir com a luz incidida de duas maneiras, a partir de deformações (δ) ou estiramentos (ν), ambos podem ocorrer de forma assimétrica ou simétrica. Tal interação é registrada pelos comprimentos de ondas emitidos, apresentados como picos em um espectro (145,146).

A análise realizada em todas as membranas utilizou uma faixa de frequência como apresentada na Figura 42 (A), de 4000 a 400 cm^{-1} , que se denomina região do infravermelho médio. Entretanto, as ligações de interesse se encontram na faixa destacada pelo espectro da Figura 42 (B), sendo essa a impressão digital do espectro que se encontra entre 1400 a 600 cm^{-1} , região de baixa intensidade onde se apresentam os principais grupos funcionais do material.

Karas et al. (15), que observaram em uma membrana heterogênea picos em 1300 cm^{-1} referentes à amina terciária. A Figura 42 (A) que representa o espectro da HDX 200 nova, não apresentou tal ligação, além de não ter apresentado a ligação da carbonila. Esses resultados indicam que essa membrana heterogênea possui apenas grupamentos aminas de caráter forte.

Figura 42 – Espectro completo obtido por FTIR-ATR da membrana HDX 200 nova (A), expansão do espectro de 1600cm⁻¹ a 500cm⁻¹ (B), as setas azuis indicam as ligações referentes aos grupamentos aminas.

As demais vibrações identificadas referem-se às ligações da estrutura polimérica que compõem a membrana e seus grupos funcionais aminas, como apresentado na Tabela 18 e na Figura 42 (B).

Após o envelhecimento, as membranas HDX 200 foram avaliadas por FTIR-ATR afim de verificar se as incorporações observadas no MEV-EDS proporcionaram alterações estruturais. A Figura 43 representa as regiões de baixa intensidade nas quais ocorreram alterações decorrentes do envelhecimento nas membranas HDX 200 envelhecidas em CuHEDP 10% v/v por 400h.

Figura 43 – Espectros referentes às membranas HDX 200 envelhecidas em CuHEDP 10% por 400h. As elipses alaranjadas representam as regiões em que ocorreram os desaparecimentos das ligações referentes ao grupamento amina. E as setas roxas indicam as novas ligações de fósforo.

Deve-se ressaltar que as demais membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 1% e 5% v/v apresentaram espectros análogos. A partir desse resultado, pôde-se observar o aparecimento de picos referentes às ligações entre o fósforo e oxigênio (1182,36, 1094,49, 1058,81 cm^{-1}), e o desaparecimento de ligações

referente ao grupo funcional amina ($1614,25$, $974,91$, $891,02$, $826,41\text{cm}^{-1}$) nas membranas envelhecidas em CuHEDP 10% v/v, em todos os ciclos. Tais resultados foram atribuídos às alterações estruturais que as membranas apresentaram, provenientes da incorporação das espécies aniônicas do HEDP, além da detecção de ligações com o fósforo. O desaparecimento das ligações entre os grupos funcionais pode ser relacionado a possíveis modificações dessas ligações, decorrente do processo de envelhecimento.

Gualloussi et al. (15) observaram, a partir da análise por FTIR-ATR, o aparecimento de novas ligações entre 900 a 1500cm^{-1} em membranas utilizadas após dois anos de operação em uma planta industrial de eletrodialise para o tratamento de soluções de uma indústria alimentícia. As novas ligações foram atribuídas ao *fouling*, ou seja, à incorporação de material orgânico. Enquanto, o desaparecimento de picos encontrados no FTIR-ATR da membrana catiônica envelhecida, referentes aos grupos funcionais, foram atribuídos à perda dos mesmos.

Tal como realizado com a membrana HDX 200, foi realizada a análise por FTIR-ATR da membrana PC 200 D. A partir da avaliação dos sinais apresentados na Tabela 19 e na Figura 44, pôde-se observar que o formato do espectro de uma membrana homogênea difere-se da heterogênea, o que foi observado por Karas et al. (15), além da quantidade de picos. Segundo Lopes e Fásccio (131), para a interpretação de um espectro no infravermelho, o primeiro pico a ser verificado é o da carbonila. A membrana PC 200 D não apresentou sinal referente à ligação da carbonila (C=O), analogamente à membrana HDX 200.

Figura 44 - Espectro completo obtido por FTIR-ATR da membrana PC 200 D nova (A), expansão do espectro de 1700 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (B). As setas em azul indicam os picos referentes aos grupos funcionais amina.

A partir da identificação dos principais picos do espectro de infravermelho da membrana PC 200 D nova, foi obtida a Tabela 19.

Tabela 19 - Relação entre os comprimentos de ondas obtidos nos espectros das membranas PC 200 D nova e envelhecidas, e sua atribuição aos ligantes (86,144).

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3365,43	ν_{as} R-NH-R	(132)
2922,81	ν_{as} -CH ₂	
1715,5	ν_s C=O	
1647,03	ν_s -C=N	
1540,96	δ_s NH	
1458,99	δ_s CH ₃	
1404,03	δ_{as} CH	
1340,38	ν_s CH	
1182,24	δ_s P=O	(144)
1099,31	ν_{as} P-O do PO ₃ -2	(86)
1058,81	ν_s P-O do HPO ₃ -	
974,91	δ_s N+(CH ₃) ₃ ...Cl-	(86)
873,66	δ_s C=C	(132)
840,87	δ_s CH	(132)
760,84	δ_{as} CH ₃	
613,3	δ_s NH ₂ (aromático)	

No espectro da membrana PC 200 D nova, Figura 44, foram detectados sinais referentes a ligações de fósforo e nitrogênio. As ligações registradas nos comprimentos de onda 3365,43, 1540,96 e 613,3cm⁻¹ foram atribuídas aos grupamentos funcionais da membrana, referentes à amina terciária de caráter fraco, enquanto o pico de 947,91cm⁻¹, refere-se à amina quaternária, também encontrada na membrana HDX 200. Como observado por Pessoa-Lopes et al. (129), a membrana PC 200 D possui dois grupamentos aminas de caráter distintos. Os demais picos que

foram identificados na Tabela 19 e na Figura 44 foram atribuídos à estrutura polimérica da própria membrana.

A partir do FTIR-ATR da membrana PC 200 D envelhecida por 400h em solução de CuHEDP 1% v/v, obteve-se a Figura 45.

Figura 45 - Espectros referentes as membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h. As elipses alaranjadas indicam onde ocorreram os desaparecimentos de ligações referentes ao fósforo e as aminas.

Apesar da similaridade entre os espectros da membrana PC 200 D nova e os obtidos após o envelhecimento, a análise permitiu identificar o desaparecimento dos picos 1540,9 ,1099,31, 1058,81 e 974,71 cm^{-1} . Tais observações foram atribuídas à modificação parcial de ligações referentes ao grupamento amina e ao fósforo, destacadas na Figura 45. As demais membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 5% e 10% v/v foram avaliadas e apresentaram resultados análogos ao descrito, porém sem mostrar relações com a concentração das soluções ou tempo de contato.

Em conjunto com as técnicas utilizadas, escolheu-se também o uso da análise termogravimétrica para detectar alterações no comportamento térmico e estrutural das membranas decorrentes do envelhecimento.

A Figura 46 apresenta o resultado da TGA da membrana HDX 200 nova, enquanto, a termogravimetria derivada (DTG) indica o ponto inicial de cada reação de decomposição do material em análise (147). Pôde-se observar que a decomposição térmica da amostra ocorreu em quatro etapas. A primeira etapa ocorreu em torno de 100°C, a segunda em aproximadamente 250°C, a terceira em 480°C e a quarta em 600°C. Segundo a literatura (14,88,148), a primeira degradação térmica de membranas trocadoras de íons ocorre entre 60 a 100°C, etapa que corresponde à desidratação da amostra.

Figura 46 – Termograma da membrana HDX 200 nova e sua 1ª derivada. Os pontos numerados em laranja indicam as etapas de decomposição.

Tal como observado por Garcia-Vasquez et al. (14), a membrana HDX 200, que possui como grupo funcional a amina quaternária ($-NR_3^+$), apresentou decomposição em temperaturas entre 250°C a 370°C. Na membrana nova, essa etapa de degradação correspondeu a aproximadamente 10% da perda de massa, equivalentemente ao encontrado por Garcia-Vasquez et al. (14). A terceira etapa de degradação, que ocorreu em 480°C, foi atribuída à decomposição parcial da matriz polimérica sendo que a 600°C observou-se a total decomposição da membrana.

