

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ÍONS–SELETIVAS ANIÔNICAS E CATIÔNICAS DE TPU PARA SEPARAÇÃO DE CLORETO DE POTÁSSIO POR ELETRODIÁLISE (ED)¹

Luiza Bedin Rocetto, William da Silva Denis, Adriana E.Gower, Mara Zeni*

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul–RS, Brazil.
Correos electrónicos: mzandrad@ucs.br; agescalona@ucs.br; wsdenis@ucs.br; lbrocetto@ucs.br

Recibido: Septiembre 2012; Aceptado: Noviembre 2012

RESUMO

Exigências legais em relação à responsabilidade ambiental motivam as indústrias a darem maior atenção à reutilização e descarte de resíduos. Por isso, tecnologias limpas para tratamento de efluentes vêm sendo utilizadas com o intuito de substituir técnicas convencionais de baixa eficiência e alto consumo de energia. Neste trabalho é testada a técnica de eletrodialise (ED), na permeação de sais. Foram preparadas membranas de poliuretano termoplástico (TPU), com diferentes espessuras e concentrações de cargas fixas à matriz polimérica, em sistema de eletrodialise de dois compartimentos para determinação da eficiência da permeação. Membranas catiônicas e aniônicas com 0,3 mm de espessura e 5% (m/m) de sal quaternário de amônio ou zeolite (3A) foram caracterizadas com MEV e em testes de resistência elétrica aparente e testadas em sistema de três compartimentos com duração de 3 horas e correntes de 30, 50, 60 e 75 mA, para a determinação de resistência e capacidade de permeação. Houve diminuição na resistência aparente das membranas de aproximadamente 70% com o aumento da corrente elétrica aplicada e, nos testes de eletrodialise, a membrana aniônica apresentou permeação de até 1.533 mg·L⁻¹ de Cl⁻, enquanto para a catiônica houve permeação de até 890 mg·L⁻¹ de K⁺, em 75 mA de corrente.

Palavras-chave: eletrodialise, membranas íon–seletivas, poliuretano termoplástico, permeação de íons.

ABSTRACT

Legal requirements that apply to environmental responsibility motivate industries to give more attention to the reuse and disposal of their waste. Due to that, clean technologies for wastewater treatment are being used in order to replace conventional techniques of low efficiency and high power consumption. In this study the electro dialysis technique (ED) is tested in the ion permeation. Anionic ion–selective membranes of thermoplastic polyurethane (TPU) were prepared, with different thicknesses and concentration of loads fixed to the polymer matrix, to be tested in two compartment electro dialysis system to determine the efficiency of permeation. Cationic and anionic membranes with 0,3mm thickness and 5% (w/w) of quaternary ammonium salt or zeolite (3A) were characterized with scanning electron microscopy (SEM) and electrical apparent resistance tests and tested in three compartment system with 3 hour and currents of 30, 50, 60 and 75 mA, to determine resistance and permeation capacity. There was an approximate 70% decrease of apparent resistance of membranes with the increase of applied electric current and, in electro dialysis tests, the anionic membrane presents Cl⁻ permeation up to 1,533 mg·L⁻¹, while for the cationic the K⁺ permeation reached 890 mg·L⁻¹, using 75 mA current.

Keywords: electro dialysis, ion–selective membranes, thermoplastic polyurethane, ion permeation.

1. INTRODUÇÃO

A constante busca pela adequação às normas ambientais vem incentivando indústrias a buscarem tecnologias limpas e mais eficientes para o tratamento de seus efluentes. A utilização de membranas em diversos tipos de processos de separação, como a eletrodialise (ED), está ganhando atenção nos últimos anos, já que as mesmas podem atuar como barreiras seletivas ao transporte de matéria e energia entre as fases de uma mistura, visando o fracionamento de seus componentes. Esta técnica vem sendo aplicada tanto no tratamento de diversos tipos de efluentes como no tratamento de águas industriais e produção de água potável e sal, e é considerada uma tecnologia limpa [1,2].

O processo de ED baseia-se na técnica eletroquímica de remoção de íons que funciona a partir da aplicação de um campo elétrico perpendicular à superfície de membranas ionicamente carregadas. Essas membranas são chamadas íon–seletivas, e os grupos iônicos fixados na matriz polimérica por ligação cruzada, excluem, parcial ou completamente, da membrana, íons com a

¹ Trabalho apresentado no VIIITH Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology. CITEM 2012. Salta, Argentina, Abril de 2012.

mesma carga (co-íons) e permitem o transporte de íons com carga oposta (contra-íons) [1]. Independente do processo de separação utilizado é essencial que as membranas apresentem uma série de características, como alta seletividade e alto fluxo, boa resistência química, longa vida útil e custos baixos. Essas propriedades são determinadas pelos materiais e pelos métodos utilizados na sua fabricação [1]. Portanto, para um melhor desempenho de um sistema de eletrodialise, deve-se trabalhar na melhora das características das membranas [3].

