

**Universidade Feevale
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
Doutorado em Qualidade Ambiental**

FABRÍCIO LUÍS WILBERT

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ÍON-SELETIVAS PARA APLICAÇÃO
NO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE REVERSA PARA RECUPERAÇÃO DE
NÍQUEL**

**Novo Hamburgo
2022**

**Universidade Feevale
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
Doutorado em Qualidade Ambiental**

FABRÍCIO LUÍS WILBERT

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ÍON-SELETIVAS PARA APLICAÇÃO
NO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE REVERSA PARA RECUPERAÇÃO DE
NÍQUEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Qualidade Ambiental como requisito para a
obtenção do título de Doutor em Qualidade
Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Co-orientador: Prof. Dr. Fabrício Celso

Novo Hamburgo

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Wilbert, Fabrício Luís.

Desenvolvimento de membranas íon-seletivas para aplicação no processo de eletrodialise reversa para recuperação de níquel / Fabrício Luís Wilbert. – 2022.

142 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2022.

Inclui bibliografia.

“Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues ; Co-orientador: Prof. Dr. Fabrício Celso”.

1. Eletrodialise reversa. 2. PPO. 3. Membranas íon-seletivas. 4. Efluente industrial de níquel. I. Título.

CDU 504.4

Bibliotecária responsável: Janice Moser Corrêa – CRB 10/2315

**Universidade Feevale
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
Doutorado em Qualidade Ambiental**

FABRÍCIO LUÍS WILBERT

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ÍON-SELETIVAS PARA APLICAÇÃO
NO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE REVERSA PARA RECUPERAÇÃO DE
NÍQUEL**

Tese de Doutorado aprovada pela banca examinadora em 6 de janeiro de 2022,
conferindo ao autor o título de Doutor em Qualidade Ambiental.

Componentes da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco A. S. Rodrigues (orientador)
Universidade Feevale

Prof.^a Dr.^a Christa Korzenowski
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Franco Dani Rico Amado
Universidade Estadual de Santa Cruz

Prof. Dr. Wyllame Carlos Gondim Fernandes
Instituto Federal do Ceará

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para a elaboração deste trabalho e a todos que estiveram presente em minha vida dando suporte e incentivando a conclusão desta etapa.

A minha esposa Solange, minha companheira de 23 anos, pelo apoio incondicional durante todo o trabalho e, em especial, durante a elaboração da minha tese.

Ao meu pai Cléo (in memoriam) por ter me dado o dom da vida e aos meus sogros José e Anilda (in memoriam) que faleceram durante a elaboração desta tese.

A minha mãe Gisele e ao meu padrasto Tadeu pelo apoio ao longo de todo o trabalho, em especial ao acolhimento durante o ano de 2019.

A minha família que me apoiou e esteve ao meu lado ao longo de todo o percurso deste trabalho.

Ao meu orientador, professor Marco Antônio Siqueira Rodrigues, pelas dicas, apoio e perspicácia em todas as fases do projeto.

Ao meu co-orientador Fabrício Celso que me acompanhou e apoiou em momentos críticos deste trabalho.

Às técnicas do Centro de Tecnologias Limpas, Karine Fuhr e Daniela Lima pelo apoio em diversas ocasiões.

Aos mestres Felipe Tiago do Nascimento, Joana Farias Corte e Luana Adam, ao Engenheiro Químico Rodejan Aguiar e às bolsistas de iniciação científica Rafele Fernanda da Rosa e Jaíne Quadros.

À Universidade Feevale e à CAPES pelas bolsas recebidas ao longo da pesquisa.

RESUMO

Apesar de privilegiado em recursos hídricos, o Brasil apresenta importantes bacias hidrográficas seriamente comprometidas por altos níveis de poluição nos trechos localizados em áreas urbanas. Dessa forma, os mananciais de água potável estão seriamente poluídos, afetando a disponibilidade para consumo humano. Os métodos convencionais de tratamento de águas e efluentes geralmente são ineficientes e geram resíduos perigosos em seu processamento. Para tanto, as pesquisas, direcionadas a reduzir as contaminações de recursos hídricos e a reutilização de efluentes industriais, são cada vez mais importantes. Um dos métodos para tratamento de efluentes é a eletrodialise reversa, em que membranas íon-seletivas, através da aplicação de um diferencial de potencial elétrico entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), separam os íons de uma solução conforme sua carga elétrica, fazendo com que os sais dissolvidos e outras moléculas carregadas migrem para cada um dos eletrodos de cargas opostas. Esta tese tem objetivo desenvolver, a partir do poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPO), membranas íon-seletivas para aplicação em Eletrodialise Reversa para recuperação de níquel a partir de efluente industrial de galvanoplastia. Membranas catiônicas e aniônicas homogêneas foram sintetizadas a partir da modificação do PPO, e posteriormente empregadas em eletrodialise reversa. Para membranas catiônicas, a melhor condição de síntese para sulfonação de PPO foi empregando fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 e, para membranas aniônicas através da bromação do PPO, foi com fração molar PPO:NBS 1:0,5 e aaminação por 14 dias. As membranas foram caracterizadas quanto às suas propriedades químicas e eletroquímicas (absorção de água, capacidade de troca iônica, condutividade iônica por impedância eletroquímica, TGA, MEV). A avaliação no processo de eletrodialise reversa, das membranas catiônicas e aniônicas deste trabalho foi realizada comparando com as membranas comerciais PC ACID 100, CR-67-HMR-412, HDX 100 e HDX 200. Em eletrodialise reversa, com efluente industrial de níquel, as membranas produzidas neste trabalho obtiveram 91,82% de extração de íon cloreto, 90,89% de extração de íon sulfato e 85,5% de extração de íon níquel. A estimativa de custos permitiu avaliar que o processo de produção de membranas e as membranas confeccionadas apresentam potencialidade de redução de custos e viabilidade futura.

Palavras-chave: Eletrodialise Reversa. PPO. Membranas Íon-seletivas. Efluente industrial de níquel.

ABSTRACT

Despite being privileged in water resources, Brazil has important hydrographic basins seriously compromised by high levels of pollution in stretches located in urban areas. Thus, drinking water sources are seriously polluted, affecting availability for human consumption. Conventional water and effluent treatment methods are generally inefficient and generate hazardous waste in their processing. Therefore, research, aimed at reducing the contamination of water resources and the reuse of industrial effluents, is increasingly important. One of the methods for treating effluents is reverse electrodialysis, in which ion-selective membranes, through the application of an electrical potential differential between two electrodes (cathode and anode), separate the ions from a solution according to their electrical charge, causing that dissolved salts and other charged molecules migrate to each of the oppositely charged electrodes. This thesis aims to develop, from poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO), ion-selective membranes for application in Reverse Electrodialysis for nickel recovery from electroplating industrial effluent. Homogeneous cationic and anionic membranes were synthesized from the modification of PPO, and later used in reverse electrodialysis. For cationic membranes, the best synthesis condition for sulfonation of PPO was using 1:4.4 molar fraction PPO:H₂SO₄ and, for anionic membranes through bromination of PPO, it was with molar fraction PPO:NBS 1:0.5 and amination for 14 days. Membranes were characterized as to their chemical and electrochemical properties (water absorption, ion exchange capacity, ionic conductivity by electrochemical impedance, TGA, SEM). The evaluation of the cationic and anionic membranes in this work in the reverse electrodialysis process was carried out by comparing them with the commercial membranes PC ACID 100, CR-67-HMR-412, HDX 100 and HDX 200. In reverse electrodialysis, with nickel industrial effluent, the membranes produced in this work obtained 91.82% extraction of chloride ion, 90.8% extraction of sulfate ion and 85.5% extraction of nickel ion. The cost estimate allowed us to assess that the membrane production process and manufactured membranes have potential for cost reduction and future viability.

Keywords: Reverse Electrodialysis. PPO. Ion-selective membranes. Nickel industrial effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - ED com 6 compartimentos	24
Figura 2 - Perfis de concentração dos contra-íons em membrana de troca iônica	26
Figura 3 - Curva de polarização para uma membrana íon-seletiva	27
Figura 4 - Representação da permeação de íons através da membrana. a) permeação em uma membrana homogênea. b) permeação para uma membrana heterogênea	31
Figura 5 - Mecanismo da reação de sulfonação	34
Figura 6 – Reação de sulfonação do PPO com ácido sulfúrico concentrado	35
Figura 7 - Esquema da reação e estrutura química do PPO bromado com bromo livre.....	36
Figura 8 - Mecanismo da bromação de Wohl-Ziegler do PPO	37
Figura 9 - Representação da reação do BPPO com TMA e do produto formado.	37
Figuras 10a, 10b e 10c – Sistema de Sulfonação em balão.....	41
Figuras 11a, 11b e 11c – Sistema de Sulfonação em reator	41
Figuras 12a e 12b – Reação de SPPO em balão e em reator (após o término do tempo da reação pré-estabelecido).	42
Figuras 13a e 13b - Precipitação do SPPO em bacia de polipropileno e em béquer.....	44
Figuras 14a e 14b – Lavagem de SPPO em recipiente de 20 litros (aumento de escala).....	44
Figura 15a e 15b – Sistema de secagem do SPPO em estufa.	45
Figura 16 – SPPO seco	46
Figura 17 – Dissolução do SPPO	46
Figura 18a e 18b – Preparação de membranas 10x10cm	47
Figura 19 – Preparação de membrana 50x50cm	47
Figura 20a e 20b – Célula do equipamento Solartron e posicionamento da membrana	49
Figura 21 – Equipamento Solartron.....	49
Figura 22a e 22b - Síntese da bromação do PPO em balão.....	51
Figura 23 - Síntese da bromação do PPO em reator.....	51

Figura 24a e 24b – Precipitação do BPPO em metanol.....	52
Figura 25a e 25b – BPPO após secagem em estufa por 5 dias a 60°C.....	53
Figura 26a e 26b – Tecido de poliéster utilizado para reforço das membranas aniônicas	55
Figura 27a e 27b – Dissolução do BPPO e preparação de membranas aniônicas sobre tecido.....	55
Figura 28 – Processo de aaminação de membrana aniônica	56
Figura 29 - Esquema de montagem do sistema de ED para determinação de corrente limite .	59
Figura 30 – Equipamento de eletrodialise em escala laboratorial com 5 compartimentos	60
Figura 31 – Fluxograma do processo de fabricação de membranas catiônicas.....	62
Figura 32a e 32b – Lavagem de SPPO em béquer	66
Figura 33a e 33 b– Processo de lavagem de SPPO	66
Figura 34 – SPPO seco com excesso de sódio	68
Figuras 35a, 35b e 35c – Membranas catiônicas de SPPO 100 cm ²	69
Figura 36a e 36b – Membrana catiônica 2500 cm ²	70
Figura 37 - Curva de Polarização membrana HDX100 em sulfato de sódio	83
Figura 38 - Curva de Polarização membrana HDX100 em efluente industrial de níquel.....	83
Figura 39 - Curva de Polarização membrana CR-67-HMR-412 em sulfato de sódio.....	84
Figura 40 - Curva de Polarização membrana CR-67-HMR-412 em efluente industrial de níquel	84
Figura 41 - Curva de Polarização membrana CATFABRICIO em sulfato de sódio	85
Figura 42 - Curva de Polarização membrana CATFABRICIO em efluente industrial de níquel	86
Figuras 43a, 43b e 43c – Micrografias de MEV para membranas catiônicas comerciais e membrana CATFABRICIO.....	89
Figura 44 – Curvas TGA para membranas catiônicas comerciais e membrana CATFABRICIO	90
Figura 45 – Fluxograma do processo de fabricação de membranas aniônicas.....	92
Figura 46 – Posições para bromação do PPO.....	93

Figura 47 – Membranas aniônicas 64 cm ²	96
Figuras 48a e 48b – Membranas aniônicas 192 cm ²	97
Figura 49 - Curva de Polarização membrana HDX200 em sulfato de sódio	111
Figura 50 - Curva de Polarização membrana HDX200 em efluente industrial de níquel.....	111
Figura 51 - Curva de Polarização membrana PC ACID 100 em sulfato de sódio	112
Figura 52 - Curva de Polarização membrana PC ACID 100 em efluente industrial de níquel	112
Figura 53 - Curva de Polarização membrana ANIFABRICIO em sulfato de sódio	113
Figura 54 - Curva de Polarização membrana ANIFABRICIO em efluente industrial de níquel	113
Figuras 55a, 55b e 55c – Micrografias de MEV para membranas aniônicas comerciais e membrana ANIFABRICIO.....	117
Figura 56 – Curvas TGA para membranas aniônicas comerciais e membrana ANIFABRICIO	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros das sulfonações de PPO realizadas em balão de 0,5 L.....	43
Tabela 2 - Parâmetros das sulfonações de PPO realizadas em reator de 5 litros, com fração molar PPO 1:4,4 e diferentes tempos de reação	43
Tabela 3 - Parâmetros principais das bromações de PPO realizadas	54
Tabela 4 – Membranas comerciais utilizadas para comparação com as membranas produzidas neste trabalho	57
Tabela 5 – Montagens de membranas utilizadas na célula de ED para os ensaios	58
Tabela 6 - Lavagem de SPPO com água deionizada (trocada diariamente), com adição de NaOH a partir do 7º dia	67
Tabela 7 - Absorção de água membranas catiônicas com SPPO produzido em balão de 0,5L, valores médios e desvio-padrão (DP).....	71
Tabela 8 – Capacidade de troca iônica e grau de sulfonação de membranas catiônicas com SPPO produzido em balão de 0,5L, valores médios e desvio-padrão	72
Tabela 9 – Condutividade iônica por impedância eletroquímica de membranas catiônicas com SPPO produzido em balão de 0,5L, valores médios e desvio-padrão	73
Tabela 10 – Absorção de água de membrana catiônica com SPPO produzido em reator, com seus respectivos desvios-padrões.....	74
Tabela 11 - CTI e GS de membrana catiônica com SPPO produzido em reator, com seus respectivos desvios-padrões	75
Tabela 12 – Condutividade iônica por impedância eletroquímica de membrana catiônica com SPPO produzido em reator, com seus respectivos desvios-padrões.....	76
Tabela 13 - Absorção de água da membrana SULF4R_0,5 (CATFABRICIO), comparando-a com membranas comerciais, com seus respectivos desvios-padrões	76
Tabela 14 - Condutividade iônica por impedância eletroquímica da membrana SULF4R_0,5 (CATFABRICIO), comparando-a com membranas comerciais, com seus respectivos desvios-padrões.....	77

Tabela 15 – CTI e GS da membrana SULF4R_0,5 (CATFABRÍCIO), comparando-a com membranas comerciais, com seus respectivos desvios-padrões.....	78
Tabela 16 - Ensaio de eletrodialise em membranas catiônicas com solução de sulfato de sódio (condutividade inicial de 2,5 mS.cm ⁻¹), com respectivos DP	80
Tabela 17 - Ensaio de eletrodialise em membrana catiônica deste trabalho (CATFABRÍCIO) e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel	82
Tabela 18 – Densidades de corrente limite para as membranas catiônicas na célula de ED em sulfato de sódio.....	86
Tabela 19 – Densidades de corrente limite para as membranas aniônicas na célula de ED em efluente industrial de níquel	86
Tabela 20 - Determinação de teor de sódio em célula com membranas catiônicas CATFABRÍCIO e membranas comerciais, com solução de sulfato de sódio a 1,75g.L ⁻¹	87
Tabela 21 - Determinação de teor de níquel em célula com membranas catiônicas CATFABRÍCIO e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel	88
Tabela 22 – Absorção de água de membranas aniônicas confeccionadas com tecido à base de poliamida (BROM5B_PA) e membranas com tecido poliéster (BROM5B_PE), com seus respectivos desvios padrões.....	99
Tabela 23 - Condutividade iônica por impedância eletroquímica de membranas aniônicas confeccionadas com tecido à base de poliamida (BROM5B_PA) e membranas com tecido poliéster (BROM5B_PE), com seus respectivos desvios-padrões	99
Tabela 24 - CTI de membranas aniônicas confeccionadas com tecido à base de poliamida (BROM5B_PA) e membranas com tecido poliéster (BROM5B_PE), , com seus respectivos desvios-padrões	100
Tabela 25 - Absorção de água das membranas aniônicas com fração molar distintas produzidas em balão e uma amostra em reator, porém com mesmos parâmetros de reação e mesmo tecido (poliéster), com seus respectivos desvios-padrões.....	101
Tabela 26 – Condutividade iônica por impedância eletroquímica das membranas aniônicas com fração molar distintas produzidas em balão e uma amostra em reator, porém com mesmos parâmetros de reação e mesmo tecido (poliéster), com seus respectivos desvios-padrões.....	101

Tabela 27 - CTI das membranas aniônicas com fração molar distintas produzidas em balão e uma amostra em reator, porém com mesmos parâmetros de reação e mesmo tecido (poliéster), com seus respectivos desvios-padrões.....	102
Tabela 28 – Comparação de membranas aniônicas produzidas neste trabalho com membranas comerciais, através do ensaio de absorção de água, com seus respectivos desvios-padrões .	104
Tabela 29 - Comparação membranas aniônicas produzidas neste trabalho com membranas comerciais, através do ensaio de condutividade iônica por impedância eletroquímica, com seus respectivos desvios-padrões.....	104
Tabela 30 – Comparação membranas aniônicas produzidas neste trabalho com membranas comerciais, através do ensaio de CTI, com seus respectivos desvios-padrões	105
Tabela 31 - Ensaio de eletrodialise em membranas aniônicas com tempo de aminação de 14 dias e membranas comerciais, com sulfato de sódio	107
Tabela 32 - Ensaio de eletrodialise em membranas aniônicas com tempo de aminação de 21 dias e membranas comerciais, com sulfato de sódio	108
Tabela 33 - Ensaio de eletrodialise em membrana aniônica deste trabalho (ANIFABRICIO) e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel.....	109
Tabela 34 - Densidades de corrente limite para as membranas aniônicas na célula de ED em sulfato de sódio.....	114
Tabela 35 – Densidades de corrente limite para as membranas aniônicas na célula de ED em efluente industrial de níquel	114
Tabela 36 - Determinação de teor de sulfato em célula com membranas aniônicas, com solução de sulfato de sódio a $1,75\text{g.L}^{-1}$	115
Tabela 37 - Determinação de teor de sulfato em célula com membranas aniônicas ANIFABRICIO e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel	115
Tabela 38 - Determinação de teor de cloreto em célula com membranas aniônicas ANIFABRICIO e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel	116
Tabela 39 - Determinação de custo em “pequena escala” membranas CATFABRICIO.....	122
Tabela 40 - Determinação de custo em “grande escala” membranas CATFABRICIO	123
Tabela 41 - Determinação de custo em “pequena escala” membranas ANIFABRICIO.....	125

Tabela 42 - Determinação de custo em “grande escala” membranas ANIFABRICIO 126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - ampère

ANA - Agência Nacional de Águas

BPO – peróxido de benzoila

BPPO - poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) bromado

cm - centímetro

CTI – capacidade de troca iônica

ED - Eletrodialise

EDR – Eletrodialise Reversa

EP – extração percentual

g - grama

GS – grau de sulfonação

L - litro

meq – miliequivalente - grama

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mg - miligrama

NBS – N-bromo-succinimida

NMP – n-metil-2-pirrolidona

PPO - poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno)

SPPO – poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) sulfonado

TGA – análise termogravimétrica

TMA – trimetilamina

V - volt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVO GERAL	19
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	GALVANOPLASTIA	20
2.2	TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	21
2.3	ELETRODIÁLISE REVERSA	23
2.4	PARÂMETROS DE CONTROLE DE ELETRODIÁLISE	25
2.4.1	Polarização por concentração e densidade de corrente limite	25
2.4.2	Resistência elétrica do sistema	27
2.4.3	Extração Percentual e taxa de redução de condutividade	28
2.5	MEMBRANAS ÍON-SELETIVAS	29
2.6	PPO	33
2.7	SÍNTESE DO PPO PARA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS	33
2.8	SÍNTESE DO PPO PARA FORMAÇÃO DE MEMBRANA ANIÔNICAS	36
2.9	VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA RELACIONADA A PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS	38
3	MATERIAS E MÉTODOS UTILIZADOS	40
3.1	MEMBRANAS CATIÔNICAS	40
3.1.1	Reação de sulfonação de PPO	40
3.1.2	Preparação de membranas catiônicas	46
3.1.3	Caracterização de membranas catiônicas	47
3.2	MEMBRANAS ANIÔNICAS	50
3.2.1	Reação de bromação e aminação do PPO	50
3.2.2	Preparação de membranas aniônicas	54
3.2.3	Caracterização de membranas aniônicas	56
3.3	AValiação do transporte iônico das membranas catiônicas e aniônicas através da eletrodialise	57
3.3.1	Curva de polarização:	58
3.3.2	Eletrodialise e extração percentual	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	MEMBRANAS CATIÔNICAS – PROCESSO DE FABRICAÇÃO	62
4.1.1	Reação de sulfonação PPO	62
4.1.2	Precipitação SPPO em água deionizada	65
4.1.3	Lavagem do SPPO	65
4.1.4	Secagem SPPO	69
4.1.5	Casting	69
4.1.6	Produção de membranas catiônicas	69
4.2	MEMBRANAS CATIÔNICAS – CARACTERIZAÇÃO	70
4.2.1	Absorção de água, capacidade de troca iônica, grau de sulfonação e condutividade por impedância eletroquímica	70
4.2.2	Eletrodialise comparativa entre as membranas catiônicas confeccionadas neste trabalho e membranas comerciais	79

4.2.2.1	<i>Extração percentual em eletrodialise com solução de sulfato de sódio de membranas catiônicas</i>	79
4.2.2.2	<i>Extração percentual em eletrodialise com efluente industrial de níquel para membranas catiônicas</i>	81
4.2.2.3	<i>Curva de polarização das membranas catiônicas confeccionadas neste trabalho e das membranas comerciais</i>	82
4.2.2.4	<i>Determinação de teor de sódio e níquel em membranas catiônicas</i>	87
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura em membranas catiônicas	89
4.2.4	Análise Termogravimétrica em membranas catiônicas	90
4.3	MEMBRANAS ANIÔNICAS – PROCESSO DE FABRICAÇÃO	91
4.3.1	Reação de bromação PPO	92
4.3.2	Precipitação em metanol	95
4.3.3	Secagem BPPO	95
4.3.4	Casting	96
4.3.5	Produção de membranas aniônicas	96
4.3.6	Aminação de membranas	97
4.4	MEMBRANAS ANIÔNICAS – CARACTERIZAÇÃO	98
4.4.1	Absorção de água, condutividade por impedância eletroquímica e capacidade de troca iônica	98
4.4.2	Eletrodialise de membranas aniônicas	106
4.4.2.1	<i>Extração percentual de íons em eletrodialise com solução de sulfato de sódio</i>	106
4.4.2.2	<i>Extração percentual de íons em eletrodialise com efluente industrial de níquel</i>	109
4.4.2.3	<i>Curva de Polarização das membranas aniônicas confeccionadas neste trabalho e das membranas comerciais</i>	110
4.4.2.4	<i>Determinação de teor de sulfato e cloreto em membranas aniônicas após eletrodialise</i>	114
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura em membranas aniônicas	117
4.4.4	Análise Termogravimétrica em membranas aniônicas	118
4.5	CÁLCULO DE CUSTO DAS MEMBRANAS DESENVOLVIDAS	119
4.5.1	Custo membrana catiônica CATFABRÍCIO	121
4.5.2	Custo membrana aniônica ANIFABRÍCIO	124
5	CONCLUSÕES	128
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

1 INTRODUÇÃO

A Agência Nacional de Águas (ANA, 2020) relata que o Brasil é um país privilegiado em relação aos recursos hídricos, ao ser comparado com outros países da Organização das Nações Unidas, apesar da oferta destes recursos estar distribuída de maneira heterogênea no território nacional. Somado este fator ao uso intensivo da água por diferentes atividades econômicas e aos problemas de qualidade devido à poluição hídrica, há importantes bacias hidrográficas brasileiras seriamente comprometidas, afetando a disponibilidade para consumo humano (AL; KOCHKODAN; HILAL, 2013).

Os métodos convencionais de tratamento de águas e efluentes geralmente são ineficientes e geram compostos residuais durante e após o processamento. Para tanto, as pesquisas direcionadas a reduzir a contaminação de recursos hídricos e a reutilização de efluentes industriais, estão acontecendo em frequência cada vez maior e têm aumentado drasticamente sua relevância com o passar do tempo. Um dos métodos empregados para tratamento de água e efluentes é a eletrodialise reversa (EDR) (TANAKA, 2015; VALERO et al., 2015).

As técnicas convencionais para o tratamento de efluentes contendo íons metálicos na indústria galvânica são a precipitação química, coagulação e as resinas de troca iônica. No entanto, a precipitação química requer a adição de produtos químicos e geração de lodo galvânico que contém grandes quantidades de metais tóxicos enquanto as resinas de troca iônica necessitam regeneração periódica com uma solução concentrada de eletrólito, resultando em outra linha de efluente concentrado que necessita também de tratamento (LU; WANG; WANG, 2014).

Para remoção de níquel em efluentes galvânicos, as tecnologias incluem osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração, eletrólise e, principalmente, EDR, que será considerada neste trabalho.

O uso dessas tecnologias eletroquímicas, como a EDR, pode reduzir ou eliminar os resíduos gerados no processo de tratamento, possibilitando a recuperação de água e de metais, preservando recursos naturais. A EDR pode ser empregada para tratamento de efluente de galvanoplastia contendo níquel, a fim de promover a reutilização do diluído resultante como água de lavagem das peças niqueladas e reaproveitamento do concentrado de níquel como repositores dos banhos de galvanoplastia. (BENVENUTI, 2017; PENG et al, 2011).

A eletrodialise reversa, que é utilizada em diversos países no tratamento de efluentes galvânicos, inclusive no Brasil, tem como princípio a remoção de íons de soluções aquosas por intermédio de membranas íon-seletivas empregando um campo elétrico como força motriz. Tais membranas íon seletivas são utilizadas em células eletrolíticas, permitindo o transporte seletivo de cátions (através de membranas denominadas catiônicas) e de ânions (por membranas aniônicas) (OLIVEIRA et al., 2016; XU et al,2021)

Perante um problema industrial grave que é a geração de efluentes galvânicos contaminados com níquel, combinado com a inexistência de fabricantes nacionais de membranas íon seletivas e a ausência de estudos que visam o aumento de escala na produção deste tipo de membranas, esta tese desenvolveu métodos de produção de membranas seletivas para uso em eletrodialise reversa, avaliando suas propriedades e seu comportamento frente ao processo de eletrodialise reversa.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver, a partir do PPO, membranas íon-seletivas para aplicação em Eletrodialise Reversa para recuperação de níquel presente em efluente industrial de galvanoplastia.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver processo de produção de membranas íon-seletivas, visando o aumento de escala de reação;
- Investigar os parâmetros reacionais da reação de sulfonação, bromação e aminação do PPO, em função do tempo e proporção entre reagentes utilizados;
- Caracterizar as membranas quanto às suas propriedades químicas e eletroquímicas;
- Avaliar desempenho das membranas desenvolvidas no processo de eletrodialise reversa em soluções de sulfato de sódio e efluente industrial de níquel;
- Realizar uma estimativa de custos para o processo de produção de membranas e para as membranas confeccionadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 GALVANOPLASTIA

A galvanoplastia é um processo constituído por técnicas de deposição de camadas metálicas em outros materiais, por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas metálicas. As reações eletroquímicas envolvidas são resultantes de energia elétrica gerada ao sistema que propicia a deposição metálica. Pela galvanoplastia ou processo de galvanização, há a proteção superficial de materiais, aumentando sua durabilidade (maior proteção à corrosão), soldabilidade, condutividade e acabamento superficial melhor (BENVENUTI, 2017; RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2021).

Para fins industriais, os metais mais utilizados em processos galvânicos são: o cobre (Cu), o cromo (Cr) e o níquel (Ni) (EßBACH; FISCHER; NICKEL, 2021). Especificamente em relação ao níquel, sua eletrodeposição é realizada, na maioria das vezes, pelo banho mais utilizado mundialmente que é do tipo Watts, cuja sua composição básica é: sulfato de níquel (NiSO_4), com 240 a 310 g.L^{-1} , cloreto de níquel (NiCl_2), com 40 a 60 g.L^{-1} e ácido bórico com 30 a 45 g.L^{-1} (WANG; LEE; LEE, 2018).

O sulfato de níquel é a principal fonte de íon níquel no banho. O cloreto de níquel melhora a dissolução do ânodo e aumenta a condutividade da solução. Por outro lado, o ácido bórico ajuda a controlar o pH do banho e produz depósitos mais suaves e dúcteis (SALCEDO et al., 2016)

Em um processo de galvanoplastia, este uso de diferentes produtos químicos e sais metálicos gera problemas de poluição. Cerca de 2 a 20% dos produtos químicos usados junto com os metais valiosos e o cianeto são perdidos nas águas residuais. A maioria dos íons metálicos perigosos à saúde humana, como cobre (Cu), níquel (Ni), cromo (Cr) e chumbo (Pb), são provenientes de águas residuais da indústria de galvanoplastia. O níquel, por sua vez, que é o foco deste trabalho, foi avaliado como cancerígeno e apresenta efeitos adversos na saúde humana, animal e ambiental. Uma vez que entre no corpo humano, pode causar graves problemas de saúde (RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2021; SALCEDO et al., 2016).

Vários métodos estão sendo aplicados diretamente para o tratamento de águas residuais de galvanoplastia, tais como precipitação química, filtração por membrana e adsorção. Mas, devido ao alto custo de capital e operacional, problemas de produção e disposição de lodo, esses métodos são ineficazes para uso. Após o tratamento das águas residuais, a recuperação da

maioria dos produtos químicos também é problemática, pois alguns poluentes encontrados na água são resistentes em algum grau a estes tratamentos.

Uma vez que as indústrias estão buscando um melhor método de tratamento, que possa lidar com o efluente da galvanoplastia de forma eficiente, sem produzir nenhum efluente secundário, os métodos eletroquímicos, como a eletrodialise reversa, são mais eficientes do que outras tecnologias (BENVENUTI, 2017; RAJORIA; VASHISHTHA; SANGAL, 2021).

2.2 TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A tecnologia de separação por membranas vem se desenvolvendo substancialmente devido à sua grande variedade de aplicações, tais como na produção de bebidas, na produção de água ultrapura, na dessalinização de água salobra, na indústria semicondutora, na indústria alimentícia e química, além do tratamento de efluentes galvânicos (BRUGGEN, 2015). A propriedade chave que é explorada consiste na capacidade de uma membrana controlar a taxa de permeação de determinadas espécies químicas através dela. (CALABRÒ; BASILE, 2011; SINGH; HANKINS, 2016). Por definição, uma membrana filtrante é uma interface que separa duas soluções e que atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, quando aplicado algum tipo de força externa (força motriz) (TANAKA, 2015).