O envelhecimento das membranas proporcionou duas alterações, a variação na decomposição dos grupos funcionais com relação ao percentual de massa e o percentual do resíduo da quarta etapa, que foi observado a partir da Figura 47. Pôde-se verificar que a segunda etapa de decomposição térmica das membranas envelhecidas apresentou variações de tamanho e percentual de massa, quando comparada com a membrana nova. Tais modificações foram também observadas por Garcia-Vasquez et al. (14), que avaliaram as alterações na estabilidade térmica de duas membranas aniônicas, nova e envelhecida em hipoclorito de sódio. Os autores verificaram a mesma alteração na etapa de decomposição dos grupos funcionais, uma redução na declividade da inflexão. Tal comportamento foi associado à modificação estrutural dos grupos funcionais da membrana.

O comportamento térmico apresentado pelo termograma das membranas HDX 200 envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h, representa o observado nas demais condições de envelhecimento.

Figura 47 – Termograma das membranas HDX 200 envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h.

Rodrigues et al. (87) utilizaram a análise termogravimétrica para avaliar membranas envelhecidas em soluções sintéticas que simulavam um banho cianídrico de zinco. Os autores observaram que a incorporação de íons provenientes dessas soluções proporcionou modificações nos percentuais das etapas de decomposição dos grupos funcionais. No entanto, a modificação mais claramente observada foi no percentual de resíduo da análise, ou seja, a porcentagem do material que não foi degradado na análise. Os autores avaliaram no termograma da membrana nova que o percentual de resíduo final foi de 18,49%, enquanto que após o envelhecimento a mesma membrana apresentou um percentual de resíduos de 45,55%, ou seja, um aumento de 27,06% em membranas envelhecidas por 6 meses (4320h). Tal aumento foi atribuído à incorporação iônica e alterações estruturais da matriz polimérica que ocorreram durante o processo de envelhecimento.

Conforme realizado por Rodrigues et al. (87), determinaram-se os percentuais residuais das membranas estudadas, da mesma maneira que foram estabelecidos para as HDX 200 envelhecidas e apresentados na Figura 48.

Figura 48 – Porcentagem em massa dos resíduos após os ensaios termogravimétricos das membranas HDX 200 envelhecidas.

A partir da observação da Figura 48, comparando-se com o residual da membrana HDX 200 nova, 0,68% do resíduo final, notou-se que o envelhecimento proporcionou um aumento de cerca de 6,9% para as membranas envelhecidas em CuHEDP 1% v/v; 9,4% para as envelhecidas em CuHEDP 5% v/v e 7,8% para as

envelhecidas em CuHEDP 10% v/v. Tais aumentos foram atribuídos à incorporação iônica proveniente das soluções de envelhecimento na matriz polimérica. Conforme o apresentado na Figura 47 e na Figura 48, pôde-se verificar que as alterações decorrentes do envelhecimento ocorreram em menor intensidade do que ao observado por Rodrigues et al. (87).

A Figura 49 apresenta o termograma da membrana PC 200 D nova que, semelhantemente ao observado na membrana heterogênea, a sua decomposição térmica ocorreu em quatro etapas.

Figura 49 - Termograma da membrana PC 200 D nova e sua 1ª derivada. Os pontos numerados em laranja indicam as etapas de decomposição.

A primeira etapa ocorreu a 250°C, seguida de uma etapa a 300°C, uma a 400°C e, por fim, uma etapa a 650°C. Conforme já observado pela análise de FTIR-ATR e por Pessoa-Lopez et al. (129), a membrana PC 200 D possui dois grupamentos aniônicos. Assim, as duas primeiras etapas foram atribuídas à decomposição dessas ligações aminas. As últimas etapas foram atribuídas à decomposição da matriz polimérica.

Semelhantemente ao observado na membrana heterogênea nova, na análise termogravimétrica foi possível decompor a amostra em sua totalidade. Entretanto, as membranas mostraram-se distintas com relação à etapa de desidratação, detectada na membrana heterogênea. Tal resultado foi atribuído à diferença morfológica, devido

ao fato dessa ser menos hidrofílica, ou seja, possui menor afinidade por água do que a heterogênea (143). Além disso, a membrana homogênea apresentou estabilidade térmica superior à heterogênea, por sua decomposição somente se iniciar a partir de 250°C.

A Figura 50 apresenta o termograma das membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 10% v/v por 400h, da mesma forma que para a membrana heterogênea os resultados foram análogos às demais membranas envelhecidas.

Figura 50 - Termograma das membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 1% por 400h.

Bem como observado a respeito das alterações decorrentes do envelhecimento nas membranas heterogêneas, as membranas homogêneas apresentaram modificações na segunda e na quarta etapa. Alterações referentes à modificação estrutural e modificação estrutural dos grupos funcionais e efeito da incorporação iônica na etapa de decomposição da matriz. A quarta etapa da membrana nova apresentou uma porcentagem de resíduo de 0,57%. A Figura 51 apresenta os percentuais em massa da quarta etapa para as membranas envelhecidas.

Figura 51 – Porcentagem em massa referente aos resíduos após as avaliações termogravimétricas das membranas PC 200 D envelhecidas.

A Figura 51 permitiu observar que após o envelhecimento as membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 1% v/v apresentaram um aumento de cerca de 5,7% do resíduo final. Enquanto as membranas envelhecidas em CuHEDP 5% v/v e 10% v/v tiveram um aumento de cerca de 6,9% e 6,0% no resíduo final das análises termogravimétricas. Os aumentos relatados indicam que houve incorporação iônica na matriz polimérica das membranas, resultado decorrente do processo de envelhecimento.

A caracterização estrutural e térmica pôde identificar as modificações decorrentes do envelhecimento em ambas membranas, dadas pelas alterações na etapa de decomposição dos grupos funcionais e da matriz polimérica. Entretanto, tais modificações observadas não indicaram condições que levassem à inutilização das membranas. Em seguida, foram avaliadas as alterações nas propriedades das membranas decorrentes do envelhecimento.

5.1.2.2 Avaliação das propriedades das membranas envelhecidas

5.1.2.2.1 Grau de Inchamento (GI)

Conforme descrito no item 3.3.3.3, o grau de inchamento representa o percentual de água que a membrana absorve ao entrar em contato com uma solução aquosa. As membranas HDX 200 que foram submetidas ao envelhecimento em

soluções de CuHEDP 1%, 5% e 10% v/v durante quatro ciclos de 100h cada, foram avaliadas segundo a influência do tempo de contato e seu grau de inchamento.

A partir da Figura 52, pôde-se observar que o grau de inchamento apresentou um decréscimo de cerca de 8,3% durante as 400h de ensaio em solução de CuHEDP 1% v/v.. As membranas imersas na solução de CuHEDP 5% v/v no mesmo período apresentaram queda no grau de inchamento de 6,6% e as imersas em CuHEDP 10% v/v apresentaram uma queda de 5,3%, todas em relação à membrana nova.

Figura 52 – Monitoramento do grau de inchamento das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5% e 10% v/v por 400h.

Além disso, foi possível observar que nenhum dos resultados obtidos ultrapassou a especificação dada pelo fornecedor, na qual a membrana HDX 200 possui um grau de inchamento entre 30% a 45% (Item 4.2, Tabela 14). Isso representa que a membrana HDX 200 envelhecida em contato com as soluções de envelhecimento por 400h não mostraram alterações que indicassem condições de descarte, pois mantiveram sua estabilidade dimensional (149).

A Figura 53 apresenta o monitoramento referente ao grau de inchamento das membranas homogêneas envelhecidas em CuHEDP 1%, 5% e 10% v/v por 400h de contato.

Figura 53 - Monitoramento do grau de inchamento das membranas PC 200 D envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5% e 10% v/v por 400h.

Analogamente ao observado nas membranas HDX 200 envelhecidas, o grau de inchamento das membranas PC 200 D apresentaram decréscimo em seus valores com relação à membrana nova. No entanto, para todas as condições de envelhecimentos essas membranas apresentaram uma variação superior ao observado nas membranas heterogêneas. Tal resultado pôde ser atribuído devido ao fato dessa membrana possuir dois grupos funcionais aminas, um de caráter forte e um fraco.