A redução do custo de processo é o alvo mais importante na tecnologia de membranas de troca iônica. O consumo de energia é causado pela resistência elétrica das celas, incluindo a resistência da solução, e a resistência e o potencial da membrana [3]. A partir disso, em um processo de eletrodialise, deseja-se principalmente o aumento da concentração de íons na solução e a diminuição do consumo de energia.

Dentro deste contexto, no presente trabalho prepararam-se membranas íon-seletivas de Poliuretano Termoplástico (TPU) a serem caracterizadas e testadas por eletrodialise em escala laboratorial, com a finalidade de separação de íons de soluções de cloreto de potássio (KCl).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação das membranas. A síntese das membranas aniônicas foi feita a partir da preparação de soluções de TPU (*Merck*) (10% m/m) dissolvido em N-N'-dimetilformamida (DMF) (*Vetec*) e da adição de sal quaternário de amônio N-cetil-N,N',N''-trimetilamôniobrometo (*Merck*), para inserir a carga positiva nas membranas. A obtenção dos filmes foi realizada espalhando-se as soluções de TPU com sal em placas de vidro, utilizando uma faca manual de espalhamento, seguida da completa evaporação do solvente à temperatura de 23°C±1. Para comparação, foram preparadas membranas de 0,3 mm de espessura, variando-se apenas a porcentagem de sal adicionado à solução em relação à massa do polímero. Também foram comparadas membranas de 5% (m/m) de sal na matriz polimérica, variando-se a espessura dos filmes. As características das membranas preparadas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Características das membranas de TPU analisadas.

<i>Membrana</i>	<i>Concentração de sal quaternário de amônio¹ (% m/m)</i>	<i>Espessura mm</i>
LBR013	5	0,3
LBR015	5	0,2
LBR020	5	0,4
LBR017	10	0,3
LBR021	3	0,3

¹N-cetil-N,N',N''-trimetilamôniobrometo.

As membranas catiônicas (LBR030) e aniônicas (LBR029) posteriormente preparadas para testes de eletrodialise de três compartimentos possuíam espessuras de 0,3 mm e 5% m/m de sal na matriz. Às catiônicas é adicionada zeolite 3A (Union Carbide) para inserir a carga negativa nas membranas. A Figura 1 apresenta uma membrana íon-seletiva de TPU, pronta para ser testada.

2.2. Testes de eletrodialise. Os testes de eletrodialise foram realizados com celas de dois e

três compartimentos, com eletrodos de platina.

2.2.1. Testes de cela de dois compartimentos. No compartimento em que fica o lado ativo da membrana é colocada uma solução de KCl 0,1 mol·L⁻¹, no outro água *Milli-Q*, com um eletrodo em cada cela.



Figura 1. Membrana íon-seletiva de TPU.

2.2.2. Testes de cela de três compartimentos. No compartimento central, com os lados ativos das duas membranas, é colocada a solução de KCl 0,1 mol·L⁻¹. Nos outros dois é adicionada água *Milli-Q*, com os eletrodos de platina, conforme Figura 2.

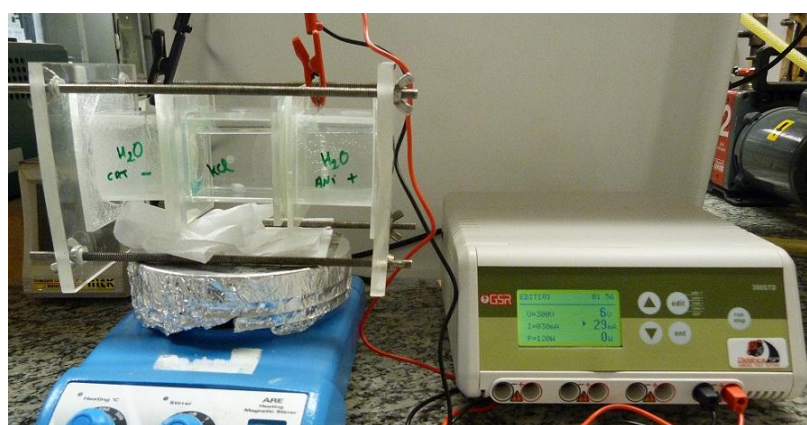


Figura 2. Sistema de eletrodialise (ED) com celas de três compartimentos.