Os principais tipos de processos de separação por membranas consistem em: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise reversa. As características gerais dos processos de separação por membrana encontram-se no Quadro 1 (METCALF e EDDY, 2013; OLIVEIRA et al.,2016):

Quadro 1 - Processos de separação por membranas - características

Processo de Separação por Membrana	Força Motriz	Tipo de Mecanismo de Separação	Retido	Permeado resultante
Microfiltração	ΔP (0,5 a 2 bar)	Peneira	Material em Suspensão, bactérias. MM>50000 (0,01 μm)	Solutos dissolvidos e água
Ultrafiltração	ΔP (1 a 7 bar)	Peneira	Coloides, macromoléculas (MM >5000)	Pequenas moléculas e água
Nanofiltração	ΔP (5 a 25 bar)	Peneira, solução/difusão e exclusão	Moléculas de massa molar média (300<MM<5000)	Moléculas muito pequenas, solutos iônicos e água
Osmose Reserva	ΔP (15 a 80 bar)	Solução/difusão e exclusão	Todo material solúvel ou em solução	Moléculas muito pequenas, solutos iônicos e água
Eletrodíálise Reversa	ΔE	Troca iônica por membranas seletivas	Água e compostos não iônicos	Solutos iônicos e água

NOTA: MM= Massa molar; ΔP = gradiente de pressão; ΔE = gradiente de potencial elétrico.

Fontes: METCALF e EDDY (2013); OLIVEIRA et al. (2016).

Conforme pode ser observado no quadro 1, os sistemas de separação por membranas são distinguidos entre si pela força motriz vinculada a cada processo e podem ser divididos em processos que a força motriz é o gradiente de pressão (microfiltração, nanofiltração, ultrafiltração e osmose inversa) e processos que a força motriz é o gradiente de potencial elétrico (eletrodíálise reversa) (SOUZA et al., 2014; STREIT, 2011).

A membrana utilizada em cada tipo de processo age como uma barreira semipermeável, podendo demonstrar diferentes seletividades a diferentes compostos. Em relação à eletrodíálise reversa, a migração de íons e sua separação através das membranas íon seletivas ocorre devido à aplicação da diferença de potencial elétrico (STREIT, 2011).

2.3 ELETRODIÁLISE REVERSA

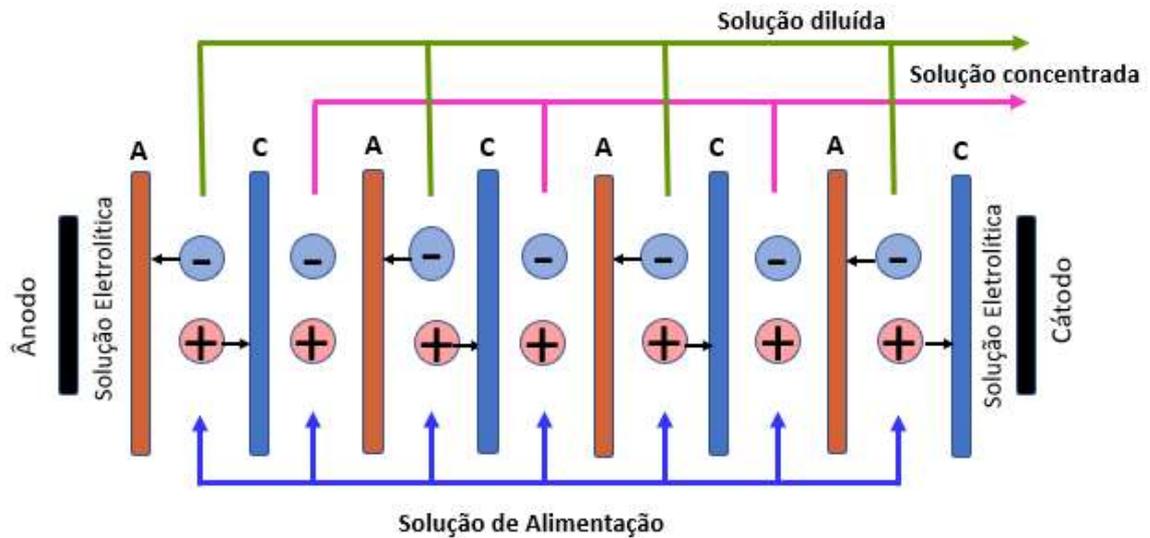
A eletrodialise (ED) é uma tecnologia que tem por finalidade remover essencialmente íons com carga positiva e/ou negativa de uma solução aquosa. (SINGH; HANKINS, 2016; STRATHMANN, 2010).

A ED tornou-se uma das tecnologias de concentração e dessalinização de soluções iônicas mais utilizadas, baseando-se na permeabilidade seletiva de membranas de troca iônica e na migração direcional de íons sob um diferencial de potencial elétrico em corrente contínua. (LEE et al., 2021; STRATHMANN, 1995).

Em comparação com outras tecnologias de separação, a ED é uma das melhores opções para a produção de água limpa ou reciclar íons de devido às vantagens inerentes ao baixo consumo de energia, baixo custo, separação o de alta eficiência e facilidade de operação (WEI et al., 2020).

Um sistema de eletrodialise compreende uma série de pares de membranas catiônicas e aniônicas distribuídas entre um cátodo e um ânodo, de acordo com a Figura 1. Quando uma solução iônica é alimentada ao sistema, uma corrente contínua é aplicada na célula com as membranas íon-seletivas, gerando um diferencial de potencial elétrico entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), fazendo com que os sais dissolvidos e outras moléculas carregadas migrem para cada um dos eletrodos de cargas opostas, pois as membranas catiônicas impedem a passagem de ânions e as aniônicas, a passagem de cátions. Após este processo de migração dos íons de uma solução para outra, formam-se duas novas soluções: uma mais concentrada e outra mais diluída em íons (HASSANVAND et al., 2017; STRATHMANN, 1995; TANAKA, 2015; TONG; ZHANG; CHEN, 2016; ZEKI BERK, 2013).

Figura 1 - ED com 6 compartimentos



Fonte: DO AUTOR, 2021

No caso da EDR, consiste no mesmo processo de separação eletroquímica que a eletrodialise, exceto pela reversão periódica da polaridade elétrica dos eletrodos. Em um sistema de EDR, esta reversão é realizada automaticamente, através de válvulas que revertem os fluxos de entrada e saída, em intervalos de tempo pré-determinados, sendo que a solução que ocupava o compartimento concentrado se tornará a solução diluída e vice-versa por um curto período de tempo. Dessa forma, este processo visa inibir a deposição de incrustação potencial na superfície das membranas íon-seletivas (OLIVEIRA et al., 2016; XU et al., 2021).

A aplicação da EDR foi empregada em águas residuais de galvanoplastia à base de níquel por Benvenuti et al. (2014), gerando reaproveitamento do efluente como água de enxágue e uma solução concentrada reutilizada com o banho de níquel, a fim de recuperar os volumes perdidos por evaporação e arraste durante o processo, sem afetar a qualidade do produto.

2.4 PARÂMETROS DE CONTROLE DE ELETRODIÁLISE.

Parâmetros de controle do processo, tais como a resistência elétrica do sistema, extração percentual, taxa de redução de condutividade e em conjunto com as características eletroquímicas das membranas, devem ser avaliados no desempenho da eletrodiálise

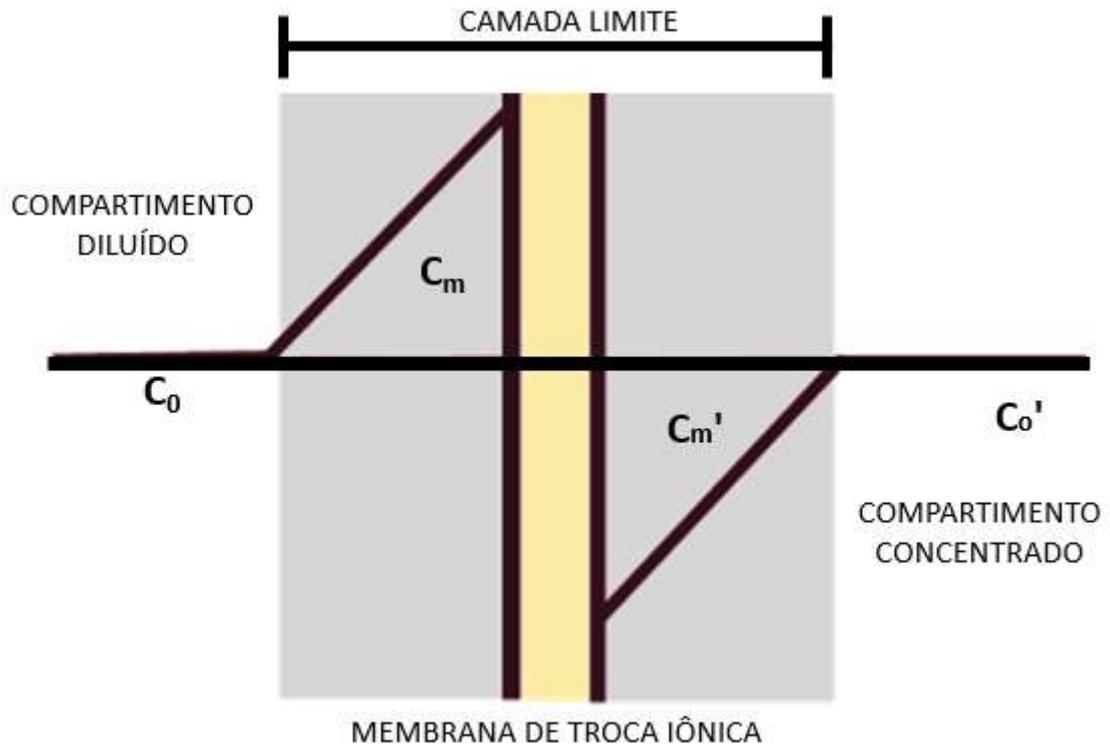
Para garantir a eficiência do sistema, o parâmetro da densidade de corrente limite sempre deve ser respeitado, pois afeta a eficiência do sistema e os resultados do processo de eletrodiálise (XU et al.,2021).

2.4.1 Polarização por concentração e densidade de corrente limite

A operação com alta densidade de corrente com menor área possível das membranas é desejável para obter uma extração de íons mais rápida na eletrodiálise. Contudo, na prática, este valor de densidade de corrente acaba sendo afetado pelo efeito da polarização por concentração. Conceitua-se como densidade de corrente limite, a máxima corrente que é possível de ser aplicada a uma célula de eletrodiálise sem afetar a eficiência do sistema e a vida útil das membranas (KROL; WESSLING; STRATHMANN, 1999; MIYOSHI; KATAOKA, 1989; STRATHMANN, 2010).

Este valor da densidade de corrente limite está associado à diferença de mobilidade dos íons em uma solução e nas membranas através do fenômeno da polarização por concentração (SATA, 2004; TANAKA, 2003). Na medida em que a corrente elétrica é aplicada ao sistema de eletrodiálise, pode haver uma redução na concentração de íons na interface solução-membrana, resultando no fenômeno da polarização por concentração, conforme figura 2.

Figura 2 - Perfis de concentração dos contra-íons em membrana de troca iônica



Fonte: DO AUTOR, 2021.

Onde: C_0 e C_0' são as concentrações no ambiente da solução; C_m e C_m' são as concentrações da solução na superfície da membrana.

Ao ser aplicada uma corrente elétrica muito alta ao sistema, a camada limite junta ao compartimento diluído apresentará concentração de íons zero (C_m), ao mesmo tempo em que haverá um acúmulo de íons na camada limite do compartimento concentrado (C_m'), ocorrendo a polarização por concentração e a difusão dos íons acaba por limitar a corrente.

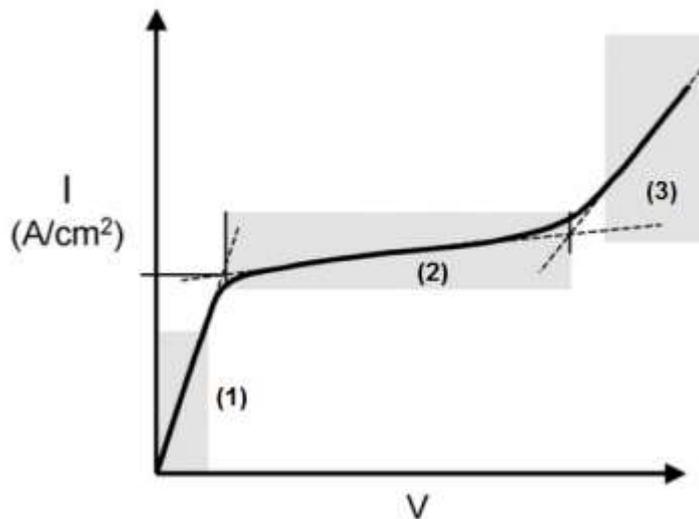
Por causa do regime turbulento e da convecção forçada, não há praticamente variação de concentração de íons no seio da solução (C_0 e C_0'), ocorrendo polarização apenas na camada limite. Quando esta situação é atingida, o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons até a membrana através da camada limite (COWAN; BROWN, 1959; SATA, 2004; TANAKA, 2015).

Na eletrodialise, a polarização da concentração é importante porque pode estar ligada a outros eventos, como por exemplo a dissociação de água, consumo de energia, limitação da densidade de corrente, permissividade, etc. Quando a resistência na região da corrente limite apresenta valores próximos à resistência da membrana, há aumento do consumo de

energia e da resistência global do sistema (BALSTER; STAMATIALIS; WESSLING, 2009; XU et al.,2021).

As curvas de polarização ou curvas de corrente-voltagem permitem, geralmente, observar a polarização por concentração (MARDER; PÉREZ-HERRANZ, 2013). A figura 3 representa uma típica curva de polarização composta por três regiões.

Figura 3 - Curva de polarização para uma membrana íon-seletiva



Fonte: adaptado de CORTE (2017)

Na região (1) o valor da corrente está abaixo da corrente limite e aumenta linearmente com o aumento de tensão, seguindo um comportamento ôhmico (lei de Ohm). Enquanto que na região (2), a polarização por concentração faz com que a resistência da célula seja elevada e a aplicação de um maior diferencial de potencial elétrico não resulta em aumento de corrente no sistema, sendo que o encontro entre as retas das regiões (1) e (2) corresponda à corrente limite. Já na Região (3), observa-se um aumento da corrente por causa dos efeitos de a eletroconvecção ou convecção gravitacional (KROL; WESSLING; STRATHMANN, 1999; TANAKA, 2015).

2.4.2 Resistência elétrica do sistema

A resistência elétrica do sistema é determinada pelo cálculo da resistência aparente, conforme equação 1 que compreende todas as resistências associadas aos eletrodos e as sobrevoltagens das reações ocorridas nos eletrodos. A resistência elétrica do sistema é resistência à corrente elétrica exercida por todos os fatores entre os dois eletrodos de um sistema de eletrodialise (BUZZI, 2012; STRATHMANN, 1995).

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

Em que: R_a é resistência aparente do sistema (unidade: ohm); E é diferença de potencial entre os dois eletrodos (unidade: V); A é área das membranas (unidade: cm^2); n é o número de pares de membranas e I é densidade de corrente (mA/cm^2).

O conceito de resistências verdadeiras do sistema (R_t) difere do conceito de resistências aparentes por não incluir as resistências gerada dos potenciais dos eletrodos. Fatores como a espessura do compartimento da solução, bem como o tipo, temperatura e concentração do eletrólito, afetam as resistências de soluções.

Devido a estes fatores, calcular as resistências verdadeiras do sistema é bastante complexo, sendo assim as resistências aparentes de sistemas mais comumente utilizadas. A R_t aproxima-se cada vez mais de R_a à medida que o número de pares de células aumenta em um sistema de eletrodialise (GERING; SCAMEHORN, 1988; STREIT, 2011).

2.4.3 Extração Percentual e taxa de redução de condutividade.

A redução de condutividade para o concentrado em um sistema de eletrodialise é o parâmetro chamado extração percentual (medido em S/cm), conforme equação 2:

$$EP = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{final}}} \times 100 \quad (2)$$

onde: EP é extração percentual (%), C_{inicial} é concentração do íon considerado no compartimento do diluído no tempo zero e C_{final} é a concentração deste mesmo íon no compartimento do diluído no tempo final do ensaio de eletrodialise.

A taxa de redução de condutividade é o valor de redução de condutividade em um ensaio de eletrodialise, por unidade de tempo, conforme demonstrada na equação 3.

$$\text{TXR} = \frac{C_{dt_{\text{inicial}}} - C_{dt_{\text{final}}}}{T} \quad (3)$$

onde: TXR é taxa de redução de condutividade (valor de condutividade por unidade de tempo, $Cdt_{inicial}$ é a condutividade inicial do sistema no compartimento do diluído no tempo zero, $Cdtb_{final}$ é a condutividade final no compartimento do diluído no tempo final do ensaio de eletrodialise e T é o tempo decorrido durante o ensaio de eletrodialise.

2.5 MEMBRANAS ÍON-SELETIVAS

As membranas íon-seletivas são estruturas sólidas com cargas fixadas através de meios físicos ou químicos. Apresentam semelhança com as resinas de troca iônica na forma laminar e apresentam como característica a diferenciação da migração ou da permeação de uma substância, por intermédio das cargas desta substância e da membrana (STRATHMANN, 2004, 2010).

As membranas, de acordo com a carga fixa, podem ser assim classificadas:

- Membranas catiônicas: apresentam grupos negativos na sua estrutura química, tais como: $-PO_3H^-$, $-C_6H_4O^-$, $-SO_3^-$, $-COO^-$, entre outros; possibilitando a passagem de cátions e impedindo o fluxo de ânions (HASSANVAND, 2017; SANTOS, 2016).

- Membranas aniônicas: apresentam grupos positivos na sua estrutura química, tais como: $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$, $-SR_2^+$, entre outros; possibilitando a passagem dos ânions e impedindo o fluxo de cátions (HASSANVAND, 2017; SANTOS, 2016).

As membranas íon-seletivas no processo de eletrodialise, em geral, devem apresentar as seguintes propriedades: alta permeseletividade (ser altamente permeáveis para contra-íons e impermeáveis para co-íons), baixa resistência elétrica (a permeabilidade dos contra-íons deve ser tão alta quanto possível sob a força motriz de um gradiente de potencial elétrico), boa estabilidade mecânica e dimensional (a membrana não deve inchar ou encolher demais durante a operação para evitar o estresse mecânico e deve ser mecanicamente forte) e boa estabilidade química (o material da membrana deve suportar operações em um amplo pH e temperatura, na presença de espécies oxidantes). Além disso, as membranas íon-seletivas devem apresentar baixa difusão de água e baixo custo (VOGEL, MEIER-HAACK, 2014).

As propriedades das membranas íon-seletivas estão relacionadas à matriz polimérica e à concentração das cargas fixas. As estabilidades química, térmica e mecânica são definidas pela matriz polimérica, já a permeseletividade, a resistência elétrica e as propriedades mecânicas da membrana, são determinadas pela concentração e o tipo da carga fixa (MULLER, 2013).

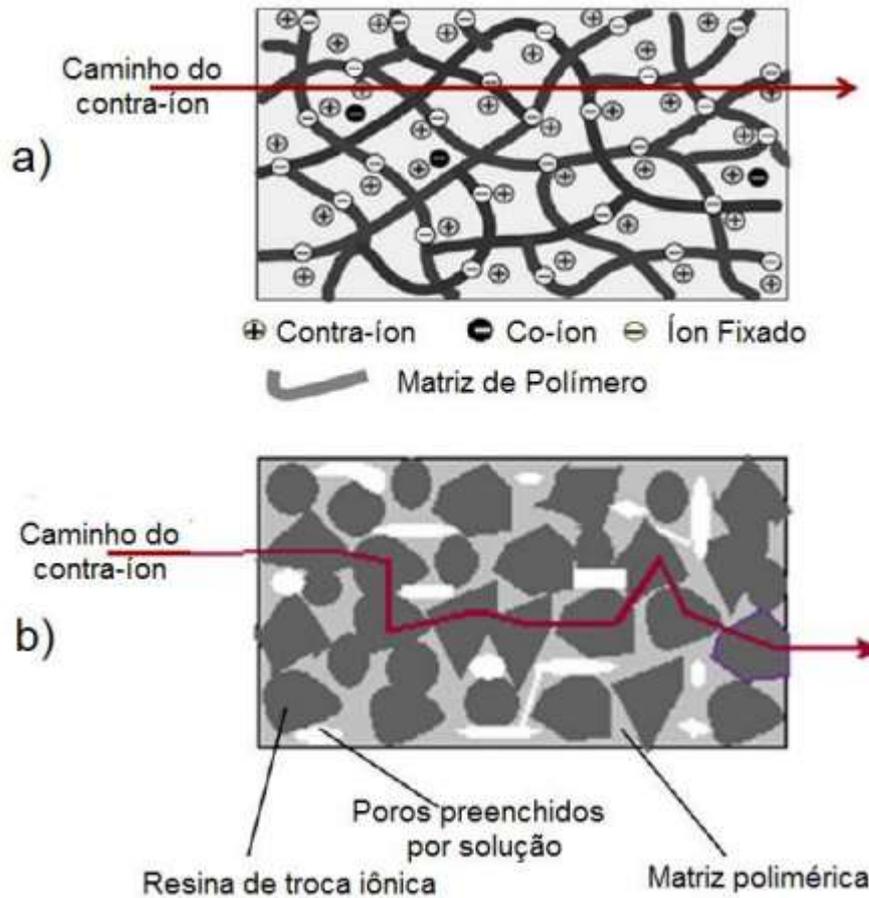
No caso de uma membrana catiônica, os ânions fixos no polímero que compõe a membrana estão em equilíbrio elétrico com os cátions móveis de uma solução. Dessa forma, em membranas catiônicas, os cátions móveis são denominados contra-íons, já os ânions móveis são denominados de co-íons, sendo eliminados da membrana devido à sua carga elétrica ser igual à dos íons fixados a ela. Ou seja, co-íons são íons móveis que apresentam carga idêntica à matriz polimérica e os sendo contra-íons apresentam carga contrária (STRATHMANN,2010).

O efeito da exclusão de co-íons, também chamado exclusão de Donnan, é originada da propriedade de repulsão eletrostática, definindo a seletividade da membrana e permitindo a permeação dos contra-íons. O surgimento de uma diferença de potencial elétrico entre a solução e a membrana, também chamado potencial de Donnan, pode ser calculada indiretamente e representa um equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre a membrana e a solução adjacente (BENVENUTI, 2017; STRATHMANN, 2010;).

As membranas íon-seletivas podem classificadas também como homogêneas ou heterogêneas. As membranas heterogêneas apresentam grupos de troca iônica em pequenos domínios distribuídos de forma desigual ao longo da matriz polimérica inerte, enquanto nas membranas homogêneas estão de forma uniforme (AFSAR et al., 2019).

As membranas homogêneas possuem grupos iônicos uniformemente distribuídos na matriz polimérica. Em membranas heterogêneas, os grupos de troca iônica estão retidos em domínios pequenos distribuídos de forma desigual por uma matriz polimérica inerte, de acordo com a figura 4 (STRATHMANN, 2010).

Figura 4 - Representação da permeação de íons através da membrana. a) permeação em uma membrana homogênea. b) permeação para uma membrana heterogênea



Fonte: STRATHMANN, 2010.

Adicionalmente, as membranas heterogêneas podem ser formadas a partir da mistura de um polímero e uma resina de troca iônica, através dos seguintes processos: dispersão com evaporação de solvente, extrusão com posterior prensagem e adição da resina iônica a uma matriz polimérica semipolimerizada com subsequente finalização da polimerização (BAKER, 2012; STRATHMANN, 2010).

Já as membranas homogêneas, são preparadas através da copolimerização de monômeros, sendo que o divinilbenzeno e o estireno são os monômeros geralmente utilizados por causa de sua excelente resistência química e mecânica (TANAKA, 2015).

Quanto à forma de obtenção, as membranas homogêneas catiônicas e aniônicas podem ser formadas por síntese orgânica através de três tipos de métodos (COUTURE et al., 2011; MERLE et al., 2011; NAGARALE, GOHIL, 2006):

- Reação de funcionalização através da inserção de radicais catiônicos ou aniônicos em um polímero ou blenda polimérica, com posterior formação de um filme pelo processo de evaporação de solvente (*casting*);
- Reação de funcionalização através da inserção de radicais catiônicos ou aniônicos em um filme polimérico pré-formado;
- Polimerização ou policondensação de um monômero não funcionalizado com outro monômero que contenha grupos funcionais catiônicos ou aniônicos.

O principal objetivo destes métodos acima relacionados é a introdução de íons na cadeia polimérica (funcionalização). Porém, em algumas situações, há formação de redes interpenetrantes ou a reticulação das cadeias, proporcionando maior resistência mecânica às membranas desenvolvidas. O uso de PPO puro aos polímeros funcionalizados é um recurso também empregado para melhorar a também as propriedades mecânicas das membranas (ACOSTA et al., 2000; ZHANG et al., 2014).

Para as membranas homogêneas catiônicas, a utilização mais comum é a de grupos sulfônicos, em que a partir de uma reação de sulfonação, ocorre uma substituição eletrofílica, fixando estes grupos em uma molécula de um polímero aromático (HOON et al., 2011; VOGEL; MEIER-HAACK, 2014).

Para a produção de membranas homogêneas aniônicas, os seguintes métodos são mais utilizados, visando à modificação de polímeros pós-polimerização:

- sol-gel (WU et al., 2010).
- halogenação com posterior quaternização (LU et al., 2013; TANG et al., 2005);
- grafítização (enxerto) ou por irradiação (RAN et al., 2014; ZHOU et al., 2015);

Para a confecção de membranas homogêneas, tanto catiônicas como aniônicas, os principais polímeros empregados são: poli (estireno) (PS), o poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno), o poli (éter éter cetona) (PEEK), o poli (éter éter sulfona) (PEES), o poli (arileno éter cetona) (PAEK), poli(arileno éter sulfona) (PAES) e o poli (éter imida) (PEI). (HOON et al., 2011; KATZFUS et al., 2013; MA, ZHAO, LIN, 2011; ZHAO et al., 2011).

Para a confecção das membranas íon-seletivas homogêneas deste trabalho, optou-se pelo PPO.

2.6 PPO

O PPO é um polímero termoplástico amorfo, apresentando alta temperatura de transição vítrea (T_g), 217°C. A forma básica do PPO consiste em um anel aromático, dois grupos metil e um grupo fenol. O PPO possui excelentes propriedades mecânicas como, resistência ao impacto e ductilidade em baixas temperaturas, além de boa resistência à oxidação e a hidrólise catalisada por ácido (FENG et al., 2021; PLUMMER; KIMURA, 1970; THANGARASU; OH, 2021).

O PPO possui ótimas propriedades físico-químicas e uma estrutura química versátil, podendo ser modificado para originar tanto membranas catiônicas quanto aniônicas, por intermédio do uso de reagentes específicos (FENG et al., 2021; RAN et al., 2012). Os anéis de benzeno e os grupos metil das cadeias de PPO podem ser funcionalizados por meio de substituições eletrofilicas ou nucleofilicas, tornando o polímero adequado para a troca iônica (HONG et al., 2015).

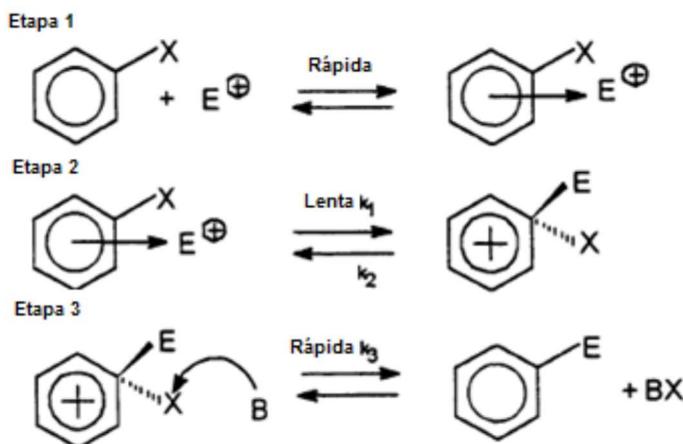
2.7 SÍNTESE DO PPO PARA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS

A substituição eletrofilica no anel aromático do PPO, através de grupos sulfônicos, permite formação de membranas catiônicas (XU, WU, WU, 2008; HICKNER et al., 2004; PARK et al., 2011).

Para membranas catiônicas à base de PPO, a reação de sulfonação é realizada através de controles de tempo, temperatura, concentração e solventes (XU; WU; WU, 2008). O PPO sulfonado apresenta alta condutividade iônica e boa resistência mecânica, bem como características apropriadas para emprego em membranas de troca íon-seletivas (ZHANG et al., 2017).

Na figura 5, pode-se observar um mecanismo de reação de sulfonação de grupos aromáticos.

Figura 5 - Mecanismo da reação de sulfonação



Fonte: adaptado de KUCERA (1998).

Analisando o mecanismo de reação de sulfonação, na primeira etapa, há a formação de um complexo $-\pi$, uma reação reversível rápida entre um composto aromático e um agente eletrofílico, como, por exemplo, o SO_3 . Na segunda etapa, o complexo $-\pi$ é transformado lentamente no complexo- σ (ion arenios), sendo esta etapa determinante para o grau de sulfonação (GS). Embora o complexo- σ esteja isolado, é um produto intermediário altamente reativo que deverá ser estabilizado na próxima etapa de reação. Finalmente, na terceira etapa do mecanismo, a substituição eletrofílica é encerrada através da liberação do próton X^+ (KUCERA, 1998; LEE et al., 2004).

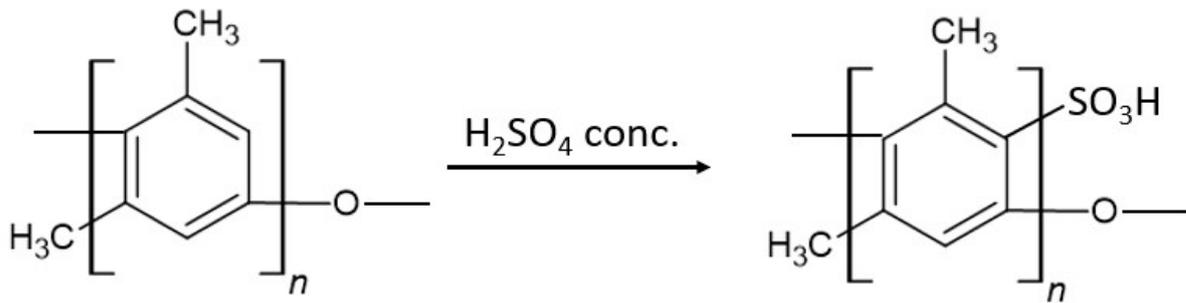
Durante a sulfonação de polímeros aromáticos para o desenvolvimento de membranas catiônicas, pode haver dificuldade no controle do grau de sulfonação e da posição em que o grupo sulfônico será inserido na cadeia polimérica. Resultados não esperados, como reações secundárias, também podem ocorrer devido ao tipo de agente de sulfonação utilizado, bem como ao tempo e temperatura de reação (PARK et al., 2011).