Membranas com aminas terciárias tendem a ter um grau de inchamento inferior, por não possuírem interação com o solvente da solução da mesma forma que um grupamento forte (86,150). Além disso, o fato de sua estrutura ser menos hidrofílica que a heterogênea, ou seja, ter menor afinidade por água, o que induz a menores valores de grau de inchamento. Mediante tais observações levantadas pôde-se justificar a distinção entre os graus de inchamento da membrana heterogênea e homogênea (86,143).

A membrana PC 200 D também não atingiu valores superiores à especificação dada pelo fornecedor, de aproximadamente 40% (Item 4.2, Tabela 14). Portanto, ambas membranas não apresentaram valores de GI que indicassem alterações em sua estabilidade dimensional que indicassem a necessidade de descarte.

5.1.2.2.2 Capacidade de troca iônica (CTI)

Conforme relatado no item 3.3.3.4, a capacidade de troca de uma membrana expressa a quantidade de contra-íons que realizam a troca de um mili equivalente de hidrogênio por massa da membrana seca em gramas. Nesse estudo, para avaliação da CTI das membranas, foi utilizado o método potenciométrico como descrito no item 4.3.2.2.2. Com isso, determinou-se a capacidade de troca das membranas PC 200 D e HDX 200, novas e envelhecidas, para que todos os resultados tenham sido obtidos pelo mesmo método. Para a determinação do ponto de viragem da titulação potenciométrica, utilizou-se a primeira derivada da curva do pH em função do volume do titulante, como modelo apresentado na Figura 54.

Figura 54 – Curva obtida na titulação potenciométrica para a determinação da capacidade de troca das membranas HDX 200 e PC 200 D nova, realizado em duplicata.

A partir do ponto de inflexão da primeira derivada, determinou-se o volume equivalente da titulação e, em seguida a capacidade de troca da membrana. A CTI obtida da membrana HDX 200 nova foi de 0,21 meq/g. Com relação às membranas envelhecidas, foi realizado o mesmo procedimento e os valores obtidos são expressos pela Figura 55.

Figura 55 – Capacidade de troca das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5%, 10% v/v por 400h.

A partir da Figura 55, pôde-se observar que a capacidade de troca das membranas envelhecidas, em todas as concentrações, diminuiu cerca de 50% quando comparada com a membrana nova. O decréscimo nos valores de GI e CTI mostraram-se relacionados. Segundo Hong et al. (104), a quantidade dos grupos de troca iônica de uma membrana tendem a diminuir quando essa é imersa em uma solução, pois o processo de “inchamento” da membrana aumenta a distância entre esses grupos funcionais, o que influencia em valores menores de grau de inchamento e de capacidade de troca, conforme observado em ambas membranas envelhecidas.

Ghalloussi et al. (15) também relataram que, devido ao fato das membranas aniônicas serem mais propícias ao *fouling*, e esse ser proporcionado por moléculas orgânicas, que por sua vez, possuem um tamanho superior ao de íons metálicos, tais ânions são aprisionados na superfície da membrana e internamente, proporcionando a neutralização das cargas fixas responsáveis pela troca-iônica. Esse fenômeno proporciona a redução do grau de inchamento e da capacidade de troca das membranas. Taky et al. (151) descreveram que o contato de uma MTI com íons de valência superior a três proporciona a neutralização parcial das cargas fixas da membrana. Esse fenômeno também pode promover a inversão da polaridade da membrana, tornando uma membrana homopolar como as utilizadas nesse estudo, em anfotérica ou bipolar.

A membrana homogênea nova foi semelhantemente avaliada e foi determinada sua capacidade de troca, cujo valor obtido foi de 0,37 meq/g.. Nas membranas envelhecidas, foi observado comportamento análogo às heterogêneas, conforme apresentado pela Figura 56.

Figura 56 - Capacidade de troca das membranas PC 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 1%, 5%, 10% v/v por 400h.

As membranas PC 200 D envelhecidas apresentaram queda da sua capacidade de troca, de cerca de 16%, quando comparada com o valor da membrana nova. A redução dessa propriedade foi associada às alterações de seus grupos funcionais decorrentes do envelhecimento. Conforme relatado anteriormente, o contato de uma MTI com soluções provoca a neutralização dos grupos de troca, reduzindo a capacidade de troca e o grau de inchamento da membrana.

Karas et al. (86) avaliaram três métodos analíticos para determinação da capacidade de troca, a titulação potenciométrica, a titulação com eletrodo de íon seletivo e a espectrometria de absorção molecular no UV-VIS. Dentre os métodos avaliados, a titulação potenciométrica mostrou-se com menor taxa de erro. Além disso, Karas et al. (86) verificaram que a capacidade de troca de membranas heterogêneas foi superior à de membranas homogêneas, devido ao fato de que a membrana heterogênea possuía em sua estrutura dois tipos de grupos funcionais aniônicos, um forte e um fraco. Tal comportamento também foi observado para a

membrana PC 200 D, lembrando que essa possui ambos os tipos de grupos funcionais, o que propiciou os valores de capacidade de troca serem superiores aos obtidos na membrana heterogênea.

Somovila et al. (143) relatam também que uma membrana homogênea possui maior concentração de cargas fixas do que a heterogênea, fato que proporciona a esta valores de capacidade de troca superiores.

Segundo Gualloussi et al. (15), que observaram o envelhecimento de membranas catiônicas e aniônicas a partir do monitoramento de suas propriedades e alterações estruturais, após a utilização dessas em um processo de eletrodialise por dois anos. Os autores (15) observaram alterações em ambas membranas a partir da análise por FTIR-ATR. Foi verificado o aparecimento de picos no espectro da membrana aniônica, atribuídos ao *fouling* de material orgânico. Nas membranas catiônicas, os autores observaram a queda na frequência e o desaparecimento de picos referentes aos grupos funcionais. Juntamente com tais resultados, as membranas catiônicas estudadas apresentaram queda de cerca de 16% no grau de inchamento e 71% de sua capacidade de troca. Ambos resultados foram atribuídos à perda parcial dos grupos funcionais das membranas.

5.1.2.2.3 Resistência elétrica e densidade de corrente limite

Conforme descrito no item 4.3.2.2.3, as membranas novas e envelhecidas de cada tipo foram avaliadas por cronopotenciometria, a fim de investigar alterações estruturais e em suas propriedades eletroquímicas.

A Figura 57 apresenta as curvas corrente-voltagem obtidas a partir da avaliação das membranas HDX 200 antes e após ao envelhecimento. A partir da avaliação das curvas foi possível determinar a resistência elétrica do sistema (R_{m+s}), a resistência elétrica da solução (R_s), a resistência elétrica aparente da membrana (R_m) e a densidade de corrente limite (i_{lim}), dados apresentados pela Tabela 20.

Figura 57 – Curvas corrente-potencial das membranas HDX 200 nova e envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h.

Tabela 20 – Valores extraídos das curvas corrente-voltagem das membranas HDX 200 nova e envelhecidas.

Amostras	R_{M+S} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{lim} (mA/cm^2)	R_M ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
HDX 200 NOVA	12,5	1,0	9,0	
HDX 200 - 100h	13,6	0,9	10,1	
HDX 200 - 200h	11,1	1,4	7,6	3,5
HDX 200 - 300h	11,5	1,2	8,0	
HDX 200 - 400h	11,4	1,2	7,9	

A partir dos dados apresentados pela Tabela 20 e da Figura 57, pôde-se verificar que a resistência elétrica das membranas HDX 200 envelhecidas mostraram uma redução de cerca de 19%, quando comparado com ao resultado obtido para a membrana nova. As membranas HDX 200 nova e envelhecida por 100h apresentaram valores próximos de resistência, ou seja, em 100h de contato não houve alteração estrutural que proporcione-se modificações na resistência da membrana. Conforme apresentado no item 5.1.2.1, que apresentou o resultado de MEV-EDS da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 1% v/v por 100h, nesta não foi observado sinais de degradação de sua estrutura.

Segundo Ghalloussi et al. (15), a taxa de deterioração de uma membrana durante o envelhecimento é representada pelo aumento da densidade de corrente limite que essa atinge em função do tempo de uso. A partir dos resultados apresentados para a membrana HDX 200 na Tabela 20, o processo de envelhecimento efetuado nesse estudo não proporcionou tal alteração.