Nos dois casos, todos os compartimentos são igualmente tratados com NaOH 6 mol·L⁻¹, para auxiliar na migração de íons. Foi utilizada uma fonte para eletroforese 300STD (GSR) para a aplicação da corrente elétrica nos sistemas, com correntes de 30, 50, 60 e 75 mA. Todos os testes tiveram duração de 3 horas e, no término dos mesmos, foram coletadas as amostras de KCl e água *Milli-Q* para análise. As análises de cloreto (Cl⁻) foram realizadas por titulação com nitrato de prata (AgNO₃) e as análises de potássio (K⁺) por fotometria de chama com *Fotômetro de Chama B462 (Micronal)*.

2.3. Caracterização das membranas. As membranas preparadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por testes de resistência elétrica aparente, nos quais é medido o potencial elétrico em cada compartimento do sistema, com e sem membrana, variando-se a corrente aplicada [1,4]. A partir dos potenciais encontrados calculam-se os valores de resistência aparente das membranas conforme a corrente aplicada, a partir da Equação 1 [4]

$$R_a = \frac{V_a \cdot A}{n \cdot I} \quad (1)$$

Onde: V_a = voltagem entre os dois eletrodos; A = área de membrana efetivamente empregada; n = número de pares de membrana; I = corrente que passa pelo sistema.

Em relação à resistência elétrica ainda, as membranas íon–seletivas foram comparadas com uma membrana de TPU sem carga (LBR023).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Testes de eletrodialise. Nos testes de eletrodialise realizados, a solução diluída de KCl é tratada, removendo–se íons dissolvidos e concentrando–os em outra solução, separada pela membrana de ED. Assim, a solução tratada pelo processo gera duas soluções, uma mais concentrada e outra menos concentrada que a inicial [2].

3.1.1. Testes de celas de dois compartimentos. As membranas aniônicas de diferentes espessuras e quantidades de cargas na matriz foram comparadas em relação à quantidade de cloreto (Cl^-) permeado em função das correntes aplicadas, conforme apresentam as Figuras 3 e 4.

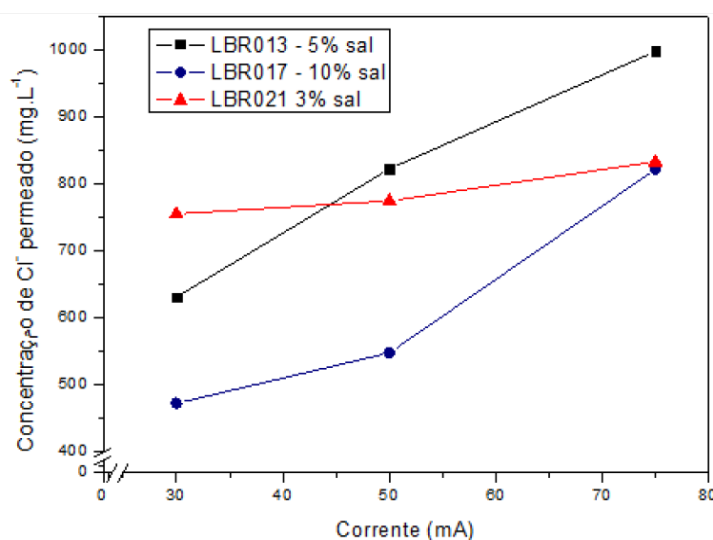


Figura 3. Comparativo entre membranas com porcentagens de cargas na matriz, para concentração de Cl^- permeado em função da corrente, no compartimento com água.

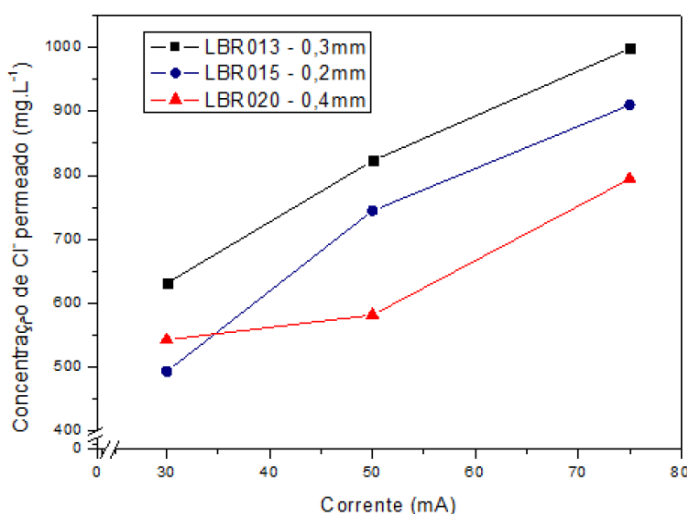


Figura 3. Comparativo entre espessuras das membranas espessuras, e a concentração de Cl^- permeado em função da corrente, no compartimento com água.