O grau de sulfonação do polímero é influenciado, na maior parte das vezes, pelo tempo de reação e pela concentração do agente de sulfonação. Quanto maior a temperatura de reação, maior é o grau de sulfonação obtido. A literatura apresenta temperaturas de reação que variam de -20°C a 300°C (HUANG; KIM, 1984; KUCERA, 1998; PARK et al., 2011).

Para a preparação de membranas catiônicas, o ácido clorossulfônico, o óxido sulfúrico, o ácido sulfúrico concentrado e o sulfato de acetila são os agentes sulfonantes mais empregados em sulfonação de polímeros aromáticos, tal como o PPO (SCHAUER et al., 2011).

Na sulfonação do PPO, há a introdução do grupo sulfônico (SO_3H) no anel aromático por reação de substituição eletrofílica (PETREANU et al., 2012), tal como ilustrado na figura 6.

Figura 6 – Reação de sulfonação do PPO com ácido sulfúrico concentrado



Fonte: DO AUTOR, 2021.

Como resultado da sulfonação com ácido sulfúrico concentrado ou ácido sulfúrico fumegante há formação de água como subproduto, emprega-se uma quantidade excedente de agente sulfonante para impedir uma conversão reduzida. Enquanto que, para o ácido clorossulfônico e o óxido sulfúrico, não se utiliza excesso de agente sulfonante devido às suas maiores capacidades sulfonantes (AHN et al., 2015; THANGARASU; OH, 2021; TONG; ZHANG; CHEN, 2016).

Na grande maioria dos trabalhos publicados, como por exemplo em Fan; Huang; Yip, 2020; Hong; Park; Dhadake (2019), Sadhasivam et al. (2017), Zhang et al. (2020), é empregado ácido clorossulfônico como agente sulfonante de PPO. O uso de ácido sulfúrico como agente sulfonante, em baixas temperaturas (por exemplo, 55°C), em tempo de reação de 2 horas não apresenta êxito (ACOSTA et al., 2000).

Thangarasu; Oh (2021) também relataram que a utilização de ácido sulfúrico pode afetar seriamente a estabilidade do PPO, levando a considerável degradação e também dificultando bastante o controle do grau de sulfonação do polímero sulfonado.

Smitha; Sridhar; Khan (2003) sulfonaram PPO com ácido sulfúrico concentrado, mas obtiveram SPPO dissolvido completamente em água e o grau de sulfonação não pôde ser controlado e, portanto, consideram o ácido sulfúrico inadequado como agente de sulfonação.

Dessa forma, a partir dos trabalhos consultados, Acosta (2000), Smitha, Sridhar; Khan (2003) e Thangarasu e Oh (2021), o emprego de ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante apenas ocorreu em reações heterogêneas e não apresentou resultados satisfatórios, enquanto que o ácido clorossulfônico apresenta métodos consolidados para a modificação do PPO.

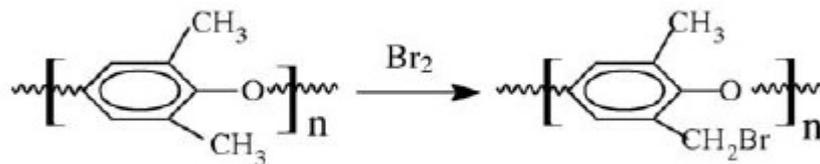
Outro fator a ser considerado na síntese do PPO para formação de membranas catiônicas é a existência de muitos trabalhos em que o PPO não é o único polímero que compõe

as membranas. Ao contrário deste trabalho que empregou apenas o polímero nas membranas, em Hasani-Sadrabadi et al. (2009), Khodabakhshi et al. (2012), Ran et al. (2017), são utilizadas blendas de PPO com o poli (éter éter cetona) sulfonado (SPEEK), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e álcool polivinílico (PVA), respectivamente.

2.8 SÍNTESE DO PPO PARA FORMAÇÃO DE MEMBRANA ANIÔNICAS

Quanto à formação de membranas aniônicas, o processo de bromação do PPO pode ser realizado por Wohl-Ziegler ou por utilização de bromo livre, originando grupos brometo de benzila ou brometo de arila (conforme figura 7). Apenas os grupos de brometo de benzila, por sua vez, reagirão com os agentes de aminação normalmente empregados na funcionalização de membranas aniônicas (TANG et al., 2006; TONGWEN & ZHA, 2002).

Figura 7 - Esquema da reação e estrutura química do PPO bromado com bromo livre



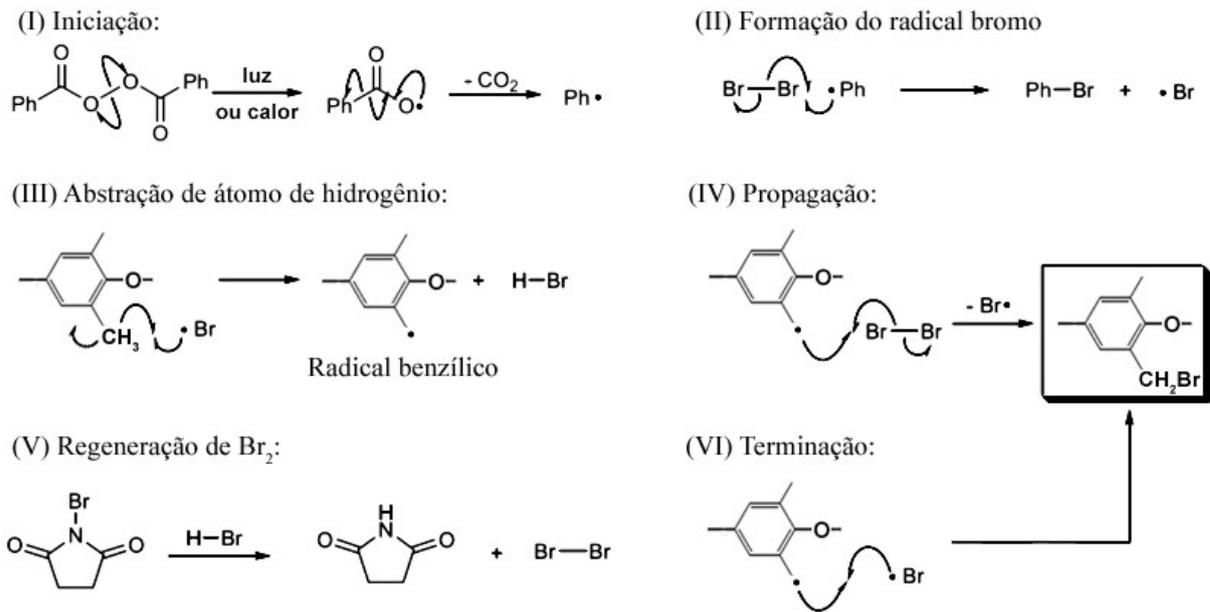
Fonte: XU, 2005.

A reação de bromação de Wohl-Ziegler é radicalar alílica ou benzílica com o agente de bromação N-Bromosuccinimida (NBS), resultando em brometo de benzila ou brometo de alila (LI, 2009; WANG, et al.,2009).

A bromação do PPO de Wohl-Ziegler, de acordo com o mecanismo de reação observado na figura 8, utiliza o peróxido de benzoila (BPO) como iniciador radicalar. O BPO, ao ser homoliticamente quebrado, devido à alta temperatura ou à incidência de radiação luminosa (I), reage com o Br_2 (da N-Bromosuccinimida), resultando em Br^\cdot (II). Este Br^\cdot abstrai um hidrogênio da posição benzílica do PPO, gerando HBr e um radical benzílico (III).

Na etapa IV do mecanismo, Br_2 é homoliticamente quebrado pelo radical benzílico, resultando, dando origem ao PPO bromado (BPPO) e a um novo radical Br^\cdot . Uma baixa concentração de Br_2 , gerado pela reação da NBS com o HBr, é demanda (V). Ao finalizar a reação (VI), o Br^\cdot reage com o radical benzílico (KURTI & CZAKO, 2005).

Figura 8 - Mecanismo da bromação de Wohl-Ziegler do PPO



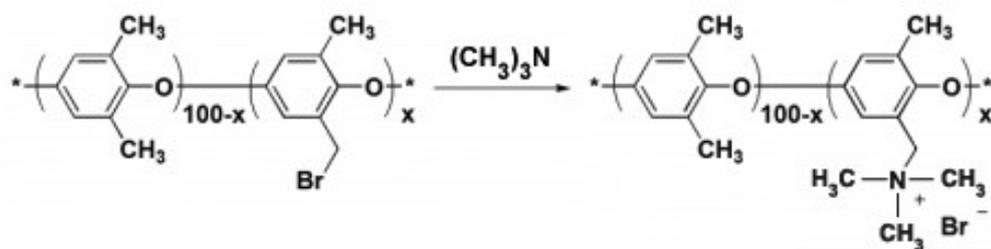
Fonte: NASCIMENTO, 2016.

A bromação de Wohl-Ziegler forma moléculas do polímero bromadas seletivamente na posição benzílica, com ausência de bromo arílico. O mesmo não acontece quando o PPO sofre bromação com bromo livre.

Para a funcionalização de membranas aniônicas à base de PPO podem ser empregados sais quaternários de amônio e outros sais com grupos terciários de sulfônio e quaternários de fosfônio (COUTURE et al., 2011; YAN & HICKNER, 2010).

O bromo é substituído pelo sal de amônio quaternário por reação de substituição nucleofílica. O agente nucleófilo, como por exemplo, a trimetilamina (TMA), reage com o carbono eletrofílico do brometo de benzila, resultando em uma nova ligação C-N (ONG et al., 2011).

Figura 9 - Representação da reação do BPPO com TMA e do produto formado.



Fonte: NASCIMENTO, 2016.

Na Figura 9, o índice “x” identifica o grau de bromação benzílica e o grau de aminação em uma situação ideal, em que todos os grupos bromobenzil são convertidos a trimetilbenzilamônio.

Nos trabalhos publicados recentes, em Arges et al. (2013), a bromação do PPO foi realizada com frações molares NBS:PPO de 0,5:1, 0,7:1, 1:1; faixas de temperaturas de reação de 108°C, 125°C e 130°C, sendo que em todas as configurações realizadas resultaram membranas à base de BPPO com grau de bromação benzílica maior do que arílica.

Becerra-Arciniegas et al. (2019) também produziram membranas aniônicas a partir do PPO usando clorobenzeno, BPO e NBS, à temperatura de 85°C, por um tempo de reação de 3,5h e obtiveram 75% de bromação na posição benzílica, com fração molar PPO:NBS 1:1. Neste trabalho, o BPPO foi quaternizado com TMA e confeccionado membranas aniônicas através de *casting*.

Já Wang et al. (2021) relataram ter fabricado membranas aniônicas através da bromação de PPO, sem a presença de solvente clorometileno. Através do controle dos graus de bromação benzílica e arílica do BPPO formado, os autores relataram que o aumento de conteúdo de bromação benzílica diminui a absorção de água e não afeta a CTI das membranas íon-seletivas, enquanto o aumento de bromação arílica aumenta a absorção de água e a CTI das membranas.

2.9 VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA RELACIONADA A PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS

A viabilidade técnica da eletrodialise como um processo capaz de separar certos íons de uma mistura é determinada, principalmente, pelas propriedades das membranas utilizadas no processo. A viabilidade econômica do processo, por sua vez, depende pelos custos operacionais, que abrangem o consumo de energia e os custos de investimento adequados conforme a capacidade requerida para o tratamento. Tanto o consumo de energia como os custos de investimento são determinados pelas propriedades da membrana e pela densidade de corrente da operação.

Para viabilização do processo de fabricação de membranas, é fundamental o melhor desempenho possível no sistema de eletrodialise. Dessa forma, as membranas produzidas devem demonstrar várias características, tais como: boa resistência química, alta permeseletividade, alto fluxo, custos baixos e vida útil longa. Estas propriedades dependem dos materiais e métodos empregados na produção das membranas. Sendo assim, a performance

de um sistema de eletrodialise depende, principalmente, de ser trabalhado o aprimoramento das características das membranas íon-seletivas (ROCETTO et al., 2012).

No que diz respeito aos fatores importantes que afetam no rendimento do processo e sua viabilidade econômica, pode-se destacar: a vazão de efluente que passa através das membranas, a turbulência do fluxo, a limitação da densidade de corrente, as dimensões das células, etc., também têm efeito significativo no consumo de energia e, portanto, no custo operacional total (AL-KARAGHOULI; RENNE; KAZMERSKI, 2010; WEINER; MCGOVERN; LIENHARD V, 2015).

Este consumo de energia requerida no processo de ED é o somatório da energia requerida para bombear as soluções através das unidades de eletrodialise com a energia elétrica necessária para transferir os íons de uma solução para outra, através das membranas (STREIT, 2011).

3 MATERIAS E MÉTODOS UTILIZADOS

O polímero empregado para a produção de todas as membranas íon-seletivas deste trabalho foi o Noryl PPO Powder 646, da empresa Sabic Innovative Plastics, grade de alto peso molecular, hidroliticamente estável e não-higroscópico. Os demais materiais e os métodos utilizados para a realização dos experimentos estão detalhados nas próximas seções deste trabalho.

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Síntese de Polímeros e Preparação de Membranas e no Laboratório Aquário, ambos localizados no Centro de Tecnologias Limpas da Universidade Feevale. Todos os ensaios foram realizados nestes laboratórios, exceto as análises químicas referentes à determinação de concentração de íons na Central Analítica e os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório de Estudos Avançados de Materiais, ambos também na Universidade Feevale.

3.1 MEMBRANAS CATIÔNICAS

As membranas catiônicas foram produzidas, neste trabalho, através da reação de sulfonação do PPO e apresentaram suas propriedades analisadas através de ensaios posteriormente relatados.

3.1.1 Reação de sulfonação de PPO

O processo de fabricação de membranas catiônicas a partir da sulfonação do PPO consiste na reação de sulfonação de síntese deste polímero, empregando ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante e clorofórmio como solvente, em atmosfera inerte (CORTE, 2017). As reações de sulfonação de PPO foram realizadas, em um primeiro momento, em balões de 0,5 litros. Com o objetivo de aumentar a escala de reação, posteriormente foi empregado reator encamisado de 5 litros.

A sulfonação de PPO está demonstrada nas figuras 10a, 10b e 10c (balão) e nas figuras 11a, 11b e 11c (reator), compreendendo um agitador mecânico com haste de teflon e controle de temperatura em 55°C por intermédio de banho termostático e atmosfera inerte com nitrogênio.

Figuras 10a, 10b e 10c – Sistema de Sulfonação em balão**Figuras 11a, 11b e 11c – Sistema de Sulfonação em reator**

Após a montagem do sistema, 20% do volume total de clorofórmio definido para a reação é adicionada no balão ou reator. Após a adição lenta de PPO, ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado é gotejado durante 10 a 20 minutos, em velocidade constante, independentemente da fração molar PPO: H_2SO_4 considerada. Quando é finalizada a adição de H_2SO_4 , o restante do clorofórmio é adicionado ao sistema.

A partir da fração molar PPO: H_2SO_4 1:4,4, baseada em trabalho anterior de Corte, (2017) que obteve os melhores resultados em eletrodialise com o aumento dos valores de fração molar, foram pré-estabelecidas as seguintes frações molares PPO: H_2SO_4 1:4,4, 1:5,5 e 1:6,6.

Posteriormente à adição do H_2SO_4 , o tempo de reação é iniciado, sendo adotados tempos de 0,5h, 1h, 1,5h e 2 h. O tempo inicialmente adotado foi de 1 hora (baseado nos melhores resultados de Corte, 2017) e a partir deste tempo, foram estabelecidos os outros tempos para verificar a influência desta variável nas propriedades finais das membranas catiônicas.

O término da reação é identificado quando há estabilização da cor e da viscosidade da solução após a adição das matérias-primas, podendo ser visualizado nas figuras 12a e 12b em balão e reator, respectivamente.

Figuras 12a e 12b – Reação de SPPO em balão e em reator (após o término do tempo da reação pré-estabelecido).



A nomenclatura das reações de sulfonação, que originaram as membranas catiônicas, obedece ao seguinte formato: **SULFXY_Z**

onde: **SULF** significa que é uma sulfonação que originará uma membrana catiônica, **X** é um número que identifica a fração molar PPO: H_2SO_4 (4 = 1:4,4; 5 = 1:5,5; 6 = 1:6,6); **Y** é uma letra que corresponde a balão de 0,5 litros (B) ou reator de 5 litros (R) e, **Z** representa o tempo de reação de sulfonação (0,5h, 1h ou 2h).

Inicialmente, as reações foram realizadas em balão de 0,5 litros, conforme tabela 1. A fração molar PPO: H_2SO_4 1:4,4 foi testada em três diferentes tempos de reação, conforme códigos de reação denominados SULF4B_0,5, SULF4B_1 e SULF4B_2. Mantendo o tempo de reação de 0,5 h, foram realizadas reações de sulfonação em três diferentes frações molares

de acordo com as reações SULF4B_0,5, SULF5B_0,5 e SULF6B_0,5. As variações de fração molar e de tempo de reação tiveram como objetivo avaliar posteriormente o comportamento das membranas catiônicas em eletrodialise.

Tabela 1 - Parâmetros das sulfonações de PPO realizadas em balão de 0,5 L

Código da reação	Fração molar	Massa de PPO (g)	Volume de Clorofórmio (L)	Tempo de reação (h)
SULF4B_0,5	1:4,4	10	0,29	0,5
SULF4B_1	1:4,4	10	0,29	1
SULF4B_2	1:4,4	10	0,29	2
SULF5B_0,5	1:5,5	10	0,29	0,5
SULF6B_0,5	1:6,6	10	0,29	0,5

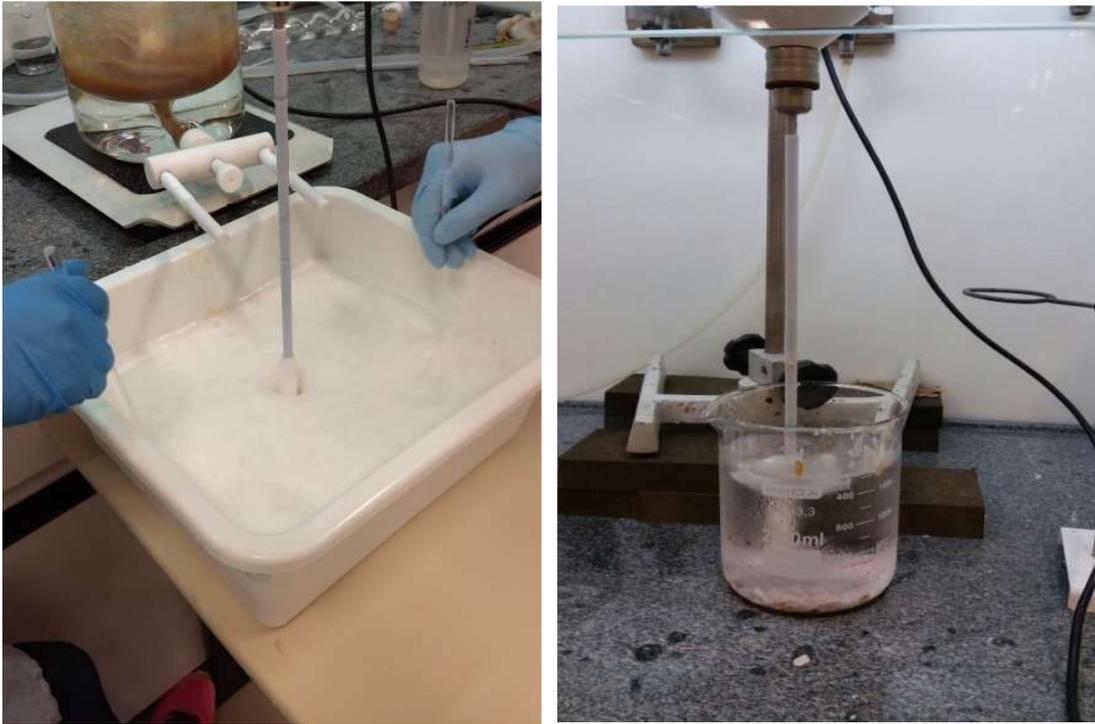
Após testes com balão de 0,5 L, com o objetivo de aumentar a escala de reação, a partir das condições das reações de fração molar 1:4,4 citadas na tabela 1, foram aumentadas as quantidades dos reagentes e realizadas três reações de sulfonação em reator de 5 L: SULF4R_0,5, SULF4R_1 e SULF4R_1,5. Os parâmetros empregados estão na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros das sulfonações de PPO realizadas em reator de 5 litros, com fração molar PPO 1:4,4 e diferentes tempos de reação

Código da reação	Fração molar	Massa de PPO (g)	Volume de Clorofórmio (L)	Tempo de reação (h)
SULF4R_0,5	1:4,4	120	3,5	0,5
SULF4R_1,0	1:4,4	120	3,5	1
SULF4R_1,5	1:4,4	120	3,5	1,5

Depois do término de cada reação, a solução resultante de SPPO (PPO sulfonado) é inserida em pera(s) de decantação e precipitada em recipiente com água deionizada e gelo na temperatura de 10°C (+1°C), sob agitação constante de 100 rpm, de acordo com as figuras 13a e 13b. Temperaturas da água deionizada em 5°C e 15°C também foram testadas.

Figuras 13a e 13b - Precipitação do SPPO em bacia de polipropileno e em béquer



Na medida em que foi aumentada a escala da reação (em reator de 5L), a quantidade SPPO precipitado foi maior, sendo necessário também o aumento do recipiente (para 20 L) para realização esta etapa (figuras 14a e 14b).

Figuras 14a e 14b – Lavagem de SPPO em recipiente de 20 litros (aumento de escala)



Após a precipitação, o SPPO é diluído na concentração 1:10 em água deionizada à temperatura ambiente e lavado para retirar o excesso de ácido sulfúrico e, posteriormente, submetido a um tratamento para trocar os íons H^+ por íons Na^+ através da utilização de uma solução de hidróxido de sódio. Este processo de lavagem foi realizado para que a secagem posterior do polímero não degrade o material, pois o SPPO com pH ácido pode ser hidrolisado quando submetido temperaturas altas (CORTE, 2017; KUCERA; I, 1998; TONG; ZHANG; CHEN, 2016).

As lavagens contínuas do SPPO, inicialmente, foram auxiliadas com sistema de filtração por tecidos de algodão, porém apresentaram interrupção do processo pelo entupimento dos poros do tecido. Ao ser adotado o processo de filtração por papel de filtro, foi obtido êxito na operação de lavagem.

Este processo de lavagem foi realizado por até 14 vezes, em cada experimento, com o objetivo de atingir o pH da água deionizada (de 5,0 a 6,0). Quando realizado a sulfonação em balão, utilizou-se béqueres de 2 e 5 litros para precipitação, enquanto na sulfonação em reator, empregou-se recipientes para lavagem com capacidade de 20 litros.

Após cada lavagem, adicionou-se água deionizada e, opcionalmente, 0,05% de NaOH 0,5M, seguido de agitação e repouso por 24 horas, para que seja avaliado o pH e a necessidade de um novo processo de lavagem. Concentrações de 0,005 M a 2M de NaOH foram testadas nesta etapa do processo.

Fundamentado nestas condições estabelecidas após a lavagem, o SPPO foi submetido a um sistema de secagem em estufa na temperatura de 60°C por 96 horas, de acordo com as figuras 15a e 15b. O SPPO seco foi acondicionado em recipientes de vidro conforme figura 16. Tempos de secagem de 24, 48 e 72 horas também foram testados.

Figura 15a e 15b – Sistema de secagem do SPPO em estufa.



Figura 16 – SPPO seco



3.1.2 Preparação de membranas catiônicas

Para a preparação das membranas catiônicas, o SPPO seco foi dissolvido sob agitação em N-metil-2-pirrolidona (NMP) para formar uma solução 10% p/v na temperatura de 80°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) em sistema demonstrado na figura 17. Temperaturas de 60 e 70°C também foram testadas.

Figura 17 – Dissolução do SPPO



Visando a preparação de membranas, o SPPO dissolvido foi vertido em uma placa de vidro para formar filmes de 10x10 cm, conforme as figuras 18a e 18b, com posterior aquecimento de 24h a 60°C em estufa (método casting) (CORTE, 2017; GONG et al., 2007). Membranas de 50x50 cm também foram preparadas posteriormente, de acordo com figura 19.

Figura 18a e 18b – Preparação de membranas 10x10cm



Figura 19 – Preparação de membrana 50x50cm



Na confecção das membranas, podem ser usados tecidos de reforço para impedir um alta absorção de água e/ou inchamento excessivos das membranas (RAO et al., 2014). No caso das membranas catiônicas, conforme método empregado, a estabilidade dimensional foi bastante alta, tornando-se desnecessário o emprego de reforço estrutural (CORTE, 2017; GONG et al., 2007).

3.1.3 Caracterização de membranas catiônicas

As membranas catiônicas preparadas tiveram suas propriedades químicas caracterizadas quanto à absorção de água, capacidade de troca iônica e condutividade iônica

por impedância eletroquímica e avaliadas quanto à sua aplicabilidade no processo de eletrodiálise reversa perante remoção de íons (medida pela variação da condutividade e redução de íons sódio em solução de sulfato de sódio e pela redução de íons níquel em efluente industrial).

Para sua caracterização, as membranas catiônicas foram divididas em três grupos que acompanharam a ordem de desenvolvimento, produção e testagem das mesmas: um grupo a partir de sulfonações em balão de 0,5L (conforme tabela 1 da página 43), um grupo a partir de sulfonações em reator (conforme tabela 2 da página 43) e outro grupo comparando a membrana com menor fração molar e menor tempo de reação (amostra SULF4R_0,5 que passou a se chamar CATFABRÍCIO) com membranas comerciais das empresas Hidrodex e Ionics.

No grupo de membranas que compara a membrana CATFABRÍCIO com as membranas comerciais, foram realizados também ensaios de análises termogravimétricas (TGA) para verificar o comportamento dos materiais que formam a membrana em diferentes temperaturas. Ensaios de MEV também foram realizados para identificar a estrutura morfológica destas membranas.

Para determinação da CTI das membranas, foi utilizado método que consiste na secagem prévia da membrana com área de aproximadamente 1 cm² por 24 horas a 40°C. Após realizada a determinação da massa das membranas, estas foram imersas em solução de HCl 1M por 72 horas, para então serem lavadas e imersas por 24 horas em solução de NaCl 1M. A CTI foi determinada através de titulação com NaOH 0,005M, em triplicata (AFSAR et al., 2019; KAFER et al., 2015).

O grau de sulfonação foi calculado utilizando os resultados de capacidade de troca iônica. A relação entre a CTI e o % de sulfonação está apresentado na Equação 5 (SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2003).

$$\% \text{ Sulfonação} = \frac{120 * CTI}{1000 + 120 * CTI - 200 CTI} \quad (5)$$

No ensaio de absorção de água, as membranas foram equilibradas em água deionizada à temperatura ambiente e medidas as suas massas. Após secagem em estufa de circulação de ar a 60°C, foram pesadas novamente. Este procedimento foi realizado em triplicata. A quantidade

de água absorvida pela membrana é determinada pela diferença entre as massas úmida e seca (AFSAR et al.,2019; HAGESTEIJN, JIANG, LADEWIG, 2018; STRATHMANN, 2004).

A condutividade iônica das membranas foi calculada a partir de medidas de resistividade realizadas em uma amostra retangular de membrana inserida em uma célula eletroquímica com medida no sentido longitudinal, conforme figuras 20a e 20b. O equipamento utilizado (apresentado na figura 21) foi o Solartron SI 1260 com módulo/software Zplot®, em modo de varredura de frequências entre 1 Hz e 1.107 Hz, na temperatura de 20°C e a 100% de umidade relativa. Para cada uma das membranas foram medidas quatro amostras (MIKHAILENKO et al., 2004, NGUYEN et al., 2020).

Figura 20a e 20b – Célula do equipamento Solartron e posicionamento da membrana

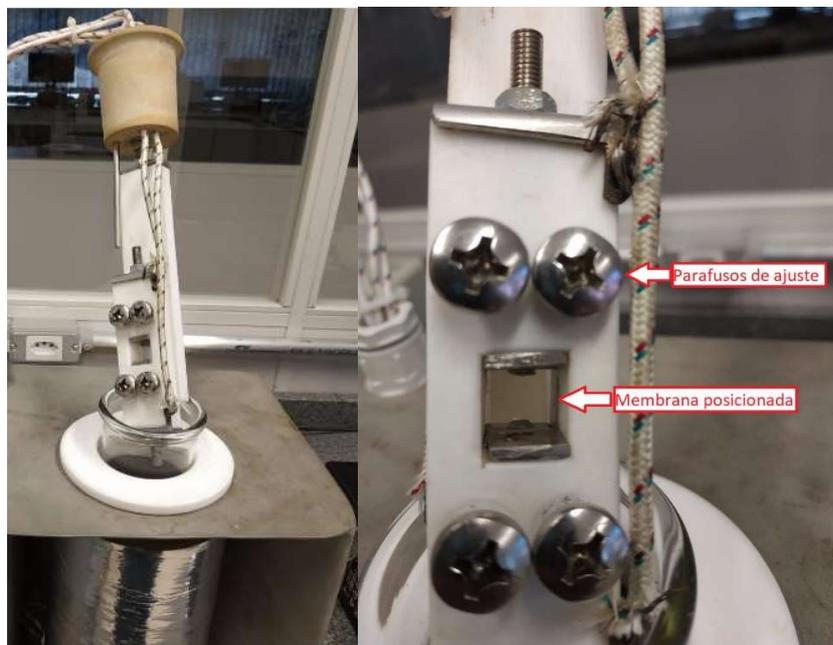


Figura 21 – Equipamento Solartron



A estabilidade térmica das membranas foi realizada por meio de análises de TGA em um analisador térmico simultâneo STA-6000 da marca Perkin Elmer, sob atmosfera de nitrogênio em vazão de 20 mL min⁻¹. A taxa de aquecimento foi mantida constante de 20°C à 900°C à 10 °C min⁻¹.