A Figura 58 e a Tabela 21 apresentam os resultados referentes aos ensaios eletroquímicos realizados nas membranas PC 200 D nova e envelhecidas em CuHEDP 1% v/v.

Figura 58 - Curvas corrente-potencial das membranas PC 200 D nova e envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 400h.

Tabela 21 - Valores extraídos das curvas corrente-voltagem das membranas PC 200 D nova e envelhecidas.

Amostras	R_{M+S} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{lim} (mA/cm^2)	R_M ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PC 200 D NOVA	13,4	0,7	9,9	
PC 200 D- 100h	13,9	0,9	10,4	
PC 200 D - 200h	15,1	1,4	11,6	3,5
PC 200 D - 300h	15,8	1,4	12,3	
PC 200 D - 400h	17,1	1,5	13,6	

Segundo a Figura 58, pôde-se verificar que o formato das curvas corrente-voltagem para as membranas homogêneas distingue-se das heterogêneas. Conforme observado por Choi et al. (152), a segunda região da CVC de uma membrana heterogênea tende a ser mais definida do que em uma membrana homogênea, pois o transporte iônico ocorre mais facilmente por uma estrutura característica da membrana homogênea.

A partir da Tabela 21, pôde-se observar que o aumento da resistência elétrica da membrana PC 200 D foi superior ao observado na membrana HDX 200, o que foi atribuído à diferença de grupos funcionais que as compõem. Em outro estudo, Choi et al. (153) cita a influência dos grupos funcionais aminas na resistência elétrica das membranas, sendo que as membranas compostas pela amina terciária, de caráter fraco, não sofrem total ionização quando em solução, devido à conversão que essa ligação sofre para uma amina neutra. Com esse processo de conversão, a resistência da membrana tende a ser superior do que em uma membrana composta apenas pela amina quaternária, que em mesmas condições, atinge total ionização.

Analogamente ao observado nas membranas heterogêneas, a densidade de corrente limite das membranas homogêneas não apresentou um aumento que representou sinais de degradação.

5.1.2.2.4 Permeabilidade

Tal como relatado no item 3.3.3.1, a permeabilidade indica em porcentagem a quantidade de contra-íons que a membrana transporta. Para tal avaliação, foram utilizados os parâmetros descritos no item 4.3.2.2.4, que a partir de uma célula de três compartimentos, a membrana em estudo, e as soluções de NaCl em concentrações distintas, foram obtidos os valores de permeabilidade das membranas novas e envelhecidas em CuHEDP 1% v/v.. As membranas novas foram avaliadas de maneira semelhante, uma vez que as especificações dadas pelos fornecedores foram obtidas com soluções de KCl. No entanto, os valores obtidos experimentalmente foram semelhantes às especificações registradas no item 4.2.

A Figura 59 apresenta os valores em porcentagem obtidos na determinação da permeabilidade de ambas membranas aniônicas, PC 200 D e HDX 200, novas e envelhecidas. Observou-se que o envelhecimento causou a redução da

permeabilidade das membranas PC 200 D e HDX 200 em função do tempo de contato. A homogênea atingiu uma queda de cerca de 10% e a heterogênea cerca de 4,2%, quando comparadas com as membranas novas.

Figura 59 – Permeabilidade das membranas HDX 200 e PC 200 D anteriormente e posteriormente ao envelhecimento em solução de CuHEDP 1% v/v por 400h.

Tal como observado na capacidade de troca, no grau de inchamento, pela análise de FTIR-ATR e pela análise termogravimétrica, ambas membranas sofreram alterações estruturais com relação aos seus grupos funcionais. A redução da permeabilidade observada para ambas membranas pode estar relacionada com a concentração de grupos funcionais da membrana. Conforme relatado no item 5.1.2.2.2, tais alterações foram atribuídas à neutralização das cargas fixas dos grupos funcionais decorrente do contato das membranas com as soluções de envelhecimento (12,151).

5.1.3 Avaliação das membranas envelhecidas no sistema de ED

Conforme relatado no item 4.3.3, a membrana HDX 200 foi submetida a um ensaio em um sistema de eletrodialise com cinco compartimentos durante 400h.

A partir do ensaio de eletrodialise, realizou-se o envelhecimento das membranas heterogêneas HDX durante um total de 400h, sendo que, a cada 100 horas de ensaio, o sistema era interrompido e a membrana era avaliada por

cronopotenciometria. O objetivo desse ensaio foi de acompanhar as alterações no transporte de íons pela membrana do compartimento central em direção ao concentrado de ânions, em função do tempo.

As informações obtidas pelas curvas CVC referem-se à densidade de corrente limite e à resistência elétrica do sistema, e estão apresentadas na Figura 60.

Figura 60 - Curvas corrente-potencial das membranas HDX 200 envelhecidas no sistema de ED por 400h.

Tabela 22 - Valores extraídos das curvas corrente-voltagem das membranas HDX 200 envelhecidas no sistema de ED por 400h.

Amostras	R_{M+s} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{lim} (mA/cm^2)
HDX 200 NOVA	12,52	0,99
HDX 200 - 100h	29,37	0,98
HDX 200 - 200h	29,29	N.D
HDX 200 - 300h	36,86	N.D
HDX 200 - 400h	41,75	N.D

N.D. – não detectado

A partir da Figura 60 e da Tabela 22, foi possível observar que, no decorrer do ensaio de eletrodialise, a membrana HDX 200 mostrou aumento de sua resistência elétrica aparente. Outro fato observado foi a alteração na passagem da região ôhmica para a região de difusão, caracterizado pela ausência de uma densidade de corrente

limite definida. Tais resultados podem indicar que, durante o período de operação, a membrana sofreu alterações decorrentes do processo de separação. O aumento da resistência elétrica pode ter sido decorrente do *fouling*, incrustações de espécies orgânicas, provenientes da solução de CuHEDP 1% v/v. A descaracterização das curvas e a incapacidade de determinação das densidades de corrente limites das membranas após 200h de ensaio indicam que a estrutura da membrana sofreu alterações.

A Figura 61 apresenta as membranas HDX 200 utilizadas no compartimento de concentrado de ânions no sistema de eletrodialise após 100h e 400h de operação. Foi possível observar que os resíduos na superfície da membrana durante o ensaio se intensificaram. Deve-se destacar que tal resultado foi proveniente do processo de separação das soluções empregadas no sistema.

Figura 61 – Membrana HDX 200 do compartimento concentrado de ânions após 100h de operação (A) e após 400h (B).

Além dos resultados obtidos, durante o ensaio de ED, foi realizado um monitoramento da condutividade e do pH dos cinco compartimentos. As soluções diluídas foram substituídas ao alcançarem condutividades inferiores a $0,2\text{mS.cm}^{-1}$. Além disso, observou-se a redução do pH e da condutividade no compartimento do diluído e o aumento da condutividade nos demais compartimentos, indicando que os íons do diluído estavam sendo concentrados nos locais respectivos.

5.1.4 Comparação entre membranas envelhecidas no sistema de ED e sob imersão

A fim de comparar o efeito do envelhecimento por imersão e no sistema de eletrodialise, amostras de membranas envelhecidas, em ambos sistemas foram submetidas ao ensaio de extração e à avaliação da eficiência de agentes de limpeza.

5.1.4.1 Comparação do percentual de extração

Conforme o descrito no item 4.3.3.1.1, o ensaio de extração em uma célula de três compartimentos foi realizado com a membrana nova, com a membrana envelhecida em contato com CuHEDP 1% v/v por 400h e com a membrana que esteve em operação no sistema de ED pelo mesmo período. O ensaio de extração foi realizado durante seis horas. Para determinar o valor da densidade de corrente a ser aplicada no ensaio de extração, foi realizada uma CVC desse sistema, em uma célula de três compartimentos. A CVC obtida com a membrana nova é apresentada na Figura 62.

Figura 62 - Curva corrente-potencial da membrana HDX 200 nova para determinação da densidade de corrente limite do ensaio de extração.