Foi observado que a variação de espessura e a concentração de sal nas membranas apresentou grande influência na permeação de Cl^- das mesmas para o compartimento de água Milli Q. Dentre as membranas com mesma concentração de sal e diferentes espessuras, a membrana LBR013 (0,3 mm de espessura) apresentou maiores quantidades de permeado para todas as correntes. A mesma membrana também apresentou melhores resultados dentre os filmes de mesma espessura e com

concentrações diferentes de sal. Contendo 5% de sal quaternário de amônio na matriz polimérica, a membrana LBR013 permeou maiores quantidades de Cl^- nas maiores correntes.

A quantidade de cargas fixadas à matriz, quando muito alta, pode exercer influência negativa sobre a seletividade da membrana [1], o que pode ser observado a partir dos resultados.

3.1.2. Testes de três compartimentos. Como foi observado por alguns autores, em sistemas de ED, a aplicação do campo elétrico faz com que cátions e ânions migrem em sentido oposto (EDI). No caso de sistemas de eletrodialise de três compartimentos, os cátions migram através das membranas catiônicas, mas são barrados pelas aniônicas, enquanto que os ânions migram através das membranas aniônicas e são barrados pelas catiônicas [5,6]. Para estes testes, analisou-se a quantidade de cloro (Cl^-) e potássio (K^+) permeados para as membranas aniônica e catiônica, respectivamente, nos compartimentos de água *Milli Q* do sistema, havendo maior eficiência de permeação para a membrana aniônica. Os resultados encontram-se na Figura 5.

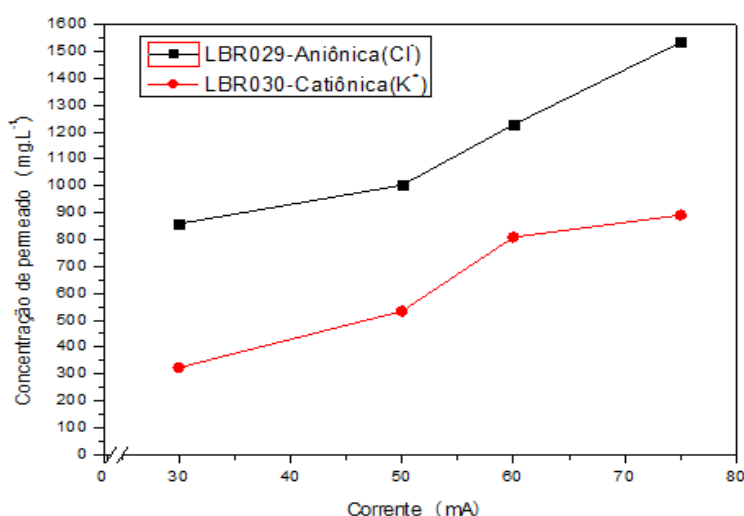


Figura 5. Comparativo de concentração de permeado em função da corrente para as membranas aniônica e catiônica, no compartimento com água.

3.2. Caracterização das membranas.

3.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados para a o MEV das duas membranas encontram-se na Figura 6. Tanto a membrana catiônica (LBR030) quanto a membrana aniônica (LBR029) apresentam superfícies bastante porosas, e os poros encontram-se ao longo de toda a estrutura da membrana, conforme mostram as imagens da seção transversal das membranas. O número de poros observado podem ser atribuídos a parcial vaporização do solvente retirada à temperatura constante ($\pm 23^\circ\text{C}$).

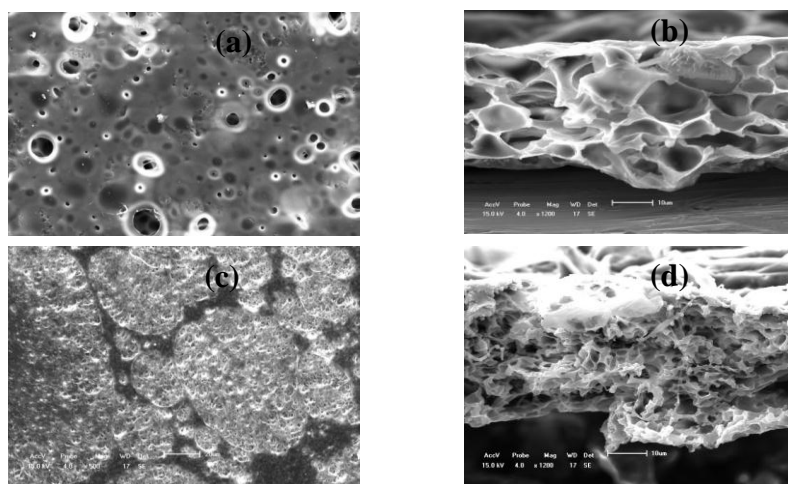


Figura 6. Micrografias (MEV) das membranas LBR029 (a) superfície (500x) e (b) seção transversal (1.200x) e LBR030 (c) superfície (500x) e (d) seção transversal.