Ensaio de MEV foram realizados na superfície das membranas catiônicas, por meio de um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6510LV, operado a 10 kV. Todas as amostras foram metalizadas com ouro.

3.2 MEMBRANAS ANIÔNICAS

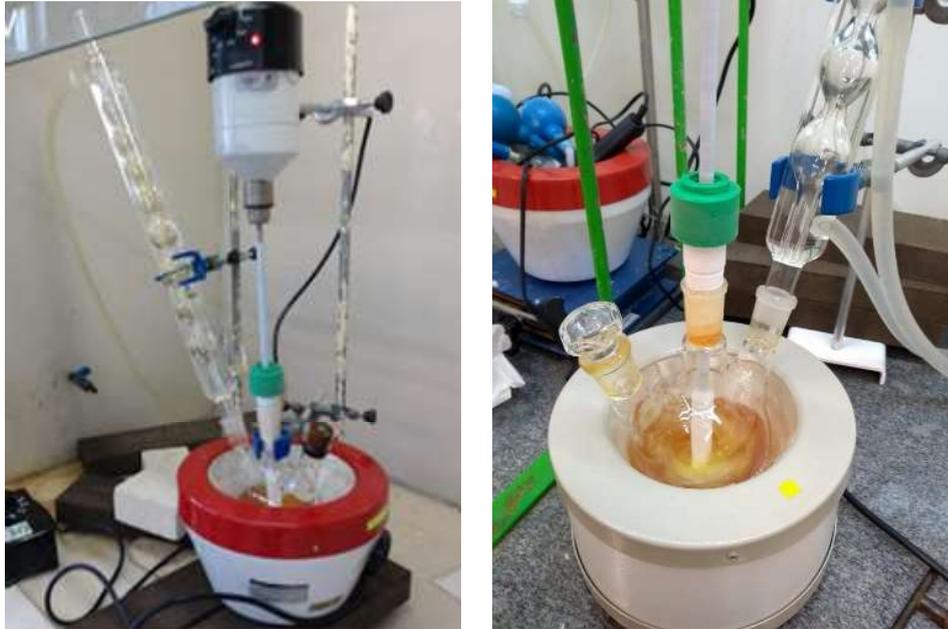
3.2.1 Reação de bromação e aminação do PPO

O processo de fabricação de membranas aniônicas, a partir da bromação do polímero PPO compreende a reação de síntese do PPO, empregando clorobenzeno como solvente, peróxido de benzoila como iniciador radicalar, N-bromosuccinimida (NBS) como agente de bromação, para gerar como produto o BPPO (ARGES et al., 2013; BECERRA- ARCINIEGAS et al., 2019).

Conforme Nascimento (2016), o PPO bromado é solúvel no solvente clorobenzeno, sendo insolúvel em solventes polares. Para a precipitação do BPPO solubilizado em clorobenzeno, o metanol foi o solvente escolhido, já que a água não pode ser utilizada devido à sua imiscibilidade com o solvente clorobenzeno.

A técnica de bromação do PPO consistiu, em um primeiro momento, de um balão, um agitador mecânico com haste de teflon, uma manta de aquecimento (para temperatura de 132°C) e um condensador Allihn tipo bolas. A montagem está demonstrada nas figuras 22a e 22b.

Figura 22a e 22b - Síntese da bromação do PPO em balão



Posteriormente, com o objetivo de aumentar a escala de reação, a bromação foi realizada em reator encamisado de 5 litros conforme figura 23, quando foi substituída a manta de aquecimento por banho ultratermostático para aquecimento do reator na temperatura da reação (132°C).

Figura 23 - Síntese da bromação do PPO em reator



Após a montagem do sistema, 50% do clorobenzeno é adicionado ao balão ou reator. Assim que o clorobenzeno atinge a temperatura de 55°C, o agitador é ligado a velocidade de 20 rpm e então, adicionado lentamente o PPO (previamente pesado) para sua dissolução.

Após completar a adição de PPO, adiciona-se o peróxido de benzoila e o N-bromosuccinimida, a quantidade restante do clorobenzeno e, eleva-se a temperatura do sistema para 132°C. Quando o sistema atinge esta temperatura, o tempo de reação (duas horas) foi iniciado. A solução final da reação resultante de PPO bromado foi uma mistura líquida, com viscosidade alta e coloração escura.

Após a finalização da reação de bromação, desliga-se a manta de aquecimento ou o banho ultratermostático, transfere-se o conteúdo do balão ou do reator para uma pera de decantação e adiciona-se lentamente (gotejamento mais lento possível) o BPPO formado em um béquer de 2 litros contendo 900 mL de metanol, com agitação constante de 200 rpm (de acordo com as figuras 24a e 24b). Foram testados volumes de metanol de 500mL a 900mL em béquer de 2 L, já as velocidades de agitação foram testadas de 50 rpm a 300 rpm.

Figura 24a e 24b – Precipitação do BPPO em metanol



Após terminar de gotejar, deixa-se decantar e retira-se o metanol sobrenadante. Após secagem por 24 horas em capela de exaustão até não apresentar metanol aparente, reduz-se o tamanho do BPPO com pistilo e coloca-se em estufa para secagem a 60°C por 5 dias. O BPPO seco está apresentado nas figuras 25a e 25b.

Figura 25a e 25b – BPPO após secagem em estufa por 5 dias a 60°C



A nomenclatura das reações de bromação, que originaram as membranas aniônicas, obedece ao seguinte formato: **BROMXY**

onde: **BROM** significa que é uma bromação que originará uma membrana aniônica, **X** é um número que identifica a fração molar PPO: NBS (5 = 1:0,5; 6 = 1:0,625; 7 = 1:0,75); **Y** é uma letra que corresponde ao balão de 0,5L (B) ou ao balão de 1 litro (BX2) ou reator de 5 litros (R).

Inicialmente, as reações de bromação do PPO foram realizadas em balão de 0,5L e de 1L, conforme tabela 3. Em balão de 0,5L, foram testadas diferentes frações molares de PPO:NBS (1:0,5, 1:0,625 e 1:0,75). As variações de fração molar tiveram como objetivo avaliar posteriormente o comportamento das membranas aniônicas em eletrodialise.

Para aumentar a escala de reação a fim de testar o volume máximo possível a ser sulfonado em um balão de 1 L, foi aumentada em duas vezes a massa de PPO e ajustadas proporcionalmente a quantidade dos outros reagentes, mantendo a fração molar de 1:0,5 (reação denominada BROM5BX2). Já na reação realizada em reator de 5 litros, com escala ainda maior de reação, as quantidades foram aumentadas na ordem de 12 vezes e mantida a fração molar 1:0,5 PPO:NBS e a reação foi identificada como BROM5R.

Tabela 3 - Parâmetros principais das bromações de PPO realizadas

Código da reação	Fração molar	Massa de PPO (g)	Balão ou Reator Usado
BROM5B	1: 0,5	12,008	Balão 0,5L
BROM6B	1: 0,625	12,008	Balão 0,5L
BROM7B	1: 0,75	12,008	Balão 0,5L
BROM5BX2	1: 0,5	24,016	Balão 1L
BROM5R	1: 0,5	144,096	Reator 5L

3.2.2 Preparação de membranas aniônicas

Para preparação das membranas, o BPPO seco foi dissolvido em clorofórmio na concentração de 25% p/v por 30 minutos à temperatura ambiente. A solução obtida foi vertida sobre um tecido em uma placa de vidro para formar, inicialmente, filmes de 8x8 cm e, posteriormente, filmes de 8x24 cm, conforme indicado nas figuras 26a, 26b, 27a e 27b.

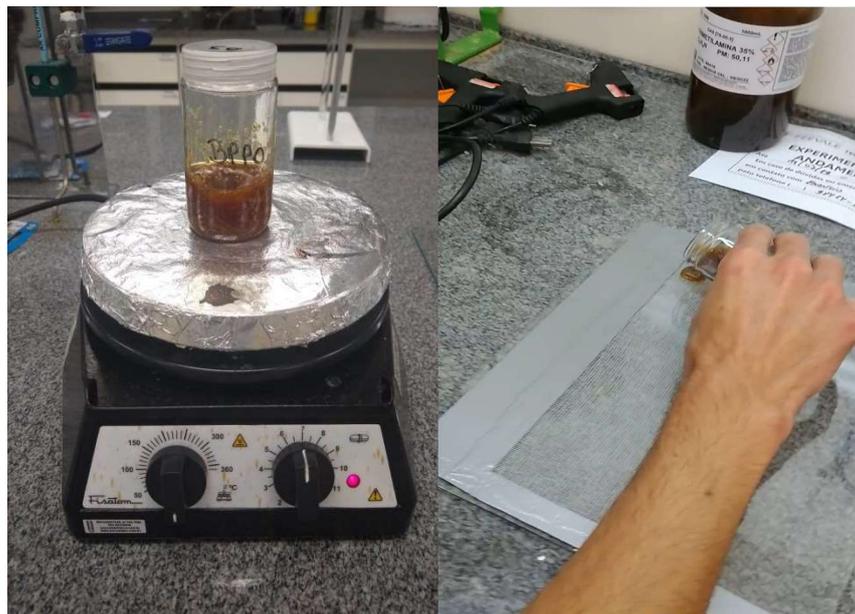
Para evitar uma absorção de água e inchamento excessivos das membranas, podem ser empregados tecidos de reforço. O uso de reforços estruturais ou por meio da reticulação do polímero, ou ainda pela própria escolha do grupo funcional da membrana impedem a alta absorção de água ou inchamento da membrana (RAO et al., 2014).

Dessa forma, em virtude da provável instabilidade dimensional (NASCIMENTO,2016), foram utilizados dois tecidos para reforço das membranas aniônicas um tecido à base de poliamida e outro à base de poliéster. Foram confeccionadas também membranas sem tecido para avaliar o comportamento em eletrodialise.

Figura 26a e 26b – Tecido de poliéster utilizado para reforço das membranas aniônicas



Figura 27a e 27b – Dissolução do BPPO e preparação de membranas aniônicas sobre tecido



Dessa forma, com a adição ou não do tecido, a nomenclatura das membranas aniônicas passa a ser **BROMXY_Z**, em que Z= **_PE** (para tecido poliéster), **_PA** (para tecido poliamida) ou **_ST** (para sem tecido).

Após a formação dos filmes, as membranas foram cortadas em tamanho de 8x8 cm e, posteriormente, aminadas com trimetilamina (TMA) por 14 ou 21 dias, de acordo com a figura

28. A opção pela variação do tempo de aaminação foi com o intuito de avaliar posteriormente o comportamento das propriedades de membranas produzidas em ensaios de eletrodialise.

Figura 28 – Processo de aaminação de membrana aniônica



3.2.3 Caracterização de membranas aniônicas

Assim como as membranas catiônicas, as membranas aniônicas produzidas foram caracterizadas por intermédio de ensaios de absorção de água, condutividade iônica por impedância eletroquímica, capacidade de troca iônica e avaliadas quanto à sua aplicabilidade no processo de eletrodialise reversa perante remoção de íons (medida pela variação da condutividade e redução de íons sulfato em solução de sulfato de sódio e, redução de íons cloreto e sulfato em efluente industrial à base de níquel).

A partir das bromação realizadas conforme tabela 3 da página 54, as membranas aniônicas foram divididas em três grupos, seguindo a ordem de desenvolvimento, produção e testagem: um grupo de membranas a partir da bromação BROM5B com dois tecidos diferentes (poliamida e poliéster), um grupo composto por membranas com três frações molares distintas em balão e uma membrana bromada em reator, mas todas amostras com mesmo tecido de poliéster e um grupo comparando a membrana em reator (amostra BROM5R_PE que passou a se chamar ANIFABRICIO) com membranas comerciais das empresas Hidrodex e PCA.

No grupo de membranas que compara a membrana ANIFABRICIO com membranas comerciais, foram realizados também ensaios de TGA e MEV.

Os ensaios de absorção de água, condutividade iônica por impedância eletroquímica, TGA e MEV das membranas aniônicas foram realizados da mesma forma que em relação às membranas catiônicas.

Para determinação da CTI das membranas aniônicas, foi utilizado método que consiste na secagem prévia da membrana com área de aproximadamente 4 cm² por 24 horas a 60°C. Após realizada a determinação da massa das membranas secas, estas foram imersas em solução de KOH 1M por 72 horas, para então serem lavadas e imersas por 24 horas em água deionizada. Posteriormente, as membranas foram imersas por 48 horas em solução de HCl 0,02M. A CTI foi determinada através de titulação com NaOH 0,005M, em triplicata (ZARRIN et al., 2012).

3.3 AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE IÔNICO DAS MEMBRANAS CATIÔNICAS E ANIÔNICAS ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE

A determinação de corrente limite através de curvas de polarização e os ensaios de extração percentual de íons em eletrodialise em solução de sulfato de sódio e efluente industrial à base de níquel, foi realizada, comparando as membranas homogêneas confeccionadas neste trabalho com o desempenho de membranas comerciais conforme tabela 4.

Tabela 4 – Membranas comerciais utilizadas para comparação com as membranas produzidas neste trabalho

Membrana	Tipo	Composição	Fabricante
HDX 100	Catiônica	Heterogênea	Hidrodex
CR-67-HMR-412	Catiônica	Homogênea	Ionics
HDX 200	Aniônica	Heterogênea	Hidrodex
PC ACID 100	Aniônica	Homogênea	PCA

Fonte: elaborado pelo autor, 2021.

A membranas íon-seletivas HDX 100 e HDX 200 são fabricadas pela empresa Hidrodex (China) e são reforçadas com tecido em ambas as superfícies para aumentar sua resistência mecânica. A HDX 100 é uma membrana catiônica que apresenta íons ácido-sulfônicos em sua composição enquanto que a HDX 200 é aniônica e apresenta íons amino-quaternários em sua composição BARROS et al. (2020).

A membrana CR-67-HMR-412 é uma membrana íon-seletiva catiônica, fabricada pela empresa Ionics (Estados Unidos), que apresenta íons ácido-sulfônicos em sua composição BARRAGÁN (2021); VEERMANN (2020). Já a membrana PC ACID 100 é uma membrana íon-seletiva aniônica homogênea da empresa PCA, Alemanha (GHYSELBRECHT et al., 2020).

A célula de eletrodialise para os ensaios de curva de polarização e de eletrodialise foi montada em três configurações de membranas para testes: uma com as membranas comerciais do fabricante Hidrodex, uma com as membranas comerciais dos fabricantes Ionics e PCA e, outra com as membranas confeccionadas pelo autor deste trabalho (CATFABRÍCIO e ANIFABRÍCIO), conforme tabela 5.

Tabela 5 – Montagens de membranas utilizadas na célula de ED para os ensaios

Configurações de montagem da célula / fabricantes	Membranas catiônicas na célula	Membranas aniônicas na célula
Hidrodex	HDX 100	HDX 200
Ionics e PCA	CR-67-HMR-412	PC ACID 100
Do Autor	CATFABRÍCIO	ANIFABRÍCIO

Para avaliação do transporte iônico em eletrodialise, utilizou-se solução de Na₂SO₄ 1,75 g.L⁻¹ ou efluente industrial de níquel proveniente de uma indústria de galvanoplastia situada no Vale do Rio dos Sinos, estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

No caso do efluente industrial, o efluente coletado na empresa se tratava de uma primeira água de lavagem do processo, altamente concentrada em níquel, apresentando condutividade de 150 mS.cm⁻¹, muito acima da condutividade usual em uma estação de tratamento de efluentes de galvanoplastia. Dessa forma, o efluente industrial recebido foi diluído para uma condutividade média de 3 mS.cm⁻¹ para então serem realizados os ensaios de transporte iônico.

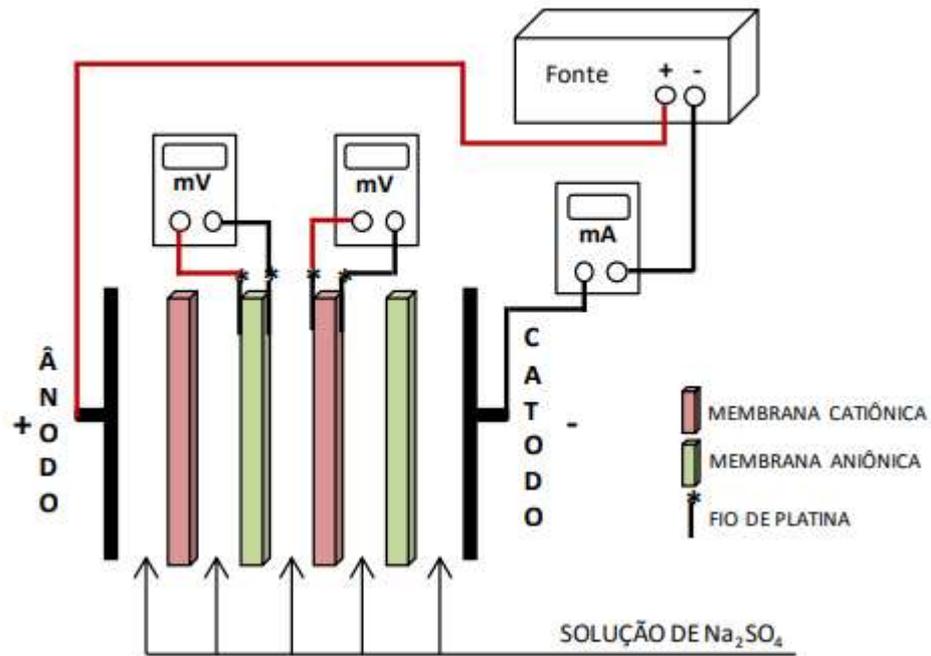
3.3.1 Curva de polarização:

A densidade de corrente limite dos sistemas de membranas confeccionadas neste trabalho e das membranas comerciais foi determinada através de curvas de polarização em procedimento semelhante ao utilizado por Silveira (2016).

O ensaio consistiu na variação da densidade de corrente fornecida ao sistema, através do registro do potencial da membrana com um multímetro a cada 5 minutos por meio de dois

eletrodos de platina dispostos um em cada lado da membrana a ser analisada. O esquema da montagem do sistema está representado na Figura 29.

Figura 29 - Esquema de montagem do sistema de ED para determinação de corrente limite



Fonte: SILVEIRA (2016).

Na montagem do sistema de eletrodíálise, as membranas catiônicas e aniônicas estão dispostas de modo alternado entre dois eletrodos (cátodo e ânodo). Entre as membranas, há um separador (ou espaçador) que permite a distribuição do fluxo da solução e impede que as membranas de se toquem.

Realizou-se o ensaio para determinação de corrente limite em uma célula de bancada de cinco compartimentos, com área efetiva de 16 cm^2 , à temperatura ambiente, com adição de 600 mL de solução de Na_2SO_4 (na concentração de $1,75 \text{ g.L}^{-1}$ e condutividade aproximada de $3,0 \text{ mS.cm}^{-1}$) em todos os cinco compartimentos da célula. No caso da determinação de corrente limite em efluente industrial de níquel, todos os compartimentos da célula contêm solução de Na_2SO_4 (na concentração de $1,75 \text{ g.L}^{-1}$), exceto o compartimento central da célula contendo o efluente a ser analisado.

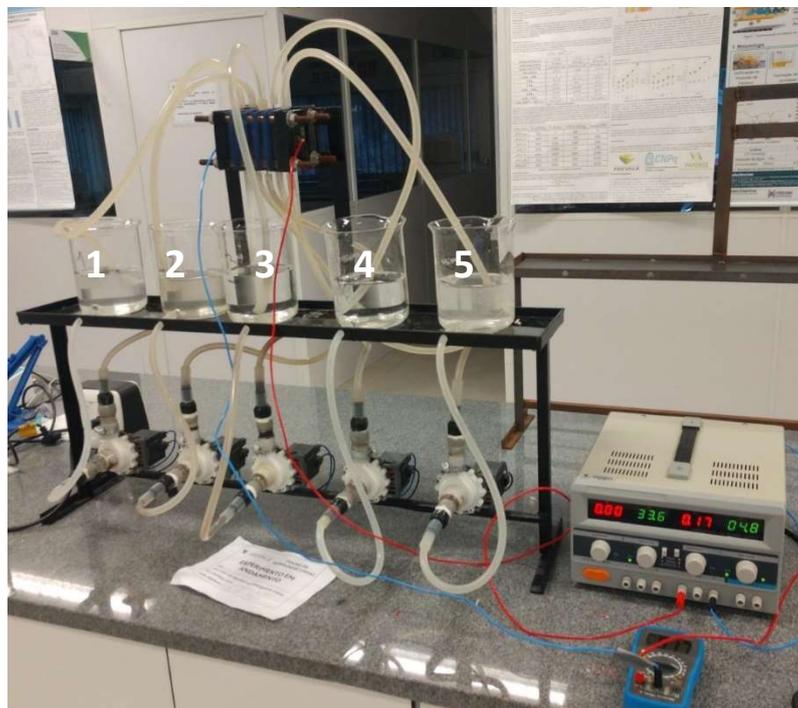
A corrente contínua foi aplicada através de uma fonte Hikari modelo HF-3003S. Antes dos testes, as membranas ficaram imersas na solução de Na_2SO_4 $1,75 \text{ g.L}^{-1}$ ou em efluente industrial de níquel (diluído em água deionizada) por 24 horas.

3.3.2 Eletrodiálise e extração percentual

As membranas catiônicas e aniônicas foram avaliadas quanto à sua aplicabilidade no processo de eletrodiálise reversa perante redução de condutividade (medida pela variação da condutividade de solução de sulfato de sódio) e redução de teor de íons (medida pela redução de íons sódio e sulfato em solução de sulfato de sódio e pela redução de íons sulfato, níquel e cloreto em efluente industrial de níquel).

O sistema de eletrodiálise de bancada montada consistiu na montagem de 5 compartimentos (identificados na figura 30) divididos fisicamente por 4 membranas, sendo 2 membranas catiônicas e 2 membranas aniônicas.

Figura 30 – Equipamento de eletrodiálise em escala laboratorial com 5 compartimentos



Tal como no ensaio de corrente limite, a célula de eletrodiálise apresentou as mesmas três configurações de membranas para testes. Todos os ensaios foram realizados em duplicata em eletrodiálise, por 2 horas, corrente elétrica constante de 100 mA entre os dois eletrodos

(cátodo e o ânodo). Com auxílio de multímetro digital da marca Minipa, foi medida a cada 30 minutos, a diferença de potencial nas membranas centrais, localizadas entre os compartimentos 2 e 3 e, entre os compartimentos 3 e 4 (vide figura 30).

A extração percentual foi determinada inicialmente com base na medida da condutividade da solução de todos os compartimentos utilizando condutímetro marca Quimis® modelo Q405M2. A partir da redução da condutividade de solução de sulfato de sódio ou efluente industrial de níquel no compartimento central da célula, se estimou a extração percentual do compartimento central (diluído). A taxa de redução de condutividade por período de tempo também foi avaliada através deste ensaio.

A eficiência de recuperação de íons do processo de eletrodialise (com sulfato de sódio e efluente de níquel) e de suas membranas também foi avaliada através de ensaios de determinação de teor de íons níquel (método SM 3111B), no que diz respeito às membranas catiônicas e, determinação de íons cloreto (método SM 4110B), e sulfato (método SM 4110 B) para avaliação das membranas aniônicas (BAIRD; RICE; EATON, 2017).

Quando os resultados dos ensaios apresentarem valor inferior ao LQ (limite de quantificação do método), o valor considerado para cálculo de eficiência do transporte iônico será o valor de LQ.

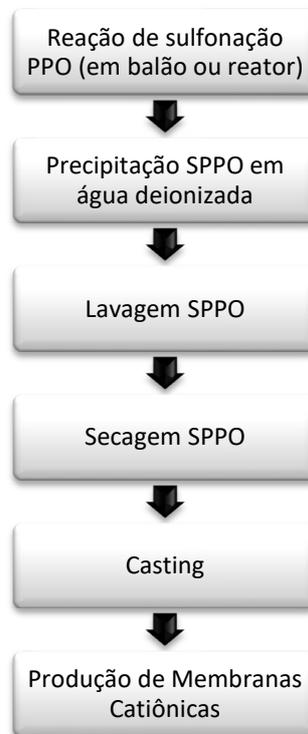
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MEMBRANAS CATIÔNICAS – PROCESSO DE FABRICAÇÃO

O processo de fabricação de membranas catiônicas, a partir do PPO, se inicia na reação de sulfonação que é complementada pela precipitação, lavagem e secagem do SPPO, *casting* e a produção de membranas (propriamente dita).

O fluxograma abaixo ilustra o processo completo conforme figura 31.

Figura 31 – Fluxograma do processo de fabricação de membranas catiônicas



Fonte: DO AUTOR, 2021.

4.1.1 Reação de sulfonação PPO

Inicialmente, investigou-se a influência das seguintes variáveis na reação de sulfonação do PPO: temperatura da reação, agente sulfonante, fração molar PPO:H₂SO₄, volume do balão ou reator utilizado na reação e a viscosidade da solução.

Em uma reação de sulfonação, quanto maior a temperatura empregada na reação, maiores serão os percentuais de sulfonação. Assim, manteve-se a temperatura de reação em 55°C, para acelerar a reação e obter o polímero sulfonado, conforme já trabalhos já publicados (KUCERA, 1998; THANGARASU; OH, 2021).

Ahn et al. (2015); Zhang et al. (2020) estudaram a sulfonação do PPO com o ácido clorossulfônico como agente sulfonante. A opção por ácido sulfúrico é devido ao fato de o mesmo ser um agente com custo menor do que outros agentes sulfonantes (como ácido clorossulfônico e o ácido sulfúrico fumegante, por exemplo) e apresentar fácil disponibilidade de aquisição.

Quanto ao emprego do ácido sulfúrico como agente sulfonante, não foi encontrado descrito na literatura um método adequado para a sulfonação com este reagente. Ofer et al. (2005) e Formato et al. (2006) relataram métodos de sulfonação de PPO com temperaturas de reação de 250 a 350°C, enquanto neste trabalho foi empregada a temperatura de 55°C.

Corte et al. (2015) empregaram também ácido sulfúrico como agente sulfonante do PPO, em temperatura ambiente, em tempos de reação de 1, 3, 5 e 8 horas, mas relataram degradação do material SPPO durante as reações.

O emprego de ácido sulfúrico concentrado tem como característica a formação do subproduto água, o que pode gerar uma conversão reduzida. Para evitar a redução da conversão, utilizou-se agente sulfonante em excesso. Se fosse utilizado ácido clorossulfônico, não seria necessário um excesso de agente sulfonante, pois este ácido tem capacidade sulfonante maior do que o ácido sulfúrico concentrado (SCHAUER et al., 2011; THANGARASU; OH, 2021).

Dessa forma, aumentar a quantidade de ácido sulfúrico apenas incrementa o custo da reação e o tempo de reação devido ao maior tempo necessário para adicionar este reagente na medida em que era aumentada a fração molar (mantendo a velocidade de adição de H₂SO₄ constante), bem como o possível aumento de formação de água e possível conversão reduzida do PPO a SPPO.

A fração molar PPO:H₂SO₄ foi um dos fatores abordados para definição das melhores condições para a reação de síntese de sulfonação do PPO. Quando a reação de sulfonação ocorre com fração molar PPO:H₂SO₄ de 1:0,33 a 1:2,20, as propriedades das membranas catiônicas (CTI, condutividade e grau de sulfonação) são inferiores às com fração molar PPO:H₂SO₄ de 1:4,4 (CORTE, 2017).

Para avaliar a quantidade de agente sulfonante em relação aos resultados de eletrodialise, foram testadas frações molares PPO:H₂SO₄ nos valores de 1:4,4, 1:5,5 e 1:6,6,

conforme já relatado na seção de metodologia. Porém, o aumento da fração PPO:H₂SO₄ não representou nenhuma diferença relevante nos parâmetros reacionais nem tampouco na qualidade final da membrana, conforme resultados apresentados na eletrodialise na seção 4.2.2, página 79, deste trabalho.

Quanto ao volume do balão (de 0,5L) ou reator encamisado (de 5L) utilizados nas reações, todos os trabalhos publicados (encontrados sobre a reação de síntese de sulfonação de PPO) não visavam o aumento de escala de reação nem tampouco forneciam detalhes sobre as características do processo que permitisse planejar este aumento (CORTE et al., 2015; OFER et al., 2005; SMITHA, SRIDRHAR, KHAN, 2003; WANG, HUANG, CONG, 1995). A ausência de trabalhos que visam aumento de escala está relacionada ao fato de que todos os trabalhos objetivam reações em menor tamanho de membranas. Como um dos objetivos do trabalho é desenvolver o processo de produção de membranas que permita transformar o processo em um sistema industrial, o aumento de escala é fundamental para atingir este objetivo.

Na medida em que foi aumentada a escala da reação, observou-se a necessidade de definições para que fosse possível passar a usar um reator encamisado de 5 litros ao invés de um balão de 500 mL. As principais dificuldades encontradas, quando da adoção do reator, foram associadas à troca do sistema de controle de temperatura de reação de um banho-maria laboratorial para um banho ultratermostático.

Ao ser adotado o reator encamisado de 5 litros, o comportamento da reação de síntese foi totalmente alterado devido ao fato do reator apresentar paredes aquecidas, ao contrário de quando era usado banho-maria laboratorial em que o aquecimento era apenas em parte do balão. Com o reator, foi possível reduzir o tempo de reação e obter precipitados mais uniformes.

Concluiu-se que a utilização de reatores encamisados otimiza a reação, porém o comportamento da reação na questão da viscosidade da solução, após a adição do ácido sulfúrico concentrado deve ser acompanhado para evitar que a pá do agitador sofra interrupção devido ao aumento substancial da viscosidade dentro do reator.

Outro fator importante no controle da reação de sulfonação do PPO é a viscosidade da solução na reação, após a adição de todos os componentes. Em alguns ensaios realizados, foi necessário o acréscimo de clorofórmio para impedir que a agitação fosse interrompida devido ao aumento de viscosidade da solução. Nas primeiras reações de sulfonação realizadas em balão, a razão PPO:clorofórmio era de 1g:17mL. Na medida em que foi adotado o reator

encamisado, o ajuste de viscosidade ao longo da reação foi extremamente importante, sendo definida a melhor razão PPO:clorofórmio como 1g:29,38mL. Nestes valores, não há interrupção da reação por excesso de viscosidade.

4.1.2 Precipitação SPPO em água deionizada

A operação de precipitação do SPPO em água deionizada, após o fim da reação de sulfonação, apresentou três fatores importantes: a velocidade de agitação e a temperatura da água.