A partir do valor obtido para densidade de corrente limite desse sistema, $0,48 \text{ mA/cm}^2$, foi realizado o ensaio de extração, sendo retiradas alíquotas a cada 3h. As amostras foram encaminhadas à análise química por EDX e as medições de condutividade e pH foram realizadas. Semelhantermente ao observado no ensaio de eletrodialise, o pH do compartimento central e do anodo apresentou diminuição de seus valores, enquanto o compartimento do catodo indicou aumento do pH. Tal comportamento é devido às reações de oxirredução nos eletrodos, além da reação de dissociação da água (82).

A Figura 63 apresenta as taxas de desmineralização (TD) resultante dos ensaios de extração para as membranas HDX 200 nova e envelhecidas. A partir disso, foi possível observar que a membrana nova foi a que apresentou maior TD. Com relação às duas membranas envelhecidas, obteve-se uma diferença entre as taxas de desmineralização de cerca de 9% nas primeiras três horas e 5% ao término do ensaio.

Figura 63 – Taxa de desmineralização (TD) das amostras coletadas em três e seis horas do ensaio de extração das membranas HDX 200.

Sabendo-se que em valores de pH 10, todo o cobre se encontra complexado como CuHEDP^{2-} , o ensaio de extração foi realizado a fim de avaliar o percentual de extração de tal espécie (6). Assim, foi obtido o percentual de extração de cobre para ambas membranas, apresentado pelas Figura 64.

Figura 64 – Percentual de extração de cobre durante o ensaio de extração para as membranas HDX 200 nova e envelhecidas.

Conforme apresentado pela Figura 64, foi possível observar que a membrana nova foi a que apresentou maior percentual de extração. No entanto, ao comparar as membranas envelhecidas, percebeu-se que, em 6 horas de ensaio essas apresentaram um Ep de cerca de 14% para a envelhecida sob imersão e 18% para a envelhecida no ensaio de eletrodialise. Além disso, pode-se observar que ambas membranas envelhecidas ainda apresentam cerca de 50% da capacidade de extração comparada com a membrana nova.

5.1.4.2 Avaliação de eficiência dos agentes de limpeza

Tal como descrito no item 4.3.3.1.2, as membranas envelhecidas em CuHEDP 1% v/v por 100h foram submetidas à lavagem com agentes de limpeza, um ácido e um básico, em concentrações diferentes. Essa avaliação foi realizada em triplicata e em ambas membranas. A Figura 65 e a Figura 66 apresentam as eficiências de lavagem, em porcentagem, de cada agente para a remoção de cobre e HEDP.

Figura 65 – Comparação entre as eficiências percentuais das soluções de lavagem para remoção de cobre.

Figura 66 - Comparação entre as eficiências percentuais das soluções de lavagem para remoção de HEDP.

A partir desses resultados, foi possível observar que a solução de NaOH 1mol/L permitiu a remoção de 92,3% de cobre e 88,08% de HEDP em ambas membranas, que foram os maiores valores obtidos.

Conforme descrito no item 4.3.3.1.2, após a seleção do agente de lavagem que apresentou maior eficiência foi utilizado nas membranas envelhecidas no sistema de ED e em contato com CuHEDP 1% v/v por 100h. Em seguida, foram avaliadas pelo ensaio cronopotenciométrico.

A Figura 67 e Figura 68 apresentam as curvas corrente-potencial das membranas HDX 200 envelhecidas por 100h em ambos sistemas de envelhecimento, anteriormente à etapa de lavagem com NaOH 1mol/L e após tal etapa.

Figura 67 – Curvas corrente-voltagem da membrana HDX 200 envelhecida em CuHEDP 1% por 100h e após a lavagem com NaOH 1,0mol/L.

Figura 68 - Curvas corrente-voltagem da membrana HDX 200 envelhecida no sistema de ED por 100h e após a lavagem com NaOH 1,0mol/L.

Conforme apresentado pela Figura 67 e da Figura 68 pôde-se observar que a lavagem com a solução alcalina escolhida resultou no aumento da densidade de corrente limite das membranas e na redução dos valores de resistência elétrica do sistema. Os aumentos dos valores de densidade de corrente limite representam que a membrana após a lavagem suporta uma quantidade de corrente superior à estabelecida após o envelhecimento. Enquanto com relação à redução dos valores de resistência elétrica, esses comprovam a eficiência da lavagem devido à remoção da incorporação iônica que proporcionou o aumento da resistência elétrica após o envelhecimento. Tais resultados indicam que o processo de lavagem pôde aumentar a vida útil de ambas membranas, viabilizando o reuso dessas em um sistema de eletrodialise (11,16).

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões foram estabelecidas:

1. Observou-se que as membranas aniônicas estudadas apresentaram comportamentos distintos durante o envelhecimento. Essa distinção foi atribuída ao fato dessas possuírem morfologia e caráter hidrofílico diferentes, além da membrana homogênea possuir dois grupos funcionais. Além disso, verificou-se que a membrana PC 200 D apresentou menores alterações estruturais e de propriedades com relação a membrana HDX 200, durante as 400h de envelhecimento.
2. A avaliação da concentração das soluções e da variação de pH permitiu verificar que o sistema que apresentou maiores alterações foi o da solução CuHEDP 1% v/v-HDX 200, devido à baixa concentração de íons da solução e a membrana HDX 200 possuir uma permeabilidade superior à da membrana PC 200 D. Entretanto, não foi observada relação entre a concentração das soluções de envelhecimento e as alterações observadas em ambas membranas.
3. A caracterização microestrutural e térmica permitiu identificar as modificações estruturais das membranas aniônicas. Tais alterações foram decorrentes do envelhecimento, identificadas a partir dos sinais de incorporação iônica e as alterações estruturais nos grupos funcionais. Entretanto, as alterações observadas não indicaram condições de descarte das membranas.
4. As alterações observadas nas propriedades das membranas envelhecidas, por imersão, indicaram cerca de 50% de redução da capacidade de troca para a membrana HDX 200 e 16% para a PC 200 D. Os resultados foram atribuídos à modificação dos grupos funcionais, observados também pelas análises TGA, FTIR-ATR e a partir do decréscimo da permeseletividade.
5. A presença da amina terciária na membrana homogênea e o fato dessa ser menos hidrofílica que a heterogênea, influenciou no aumento dos valores de resistência elétrica, nas variações entre os valores de grau de inchamento e de capacidade de troca.
6. Observou-se que a resistência elétrica da membrana HDX 200 envelhecida no sistema de ED aumentou cerca de três vezes quando comparada com o

envelhecimento por imersão. Tal ocorrência foi relacionada ao *fouling* que ocorreu com mais intensidade no sistema de ED.

7. Apesar da observação de alterações nas propriedades das membranas, a avaliação das membranas envelhecidas, pelo ensaio de extração, permitiu verificar que ambas membranas envelhecidas ainda possuem capacidade de separar o CuHEDP^{2-} de uma solução.
8. A avaliação entre os diferentes agentes de limpeza permitiu detectar que a solução de NaOH 1mol/L apresentou maior eficiência na remoção de íons incorporados em ambas membranas envelhecidas, além de ter permitido a restauração de cerca de 17% dos valores de densidade de corrente limite, proporcionando o aumento de sua vida útil.

REFERÊNCIAS

- 1 Valenzuela, J.C.G. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. Segunda edição. São Paulo: Páginas e Letras, 2008. cap. 4, p. 34-40.
- 2 RIO DE JANEIRO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Instituto Estadual do Ambiente. **Gestão Ambiental - Galvanoplastia, orientações para o controle ambiental**. Segunda Edição. Rio de Janeiro: 2014.cap1, p 6-9.
- 3 Simas, R. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto**. 2007.148 f. Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.
- 4 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS. **NBR10004**: Classificação de resíduos sólidos. 2006. 71 p.
- 5 Vargas, C. **Estudo da eletrodeposição de cobre a partir de banhos alcalinos isentos de cianeto**, 2008, p. 221. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.
- 6 Scarazzato, T. **Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodialise**, 2013, 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.
- 7 Mulder, M. **Basic principles of membrane technology**. Enschede, The Netherlands: Kluwer Academic, 1996.
- 8 Regula, C.; Carretier, E.; Wyart, Y; Ge'san-guiziou, G.; Vicent, A.; Boudout, D.;Moulin, P. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: a review. **Water research**, v. 56, p. 325–65, 2014.
- 9 Kneifel, K, Hattenbach, K. Properties and long-term behavior of Ion Exchange Membranes.**Desalination**. v. 34, p. 77–95, 1980.
- 10 Robinson, S.; Abdullah, S. Z.; Bérubé, P.; Le-Clech, P. Ageing of membranes for water treatment: Linking changes to performance. **Journal of Membrane Science**, v. 503, p. 177–187, 2016.
- 11 Streit, K.F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise**. 2011. 182 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: 2011.
- 12 Ghalloussi, R.; Garcia-Vasquez, W.; Bellakhal, N.; Larchet, C.; Dammak, L.; Huguet, P.; Grande, D. Ageing of ion-exchange membranes used in electrodialysis: Investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 2, p. 270–275, 2011.