3.2.2. Resistência elétrica aparente. A partir dos testes de resistência elétrica encontram-se os valores de resistência aparente das membranas conforme a corrente aplicada, a partir da Equação 1. A Figura 7 mostra a resistência aparente em função da densidade de corrente aplicada para as membranas aniônica e catiônica e para a membrana de TPU sem carga, para efeitos comparativos.

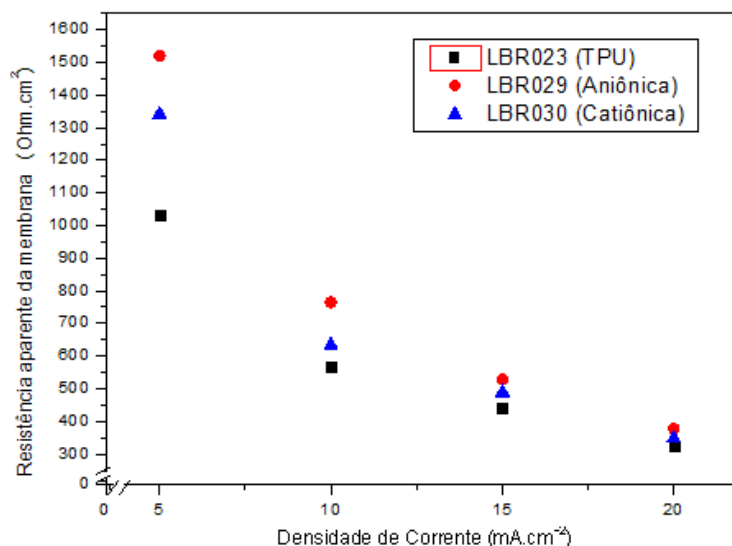


Figura 7. Resistência aparente das membranas de TPU íon-seletivas e sem carga.

Em ED a resistência das membranas íon-seletivas compete com a força motriz do sistema e é, geralmente, função da troca iônica dos sítios funcionais da membrana [6]. O gráfico de resistência aparente mostra que a mesma diminui com o aumento da densidade de corrente, para todas as membranas, tendo as membranas com carga maiores valores do que a membrana sem carga inicialmente, chegando a valor constante de aproximadamente $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

4. CONCLUSÕES

Observou-se, a partir dos resultados, a possibilidade da utilização de membranas íon-seletivas de TPU para tratamento de soluções por eletrodialise. A utilização de correntes maiores no sistema causa a permeação de quantidades cada vez maiores dos íons desejados, tendo sempre o cuidado com a resistência da membrana empregada. Além disso, deve-se trabalhar nas características das membranas na preparação das mesmas, visto que a variação na espessura e na concentração de sal das membranas apresentou influência significativa na permeação de Cl^- das mesmas para o compartimento de água.

Agradecimentos. Os autores agradecem o apoio da *Universidade de Caxias do Sul (UCS)*, ao CNPq e da Fundação de Amparo à Pesquisa do *Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS)* na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Bastos MGA “*Polímeros Termorresistentes Modificados com Inserção de Grupos Iônicos para o Preparo de Membranas Seletivas de Íons*”, Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, Brasil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, BR, 2005.
- [2] Arsand D “*Eletrodialise: uma tecnologia limpa no tratamento de efluentes*”. Cruz Alta (Brasil). UNICRUZ, 2005
- [3] Tanaka Y “A computer simulation of ion exchange membrane electrodialysis for concentration of seawater”, *Membrane Water Treatment*, **1**, 13 (2010)
- [4] Souza JF, Ferrarini E, Riveros R, Zeni M “Desenvolvimento de Membranas de Polissulfona para a Imobilização de Lipase”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **8**, 54 (2008)
- [5] Costa RFD “*Emprego da Técnica de Eletrodialise na Remoção e Concentração de Cromo em Solução Aquosa Ácida*”, Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, Brasil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, BR 1996.

[6] Peretti FA, Silveira MM, Zeni M “Use of electrodialysis technique for the separation of lactobionic acid”, *Desalination*, **245**, 626 (2009)