A agitação durante a precipitação determina o tamanho das partículas de precipitado. Velocidades menores que 100 rpm ou ausência de agitação, fazem com que o precipitado se acumule dentro da água deionizada e interrompa a formação do SPPO. Com velocidades muito altas, o SPPO precipitado forma partículas muito pequenas que acabam por não decantarem uniformemente, prejudicando a etapa posterior do processo (lavagem).

Quanto à temperatura da água deionizada empregada na precipitação, temperaturas próximas de 5°C se apresentaram eficientes na precipitação, porém são difíceis de serem controladas sem equipamentos adequados (custo maior). Com o uso de temperaturas acima de 15°C, o rendimento da precipitação é menor, pois o choque térmico da solução com a água é importante para formação do SPPO precipitado. Dessa forma, temperaturas de 10°C (+-1°C), foram as que obtiveram o melhor desempenho na velocidade de precipitação, formação de precipitado e não afetaram a etapa posterior (lavagem do SPPO).

4.1.3 Lavagem do SPPO

O processo de lavagem do SPPO precipitado acondicionado em recipientes com água deionizada, conforme figuras 32a, 32b, 33a e 33b, após a reação de sulfonação, foi um dos processos que se apresentaram com maior dificuldade na confecção de membranas catiônicas. Dentre os aspectos principais abordados em relação à esta etapa do processo, pode-se destacar: o meio filtrante, o reagente de neutralização, a qualidade e volume de água utilizada para lavagem e o volume dos recipientes empregados.

Figura 32a e 32b – Lavagem de SPPO em béquer



Figura 33a e 33 b– Processo de lavagem de SPPO



Quanto ao meio filtrante, empregou-se diversos tipos de tecidos filtrantes (à base de algodão, poliéster ou poliamida), mas todos apresentaram limitação devido ao tamanho das partículas de SPPO formado. Papeis de filtro qualitativos de diversos diâmetros (5 mm a 290 mm), gramaturas (80 e 250 g/m²) e tamanho de poros (18 a 40 µm) foram testados. Os mais eficientes no que diz respeito a velocidade de filtração e rapidez foram os filtros com diâmetro de 290mm, gramatura de 80 g/m² e tamanho médio de poro de 40 µm.

O solvente-base empregado para lavagem do SPPO deve ser a água deionizada. Os autores que relataram a lavagem do SPPO citam apenas o solvente água deionizada, sem a adição de NaOH (AHN et al., 2015; HONG; CHEN, 2014). Como não se obteve sucesso neste trabalho apenas lavando com água deionizada (até 7 dias de lavagem não acarreta resultados satisfatórios na neutralização), adotou-se como reagente de neutralização o hidróxido de sódio.

O processo de lavagem completo durou por até 10 dias, sendo uma lavagem por dia. O intervalo de um dia entre lavagens foi determinado baseado no tempo necessário para que o SPPO precipitado decantasse no recipiente de lavagem.

A lavagem consistiu na filtração de todo o SPPO proveniente da etapa de precipitação com subsequente troca da água deionizada e medida de pH. A partir do 7º dia, além da troca da água deionizada, foi adicionado 0,05% de NaOH 0,5M à solução com agitação mínima, sendo os resultados de pH demonstrados na tabela 6.

Tabela 6 - Lavagem de SPPO com água deionizada (trocada diariamente), com adição de NaOH a partir do 7º dia

DIA	pH antes lavagem	pH após lavagem
1	2,2	1,9
2	2,1	2,0
3	2,2	1,84
4	2,23	2,14
5	2,27	2,32
6	2,36	2,31
7	11,4	11,3
8	10,9	10,3
9	9,5	8,7
10	8,2	5,5

Foram testadas concentrações de NaOH de 0,005M a 2M. Como o objetivo era a velocidade de neutralização, os melhores resultados foram com NaOH 0,5M. Em cada operação de lavagem do SPPO (filtração, adição de água e NaOH), foram observados o comportamento do precipitado, principalmente a velocidade de decantação e o pH inicial da solução após adição de NaOH. Concentrações de NaOH acima de 1M e adição de NaOH em período inferior ao 7º dia, acabaram saturando o SPPO com excesso de sódio (vide figura 34) e não houve formação de membranas catiônicas nas etapas posteriores (*casting*).

Figura 34 – SPPO seco com excesso de sódio



Esta não formação de membranas está relacionada a concentrações elevadas de sódio que reduzem a estabilidade da precipitação polimérica (no caso SPPO com NaOH) causando uma aglomeração de partículas de polímero, impedindo a formação de membranas (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

O volume de água deionizada utilizado na etapa de lavagem obedeceu a proporção de 10:1 em relação ao volume de precipitado de SPPO gerado na reação de sulfonação. Proporções maiores que estas não representaram redução no tempo de neutralização do SPPO.

Os volumes dos recipientes utilizados para a lavagem do SPPO variaram conforme a quantidade de precipitado gerado na reação (de 2 litros para reação proveniente de balão e 20 litros para reação gerada em reator).

Foi testado também, como alternativa à água deionizada, o uso de água potável que originou uma rápida neutralização (processo inteiro de lavagem durou 4 dias sem adição de hidróxido de sódio), porém as membranas formadas em etapas posteriores foram facilmente dissolvidas em solventes polares, provavelmente devido aos íons presentes (inclusive íons sódio) na água potável que se ligaram ao SPPO e tornaram as membranas com baixa estabilidade química.

4.1.4 Secagem SPPO

O processo de secagem do SPPO em tempos iguais ou superiores 96 horas (4 dias) a 60°C apresentou bons resultados. Tempos de secagem inferiores a 96 horas não foram suficientes para secagem completa do SPPO.

4.1.5 Casting

A dissolução do SPPO em NMP foi testada em temperaturas de 60, 70 e 80°C, sob agitação constante, até dissolução completa. A temperatura de 80°C foi que apresentou a dissolução mais rápida (em média de 1 hora).

4.1.6 Produção de membranas catiônicas

As membranas catiônicas iniciais obtidas apresentavam o tamanho de 100 cm² (figuras 35a, 35b e 35c) e posteriormente, foram produzidas em tamanho de 2500 cm² (50 cm x 50 cm), apresentadas nas figuras 36a e 36b.

Figuras 35a, 35b e 35c – Membranas catiônicas de SPPO 100 cm²

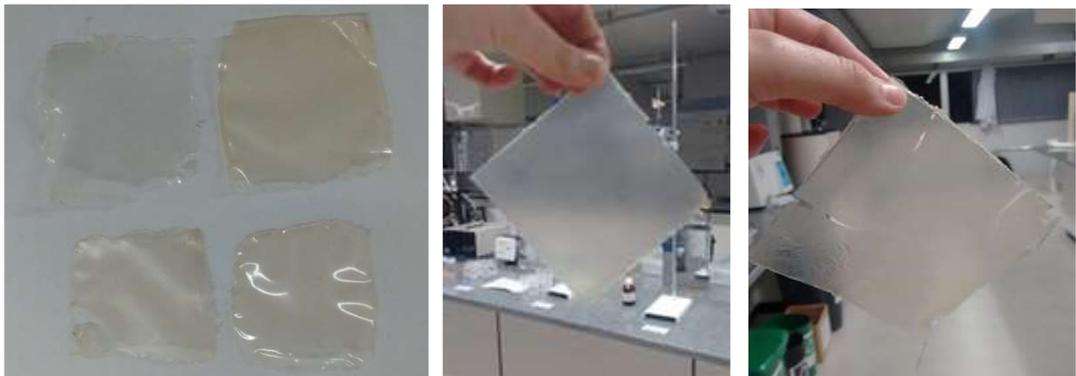


Figura 36a e 36b – Membrana catiônica 2500 cm²



As membranas catiônicas de 100 cm² apresentam dimensões apropriadas para uso em células de eletrodialise em escala laboratorial, já as membranas de 2500 cm² foram produzidas com o objetivo de avaliar a confecção de membranas com dimensão em escala maior,

4.2 MEMBRANAS CATIÔNICAS – CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Absorção de água, capacidade de troca iônica, grau de sulfonação e condutividade por impedância eletroquímica

A partir de 3 grupos pré-definidos de membranas catiônicas já citados no capítulo 3.1.3 na página 48, as membranas catiônicas produzidas foram caracterizadas.

A caracterização das membranas catiônicas produzidas a partir de sulfonações realizadas em balão de 0,5L, com frações molares PPO:H₂SO₄ de 1:4,4, 1:5,5 e 1:6,6 no tempo de 0,5 horas e com fração molar PPO:H₂SO₄ de 1:4,4 e tempos diferentes de sulfonação (0,5h, 1h e 2h), é apresentada nas tabelas 7, 8 e 9, em relação aos ensaios de absorção de água, CTI e grau de sulfonação e, condutividade iônica, respectivamente. Cada tabela contém os valores médios das caracterizações de cada amostra e seus desvios-padrões, sendo todos os ensaios realizados em triplicata.

Tabela 7 - Absorção de água membranas catiônicas com SPPO produzido em balão de 0,5L, valores médios e desvio-padrão (DP)

Membrana	Absorção água (%)	DP (%)
SULF4B_0,5	34	3
SULF4B_1	55	3
SULF4B_2	42	1
SULF5B_0,5	65	1
SULF6B_0,5	89	2

Em relação ao ensaio de absorção de água, nas amostras de membranas catiônicas produzidas em balão de 0,5L e com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 (SULF4...) nos três diferentes tempos de reação (0,5h, 1h e 2h), o tempo de reação de 0,5h apresentou o menor valor de absorção de água. Pode-se observar que quanto menor o tempo de reação, menor é a absorção de água da membrana.

Comparando entre as amostras de frações molares diferentes e mesmo tempo de reação (0,5h), a amostra com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 (SULF4...) obteve resultado inferior às membranas com frações molares 1:5,5 (SULF5) e 1:6,6 (SULF6). Pode-se observar que quanto maior a fração molar, maior é a absorção de água da membrana.

A absorção de água da membrana de troca iônica demonstra a capacidade de retenção de água, geralmente depende da hidrofiliidade da mesma (KHAN, KHRAISHEH, ALMONANI, 2021). Em membranas catiônicas à base de SPPO, o grau de hidrofiliidade está ligado à presença de grupos SO₃⁻H (AFSAR et al. 2019)

Nas membranas catiônicas, o valor médio encontrado no ensaio de absorção de água foi de 57%, enquanto que Afsar et al. (2019) encontrou 77%.

Corte (2017); Shu et al. (2008) relatam que as moléculas de água absorvidas atuam como plastificantes na membrana, afetando a interação iônica da cadeia polimérica por causa da hidratação dos grupos sulfônicos, diminuindo, dessa forma, suas propriedades relacionadas à resistência mecânica. Valores de absorção de água em PPO acima de 40% podem comprometer a estabilidade mecânica da membrana.

Membranas sulfonadas, quando expostas a ambientes aquosos, podem absorver certa quantidade de água (valor superior a 20 moléculas de água por grupo sulfônico) e inchar, provocando o surgimento de uma rede interconectada entre a água e matriz polimérica. (COMMER et al., 2003; CORTE; 2017).

Analisando os valores encontrados das amostras produzidas em balão, a amostra SULF4B_0,5 foi a que apresentou melhor resultado (abaixo dos 40% citado pelos autores), porém não foi evidenciado em nenhuma das amostras um comprometimento da estabilidade mecânica em valores mais altos de absorção de água.

Tabela 8 – Capacidade de troca iônica e grau de sulfonação de membranas catiônicas com SPPO produzido em balão de 0,5L, valores médios e desvio-padrão

Membrana	CTI (meqg/g)	DP (meqg/g)	GS (%)	DP (%)
SULF4B_0,5	1,52	0,05	20,80	0,72
SULF4B_1	1,36	0,02	18,34	0,24
SULF4B_2	1,47	0,01	19,93	0,13
SULF5B_0,5	1,47	0,01	19,93	0,25
SULF6B_0,5	1,53	0,03	20,80	0,41

A CTI de uma membrana catiônica representa sua massa seca na forma ácida necessária para neutralizar um equivalente grama de uma base. Esta propriedade é um dos parâmetros de avaliação mais importantes, visto que este influencia na absorção de água pela membrana e nas demais propriedades mecânicas, químicas e elétricas. (HAGESTEIJN, JIANG, LADEWIG, 2018; MÜLLER, 2012; SATA, 2004).

Em membranas catiônicas, a propriedade de CTI está associada aos grupos sulfônicos disponíveis na membrana para troca iônica com o meio em que está inserida. Membranas que apresentam maior capacidade para troca iônica estão propensas à maior absorção de água em virtude da propriedade hidrofílica dos grupos iônicos fixos junto à matriz polimérica. Dessa forma, a concentração e mobilidade dos íons móveis na membrana aumentam, fazendo com que a condutividade elétrica também seja elevada (DUAN et al., 2013).

Em relação ao ensaio de CTI, nas amostras de membranas catiônicas produzidas em balão de 0,5L e com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 (SULF4...) nos três diferentes tempos de reação (0,5h, 1h e 2h), as amostras com 0,5h e 2h, apresentaram valores semelhantes (1,52 e 1,47). A reação com tempo de 1h apresentou valor (1,36) cerca de 5% menor nesta propriedade. Considerando também os valores de desvio-padrão dos ensaios, pode-se concluir que há pouca interferência do tempo de reação nos valores de CTI.

Comparando entre as amostras de frações molares diferentes, PPO:H₂SO₄ 1:4,4 (SULF4), 1:5,5 (SULF5) e 1:6,6 (SULF6) e mesmo tempo de reação (0,5h), comportamento

semelhante é observado nos resultados apresentaram valores muito semelhantes, considerando os desvios-padrões.

O valor médio dos resultados dos ensaios para capacidade de troca iônica em membranas catiônicas apresentados na tabela 8 foi de 1,47 miliequivalentes-grama por grama de membrana seca, estão de acordo com trabalho realizado por Moaddel, Hasani-Sadrabadi e Emami (2008). Enquanto que Hassavand et al. (2017), relataram CTI de 0,93 meq/g em membranas catiônicas à base de SPPO (valor bem abaixo ao encontrado nas amostras de membranas catiônicas originadas de reação em balão neste trabalho).

Conforme Thangarasu; Oh (2021), membranas com GS 18,4%, obtiveram CTI de 1,37 meq/g. Considerando que a amostras em balão apresentaram GS de 18,34 a 20,8% e sua CTI de 1,36 a 1,53 meq/g, pode-se observar que o comportamento dos resultados do ensaio neste trabalho foi semelhante aos dados apresentados por estes autores.

Tabela 9 – Condutividade iônica por impedância eletroquímica de membranas catiônicas com SPPO produzido em balão de 0,5L, valores médios e desvio-padrão

Membrana	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)
SULF4B_0,5	$1,53 \times 10^{-2}$	$2,48 \times 10^{-3}$
SULF4B_1	$1,69 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-3}$
SULF4B_2	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,28 \times 10^{-3}$
SULF5B_0,5	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,28 \times 10^{-3}$
SULF6B_0,5	$1,10 \times 10^{-2}$	$5,57 \times 10^{-3}$

Em relação ao ensaio de condutividade iônica por impedância eletroquímica, nas amostras de membranas catiônicas produzidas em balão de 0,5L e com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 (SULF4...) nos três diferentes tempos de reação (0,5h, 1h e 2h), apresentaram valores na mesma ordem de grandeza. Dessa forma, pode-se concluir que o tempo de reação não interferiu nos valores de condutividade iônica das membranas com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4.

Comparando as amostras com frações molares PPO:H₂SO₄ de 1:4,4 (SULF4), 1:5,5 (SULF5) e 1:6,6 (SULF6) e mesmo tempo de reação (0,5h), observa-se que apresentaram valores na mesma ordem de grandeza e, dessa forma, podendo-se concluir que tampouco a variação de fração molar PPO:H₂SO₄ interferiu consideravelmente nos valores de condutividade iônica das membranas.

Quanto mais altos os valores de condutividade em elevado grau de sulfonação, pode significar que a água absorvida pelos grupos sulfônicos em membranas catiônicas, forma uma rede interconectada, que possibilita o transporte iônico. Quando o polímero possuir baixa condutividade pode ocorrer limitação na difusão causada por interrupções desta rede interconectada (HASANI-SADRABADI et al. 2009). Apesar do grau de sulfonação mais alto nas membranas SULF4B_0,5 e SULF6B_0,5, não foi verificada diferenças relevantes entre as amostras da tabela 9.

Segundo Jung; Kim; Yang (2004), canais condutores das membranas de SPPO começam a ser formados em graus de sulfonação entre 15% e 20%, que é a mesma faixa de grau de sulfonação das amostras de membranas catiônicas produzidas em balão, ratificando os valores semelhantes (na mesma ordem de grandeza) encontrados nos ensaios de condutividade por impedância eletroquímica.

A caracterização das membranas catiônicas produzidas a partir de sulfonações realizadas em reator, com fração molar PPO:H₂SO₄ de 1:4,4 e tempos diferentes de sulfonação (0,5h, 1h e 1,5h) é apresentada nas tabelas 10, 11 e 12, em relação aos ensaios de absorção de água, CTI e grau de sulfonação e, condutividade iônica, respectivamente. Cada tabela contém os valores médios das caracterizações de cada amostra e seus desvios-padrões, sendo todos os ensaios realizados em triplicata.

Tabela 10 – Absorção de água de membrana catiônica com SPPO produzido em reator, com seus respectivos desvios-padrões

Membrana	Absorção água (%)	DP (%)
SULF4R_0,5	34	2
SULF4R_1,0	78	5
SULF4R_1,5	65	0

Em relação ao ensaio de absorção de água, nas amostras de membranas catiônicas produzidas em reator de 5L e com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 (SULF4...) nos três diferentes tempos de reação (0,5h, 1h e 1,5h), o tempo de reação de 0,5h apresentou o menor valor de absorção de água (34%).

Dessa forma, conforme já relatado anteriormente, em valor mais altos de absorção de água, o risco de inchamento e comprometimento da estabilidade mecânica das membranas pode ser maior, tal como nas amostras produzidas em tempos de reação acima de 1 hora em reator.

Tabela 11 - CTI e GS de membrana catiônica com SPPO produzido em reator, com seus respectivos desvios-padrões

Membrana	CTI (meqg/g)	DP (meqg/g)	GS (%)	DP (%)
SULF4R_0,5	1,53	0,03	21,0	0,49
SULF4R_1,0	1,29	0	17,3	0,4
SULF4R_1,5	1,41	0,05	19,1	0,81

Em relação ao ensaio de capacidade de troca iônica e grau de sulfonação das amostras de membranas catiônicas produzidas em reator de 5L, com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 e três diferentes tempos de reação (0,5h, 1h e 1,5h), a amostra com tempo de reação de 0,5h apresentou valores superiores às amostras com tempos de 1h e 1,5h.

Comparando entre as amostras de tempo de reação de 1h e 1,5h, a amostra com tempo de reação 1,5h (SULFR4_1,5) apresentou valores superiores à amostra com tempo de reação de 1h (SULFR4_1,5).

Através dos resultados deste ensaio, não se pode concluir que, com o aumento do tempo de reação em reator, maior será a CTI e o GS.

Conforme já citado anteriormente, Thangarasu; Oh (2021) fizeram um comparativo entre o GS e a CTI de membranas catiônicas à base de SPPO. Conforme estes autores, membranas com GS de 16,5%, a CTI foi de 1,26 meqg/g e com GS de 18,4%, a CTI foi de 1,37 meqg/g. Considerando que a amostras em reator apresentaram GS de 17,3 a 21% e sua CTI de 1,29 a 1,53 meqg/g, pode-se observar que o comportamento dos resultados do ensaio neste trabalho foi semelhante aos dados apresentados por estes autores.

Os mesmos autores comparam o GS com o teor de absorção de membranas catiônicas, relatando que membranas com GS de 16,5%, a absorção de água foi de 11,42% e com GS de 18,4%, a absorção de água foi de 12,2%. Ao analisar e comparar os resultados de absorção de água da tabela 10 (34 a 78%) com os dados destes autores, verifica-se que os dados encontrados neste trabalho foram muito superiores ao trabalho de Thangarasu; Oh (2021).

Conforme já citado anteriormente, esta diferença de CTI depende também da hidrofiliabilidade da membrana catiônica à base de SPPO, diretamente relacionada à presença de

grupos SO_3H na cadeia polimérica (AFSAR et al. 2019; KHAN, KHRAISHEH, ALMONANI, 2021).

Tabela 12 – Condutividade iônica por impedância eletroquímica de membrana catiônica com SPPO produzido em reator, com seus respectivos desvios-padrões

Membrana	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)
SULF4R_0,5	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,28 \times 10^{-3}$
SULF4R_1,0	$6,21 \times 10^{-3}$	$3,58 \times 10^{-4}$
SULF4R_1,5	$9,41 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-4}$

Em relação ao ensaio de condutividade iônica por impedância eletroquímica das amostras de membranas catiônicas produzidas em reator 5L, com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4 e três diferentes tempos de reação (0,5h, 1h e 1,5h), a amostra com tempo de reação de 0,5h apresentou valores superiores às amostras com tempos de 1h e 1,5h.

Comparando entre as amostras de tempo de reação de 1h e 1,5h, os valores apresentados são semelhantes e na mesma ordem de grandeza.

Dessa forma, pode-se concluir que, com o aumento do tempo de reação de síntese em reator que originam à base de SPPO originadas de síntese em reator, menor será a condutividade iônica das membranas.

A caracterização das membranas catiônicas produzidas neste trabalho selecionadas com menor fração molar e menor tempo de reação (amostra SULF4R_0,5 passou a se chamar CATFABRICO), comparando-as com membranas comerciais, é apresentada nas tabelas 13, 14 e 15, em relação aos ensaios de absorção de água, condutividade iônica, CTI e grau de sulfonação, respectivamente. Cada tabela contém os valores médios das caracterizações de cada amostra e seus desvios-padrões, sendo todos os ensaios realizados em triplicata.

Tabela 13 - Absorção de água da membrana SULF4R_0,5 (CATFABRICO), comparando-a com membranas comerciais, com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	Absorção água (%)	DP (%)
CATFABRICO	34	2
HDX100	69	0
CR-67-HMR-412	46	2

Em relação ao ensaio de absorção de água, as amostras de membranas catiônicas produzidas neste trabalho (CATFABRÍCIO) apresentaram o menor valor de absorção de água, comparado às membranas comerciais (HDX100 e CR-67-HMR-412).

Cabe considerar que a membrana HDX100 é heterogênea em virtude de sua composição apresentar resina de troca iônica, sendo as duas demais membranas (CATFABRÍCIO e CR-67-HMR-412) serem homogêneas. Em membranas heterogêneas, o teor de absorção de água está diretamente relacionado à quantidade de resina de troca iônica incorporada na matriz polimérica (SILVEIRA, 2016).

Barros et al. (2020) relataram que o fabricante especifica para a membrana HDX100 valores de 35 a 50% de absorção de água, já Lauffer et al. (2016) encontraram absorção de água de 63% para a mesma membrana. O resultado deste trabalho (69%) está próximo do trabalho de Lauffer et al. (2016) que, por sua vez, não relataram um valor desvio-padrão.

Para a membrana CR-67-HMR-412, estudos de Barragán (2021) relataram de 70% de absorção de água, enquanto neste trabalho foi encontrado 46%. Esta diferença, conforme já citado anteriormente, pode estar relacionada à interação iônica da cadeia polimérica devido à hidratação dos grupos sulfônicos que, por sua vez, poderia dessa forma, afetar suas propriedades relacionadas à resistência mecânica (CORTE, 2017; SHU et al., 2008; WANG et al., 2021). Apesar disso, essa instabilidade nas propriedades mecânicas, principalmente no que diz respeito à estabilidade dimensional antes e após os ensaios de ED, não foi verificado com as amostras analisadas neste trabalho.

Tabela 14 - Condutividade iônica por impedância eletroquímica da membrana SULF4R_0,5 (CATFABRÍCIO), comparando-a com membranas comerciais, com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)
CATFABRÍCIO	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,28 \times 10^{-3}$
HDX100	$5,45 \times 10^{-3}$	$7,65 \times 10^{-5}$
CR-67-HMR-412	$4,16 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-4}$

Em relação ao ensaio de condutividade iônica, as amostras de membranas catiônicas produzidas neste trabalho (CATFABRÍCIO) apresentaram o maior valor, comparado às membranas comerciais (HDX100 e CR-67-HMR-412).

Em Lauffer et al., (2016), a membrana HDX 100 apresentou condutividade iônica de $1,72 \times 10^{-3}$ S/cm, valor inferior ao encontrado neste trabalho para esta mesma membrana ($5,45 \times 10^{-3}$ S/cm) e também inferior à membrana CATFABRÍCIO ($1,30 \times 10^{-2}$ S/cm).

Em membranas heterogêneas, como a membrana HDX 100, as propriedades eletroquímicas avaliadas se mostraram diretamente proporcionais à quantidade de resina na composição da membrana catiônica (STRATHMANN; GRABOWSKI, EINGENBERGER; 2013, SCHAUER et al.; 2011).

A condutividade iônica é um parâmetro importante para avaliação de membranas íon-seletivas, pois impacta diretamente no desempenho, eficiência e consumo energético do processo de eletrodialise (SEDKAOUI et al., 2016). Dessa forma, pode-se estimar um comportamento superior da membrana CATFABRÍCIO em relação às membranas comerciais analisadas.

Tabela 15 – CTI e GS da membrana SULF4R_0,5 (CATFABRÍCIO), comparando-a com membranas comerciais, com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	CTI (meqg/g)	DP (meqg/g)	GS (%)	DP (%)
CATFABRÍCIO	1,53	0,03	19,1	0,01
HDX100	2,4	0	35,7	0,08
CR-67-HMR-412	1,83	0,05	25,8	0,9

Barros et al. (2020) relatou que o fabricante especifica para a membrana HDX 100 CTI maior do que 2,0 meqg/g, o que corresponde ao valor encontrado neste trabalho. Já Lauffer et al. (2016) relatou valor de CTI de 2,6 meqg/g para a membrana HDX 100, igualmente próximo ao encontrado no ensaio realizado neste trabalho.

Barragán (2021) relatou que a membrana CR-67-HMR-412 apresenta CTI de 2,1 meqg/g, valor cerca de 14% mais alto que o encontrado neste trabalho.

A membrana CATFABRÍCIO (previamente chamada de SULF4R_0,5), apresentou valores de absorção de água, CTI e GS inferiores às membranas comerciais. Porém, no ensaio de condutividade, apresentou valores superiores às membranas comerciais.

O valor de condutividade está provavelmente relacionado ao grau de sulfonação da membrana. A alta condutividade sugere que a água absorvida pelos grupos sulfônicos formou uma rede interconectada, que possibilita o transporte iônico (AFSAR et al. 2019; CORTE, 2017; KHAN, KHRAISHEH, ALMONANI, 2021, SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2003).

4.2.2 Eletrodiálise comparativa entre as membranas catiônicas confeccionadas neste trabalho e membranas comerciais

Conforme já citado na metodologia, seção 3.1.3 da página 48, a determinação de corrente limite, através de curvas de polarização e ensaios de eletrodiálise em sulfato de sódio e efluente industrial à base de níquel, foi executada por intermédio da comparação das membranas homogêneas CATFABRÍCIO com o desempenho de membranas comerciais (HDX 100 e CR-67-HMR-412).

4.2.2.1 Extração percentual em eletrodiálise com solução de sulfato de sódio de membranas catiônicas

A Tabela 16 apresenta os valores médios encontrados nos ensaios de redução de condutividade e taxa de redução de condutividade em eletrodiálise de membranas catiônicas (comparativo entre as membranas deste trabalho com membranas comerciais) com solução de sulfato de sódio com condutividade inicial de $2,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Para os ensaios, foram utilizadas duas membranas de cada amostra com tamanho de 16 cm^2 e os ensaios realizados em duplicata.

Tabela 16 - Ensaio de eletrodialise em membranas catiônicas com solução de sulfato de sódio (condutividade inicial de 2,5 mS.cm⁻¹), com respectivos DP

Membrana catiônica	Redução de condutividade (%)	DP (%)	Taxa redução de condutividade (mS/cm.h)	DP (mS/cm.h)
HDX 100	39,68	1,77	0,397	0,018
CR-67-HMR-412	2,33	0,20	0,002	0,002
SULF4B_0,5	42,57	0,52	0,442	0,090
SULF4B_1	41,38	0,98	0,425	0,015
SULF4B_2	40,67	1,02	0,401	0,087
SULF5B_0,5	40,28	0,44	0,395	0,008
SULF6B_0,5	40,09	0,54	0,380	0,052
SULF4R_0,5	41,29	0,87	0,512	0,013
SULF4R_1,0	40,97	0,49	0,527	0,019
SULF4R_1,5	41,78	0,95	0,515	0,029

A extração percentual média do sistema foi de 41,12%, quando utilizadas as membranas catiônicas SULF (confeccionadas neste trabalho) enquanto a membrana comercial HDX100 apresentou 39,68% e a membrana CR-67-HMR-412 apresentou 2,33%. Todas as amostras de membrana SULF apresentaram valores superiores às membranas comerciais analisadas.

Em relação à membrana CR-67-HMR-412, muito embora as análises anteriores de caracterização tenham apresentado resultados semelhantes às membranas estudadas nesta tese, o transporte de sódio foi muito baixo (para as duas vias realizadas) e com um desvio-padrão também baixo, acredita-se que ocorreu algum problema com esta membrana. Porém, como não havia disponibilidade de outra amostra desta membrana, não foi possível repetir os experimentos relativos a esta membrana.

Considerando que dentre as amostras SULF há amostras analisadas com frações molares e tempos de reação diferentes, conclui-se que os resultados deste ensaio de extração em eletrodialise para membranas catiônicas apresentaram diferenças menor do que 10%, podendo-se considerar que tanto o aumento do tempo de reação de síntese de sulfonação do PPO ou o aumento da fração molar PPO:H₂SO₄ não interferem de forma considerável nos parâmetros de extração de íons em solução de sulfato de sódio.

Este comportamento provavelmente está associado ao aumento da fração molar de ácido sulfúrico concentrado que pode ter ocasionado uma maior formação do subproduto água, o que gera uma conversão reduzida a SPPO (SCHAUER et al., 2011; THANGARASU; OH, 2021).

As amostras produzidas a partir de SPPO em reator foram mais eficientes na extração percentual de íons do que as amostras produzidas a partir de SPPO em balão. Com o aumento de escala, empregou-se reator encamisado de 5 litros, o que originou amostras mais homogêneas.

Observa-se que o valor médio (41,35%) das amostras de membranas originadas de reator de 5 litros na sulfonação do PPO (amostras SULFR) não apresentaram uma diferença expressiva em relação às sulfonações em balão (40,99% das amostras SULFB). A avaliação e comparação das amostras em reator encamisado e em balão foi realizada para verificar se o aumento de escala não afeta negativamente as propriedades das membranas, o que acabou por ser comprovado que não acontece.