- 13 Dammak, L.; Larchet, C.; Grande, D. Ageing of ion-exchange membranes in oxidant solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 43–47, 2009.
- 14 Garcia-Vasquez, W.; Ghalloussi, R.; Dammak, L.; Larchet, C.; Nikonenko, V.; Grande, D. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 104–116, 2014.
- 15 Ghalloussi, R.; Garcia-Vasquez, W.; Chaabane, L.; Dammak, L.; Larchet, C.; Deabate, S.V.; Nevakshenova, E.; Nikonenko, V.; Grande, D.. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 68–78, 2013.
- 16 Garcia-Vasquez, W.; Dammak, L.; Larchet, C.; Nikonenko, V.; Grande, D. Effects of acid–base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 507, p. 12–23, 2016.
- 17 Garcia-Vasquez, W.; Dammak, L.; Larchet, C.; Nikonenko, V.; Pismenskaya, N.; Grande, D.. Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electrodialysis stack. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 255–265, 2013.
- 18 Santos, W.A.T. **Galvanoplastia de Metais Preciosos**. Conselho Regional de Química - IV Região, São Paulo: 2010. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/sms/files/file/galvano_mpreciosos_2010%20\[Modo%20de%20Compatibilidade\].pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/galvano_mpreciosos_2010%20[Modo%20de%20Compatibilidade].pdf)>. Acesso em: 13 de fevereiro de 2017.
- 19 Oliveira, D.L.B. **Estudo do processo galvânico do zinco alcalino sem cianeto na indústria metalúrgica**, 2014, 27 p. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- 20 Panossian, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed, v. 2. São Paulo: IPT, p. 572-612, 1993.
- 21 Schlesinger, M.; Paunovic, M. Part a electrochemical aspects. **Modern Electroplating (5th edition)**, p. 1–32, 2010.
- 22 Martins, G.F. **Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banhos Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 142 p. 2009.
- 23 Winand, R. Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys. In: **Modern Electroplating**. WILEY-VCH, 5th edition, 2011, p. 285–307.
- 24 Bradaschia, C. Corrosão e tratamentos superficiais dos metais. Associação Brasileira de Tratamento de superfícies, São Paulo, p 508, 1971.
- 25 Snyder, D.D. Preparation for Deposition. In: **Modern Electroplating**. WILEY-VCH, 5th edition, 2011, p. 507–512, 2011.

- 26 Reimberg, A. Pré- tratamento químico e eletrolítico. In: **Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies**. São Paulo: ABTS, 2010, p. 15.
- 27 Dini, Jack W; Snyder, D.D. Electrodeposition of copper. In: **Modern Electroplating**. WILEY-VCH, 5th edition, 2011, p. 45–47.
- 28 Manjkow, J.; Levine Dana Electrodeposition of Nickel on Copper. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 9, p. 809, 1986.
- 29 Universo, C. **Banho de cobre**. 2015. Disponível em: <<http://www.cromacaouniverso.com.br/galvanoplastia.html>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2015.
- 30 Tomkiewicz, M. Environmental Aspects of Electrodeposition. **Modern Electroplating**, WILEY-VCH, 5th edition, p. 555–571, 2011.
- 31 Junior, R.R. Tratamento de efluentes residuais industriais. In: **ABTS - Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies**. São Paulo, Brazil: 2010, p. 12
- 32 Colares, C., Júnior, E., Colares, E.C.G., Costa, O.S. Estudo de caso do tratamento de efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia. In: **V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação**. Goiás: 2010, p. 1–9.
- 33 Simas, R., Pawlosky, U. Alternativa de tratamento de efluentes galvânicos contendo cianetos com remoção e reutilização dos contaminantes. In: **III Interfinish Latino Americano**. São Paulo: 2007, p. 454–461.
- 34 Schneider Luís, I. **Modo alternativo de tratamento de efluentes com presença de cianeto**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Industrial), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 35 Dash, R.R.; Gaur, A.; Balomajumder, C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 1, p. 1–11, 2009.
- 36 Simeonova, F.; Fishbein, L. **HYDROGEN CYANIDE AND CYANIDES : HUMAN HEALTH ASPECTS** - Concise International Chemical Assessment Document 61, World Health Organization, Geneva: 2004.
- 37 Casagrande, D.F.M. **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto**. Dissertação de mestrado (Qualidade Ambiental), Centro Universitário Fee Vale. Vila Nova, Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul. 76 p., 2009.
- 38 NETO, H.M.. Tratamento de efluente líquido de galvanoplastia. **Revista TAE**. Disponível em: < <http://www.revistatae.com.br/noticialnt.asp?id=8021>>. Acesso em: 28 de dezembro de 2015.
- 39 Sillos, R.M. Eletrodeposição do zinco e suas ligas. In: **ABTS - Associação**

Brasileira de Tratamento de Superfícies. São Paulo: 2010, p. 100–111.

40 Inamuddin; Luqman, M. **Ion Exchange Technology I - Theory and Materials.** Springer, Volume 10, p. 347, 2012.

41 Choppin, G.R. Solvent Extraction Principles and Practice. **Solvent Extraction Principles and Practice**, v. Second Edt, p. 81–108, 2004.

42 Vogel, A. (1905). *Química Analítica Qualitativa.* New York, 5th, 696.

43 Spier, L.R. Eletrodeposição de cobre e suas ligas. **ABTS - Associação Brasileira de Tratamento de Superfícies.** São Paulo: 2010, p. 13.

44 Nogueira, L.; Pasqualetto, A. **Plano de prevenção de riscos ambientais (PGRA) para empresas de galvanoplastia.** Goiânia: PUC - Goiânia, Departamento de Engenharia Ambiental, 2008.

45 Silva, G.P. Da; Freire, N.S.; De Matos, Diogo E. Correia, Adriana N, De Lima-Neto, Pedro. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 15–19, 2006.

46 Popov, K.; Rönkkömäki, H.; Lajunen, L.H.J. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (**IUPAC technical report**). *Pure and applied chemistry*, v. 73, n. 10, p. 1641–1677, 2001.

47 Rajendran, S; Apparao, B V; Palaniswamy, N.. Corrosion inhibition by HEDP-Zn²⁺ system for mild steel in low chloride media. **Electrochemistry**, v. 15, p. 131–134, 1999.

48 Boulahlib-Bendaoud, Y.; Ghizellaoui, S. Use of the HEDP for the inhibition of the tartar of ground waters. **Energy Procedia**, v. 18, p. 1501–1510, 2012.

49 Nowack, B. Environmental chemistry of phosphonates. **Water research**, v. 37, n. 11, p. 2533–46, 2003.

50 Fischer, K. Distribution and elimination of HEDP in aquatic test systems. **Water Research**, v. 27, n. 3, p. 485–493, 1993.

51 Jaworska, J.; Genderen-Takken, H. Van; et al. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. **Chemosphere**, v. 47, n. 6, p. 655–665, 2002.

52 Kowalik-Jankowska, T.; Pietruszka, M.; Jezierska, J., Matczak-Jon, E., Kafarski, P. Copper(II) complexation by (pyridinyl)aminomethane-1,1-diphosphonic acid derivatives; spectroscopic and potentiometric studies. **Polyhedron**, v. 30, n. 7, p. 1274–1280, 2011.

53 Deluchat, V. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters. **Talanta**, v. 44, n. 5, p. 897–907, 1997.

54 Scott, K. **Handbook of Industrial Membranes.** Elsevier, p 521-572 1998.

- 55 Strathmann, H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes. **Membrane Science Technology**. Amsterdã: Elsevier, v.9.2004, p. 1–300.
- 56 Tanaka, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis. **Journal of Membrane Science**. v. 203, n. July 2001, p. 227–244, 2002.
- 57 Habert, A.C.; Borges, C.P.; Nobrega, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: Série Escola Piloto de Engenharia Química, 181 p. 2006.
- 58 Scarazzato, T.; Buzzi, D.C.; Bernardes, A. M., Espinosa, D. C. R.. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 241–250, 2014.
- 59 Güvenç, A.; Karabacakolu, B. Use of electrodialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater. **Desalination**, v. 172, n. 1, p. 7–17, 2005.
- 60 Borges, F.J. **Integração dos processos de eletrodiálise e de degradação fotoquímica para o fenol**. 2009, p. 160. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
- 61 Machado, M. de B. **Avaliação do processo de eletrodiálise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), p 128. Departamento da Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: 2008.
- 62 Benvenuti, T., Krapf, R.S., Sturm, L. O., Rodrigues, M. A. S., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. Avaliação do emprego da eletrodiálise no tratamento de efluentes de Galvanoplastia. In: **XX Simpósio Brasileiro de Recursos hídricos**. Rio Grande do Sul: 2013, p. 1–8.
- 63 Baldasso, C., Tessaro, I.C., Ruver, G. S. Desmineralização do soro de leite através da eletrodiálise. In: **VII Oktoberforum - PPGEQ**. Rio Grande do Sul: 2009, p. 22.
- 64 Valero, D.; García-García, V.; Expósito, E., Aldaz, A., Montiel, V. Application of electrodialysis for the treatment of almond industry wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 580–589, 2015.
- 65 Santos, L.C.M. dos. **Integração do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ e eletrodiálise no tratamento de efluentes oriundo do processo de tingimento de ágatas**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), p. 60. Centro Universitário Univates, Lajeado, Rio Grande do Sul: 2012.
- 66 Bruggen, B. Van der; Koninckx, A.; Vandecasteele, C. Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. **Water research**, v. 38, n. 5, p. 1347–53, 200.
- 67 Marder, L.; Sulzbach, G.O.; Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 610–615, 2003.

- 68 Sata, T. **Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application**. Tokuyama, Japão. RS-C.p 89 -134. In: 2004,
- 69 Sata, T. Properties, characterization and microstructure of Ion Exchange Membranes. In: **Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application**. Tokuyama, Japan: 2004, p. 314.
- 70 Berezina, N.P.; Kononenko, N.A.; Dyomina, O A, Gnusin, N P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. **Advances in colloid and interface science**, v. 139, n. 1–2, p. 3–28, 2008.
- 71 Vogel, C.; Meier-Haack, J. Preparation of ion-exchange materials and membranes. **Desalination**, v. 342, p. 156–174, 2014.
- 72 Ho, W.S.W.; Sirkar, K.K. **Membrane Handbook**. Springer Science Business Media, 2001.
- 73 Marder, L. **Emprego da técnica de eletrodialise no tratamento de solução aquosas contendo cádmio e cianeto**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p 9 - 19, 2002.
- 74 Yang, H.-C.; Luo, J.; Lev. Y., Shen, P., Xu,Z.. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry. **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 42–59, 2015.
- 75 Xu,Z., Huang, X., Wan, L.. **Surface Engineeering of Polymer Membranes**. 1. ed, v. 1. China.Springer. p.79. 2009.
- 76 Sorenson, T. S. **Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes**. 1. ed, v. 1. Nova York, Estados Unidos. p. 1040.1999.
- 77 Kang, K.; Kwon, B.; Choi, S. W., Lee, J., Kim, D.. Properties and morphology study of proton exchange membranes fabricated from the pendant sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers composed of hydrophobic and hydrophilic multi-blocks for fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16443–16456, 2015.
- 78 Parvizian, F.; Hosseini, S.M.; Hamidi, A.R., Madaeni, S.S., Moghadassi, A.R.. Electrochemical characterization of mixed matrix nanocomposite ion exchange membrane modified by ZnO nanoparticles at different electrolyte conditions “pH/concentration.” **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 6, p. 2878–2887, 2014.
- 79 Zerdoumi, R.; Oulmi, K.; Benlismane, S.. Electrochemical characterization of the CMX cation exchange membrane in buffered solutions: Effect on concentration polarization and counterions transport properties. **Desalination**, v. 340, p. 42–48, 2014.
- 80 Korzenowski, C. **Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente**

contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande de Sul. Rio Grande do Sul:Porto Alegre. p. 230, 2007.

81 Marder, L.; Ortega Navarro, E.M.; Herranz, V.P., Bernarde, A. M., Ferreira, J.Z.. Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1, p. 267–275, 2006.

82 Scarazzato, T.; Buzzi, D.C.; Bernarde, A. M., Tenório, J.A.S., Espinosa, D.C. R.. Current-voltage curves for treating effluent containing HEDP: Determination of the limiting current. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 831–836, 2015.

83 Zuo, X.; Wang, L.; He, J., Li, Z., Yu, S.. SEM-EDX studies of SiO₂/PVDF membranes fouling in electrodialysis of polymer-flooding produced wastewater: Diatomite, APAM and crude oil. **Desalination**, v. 347, p. 43–51, 2014.

84 Ghalloussi, R.; Chaabane, L.; Larchet, C., Dammak, L., Grande, D.. Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis for food industry. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 229–234, 2014.

85 Nagarale, R.K.; Gohil, G.S.; Shahi, V.K., Trivedi, G.S., Rangaranjan, R.. Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 162–171, 2004.

86 Karas, F.; Hnát, J.; Paidar, M., Schauer, J. Bouzek, K.. Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 5054–5062, 2014.

87 Rodrigues, M.A.S.; Korzenovski, C.;Gondran, E. Bernardes, A. M., Ferreira, J.Z.. Evaluation of changes on ion-selective membranes in contact with zinc-cyanide complexes. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1–2, p. 140–147, 2006.

88 Kerres, J.; Cui, W.; Junginger, M.. Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU crosslinked PSU blend membranes by alkylation of sulfinate groups with dihalogenoalkanes. **Journal of Membrane Science**, v. 139, n. 2, p. 227–241, 1998.

89 Sata, T. Properties, characterization and microstructure of Ion Exchange Membranes. In: **Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application**. Tokuyama, Japan: 2004, p. 314.

90 Wen, T.; Solt, G.S.; Gao, D.W.. Electrical resistance and coulomb efficiency of electrodialysis (ED) apparatus in polarization. **Journal of Membrane Science**, v. 114, n. 2, p. 255–262, 1996.

91 Długołęcki, P.; Ogonowski, P.; Metz, S.J., Saakes, M., Nijmeijer, K., Weeling, M..

On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. **Journal of Membrane Science**, v. 349, n. 1–2, p. 369–379, 2010.

92 Wang, Y.; Wang, A.; Zhang, Xu, Xu, T.. The concentration, resistance, and potential distribution across a cation exchange membrane in 1:2 (Na₂SO₄) type aqueous solution. **Desalination**, v. 284, p. 106–115, 2012.

93 Galama, A.H.; Hoog, N.A.; Yntema, D.R.. Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems. **Desalination**, v. 380, p. 1–11, 2016.

94 Nagarale, R.K.; Gohil, G.S.; Shashi, V.K.. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. **Advances in colloid and interface science**, v. 119, n. 2–3, p. 97–130, 2006.

95 Moya, A.A. The differential capacitance of the electric double layer in the diffusion boundary layer of ion-exchange membrane systems. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 249–258, 2015.

95 Zhang, W.; Ma, J.; Wang, P., Wang, Z. Shi, F., Liu, H.. Investigations on the interfacial capacitance and the diffusion boundary layer thickness of ion exchange membrane using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, 2015.

97 Lonsdale, H.K. Transport mechanisms in membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 45, n. 1–2, p. 191–192, 1989.

98 Chaabane, L.; Dammak, L.; Grande, D., Larchet, C., Huguet, P., Nikonenko, S.V., Nikonenko, V.V.. Swelling and permeability of Nafion®117 in water–methanol solutions: An experimental and modelling investigation. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1–2, p. 54–64, 2011.

99 Hilal, N.; Khayet, M.; Wright, C.. **Membrane Modification, Technology and Application**. CRC Press, Nova York, Estados Unidos. p. 510, 2012.

100 Curcio, E.; Profio, G. Di; Fontananova, E., Drioli, E.. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment. Materials, Processes and Applications. Elsevier. v1, 624. 2015.