Em relação à fração molar PPO:H₂SO₄, há uma pequena diferença na extração percentual e nas frações analisadas (1:4,4, 1:5,5 e 1:6,6). No que diz respeito ao tempo de reação das amostras SULFB4 (com mesma fração molar 1:4,4 e realizadas em balão), a amostra produzida a partir de reação com 0,5h apresentou valor levemente superior às relativas aos tempos de 1h e 2h. Este comportamento provavelmente está associado à degradação do SPPO com tempo maior de reação (CORTE et al. ,2015).

Em virtude do objetivo de aumentar a escala de reação e, a partir dos resultados de extração percentual em sulfato de sódio, bem como dos valores encontrados em relação CTI, grau de sulfonação, condutividade iônica e absorção de água, a membrana SULF4R_0,5 que apresenta também menor fração molar e menor tempo de reação dentre as amostras analisadas e, portanto, menor custo de produção, foi escolhida para análise comparativa com as membranas comerciais e passou a ser denominada como membrana CATFABRICIO.

4.2.2.2 Extração percentual em eletrodialise com efluente industrial de níquel para membranas catiônicas

A Tabela 17 apresenta os valores médios encontrados nos ensaios de redução de condutividade e taxa de redução de condutividade em eletrodialise de membranas catiônicas (comparativo entre as membranas deste trabalho com membranas comerciais) com efluente

industrial de níquel com condutividade inicial de $3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Para os ensaios, foram utilizadas duas membranas de cada amostra com tamanho de 16 cm^2 e os ensaios realizados em duplicata.

Tabela 17 - Ensaios de eletrodialise em membrana catiônica deste trabalho (CATFABRICIO) e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel

Membrana catiônica	Redução de condutividade (%)	DP (%)	Taxa redução de condutividade (mS/cm.h)	DP (mS/cm.h)
HDX 100	80,42	0,62	1,136	0,039
CR-67-HMR-412	22,94	0,59	0,333	0,028
CATFABRICIO	91,70	0,87	1,260	0,052

A membrana comercial CR-67-HMR-412 apresentou o menor valor de redução de condutividade e de taxa de redução de condutividade. Neste ensaio também se observa o comportamento de redução de condutividade muito baixa, atribui-se este resultado a um possível problema com esta membrana. Porém, como não havia disponível outra amostra desta membrana, não foi possível repetir os experimentos relacionados a esta membrana,

As membranas HDX 100 e CATFABRICIO apresentaram redução de condutividade cerca de 3 a 4 vezes superior à membrana da empresa Ionics.

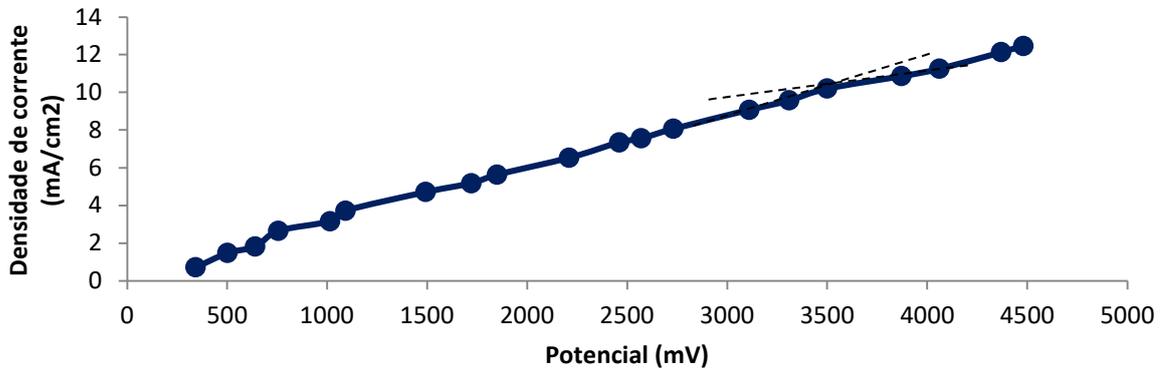
A maior eficiência de transporte iônico foi encontrada na membrana CATFABRICIO em relação às membranas comerciais analisadas, sendo cerca 14% mais eficiente que a membrana comercial da empresa Hidrodex.

4.2.2.3 Curva de polarização das membranas catiônicas confeccionadas neste trabalho e das membranas comerciais

Conforme já citado anteriormente, as curvas de polarização foram obtidas a partir da célula de eletrodialise montada em três configurações: membranas CATFABRICIO e ANIFABRICIO, membranas Hidrodex e membranas comerciais CR-67-HMR-412 e PC ACID 100. Os ensaios de extração analisaram separadamente as curvas de polarização para as membranas catiônicas, tanto para solução de sulfato de sódio a $1,75\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, como para efluente industrial de níquel.

A curva corrente-potencial da membrana catiônica HDX100 com célula composta apenas por membranas Hidrodex em sulfato de sódio está demonstrada na figura 37.

Figura 37 - Curva de Polarização membrana HDX100 em sulfato de sódio

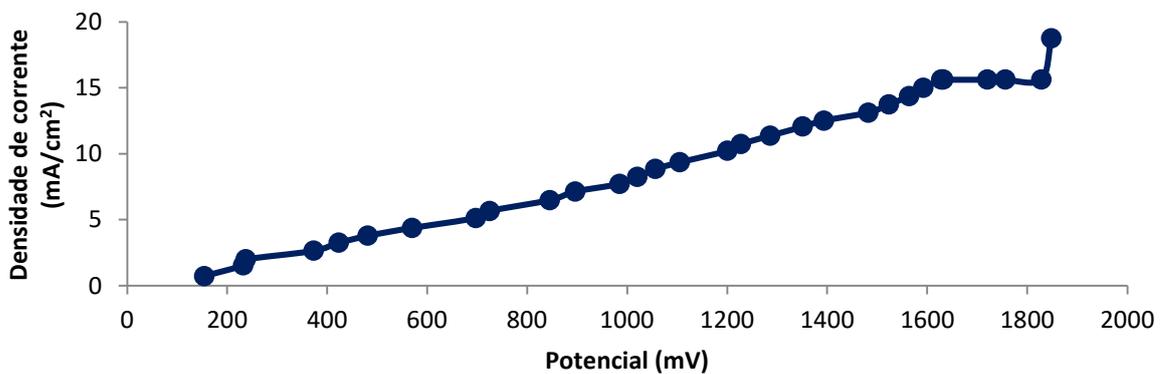


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana HDX 100, conforme a tangente entre as regiões 1 e 2 da curva de polarização (método adotado por Cerva et al., 2018), obtém-se o valor de densidade corrente limite da membrana em $10,20 \text{ mA/cm}^2$ nas condições do ensaio.

A curva corrente-potencial da membrana catiônica HDX100 com célula composta apenas por membranas Hidrodex efluente industrial de níquel está demonstrada na figura 38.

Figura 38 - Curva de Polarização membrana HDX100 em efluente industrial de níquel

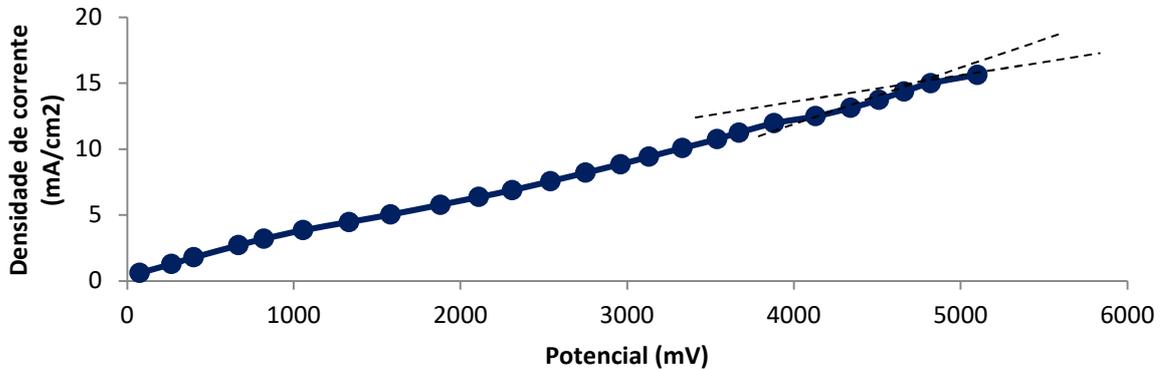


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana HDX 100 em efluente industrial de níquel, a curva de polarização resultou em um platô iniciando na densidade de corrente de $15,63 \text{ mA/cm}^2$, definindo assim que esta é a densidade corrente limite para esta membrana nas condições do ensaio.

A curva corrente-potencial da membrana catiônica CR-67-HMR-412 com célula composta pelas membranas CR-67-HMR-412 e PC ACID 100 em sulfato de sódio está demonstrada na figura 39.

Figura 39 - Curva de Polarização membrana CR-67-HMR-412 em sulfato de sódio

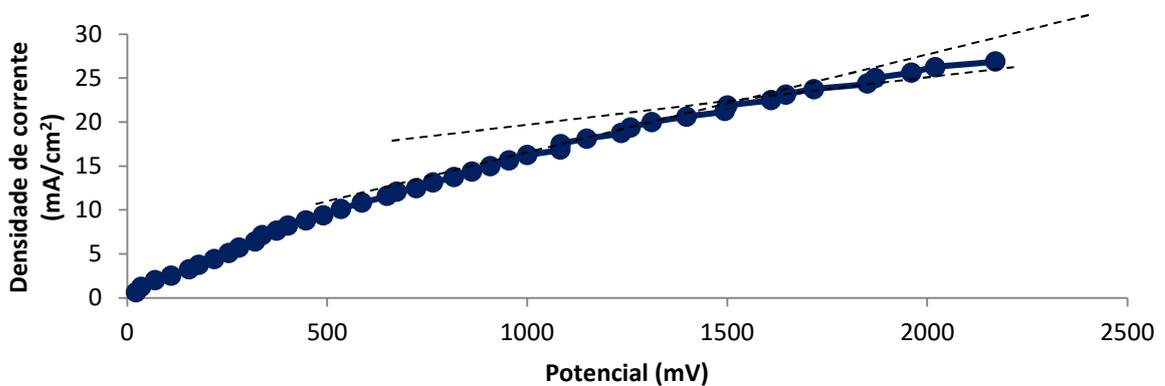


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana CR-67-HMR-412, conforme a tangente entre as regiões 1 e 2 da curva de polarização (método adotado por Cerva et al., 2018), obtem-se o valor de densidade corrente limite da membrana em $15,00 \text{ mA/cm}^2$ nas condições do ensaio.

A curva corrente-potencial da membrana catiônica CR-67-HMR-412 com célula composta pelas membranas CR-67-HMR-412 e PC ACID 100 em efluente industrial de níquel está demonstrada na figura 40.

Figura 40 - Curva de Polarização membrana CR-67-HMR-412 em efluente industrial de níquel

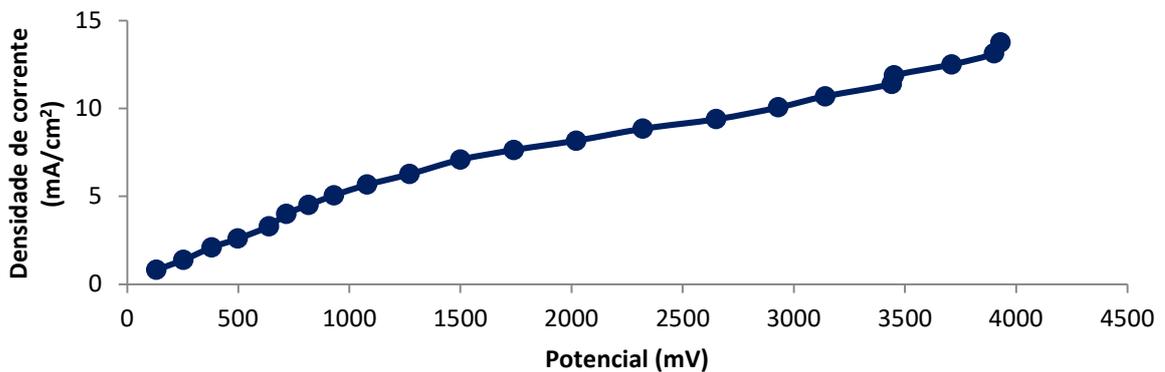


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana CR-67-HMR-412 conforme a tangente entre as regiões 1 e 2 da curva de polarização (método adotado por Cerva et al., 2018), obtem-se o valor de densidade corrente limite da membrana corresponde a 21,88 mA/cm² nas condições do ensaio.

A curva corrente-potencial da membrana catiônica CATFABRICIO com célula composta pelas membranas CATFABRICIO E ANIFABRICIO em sulfato de sódio está demonstrada na figura 41.

Figura 41 - Curva de Polarização membrana CATFABRICIO em sulfato de sódio

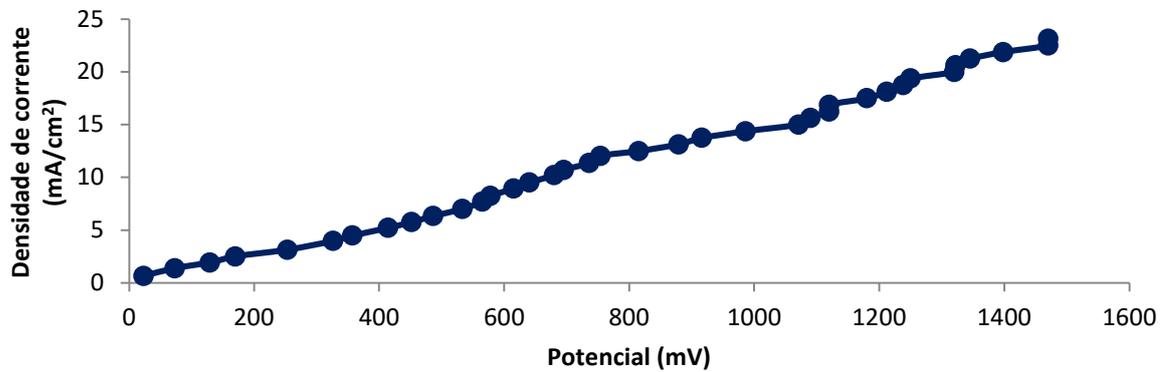


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana CATFABRICIO em solução de sulfato de sódio, a curva de polarização resultou em um pequeno platô iniciando na densidade de corrente de 11,88 mA/cm², definindo assim que esta é a densidade corrente limite para esta membrana nas condições do ensaio (CERVA et al..2018).

A curva corrente-potencial da membrana catiônica CATFABRICIO com célula composta pelas membranas CATFABRICIO E ANIFABRICIO em efluente industrial de níquel está demonstrada na figura 42.

Figura 42 - Curva de Polarização membrana CATFABRÍCIO em efluente industrial de níquel



Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana CATFABRÍCIO em efluente industrial de níquel, a curva de polarização resultou em um pequeno platô iniciando na densidade de corrente de 16,25 mA/cm², determinando o valor de densidade corrente limite da membrana nas condições do ensaio (CERVA et al.,2018; KROL; WESSLING; STRATHMANN, 1999; TANAKA, 2015).

As tabelas 18 e 19 resumem os valores de densidade de corrente limite para as membranas catiônicas testadas nas condições detalhadas na metodologia.

Tabela 18 – Densidades de corrente limite para as membranas catiônicas na célula de ED em sulfato de sódio

Membrana	Densidade de corrente limite (mA/cm ²)
CATFABRÍCIO	11,88
HDX100	10,20
CR-67-HMR-412	15,00

Tabela 19 – Densidades de corrente limite para as membranas aniônicas na célula de ED em efluente industrial de níquel

Membrana	Densidade de corrente limite (mA/cm ²)
CATFABRÍCIO	16,25
HDX100	15,63
CR-67-HMR-412	21,88

Como o valor da corrente limite indica a condição em que inicia a polarização por concentração e é recomendada a aplicação de uma corrente de aproximadamente 80% do valor obtido (BENVENUTI, 2012), optou-se, para a realização dos ensaios de extração percentual, o valor de densidade de corrente de 6,25 mA/cm², de forma que o sistema operasse abaixo da corrente limite, sem que houvesse a influência dos efeitos indesejados mencionados na seção 2.4.1 na página 25.

4.2.2.4 Determinação de teor de sódio e níquel em membranas catiônicas

Os resultados de determinação de teor de íons sódio, antes e após o ensaio de eletrodialise em solução de sulfato de sódio, apresentaram os seguintes resultados comparativos entre as membranas catiônicas comerciais e a membrana CATFABRÍCIO, conforme tabela 20.

Tabela 20 - Determinação de teor de sódio em célula com membranas catiônicas CATFABRÍCIO e membranas comerciais, com solução de sulfato de sódio a 1,75g.L⁻¹

Membrana	Sódio - antes ED (mg.L⁻¹)	Sódio - após ED (mg.L⁻¹)	% Redução
CATFABRÍCIO	596,500	307,000	48,53
CR-67-HMR-412	596,500	549,000	7,96
HDX 100	596,500	289,000	51,55

Os resultados das análises demonstraram que a extração do íon sódio, que avalia a eficiência na ação das membranas catiônicas, apresentou resultado muito baixo (7,96%) em relação à membrana comercial CR-67-HMR-412, comparados aos valores de 51,55% para as membranas Hidrodex e 48,53% para as membranas CATFABRÍCIO.

Conforme já observado nas análises anteriores de caracterização, em que a membrana CR-67-HMR-412 apresentou resultados semelhantes às membranas estudadas nesta tese, em relação aos ensaios de transporte de sódio, o resultado foi muito baixo (para as duas vias realizadas), acredita-se que ocorreu algum problema com esta membrana. Porém, como não havia disponível outra amostra desta membrana, não foi possível repetir os experimentos associados a esta membrana.

Considerando que a composição do efluente industrial de níquel, determinou-se a concentração do íon níquel, antes e após o ensaio de eletrodialise reversa e, apresentaram os

seguintes resultados comparativos entre as membranas catiônicas comerciais e a membrana CATFABRÍCIO, conforme tabela 21.

Tabela 21 - Determinação de teor de níquel em célula com membranas catiônicas CATFABRÍCIO e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel

Membrana	Níquel - Antes ED (mg.L⁻¹)	Níquel -Após ED (mg.L⁻¹)	% Redução
CATFABRÍCIO	44,35	6,43	85,5%
CR-67-HMR-412	44,35	30,3	31,67%
HDX 100	44,35	19,8	55,36%

O ensaio de ED com a membrana CR-67-HMR-412 reduziu 31,67% do teor de níquel. Já com a membrana HDX100 a redução no teor de níquel foi de 55,36%, valor inferior ao encontrado por Benvenuti (2012) que foi de 66,9%, após 260 horas de ensaio de eletrodialise (no presente trabalho, o ensaio foi realizado por 2 horas). Em relação à membrana catiônica CATFABRÍCIO, a redução foi 85,5% de níquel.

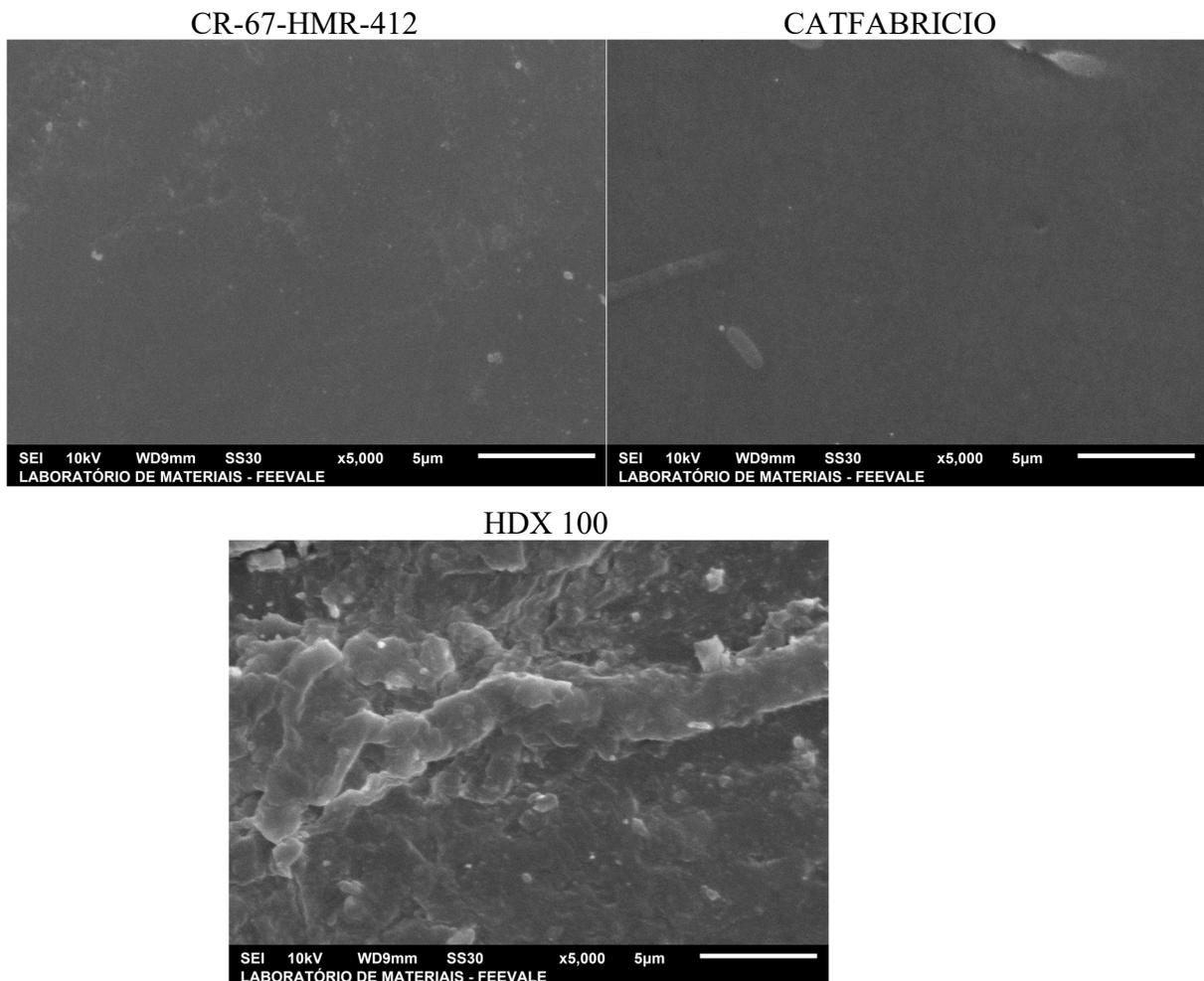
Conforme já observado nas análises anteriores de caracterização, em que a membrana CR-67-HMR-412 apresentou resultados semelhantes às membranas estudadas nesta tese, em relação aos ensaios de transporte de níquel, o resultado foi baixo (para as duas vias realizadas), atribui-se um provável problema com esta membrana. Porém, na indisponibilidade de outra amostra desta membrana, não foi possível repetir os experimentos relativos a esta membrana.

Conforme os valores apresentados na tabela acima, comparando as membranas comerciais com a membrana CATFABRÍCIO, na ED com efluente de níquel, observa-se a maior eficiência na redução deste íon metálico quando são aplicadas as membranas confeccionadas deste trabalho na célula.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura em membranas catiônicas

As figuras 43a, 43b e 43c apresentam micrografias que representam a estrutura geral observada na superfície das membranas catiônicas CR-67-HMR-412, HDX 100 e CATFABRÍCIO, todas com o microscópio regulado a 10kV e com aumento de 5000x.

Figuras 43a, 43b e 43c – Micrografias de MEV para membranas catiônicas comerciais e membrana CATFABRÍCIO



Fonte: elaborado pelo autor, 2021.

As membranas CR-67-HMR-412 e CATFABRÍCIO parecem apresentar uma estrutura densa, lisa e regular. Comparando as membranas, através da análise das micrografias, a membrana CR-67-HMR-412 apresentou ser a mais uniforme, apesar da existência de algumas cavidades.

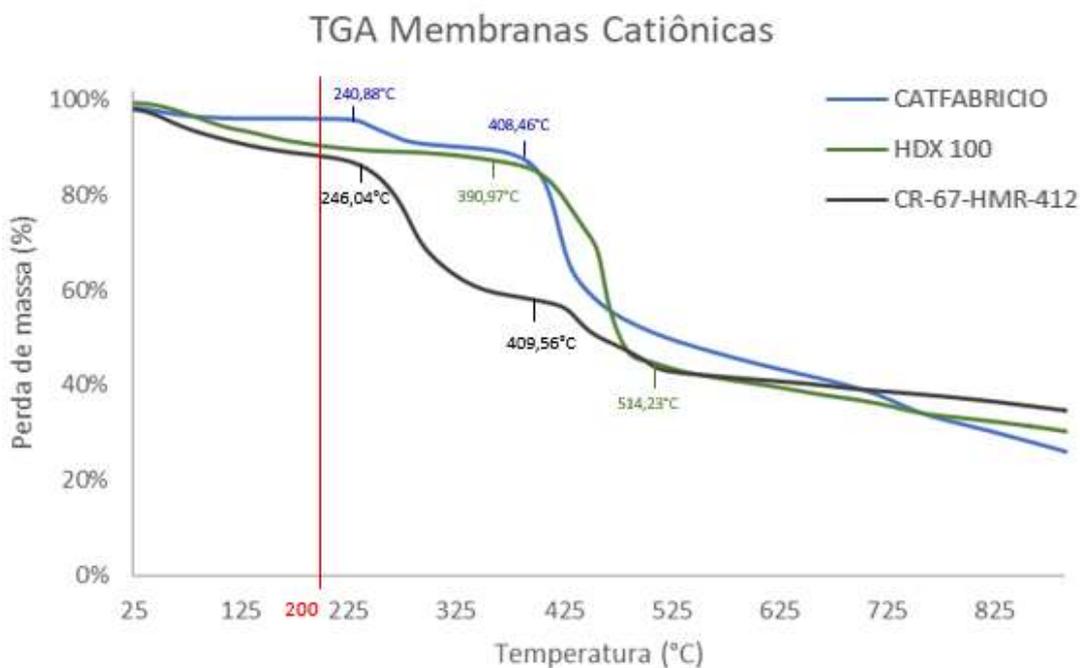
A membrana CATFABRÍCIO apresentou regiões uniformes, lisas e algumas falhas. Diversas manchas brancas pequenas (originadas provavelmente do SPPO mal disperso) foram visualizadas em toda a superfície da membrana através da microscopia.

A membrana HDX 100 se apresentou bastante desuniforme, com rugosidade e muitas irregularidades na superfície. Cabe destacar que esta é a única membrana heterogênea entre as três membranas comparadas entre si e sendo assim, exibe uma quantidade elevada de resina de troca iônica (SCARAZZATO, 2013), Segundo Zhang et al. (2017), a rugosidade da superfície de uma membrana pode afetar negativamente o transporte de íons, permesseletividade e condutividade, comportamento este que poderia significar um desempenho inferior da membrana HDX 100 no processo de eletrodialise, mas não é relatado na literatura para esta membrana nem tampouco neste trabalho.

4.2.4 Análise Termogravimétrica em membranas catiônicas

Os resultados obtivos através da análise de TGA das membranas catiônicas estão demonstrados na figura 44.

Figura 44 – Curvas TGA para membranas catiônicas comerciais e membrana CATFABRÍCIO



Fonte: DO AUTOR, 2021.

Como se pode observar, na primeira faixa de temperatura, de 50°C a 250°C, a membrana CATFABRÍCIO que apresentou menor perda de massa (4,06%) enquanto que as membranas comerciais HDX100 obteve perda de 9,75% e a CR-67-HMR-412, 11,92%. Essa perda inicial de massa está associada à umidade presente no polímero das membranas e, no caso da membrana CATFABRÍCIO, esta absorve água do ambiente devido aos grupos funcionais SO_3^- introduzidos na matriz polimérica serem hidrofílicos (AFSAR et al, 2019).

Na segunda faixa de temperatura de 200°C a 400°C, o termograma apresenta o início da perda de massa referente à degradação polimérica (PPO e grupos funcionais ligados à cadeia polimérica). No caso da membrana CATFABRÍCIO (à base de SPPO), entre 260°C e 335°C, a perda está relacionada com a perda dos grupos SO_3Na e, a partir de 370°C, com a degradação completa da cadeia polimérica (AFSAR et al.,2019; LI et al., 2007).

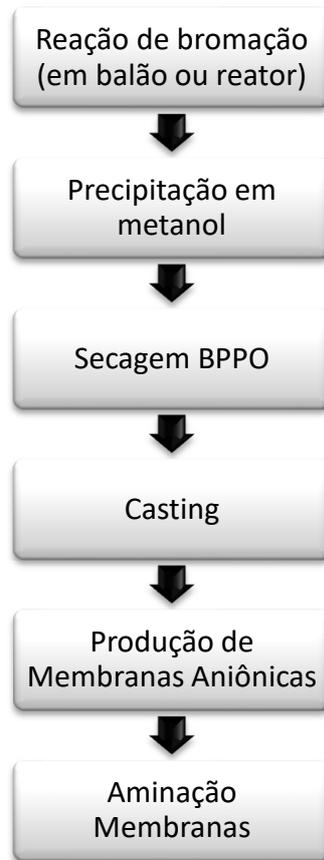
Considerando a temperatura de trabalho de uma membrana catiônica (temperatura ambiente), conclui-se que as membranas catiônicas base de SPPO preparadas neste trabalho possuem estabilidade térmica (FENG et al., 2021).

4.3 MEMBRANAS ANIÔNICAS – PROCESSO DE FABRICAÇÃO

O processo de fabricação de membranas aniônicas, a partir do PPO, se inicia na reação de bromação que é complementada pela precipitação, secagem do BPPO, *casting*, a produção de membranas (propriamente dita), aminação e secagem de membranas.

A figura 45 ilustra o processo completo através de um fluxograma.

Figura 45 – Fluxograma do processo de fabricação de membranas aniônicas

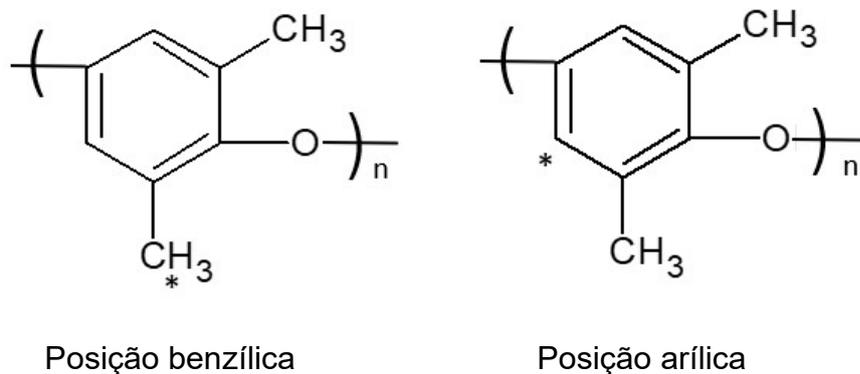


Fonte: DO AUTOR, 2021.