101 Nunes, S.; Peinemann, K. **Membrane technology: in the chemical industry**. 2. e.. Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha. p.358, 2006.

102 Baker, R. **Membrane Technology and Applications**. California: WILEY, 2004.

103 Costa, R.F.D.; Klein, C.W.; Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z.. Evaluation of the electrodialysis process for the treatment of metal finishing wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 540–547, 2002.

104 Hong, J.G.; Zhang, B., Glabman, S., Uzal, N., Dou, X., Zhang, H.. Potential ion exchange Membranes and system performance in reverse electrodialysis for Power

Generation: A Review. **Journal of Membrane Science**, v. 486, p. 71–88, 2015.

105 Strathmann, H. Electrodialysis and related processes. **Membrane separation technology, principles and applications**, p. 718, 1995.

106 Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, n. 3, p. 268–288, 2010.

107 Fidaleo, M.; Moresi, M. Electrodialysis applications in the food industry. **Advances in food and nutrition research**, v. 51, p. 265–360, 2006.

108 Vafakhah, S.; Bahrololoom, M.E.; Bazarganlari, R., Saeedikhani, M.. Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 356–361, 2014.

109 Benvenuti, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**, 2012, 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

110 Marder, L.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z.. et al. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system. **Separation and Purification Technology**, v. 37, n. 3, p. 247–255, 2004.

111 Galuchi, T.D.P. **Montagem e caracterização de unidade de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 79 p. 2010.

112 Environmental Technology Best Practice Programme. Cost-effective membrane technologies for minimising wastes and effluents. Accepta. Acessado em: 20 de julho de 2016. www.spice3.eu/IT/component/docman/doc.../336-accepta-membrane-technology

113 Field, R. Fundamentals of Fouling. **Membrane Technology**. Enschede, The Netherlands: Kluwer Academic, 1996. v. 4, p. 1–23, 2010.

114 Lee, H.J.; Hong, M.K.; Han, S., Shim, J., Moon, S. Analysis of fouling potential in the electrodialysis process in the presence of an anionic surfactant foulant. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 2, p. 719–726, 2008.

115 Li, Y S.; Zhao, T.S.; Yang, W. W. Measurements of water uptake and transport properties in anion-exchange membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 5656–5665. Elsevier, 2010.

116 Lee, S.; Aurelle, Y.; et al. Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil. **Journal of Membrane Science**, v. 19, n. 1, p. 23–38, 1984.

117 Lee, H.-J.; Hong, M.-K.; et al. Fouling of an anion exchange membrane in the electrodialysis desalination process in the presence of organic foulants. **Desalination**,

v. 238, n. 1–3, p. 60–69, 2009.

118 Mikhaylin, S.; Bazinet, L. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2015.

119 Yip, N.Y.; Vermaas, D.A.; Nijmeijer, K., Elimelech, M.. Thermodynamic, energy efficiency, and power density analysis of reverse electrodialysis power generation with natural salinity gradients. **Environmental Science and Technology**, 2014.

120 Wijmans, H. Concentration Polarization. In: **Membrane separation technology, principles and applications**. USA: Academic Press, 2000, p. 1682–1687.

121 Arribas, P.; Khayet, M.; García-Payo, M.C., Gil, L.. **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment**. Elsevier, 2015.

122 Guo, H.; Wyart, Y.; Perot, J., Nauleau, F.,Moulin, P.Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review. **Water Research**, v. 44, n. 1, p. 41–57, 2010.

123 Shi, X.; Tal, G.; Hankins, N., P.Gitis, V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 121–138, 2014.

124 Ang, W.S.; Lee, S.; Elimelech, M. Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 272, n. 1–2, p. 198–210, 2006.

125 Associação Francesa de Normatização. AFNOR, A.F. de N.- **Norma Francesa - NF X 45-200**. 1995.

126 Gumargalieva, K.Z.; Ivanov, V.B.; Zaikov, G. E., Moiseev, Ju V., Pokholok, T. V.. Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, n. 1, p. 73–79, 1996.

127 Jakubowicz, I.; Yarahmadi, N.; Gevert, T. Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (PVC). **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 415–421, 1999.

128 PCA, M. **Ion Exchange Membranes : Technical DataSheet**. 2013.Acessado em: 18 de julho de 2016. <http://www.pca-gmbh.com/membrane/membrane.htm>

129 Pessoa-Lopes, M.; Crespo, J.G.; Velizarov, S.. Arsenate removal from sulphate-containing water streams by an ion-exchange membrane process. **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 125–134, 2016.

130 Sealy, C. Free chemistry software online. **Materials Today**, v. 6, n. 12, p. 67–, 2003. Acessado em: 03 de março de 2016. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S13697021030>

- 131 Lopes, Wilson Araújo; Fascio, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.
- 132 Nakanishi, K. Solomon, P.H. **Infrared Absorption Spectroscopy**. 1977. 2ª edição, p.287.
- 133 Martí-Calatayud, M.C.; Buzzi, D.C.; García-Gabaldón, M., Bernardes, A.M.Tenório, J.A.S., Pérez-Herranz, V. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 45–57, 2014.
- 134 Zhang, W.; Zhao, Z.; Shen, L., Zhang, J., Yi, S.. Surface modification of ion-exchanged float aluminosilicate glass during deposition of amorphous alumina coatings by e-beam evaporation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 447, p. 80–84, 2016.
- 135 Tanaka, Y. Current density distribution and limiting current density in ion-exchange membrane electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 173, n. 2, p. 179–190, 2000.
- 136 Taky, M.; Pourcelly, G.; Lebon, F., Gavach, C.. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane: Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 336, n. 1, p. 171–194, 1992.
- 137 Nikonenko, V. V.; Kovalenko, A. V.; Urtenov, M., K.Pismenskaya, N.D. Han, J., Sistat, P.P., Gérald Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. **Desalination**, v. 342, p. 85–106, 2014.
- 138 Marder, L. **Emprego da técnica de eletrodíálise no tratamento de solução aquosas contendo cádmio e cianeto**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p 9 - 19, 2002.
- 139 Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003–2004. **Handbook of Chemistry and Physics**, v. 53, p. 2616, 2003.
- 140 Rodrigues, M.A.S.; Amado, F.D.R.; Bischoff, M.R., Ferreira, C.A. Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z.. Transport of zinc complexes through an anion exchange membrane. **Desalination**, v. 227, n. 1–3, p. 241–252, 2008.
- 141 Casademont, C.; Araya, M.; Pourcelly, G., Bazinet, L.. Impact of electrodialytic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium / calcium ratios. v. 325, p. 570–579, 2008.
- 142 Somovilla, P.; Villaluenga, J.P.G.; Barragán, V.M., Izquierdo-Gil, M.A. Experimental determination of the streaming potential across cation-exchange membranes with different morphologies. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 16–24, 2016.

- 143 Zenobi, M.C.; Luengo, C. V; Avena, M. J., Rueda, E.H. An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 70, n. 2, p. 270–6, 2008.
- 144 Leite, J.G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património**. Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal. p. 76, 2008.
- 145 Ongkowijaya, N. Determining the Identity of an Unknown Polymer Using Infrared Spectroscopy. p. 1–19, 2012.
- 146 Ionashiro, M. Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. p. 96, 2005.
- 147 Martos, A.M.; Herrero, M.; Várez, A., Levenfeld, B. Synthesis and characterization of new membranes based on sulfonated polysulfone/Zn,Al-heptamolibdate LDH. **Materials Letters**, v. 152, p. 125–127, 2015.
- 148 Amado, F.D.R. (2006). **Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. p. 143, 2006.
- 149 Yeo, R.S.; Chan, S.F.; Lee, J. Swelling behavior of nafion and radiation-grafted cation exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 9, n. 3, p. 273–283, 1981.
- 150 Taky, M.; Pourcelly, G.; Gavach, C., Elmidaoui, A.. Chronopotentiometric response of a cation exchange membrane in contact with chromium(III) solutions. **Desalination**, v. 105, n. 3, p. 219–228, 1996
- 151 Choi, J.-H.; Kim, S.-H.; Moon, S.-H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties. **Journal of colloid and interface science**, v. 241, n. 1, p. 120–126, 2001
- 152 Choi, J.-H.; Moon, S.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, n. 1, p. 93–100, 2003.