4.3.1 Reação de bromação PPO

Estudos demonstraram que a reação de bromação do PPO com solução de bromo livre resulta em um produto bromado em ambas as posições, benzílica e arílica, representadas por “*” conforme figura 46 (WANG et al., 2021).

Figura 46 – Posições para bromação do PPO



Fonte: DO AUTOR, 2021.

Conforme já relatado na seção 2.8 na página 36, o BPPO bromado na posição benzílica é necessário para a formação de membranas aniônicas que serão aminadas (funcionalizadas com sal quaternário de amônio).

Quando a reação de bromação ocorre com fração molar de bromo:PPO de 1:1 e em temperaturas inferiores a 60°C, resultada em PPO bromado somente na posição arílica, não se verificando nenhum grau de bromação na posição benzílica. Caso a temperatura da reação seja 90°C, há formação de 38% de bromação benzílica, enquanto que a 131°C ±2°C (temperatura utilizada em todas as reações no presente trabalho) a bromação benzílica atinge 97%. (ARGES et al., 2013; BECERRA-ARCINIEGAS et al., 2019; TONGWEN & WEIHUA, 2001). Dessa forma, o controle de temperatura da reação (132°C) deve ser muito rigoroso.

Quanto à temperatura da reação, o seu controle nas reações de bromação realizadas em balão através de manta de aquecimento não apresentavam exatidão e o controle de temperatura foi definido através da temperatura de ebulição do clorobenzeno. Com a adoção do reator encamisado para proceder a reação e conseqüentemente, o sistema de aquecimento através de banho ultratermostático, a exatidão foi muito maior, já que a temperatura permanece constante e abrange todas as paredes do reator (em balão, apenas parte do sistema era aquecido pela manta).

Estudos citam também que a condutividade, a absorção de água e a capacidade de troca iônica das membranas elevaram com o aumento do percentual de bromação benzílica, sendo reduzidas com a maior formação de bromação arílica, reforçando que o bromo benzílico é fator fundamental para estas propriedades (NASCIMENTO, 2016; WANG et al., 2021).

A reação de bromação é bastante sensível e exige um controle bastante rigoroso na questão do controle da velocidade de agitação. A velocidade de agitação, se for alterada ao longo da reação, compromete o resultado final da reação e faz com que, em algumas vezes, não haja precipitação do BPPO em metanol após o término do tempo de reação. O melhor valor obtido para agitação foi 20 rpm.

Ao aumentar a escala de reação para o reator, percebeu-se que a ordem de adição dos componentes e a temperatura do solvente (clorobenzeno) poderiam impedir a continuidade do experimento devido ao alto volume de espuma gerado.

A ordem de adição PPO, NBS e BPO (nesta ordem) deve ser rigorosamente respeitada e a temperatura de adição de todos os componentes deve estar na faixa de temperatura de $55 \pm 5^\circ\text{C}$. Ao ser alterada a ordem ou aumentada a temperatura para valores acima de 60°C , há maior probabilidade de surgir espuma e fazer com que a reação seja forçadamente interrompida devido ao transbordamento do balão ou reator. A espuma provém do encapsulamento de ar do clorobenzeno (parcialmente em ebulição) com a mistura PPO/BPO, impedindo a adição a dispersão do NBS (agente de bromação).

A fração molar PPO:NBS foi um dos fatores abordados para definição das melhores condições para a reação de síntese de bromação do PPO. A variação deste valor de fração de 1:0,5 a 1:0,75 representou diferença relevante nos parâmetros reacionais e na qualidade final da membrana.

Dessa forma, aumentar a quantidade de NBS, além de incrementar o custo da reação devido ao maior tempo necessário para adicionar este reagente na medida em que era aumentada a fração molar, resultou em redução de formação de BPPO precipitado, BPPO com difícil solubilidade em clorofórmio na confecção das membranas e propriedades inferiores às membranas confeccionadas. Dessa forma, foi optado pela fração molar 1:0,5.

Quanto aos balões (de 0,5L e 1L) ou reator (de 5L) utilizados na reação, todos os trabalhos publicados encontrados sobre a reação de síntese de bromação de PPO não visavam o aumento de escala de reação nem tampouco forneciam detalhes sobre as características do processo que permitisse planejar este o aumento % (ARGES et al., 2013; BECERRA-ARCINIEGAS et al., 2019; NASCIMENTO, 2016; WANG et al., 2021). A ausência de trabalhos está relacionada ao fato de que todos os trabalhos objetivam reações em menor tamanho de membranas. Como um dos objetivos do trabalho é desenvolver o processo de

produção de membranas que permita transformar o processo em um sistema industrial, o aumento de escala é fundamental para atingir este objetivo.

4.3.2 Precipitação em metanol

A partir dos experimentos realizados, observou-se na etapa de precipitação do BPPO em metanol dois fatores importantes: a velocidade de agitação ao gotejar o BPPO do recipiente de reação e o volume de metanol empregado para precipitação.

A velocidade de agitação inferior a 100 rpm não é suficiente para completar a precipitação do BPPO, pois na medida em os precipitados que são formados, ficam acumulados junto às pás do agitador, interrompendo o processo. A velocidade de agitação de 200 rpm produz o resultado desejado, enquanto que em velocidades superiores a 300 rpm podem provocar o transbordamento do metanol durante o gotejamento.

O volume de 900 mL de metanol para cada 12g de PPO utilizado na reação é a relação volumétrica ideal para utilizar na precipitação do BPPO. Volumes menores de metanol acabam por saturar o metanol rapidamente com o precipitado, enquanto que volumes maiores provocam o transbordamento do béquer com a velocidade ideal de 200 rpm.

4.3.3 Secagem BPPO

A secagem do BPPO precipitado é realizada à temperatura ambiente por 24 horas, sendo realizada para permitir a redução do tamanho do PPO via pistilo. Tempos de secagem superiores a 48 horas deixam o BPPO com pegajosidade, dificultando a redução de tamanho do mesmo.

Com a partícula reduzida, há aumento da área superficial do BPPO, permitindo a secagem mais eficiente em estufa (60°C por 5 dias). Permanência inferior a 4 dias não são suficientes para secagem completa aparente do BPPO, enquanto que em períodos maiores do que 6 dias não geram nenhum efeito adicional ao BPPO.

4.3.4 Casting

A partir dos experimentos realizados, observou-se que a relação 25% p/v do BPPO em clorofórmio e agitação por 30 minutos à temperatura ambiente é a melhor condição para dissolução do BPPO. Volumes menores de clorofórmio (relação 30% p/v) e maiores (20% p/v) afetam a viscosidade do BPPO dissolvido quando do espalhamento sobre o tecido.

Dessa forma, outro fator importantíssimo é a velocidade do derramamento do BPPO sobre o tecido ou a placa de vidro, a fim de garantir a maior uniformidade possível e consequentemente, a espessura da membrana aniônica que será formada.

Durante o transcorrer do trabalho, muitas membranas aniônicas ficaram “falhadas”, sem BPPO sobre a superfície da membrana até que fosse estabelecida a melhor relação de BPPO e clorofórmio.

4.3.5 Produção de membranas aniônicas

As membranas aniônicas inicialmente obtidas apresentavam o tamanho de 64 cm² (figura 47). Posteriormente, com o objetivo de avaliar a confecção de membranas com dimensão em escala maior, foram produzidas em tamanho de 192 cm² (figuras 48a e 48b).

Figura 47 – Membranas aniônicas 64 cm²



Figuras 48a e 48b – Membranas aniônicas 192 cm²



O reforço das membranas aniônicas foi realizado com dois tipos de tecidos: um à base de poliamida e outro à base de poliéster. As membranas com tecido de poliamida apresentaram ondulações no tecido à base de poliamida. Com o tecido à base de poliéster, as membranas ficaram lisas e sem ondulações, afetando positivamente os valores de em condutividade iônica por impedância eletroquímica e em CTI, conforme pode ser observado na seção 4.4 na página 98.

Foram confeccionadas também membranas sem tecido para avaliar o comportamento em eletrodialise, mas apresentou problemas de instabilidade dimensional por inchamento conforme também descrito na seção 4.4.2 na página 106.

4.3.6 Aaminação de membranas

No presente trabalho, as membranas aniônicas produzidas foram aminadas na temperatura de 23°C (+2°C), empregando os tempos de 14 ou 21 dias. Conforme Khan et al. (2016), o processo de aaminação do BPPO em posição benzílica com solução de trimetilamina (TMA) pode ocasionar em variação dimensional, perda de propriedades mecânicas e solubilização completa da membrana na solução de aaminação, visto que a TMA penetra rapidamente na membrana.

Nas membranas produzidas neste trabalho, não foram percebidas alterações visuais ou dimensionais após a reação de aminação pelos diferentes tempos. Porém, com o tempo de 21 dias, os resultados em eletrodialise foram muito inferiores em relação às membranas aminadas por 14 dias. Este efeito pode ser explicado por uma deterioração da estabilidade química da membrana aniônica pelo TMA (YU et al., 2021).

Considerando que a reação endotérmica de substituição nucleofílica entre o bromo benzílico e a trimetilamina é favorecida caso ocorra uma elevação de temperatura, havendo assim decomposição dos grupos quaternários de amônio devido à sua instabilidade, optou-se por fazer a reação em temperatura controlada de 23°C.

De acordo com o trabalho de Tongwen & Zha (2002), a melhor relação entre melhores propriedades da membrana e velocidade de reação de aminação (concentração) compreende solução 30-35% de TMA, sendo assim optado pelo uso de solução de TMA a 35% para aaminação.

Ao submeter as membranas aniônicas produzidas neste trabalho à solução de TMA, uma das principais dificuldades apresentadas foi o recipiente para permanência das membranas aniônicas neste processo devido ao odor forte característico da TMA, sendo necessário um sistema eficiente de exaustão no local de manuseio deste produto.

4.4 MEMBRANAS ANIÔNICAS – CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Absorção de água, condutividade por impedância eletroquímica e capacidade de troca iônica

Os resultados dos ensaios de caracterização das membranas aniônicas produzidas a partir de bromações realizadas em balão de 0,5L, fração molar PPO:NBS 1:5,5 (BROM5B), com dois tecidos diferentes (poliamida e poliéster), são apresentados nas tabelas 22, 23 e 24, em relação aos ensaios de absorção de água, condutividade iônica e CTI, respectivamente.

Tabela 22 – Absorção de água de membranas aniônicas confeccionadas com tecido à base de poliamida (BROM5B_PA) e membranas com tecido poliéster (BROM5B_PE), com seus respectivos desvios padrões

Amostra	Absorção água (%)	DP (%)
BROM5B_PA	34	1
BROM5B_PE	28	1

Como já citado anteriormente, na seção 4.4.2 na página 106, foram empregados tecidos de reforço nas membranas para impedir uma alta absorção de água ou inchamento da membrana (RAO et al.,2014).

Em relação ao valores no ensaio de absorção de água nas membranas aniônicas confeccionadas a partir de bromação com fração molar PPO:NBS 1:0,5, aminadas por 14 dias, com dois tecidos diferentes, a amostra com tecido poliamida apresentou cerca de 21,42% a mais de absorção de água do que a amostra com tecido poliéster. Dessa forma, avaliando apenas este parâmetro, não pode ser considerada como diferença relevante.

Tabela 23 - Condutividade iônica por impedância eletroquímica de membranas aniônicas confeccionadas com tecido à base de poliamida (BROM5B_PA) e membranas com tecido poliéster (BROM5B_PE), com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)
BROM5B_PA	$3,61 \times 10^{-4}$	$3,34 \times 10^{-5}$
BROM5B_PE	$2,24 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-5}$

Assim como já relatado anteriormente, a condutividade iônica é um parâmetro importante para avaliação de membranas aniônicas, impactando no desempenho, eficiência e consumo energético do processo de eletrodialise (SEDKAOUI et al., 2016).

As membranas aniônicas confeccionadas a partir de bromação com fração molar PPO:NBS 1:0,5, aminadas por 14 dias, com dois tecidos diferentes, a amostra com tecido poliéster apresentou condutividade cerca de 6,2 vezes maior do que a condutividade da membrana com tecido poliamida. Este valor pode representar um melhor desempenho desta membrana no ensaio de ED.

Tabela 24 - CTI de membranas aniônicas confeccionadas com tecido à base de poliamida (BROM5B_PA) e membranas com tecido poliéster (BROM5B_PE), , com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	CTI (meqg/g)	DP (meqg/g)
BROM5B_PA	1,357	0,150
BROM5B_PE	1,878	0,175

Conforme já relatado anteriormente, as membranas com tecido poliamida exibiram ondulações após secagem, devido à alta impregnação do BPPO nas fibras deste tecido. Ao passo que as membranas com poliéster ficaram lisas, sem ondulações e apresentaram valores superiores em CTI e condutividade iônica. No ensaio de absorção de água, as membranas com poliéster apresentaram diferença de 6% a menos.

Em relação ao ensaio de CTI, as membranas aniônicas confeccionadas a partir de bromação com fração molar PPO:NBS 1:0,5, aminadas por 14 dias, com dois tecidos diferentes, a amostra com tecido poliéster apresentou valor cerca de 38% maior do que a com poliamida.

Dessa forma, considerando os resultados dos ensaios realizados, optou-se pelo tecido à base de poliéster para confecção das membranas aniônicas deste trabalho.

Os resultados da caracterização das membranas aniônicas produzidas a partir de bromações com três frações molares PPO:NBS distintas (1:0,5; 1:0,625; 1:0,75) em balão e uma membrana bromada em reator fração molar PPO:NBS 1:0,5, mas todas as amostras com mesmo tecido de poliéster, é apresentada é nas tabelas 25, 26 e 27, em relação aos ensaios de absorção de água, condutividade iônica e CTI, respectivamente.

Tabela 25 - Absorção de água das membranas aniônicas com fração molar distintas produzidas em balão e uma amostra em reator, porém com mesmos parâmetros de reação e mesmo tecido (poliéster), com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	Absorção água (%)	DP (%)
BROM5B_PE	34	1
BROM6B_PE	76	3
BROM7B_PE	52	0
BROM5R_PE	38	2

Analisando o ensaio de absorção de água das membranas aniônicas na tabela 25, pode-se observar os menores valores de absorção de água com fração molar 1:0,5. Verifica-se também que, nesta fração molar, os valores entre os ensaios realizados em balão e reator são semelhantes, com aproximadamente 12% maior para a amostra produzida em reator.

Comparando as amostras de frações molares PPO:NBS distintas originadas de reação em balão, a amostra com fração molar PPO:NBS 1:0,5 (BROM5) obteve resultado inferior às membranas com frações molares maiores (BROM6 e BROM7). Esta diferença no valor de absorção de água pode ser uma característica crítica, sendo que deve ser suficiente para impulsionar de forma estável a transferências de íons (LEE et al., 2015).

Tabela 26 – Condutividade iônica por impedância eletroquímica das membranas aniônicas com fração molar distintas produzidas em balão e uma amostra em reator, porém com mesmos parâmetros de reação e mesmo tecido (poliéster), com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)
BROM5B_PE	$2,24 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-5}$
BROM6B_PE	$1,68 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-6}$
BROM7B_PE	$6,05 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-6}$
BROM5R_PE	$2,45 \times 10^{-3}$	$2,51 \times 10^{-5}$

Em relação ao ensaio de condutividade iônica das membranas aniônicas produzidas a partir de bromações com três frações molares PPO:NBS distintas (1:0,5; 1:0,625; 1:0,75) em balão e uma membrana bromada em reator fração molar PPO:NBS 1:0,5, todas as amostras

com tecido poliéster, pode-se observar os maiores valores de condutividade iônica com fração molar 1:0,5. Os trabalhos consultados não relacionam a fração molar à condutividade iônica (ARGES et al., 2013; BECERRA-ARCINIEGAS et al., 2019; TONGWEN & WEIHUA, 2001)

Verifica-se também que, nesta fração molar 1:0,5, os valores entre os ensaios realizados em balão e reator são semelhantes, com aproximadamente 9,4% maior para a amostra produzida em reator.

Comparando as amostras de frações molares PPO:NBS distintas (1:0,5; 1:0,625; 1:0,75) originadas de reação em balão, a amostra com fração molar PPO:NBS 1:0,5 (BROM5) obteve resultado superior às membranas com frações molares maiores (BROM6 e BROM7). Esta amostra BROM5 apresentou condutividade iônica 3,7 vezes maior do que a amostra BROM7 e 1,3 vezes maior do que a amostra BROM6.

Dessa forma, podemos concluir que, quanto menor a fração molar, maior é a condutividade iônica das membranas aniônicas.

Tabela 27 - CTI das membranas aniônicas com fração molar distintas produzidas em balão e uma amostra em reator, porém com mesmos parâmetros de reação e mesmo tecido (poliéster), com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	CTI (meqg/g)	DP (meqg/g)
BROM5B_PE	1,878	0,175
BROM6B_PE	1,507	0,03
BROM7B_PE	1,073	0,067
BROM5R_PE	1,952	0,095

Em relação ao ensaio de CTI das membranas aniônicas produzidas a partir de bromações com três frações molares PPO:NBS distintas (1:0,5; 1:0,625; 1:0,75) em balão e uma membrana bromada em reator fração molar PPO:NBS 1:0,5, todas as amostras com tecido poliéster, pode-se observar os maiores de CTI com fração molar 1:0,5. Verifica-se também que, nesta fração molar, os valores entre os ensaios realizados em balão e reator são semelhantes, com aproximadamente 3,9% maior para a amostra produzida em reator.

Estudos de membrana aniônicas à base de BPPO quaternizadas com TEA Que não citam a fração molar PPO:NBS) apresentaram CTI de 1,22 a 1,86 meqg/g (KHAN, KHRAISHEH, ALMONANI, 2021). Conforme tabela 27 (acima), os valores de CTI das

membranas confeccionadas neste trabalho variam de 1,073 a 1,952 meqg/g, ou seja, muito próximos aos citados nestes estudos.

Comparando as amostras de frações molares PPO:NBS distintas (1:0,5; 1:0,625; 1:0,75) originadas de reação em balão, a amostra com fração molar PPO:NBS 1:0,5 (BROM5) obteve resultado superior às membranas com frações molares maiores (BROM6 e BROM7). Esta amostra BROM5 apresentou CTI 75% maior do que a amostra BROM7 e 25% maior do que a amostra BROM6.

Valores baixos de CTI (como os encontrados em BROM7) podem indicar que a aminação do BPPO não foi suficiente para conversão dos grupos quaternários de amônio de todos os grupos bromobenzil disponíveis, talvez sendo possível um aumento da CTI com maior tempo de aminação (NASCIMENTO, 2016; WU et al., 2006).

Dessa forma, podemos concluir que, quanto menor a fração molar PPO:NBS, maior é a CTI das membranas aniônicas.

Em membranas aniônicas à base de BPPO, a CTI não aumenta com maior conteúdo de bromo benzílico, sendo assim dependente do conteúdo de bromo arílico. Entretanto, a absorção de água diminui com o aumento do conteúdo de bromo benzílico (WANG et al. 2021).

Considerando os valores encontrados em relação ao teor de absorção de água, CTI e condutividade iônica, foi selecionada a amostra BROM5R_PE que passou a ser denominada ANIFABRICIO.

A caracterização das membranas aniônicas a partir da membrana ANIFABRICIO, comparando-a com membranas aniônicas comerciais HDX200 e PC ACID 100, é apresentada nas tabelas 28, 29 e 30, em relação aos ensaios de absorção de água, condutividade iônica e CTI, respectivamente. Cada tabela contém os valores médios das caracterizações de cada amostra e seus desvios-padrões, sendo todos os ensaios realizados em triplicata.

Tabela 28 – Comparação de membranas aniônicas produzidas neste trabalho com membranas comerciais, através do ensaio de absorção de água, com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	Absorção água (%)	DP (%)
ANIFABRÍCIO	34	1
HDX200	58	2
PC ACID 100	15	1

Em relação ao ensaio de absorção de água, as amostras de membranas aniônicas produzidas neste trabalho (ANIFABRÍCIO) apresentaram valor de absorção de água intermediário, comparado às membranas comerciais HDX200 e PC ACID 100.

Estudo de Lauffer et al., (2016), encontrou valor de 55,3% de absorção de água para a membrana HDX 200, valor muito próximo ao encontrado neste trabalho (58%). Para a membrana PC ACID 100, estudos de Velizarov (2013) citam absorção de água de 18 a 21%, também muito próximos ao valor de 15% encontrado neste trabalho.

Cabe considerar que a membrana HDX200 é heterogênea, em virtude de sua composição apresentar resina de troca iônica, sendo as duas demais membranas (ANIFABRÍCIO e PC ACID 100) são homogêneas. Em membranas heterogêneas, o teor de absorção de água está diretamente relacionado à quantidade de resina de troca iônica incorporada na matriz polimérica (SILVEIRA, 2016). Dessa forma, são esperados valores menores para as membranas homogêneas, o que foi evidenciado nos resultados da tabela acima.

Tabela 29 - Comparação membranas aniônicas produzidas neste trabalho com membranas comerciais, através do ensaio de condutividade iônica por impedância eletroquímica, com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	Condutividade (S/cm)	DP (S/cm)
ANIFABRÍCIO	$2,24 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-5}$
HDX200	$2,96 \times 10^{-3}$	$2,77 \times 10^{-5}$
PC ACID 100	$3,59 \times 10^{-4}$	$3,28 \times 10^{-5}$

Em relação ao ensaio de condutividade iônica, as amostras de membranas aniônicas comerciais HDX 200 apresentaram o maior valor, comparado às membranas ANIFABRICIO e PC ACID 100.

Porém, as membranas HDX200 e ANIFABRICIO, com valores de $2,96 \times 10^{-3}$ S/cm e $2,24 \times 10^{-3}$ S/cm, respectivamente, estão na mesma ordem grandeza. Já a amostra PC ACID 100, apresentou o menor valor entre as amostras analisadas ($3,59 \times 10^{-4}$ S/cm).

Em relação às membranas aniônicas HDX 200, Lauffer et al. (2016), relatam condutividade iônica por impedância eletroquímica $8,31 \times 10^{-3}$ S/cm, valores também na mesma grandeza do resultado encontrado neste trabalho ($2,96 \times 10^{-3}$ S/cm).

Geralmente, a condutividade iônica de membranas íon-seletivas é determinada pela CTI e a mobilidade iônica. Aumentar a CTI é o modo mais simples e direto para aumentar a condutividade iônica, mas a taxa de absorção de água também aumentará e pode ameaçar as propriedades mecânicas da membrana (WANG et al. 2021). Porém, conforme os resultados expressos na tabela 30, os valores de CTI não aumentam com os valores da condutividade iônica (tabela 29).

Tabela 30 – Comparação membranas aniônicas produzidas neste trabalho com membranas comerciais, através do ensaio de CTI, com seus respectivos desvios-padrões

Amostra	CTI (meqg/g)	DP (meqg/g)
ANIFABRICIO	1,878	0,175
HDX200	1,673	0,162
PC ACID 100	1,888	0,115

A membrana ANIFABRICIO (previamente chamada de BROM5R_PE), apresentou CTI superior à membrana comercial HDX 200, mas com valor praticamente igual à membrana PC ACID 100.

Em relação às membranas aniônicas HDX 200, estudos relatam CTI acima de 1,8 meqg/g para estas membranas, valor 7,6% maior do que o valor encontrado neste trabalho (1,673 meqg/g) (LAUFFER et al, 2016; BARROS et al., 2020). Diante dessa diferença, pode-se concluir que a CTI encontrada para esta membrana é muito similar aos trabalhos já publicados.

No que diz respeito à membrana PC ACID 100, Velizarov (2013) apresenta CTI de 0,37 a 0,57 meq/g. Enquanto neste trabalho, conforme tabela acima, o valor atribuído para esta membrana é 1,88 meq/g.

Comparando os resultados dos ensaios da membrana ANIFABRÍCIO em relação às outras 2 membranas comerciais, pode-se concluir que:

- A membrana ANIFABRÍCIO apresentou valores de absorção de água e condutividade superiores à membrana PC ACID 100. Porém, no ensaio de CTI, apresentou valores inferior a esta membrana da empresa PCA.

- A membrana ANIFABRÍCIO apresentou valores de absorção de água e condutividade inferiores às membranas comerciais HDX200. Porém, no ensaio de CTI, apresentou valores superiores a esta membrana da HidroDEX.

4.4.2 Eletrodiálise de membranas aniônicas

Conforme já citado na metodologia, capítulo 3.3 da página 57, a determinação de corrente limite, através de curvas de polarização e ensaios de eletrodiálise em sulfato de sódio e efluente industrial à base de níquel, foi executada por intermédio da comparação das membranas homogêneas ANIFABRÍCIO (confeccionadas neste trabalho) com o desempenho de membranas comerciais (HDX 200 e PC ACID 100).

4.4.2.1 Extração percentual de íons em eletrodiálise com solução de sulfato de sódio

A Tabela 31 apresenta os valores médios encontrados nos ensaios de remoção de íons de membranas aniônicas aminadas por 14 dias em ensaios de eletrodiálise reversa com solução de sulfato de sódio com concentração inicial de $2,5 \text{ mS.cm}^{-1}$. Os resultados apresentam os valores médios (com seus respectivos desvios-padrões) encontrados de membranas aniônicas em ensaios de eletrodiálise reversa perante remoção de íons (medida pela variação da condutividade de solução de sulfato de sódio) e a taxa de redução de condutividade.

Foram testadas as membranas comerciais HDX 200 e PC ACID 100 (não aminadas), com as membranas aniônicas aminadas: BROM5B_ST confeccionada sem tecido, BROM5B_PE, BROM6B_PE, BROM7B_PE (com tecido poliéster e produzida em balão) e

BROM5R_PE (com tecido poliéster e produzida em reator). Para os ensaios, foram utilizadas duas membranas de cada amostra com tamanho de 100 cm² e os ensaios realizados em duplicata.

Tabela 31 - Ensaios de eletrodialise em membranas aniônicas com tempo de aaminação de 14 dias e membranas comerciais, com sulfato de sódio

Membrana aniônica	Redução de condutividade (%)	DP (%)	Taxa redução de condutividade (mS/cm.h)	DP (mS/cm.h)
HDX 200	39,68	1,77	0,397	0,018
PC ACID 100	2,33	0,20	0,002	0,002
BROM5B_ST	46,00	0,97	0,524	0,022
BROM5B_PE	48,74	1,05	0,595	0,006
BROM6B_PE	33,83	0,59	0,325	0,025
BROM7B_PE	26,13	0,62	0,258	0,029
BROM5R_PE	41,29	0,87	0,512	0,013

Conforme a tabela 31, a extração percentual média do sistema das membranas aniônicas BROM aminadas por 14 dias foi de 39,2%, enquanto que as membranas comerciais HDX200 e PC ACID 100 apresentaram 39,68% e 2,33%, respectivamente. Todas as membranas BROM analisadas, com exceção da BROM6B_PE e BROMB7_PE, apresentaram valores superiores às membranas comerciais neste ensaio.

As membranas da empresa Hidrodex apresentaram um comportamento, apesar de inferiores, muito similar às membranas ANIFABRICIO. A configuração com as membranas PC ACID 100 obtiveram resultados próximos de zero (2,33%) nas condições do ensaio, comportamento explicado devido a uma possível monosseletividade desta membrana.

Como já citado anteriormente, as membranas confeccionadas neste trabalho e a membrana comercial PC ACID 100 são de natureza homogênea, ao passo que a membrana comercial HDX 200 é heterogênea.

A membrana aniônica sem tecido (BROM5B_ST), foi a primeira amostra a ser testada na eletrodialise. Ao final do segundo ensaio, a amostra se apresentou com instabilidade dimensional por inchamento excessivo, sendo descartada a amostra. A partir deste momento, foram testadas apenas membranas com o reforço estrutural (tecido).

Considerando que entre as amostras BROM há amostras analisadas com frações molares diferentes, conclui-se que ao aumentar a fração molar PPO:NBS, há redução na extração percentual de íons em eletrodialise nas condições do ensaio.

A Tabela 32 apresenta os valores médios encontrados de membras aniônicas aminadas por 21 dias em ensaios de eletrodialise reversa perante remoção de íons (medida pela variação da condutividade de solução de sulfato de sódio), comparando com membranas comerciais aniônicas. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. A amostra BROM5B_ST foi descartada, conforme citado anteriormente.

Tabela 32 - Ensaios de eletrodialise em membranas aniônicas com tempo de aaminação de 21 dias e membranas comerciais, com sulfato de sódio

Membrana aniônica	Redução de condutividade (%)	DP (%)	Taxa redução de condutividade (mS/cm.h)	DP (mS/cm.h)
HDX 200	39,68	1,77	0,397	0,018
PC ACID 100	2,33	0,2	0,025	0,002
BROM5B_PE	15,96	0,84	0,172	0,025
BROM6B_PE	11,26	0,54	0,105	0,011
BROM7B_PE	11,21	0,87	0,087	0,009
BROM5R_PE	17,88	0,25	0,192	0,037

Conforme a tabela 32, a extração percentual média do sistema das membranas aniônicas BROM aminadas por 21 dias foi de 14,08%, enquanto que a membrana comercial HDX200 apresentou 39,68%. Todas as membranas analisadas apresentaram valores inferiores à membrana comercial HDX 200 neste ensaio, provavelmente porque um excesso de aaminação (após 21 dias) reduziu a permeseletividade das membranas. A configuração com as membranas PC ACID 100 obteve resultados próximos de zero (2,33%) nas condições do ensaio, sendo observado um provável comportamento monosseletivo desta membrana.

Conforme Xu et al.(2005), quanto maior o tempo de aaminação do BPPO preparado com a mesma quantidade de agente de bromação, maior será a quantidade de grupos originados dos sais de amônio (da TMA) presentes na membrana, sendo que o aumento no tempo de aaminação resulta em aumento da capacidade de troca iônica e da absorção de água. Para as membranas aniônicas deste trabalho, o aumento de fração molar PPO:NBS e do tempo de aaminação de 14 para 21 dias, provocou a redução dos valores no ensaio de extração em eletrodialise. As demais propriedades químicas não foram testadas nas membranas aminadas por 21 dias.

Nos resultados do ensaio com membranas BROM aminadas por 21 dias, o transporte de contra-íons e a permeseletividade se apresentaram menores do que na membrana comercial heterogênea HDX200. Dessa forma, conclui-se que o aumento do tempo de aaminação para 21 dias faz com que, para estas membranas analisadas, a eficiência geral do sistema de eletrodialise seja menor. Desta forma, verifica-se que, no sistema de eletrodialise, poderiam ocorrer diferenças consideráveis nos valores de extração percentual média de sulfato de sódio.

4.4.2.2 Extração percentual de íons em eletrodialise com efluente industrial de níquel

Devido ao fato das células de ED analisadas serem compostas pelas 3 configurações de membranas: Hidrodex, CATFABRÍCIO/ANIFABRÍCIO ou CR-67-HMR-412/PC ACID 100, os valores das membranas aniônicas correspondem aos valores das membranas catiônicas que completam a configuração analisada (vide tabela 5 página 58).

A fim de uma melhor compreensão, os valores da extração percentual de íons dos ensaios de eletrodialise, em relação às membranas aniônicas, com efluente de níquel, são demonstrados novamente na tabela 33:

Tabela 33 - Ensaios de eletrodialise em membrana aniônica deste trabalho (ANIFABRÍCIO) e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel

Membrana aniônica	Redução de		Taxa redução de	
	condutividade (%)	DP (%)	condutividade (mS/cm.h)	DP (mS/cm.h)
HDX 200	80,42	0,62	1,136	0,039
PC ACID 100	22,94	0,59	0,333	0,028
ANIFABRÍCIO	91,70	0,87	1,260	0,052

Os valores relativos à configuração de membranas ANIFABRÍCIO apresentaram-se superiores tanto em questão de redução de condutividade (%) e taxa de redução condutividade (mS/cm.h), comparando às membranas comerciais .

A membrana da empresa Hidrodex apresentou, apesar de inferiores, valores muito similares à membrana ANIFABRÍCIO. A configuração com as membranas PC ACID 100 obteve resultados próximos de zero nas condições do ensaio.

A membrana comercial PC ACID 100 apresentou o menor valor de redução de condutividade e de taxa de redução de condutividade. As membranas HDX 200 e CATFABRICIO apresentaram redução de condutividade cerca de 3 a 4 vezes superior à membrana da empresa PCA.

A membrana PC ACID 10 não demonstra boa seletividade para íons divalentes como o sulfato e apresentando, provavelmente, um comportamento monosseletivo.

A maior eficiência de transporte iônico foi encontrada na membrana ANIFABRICIO em relação às membranas comerciais analisadas, sendo cerca 14% mais eficiente que a membrana comercial da empresa Hidrodex.

O valor encontrado em relação à membrana HDX 200 (80,42%) está muito acima do valor relatado por Martins (2017) de 46% que, por sua vez, foi obtido com corrente de 32mA, bem inferior à corrente empregada no experimento deste trabalho (100 mA), com o mesmo tamanho de membrana (16 cm²).

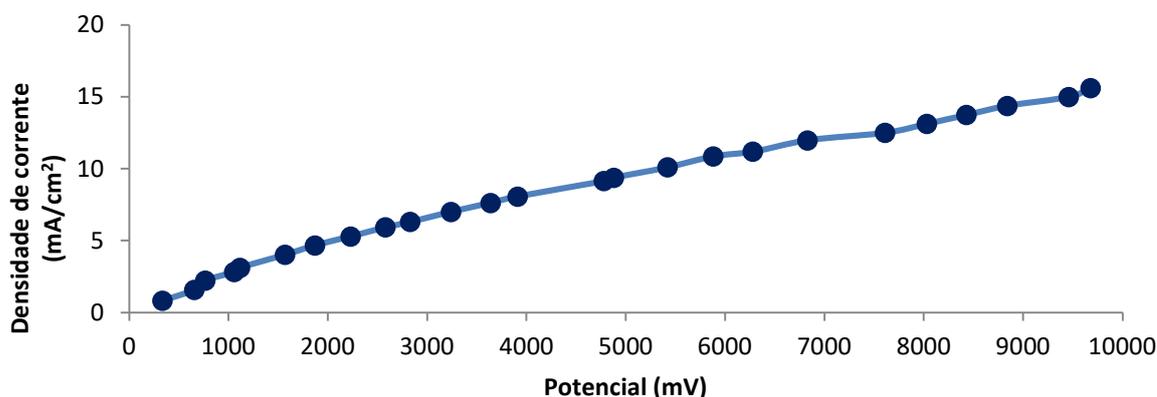
4.4.2.3 Curva de Polarização das membranas aniônicas confeccionadas neste trabalho e das membranas comerciais

Assim como em relação às membranas catiônicas, as curvas de polarização das membranas aniônicas foram obtidas a partir da célula de eletrodiálise nas três configurações já citadas: membranas CATFABRICIO e ANIFABRICIO, membranas Hidrodex ou membranas CR-67-HMR-412 e PC ACID 100.

Os ensaios de extração analisaram separadamente as curvas de polarização para cada tipo de membrana, tanto em solução de sulfato de sódio a 1,75g/L⁻¹ como em efluente industrial de níquel.

A curva corrente-potencial da membrana aniônica HDX200 em sulfato de sódio está demonstrada na figura 49.

Figura 49 - Curva de Polarização membrana HDX200 em sulfato de sódio

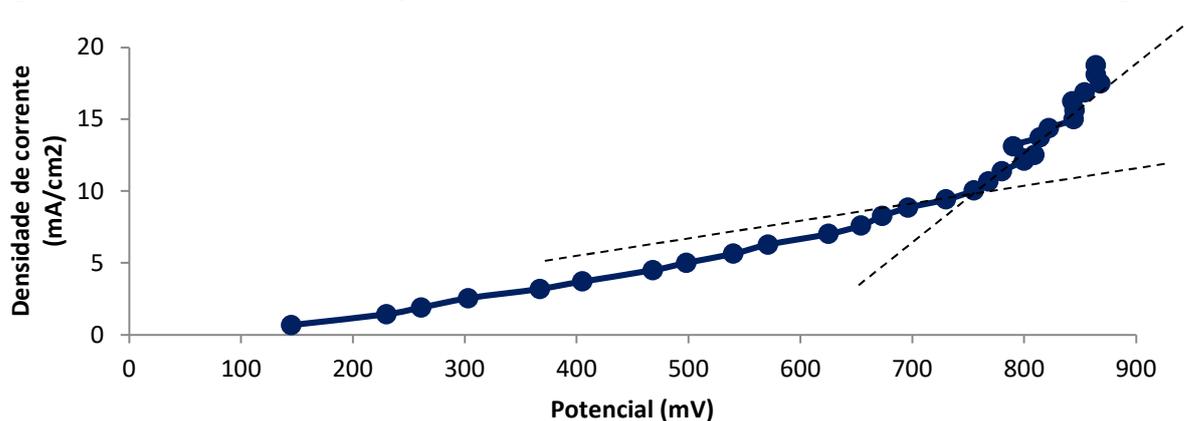


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana HDX200 em solução de sulfato de sódio, a curva de polarização resultou em um pequeno platô iniciando na densidade de corrente de 12,00 mA/cm², determinando o valor de densidade corrente limite da membrana nas condições do ensaio (CERVA et al.,2018).

A curva corrente-potencial da membrana catiônica HDX200 em efluente industrial de níquel está demonstrada na figura 50.

Figura 50 - Curva de Polarização membrana HDX200 em efluente industrial de níquel

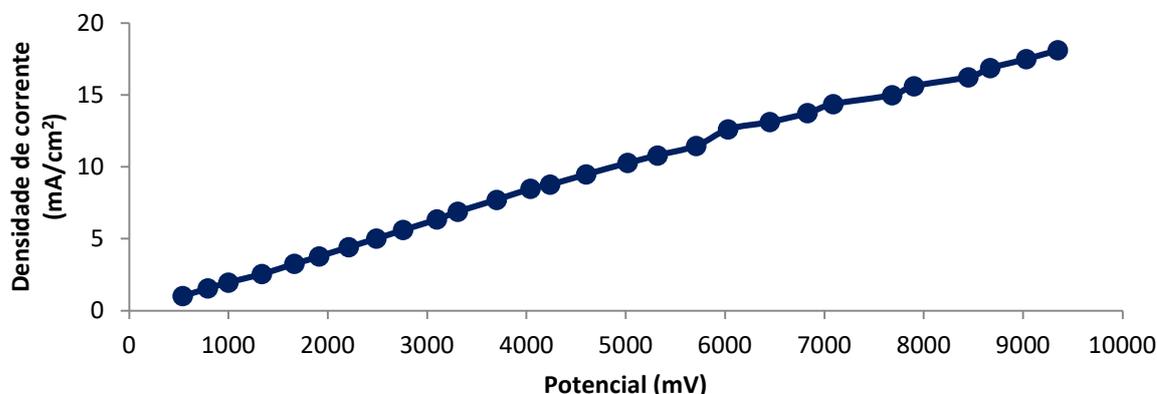


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana HDX 200, em efluente industrial de níquel, conforme a tangente entre as regiões 1 e 2 da na curva de polarização (método adotado por Cerva et al., 2018), o valor de densidade corrente limite da membrana corresponde a 10,04 mA/cm² nas condições do ensaio.

A curva corrente-potencial da membrana aniônica PC ACID 100 em sulfato de sódio está demonstrada na figura 51.

Figura 51 - Curva de Polarização membrana PC ACID 100 em sulfato de sódio

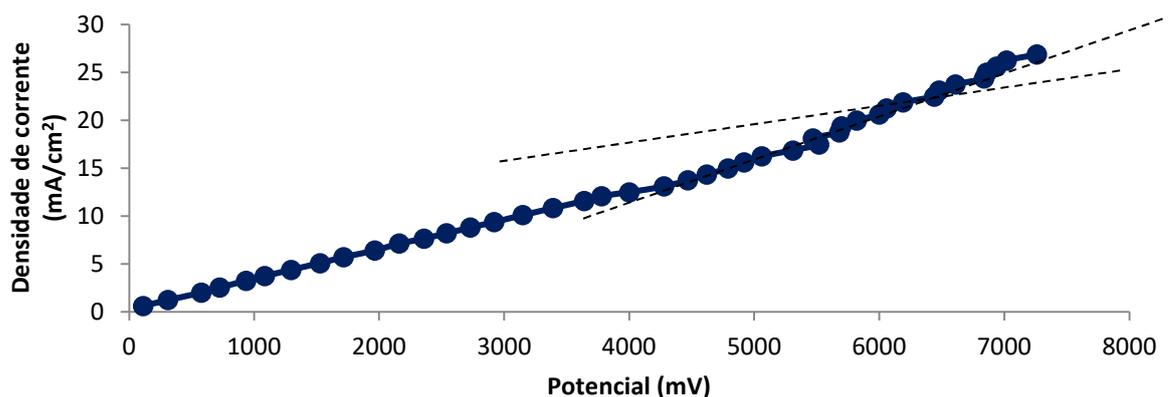


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana PC ACID 100, em sulfato de sódio, a curva de polarização resultou em um pequeno platô iniciando na densidade de corrente de $12,62 \text{ mA/cm}^2$, determinando o valor de densidade corrente limite da membrana nas condições do ensaio (CERVA et al., 2018).

A curva corrente-potencial da membrana aniônica PC ACID 100 em efluente industrial de níquel está demonstrada na figura 52.

Figura 52 - Curva de Polarização membrana PC ACID 100 em efluente industrial de níquel

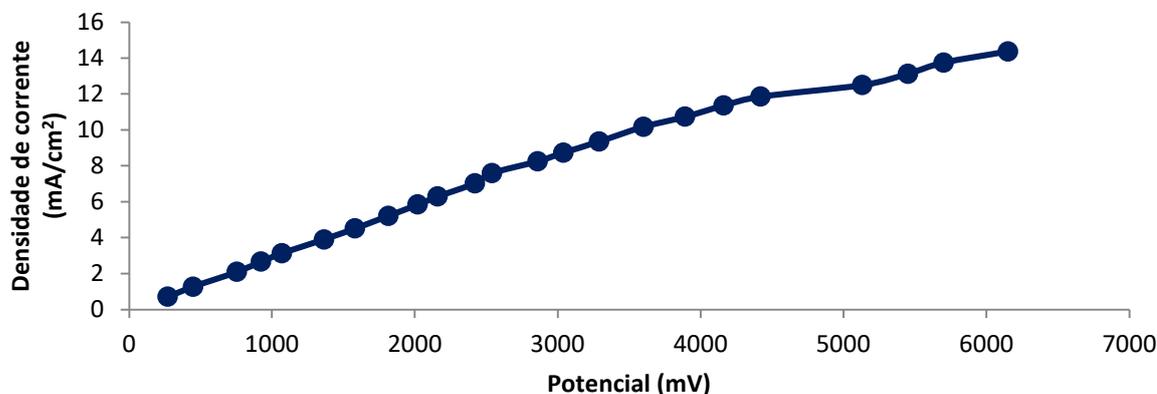


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana PC ACID 100, em efluente industrial de níquel, conforme a tangente entre as regiões 1 e 2 da na curva de polarização (método adotado por Cerva et al., 2018), obtem-se o valor de densidade corrente limite da membrana corresponde a $21,88 \text{ mA/cm}^2$ nas condições do ensaio.

A curva corrente-potencial da membrana catiônica ANIFABRÍCIO em sulfato de sódio está demonstrada na figura 53.

Figura 53 - Curva de Polarização membrana ANIFABRÍCIO em sulfato de sódio

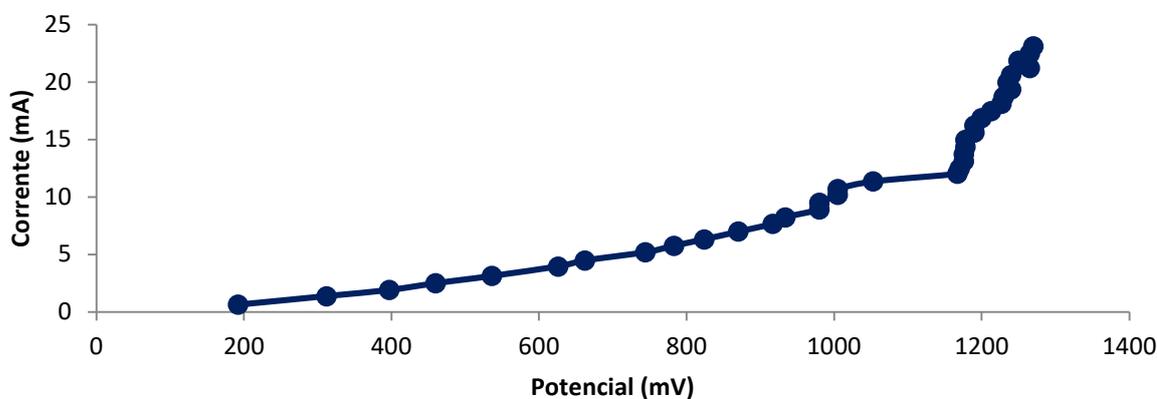


Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana ANIFABRÍCIO em solução de sulfato de sódio, a curva de polarização resultou em um pequeno platô iniciando na densidade de corrente de 11,86 mA/cm², definindo assim que esta é a densidade corrente limite para esta membrana nas condições do ensaio (CERVA et al., 2018).

A curva corrente-potencial da membrana catiônica ANIFABRÍCIO em efluente industrial de níquel está demonstrada na figura 54.

Figura 54 - Curva de Polarização membrana ANIFABRÍCIO em efluente industrial de níquel



Fonte: DO AUTOR, 2021.

Para a membrana ANIFABRICIO em efluente industrial de níquel, a curva de polarização resultou em um pequeno platô iniciando na densidade de corrente de 11,38 mA/cm², definindo assim que esta é a densidade corrente limite para esta membrana nas condições do ensaio (CERVA et al., 2018).

As tabelas 34 e 35 resumem os valores de densidade de corrente limite para as membranas aniônicas testadas nas condições detalhadas nesta seção 3.3.1 da página 58.

Tabela 34 - Densidades de corrente limite para as membranas aniônicas na célula de ED em sulfato de sódio

Membrana	Densidade de corrente limite (mA/cm²)
ANIFABRICIO	11,86
HDX200	12,00
PC ACID 100	12,62

Tabela 35 – Densidades de corrente limite para as membranas aniônicas na célula de ED em efluente industrial de níquel

Membrana	Densidade de corrente limite (mA/cm²)
ANIFABRICIO	11,38
HDX200	10,04
PC ACID 100	21,88

Como o valor da corrente limite indica a condição em que inicia a polarização por concentração e é recomendada a aplicação de uma corrente de aproximadamente 80% do valor obtido (BENVENUTI, 2012), optou-se, para a realização dos ensaios de extração percentual, o valor de densidade de corrente de 6,25 mA/cm², de forma que o sistema operasse abaixo da corrente limite, sem que houvesse a influência dos efeitos indesejados mencionados na seção 2.4.1 na página 26.

4.4.2.4 Determinação de teor de sulfato e cloreto em membranas aniônicas após eletrodialise

Os resultados de determinação de teor de íons sulfato, antes e após o ensaio de eletrodialise em solução de sulfato de sódio, apresentaram os seguintes resultados, conforme tabela 36.

Tabela 36 - Determinação de teor de sulfato em célula com membranas aniônicas, com solução de sulfato de sódio a 1,75g.L⁻¹

Membranas	Sulfato antes ED (mg.L⁻¹)	Sulfato após ED (mg.L⁻¹)	% Redução
ANIFABRICIO	1214,705	629,629	48,17
HDX 200	1214,705	609,864	49,79
PC ACID 100	1214,705	1087,954	10,43

Fonte: elaborado pelo autor, 2021.

Os resultados das análises referentes à redução de íons sulfato, que avalia a eficiência na ação das membranas aniônicas, apresentou resultado muito baixo (10,43%) em relação à membrana comercial PC ACID 100 devido a seu comportamento monosseletivo observado a partir dos ensaios. Já para as demais configurações de membranas os resultados de % de redução de teor deste íon após ED foram muito semelhantes, com valores de 49,79% para as membranas Hidrodex e 48,17% para as membranas ANIFABRICIO.

Considerando que a composição provável do efluente industrial de níquel contenha íons sulfato e cloreto, determinou-se a concentração destes íons, antes e após o ensaio de eletrodialise reversa e, apresentaram os seguintes resultados comparativos entre as membranas aniônicas comerciais e a membrana ANIFABRICIO, conforme tabelas 37 e 38.

Tabela 37 - Determinação de teor de sulfato em célula com membranas aniônicas ANIFABRICIO e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel

Membrana	Sulfato antes ED (mg.L⁻¹)	Sulfato após ED (mg.L⁻¹)	% Redução
ANIFABRICIO	537,137	48,9365	90,89%
PC ACID 100	537,137	456,018	15,10%
HDX 200	537,137	126,119	76,52%

O ensaio de ED com a membrana PC ACID 100 reduziu 15,1% do teor de sulfato, enquanto que a membrana HDX200 a redução no teor de sulfato foi de 76,52%. Em relação à membrana aniônica ANIFABRICIO, a redução foi 90,89% deste íon.

Conforme os valores apresentados na tabela 37, comparando as membranas comerciais com a membrana ANIFABRICIO, na ED com efluente de níquel, observa-se a maior eficiência

na redução deste íon sulfato quando são aplicadas as membranas confeccionadas deste trabalho na célula.

A seletividade de membranas para íons sulfato depende do método usado para preparação da membrana aniônica. Isso porque, a permeseletividade a ânions específicos depende da hidratação dos ânions e da hidroflicidade da membrana, considerando a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície da membrana (TAKAGI, VASELBEHAGH, MATSUYAMA, 2014). Dessa forma, pode-se considerar que as membranas ANIFABRÍCIO e HDX 200 apresentam melhor seletividade para os íons sulfato que a membrana PC ACID 100. A membrana PC ACID 100, por sua vez, não apresenta boa seletividade para íons divalentes, como o sulfato, apresentando um comportamento monosseletivo.

Tabela 38 - Determinação de teor de cloreto em célula com membranas aniônicas ANIFABRÍCIO e membranas comerciais, com efluente industrial de níquel

Membrana	Cloreto antes ED (mg.L⁻¹)	Cloreto após ED (mg.L⁻¹)	% Redução
ANIFABRÍCIO	12,229	<LQ	91,82%
PC ACID 100	12,229	5,9785	51,11%
HDX 200	12,229	2,789	77,19%

* O LQ (limite de quantificação) para o ensaio de determinação de cloreto é de 1 mg.L⁻¹.

Tal como observado na redução de íons sulfato, o mesmo comportamento foi observado em relação ao íon cloreto. De acordo com os valores apresentados na tabela acima, a membrana ANIFABRÍCIO, na ED com efluente de níquel, apresentou maior eficiência na redução do íon cloreto em relação às membranas comerciais.

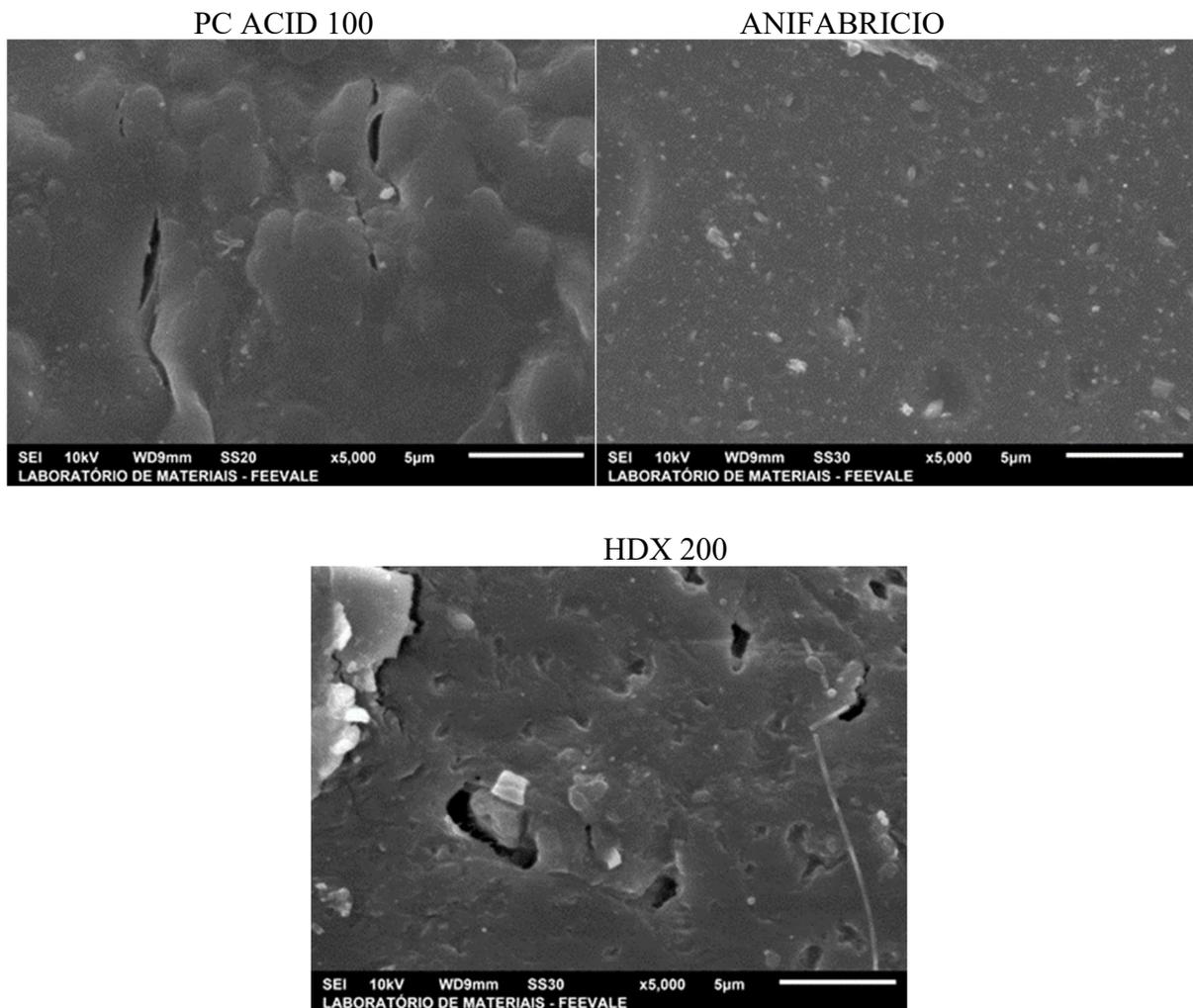
O ensaio de ED com a membrana PC ACID 100 reduziu 51,11% do teor de cloreto, enquanto que a membrana HDX200 a redução no teor de cloreto foi de 77,19%. Em relação à membrana aniônica ANIFABRÍCIO, a redução foi 91,82% deste íon.

Como já citado anteriormente, a membrana PC ACID 100, por sua vez, apresenta boa seletividade para íons monovalentes, como o cloreto, apresentando um comportamento monosseletivo (o que foi evidenciado na determinação do teor de sulfato – divalente – em que apresentou uma baixa redução).

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura em membranas aniônicas

As figuras 55a, 55b e 55c apresentam micrografias que representam a estrutura geral observada na superfície das membranas aniônicas PC ACID 100, HDX 200 e ANIFABRICIO, todas com o microscópio regulado a 10kV e com aumento de 5000x.

Figuras 55a, 55b e 55c – Micrografias de MEV para membranas aniônicas comerciais e membrana ANIFABRICIO



Fonte: elaborado pelo autor, 2021.

As membranas PC ACID 100, HDX 200 e ANIFABRICIO parecem apresentar uma estrutura densa e irregular. Comparando as membranas, através da análise das micrografias, a membrana ANIFABRICIO apresentou a morfologia mais uniforme em relação às outras duas

amostras. Feng et al. (2021) observaram membranas aniônicas à base de PPO e relataram também estrutura uniforme e lisa.

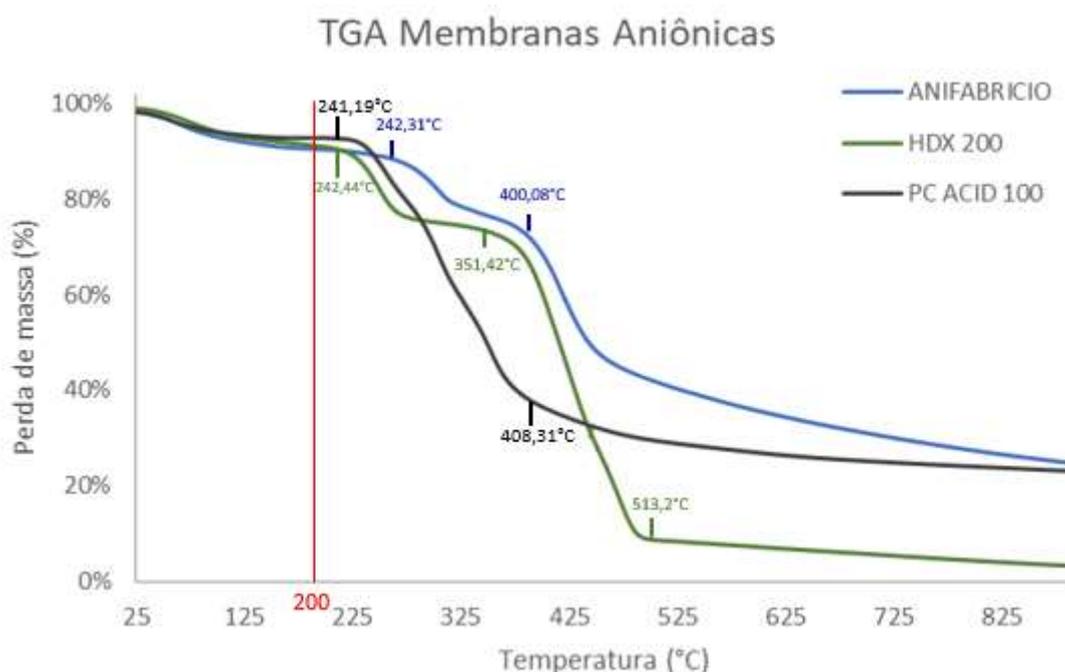
A membrana ANIFABRICIO apresentou muitas cavidades em sua superfície, porém menos rugosa que as demais membranas aniônicas analisadas. Diversas manchas brancas pequena ao redor destas cavidades (originadas provavelmente do BPPO mal disperso ou das fibras de tecido de poliéster) foram visualizadas em toda a superfície da membrana através da microscopia. Já a membrana PC ACID 100 apresentou muitas rugosidades e muitas rachaduras em sua superfície.

A membrana HDX 200 apresentou morfologia bastante desuniforme (imperfeições superficiais), com muitas cavidades, rachaduras e rugosidades na superfície. Cabe destacar que esta é a única membrana heterogênea entre as três membranas comparadas entre si (SCARAZZATO, 2013)

4.4.4 Análise Termogravimétrica em membranas aniônicas

Os resultados obtivos através da análise de TGA das membranas aniônicas estão demonstrados na figura 56.

Figura 56 – Curvas TGA para membranas aniônicas comerciais e membrana ANIFABRICIO



Fonte: DO AUTOR, 2021.

Como se pode observar, na primeira etapa, na faixa de temperatura de 80°C a 140°C, há uma perda de massa em todas as amostras. Essa perda inicial de massa está provavelmente associada à umidade presente no polímero das membranas e, no caso da membrana ANIFABRÍCIO, esta absorve água pelo tecido de reforço da, apesar da redução esperada de hidrofobicidade devido aos grupos funcionais quaternários de amônio introduzidos na matriz polimérica (FENG et al., 2021; KHAN, KHRAISHEH, ALMONANI, 2021).

Na segunda etapa, entre 180 e 250°C, há a degradação do grupo amônio quaternário dentro da matriz da membrana para a membrana ANIFABRÍCIO à base de BPPO (KHAN, KHRAISHEH, ALMONANI, 2021; JIANG et al., 2018). Para as membranas HDX 200 e PC ACID 100, a perda de massa pode também estar associada à perda de grupos funcionais. Nesta etapa, a membrana comercial PC ACID 100 apresentou menor perda de massa (9,98%) enquanto que a membrana comercial HDX200 obteve perda de 15,16% e a ANIFABRÍCIO, 11,91%.

Na terceira faixa de temperatura de 200°C a 400°C, o termograma apresenta o início da perda de massa referente à degradação polimérica. No caso da membrana ANIFABRÍCIO (à base de BPPO), entre 240°C e 400°C, a perda está relacionada com a perda dos grupos funcionais (FENG et al., 2021). A partir desta faixa, ocorre a degradação do polímero na membrana PC ACID 100.

A partir da faixa de temperatura de 400°C, há a degradação do polímero nas membranas HDX 200 e ANIFABRÍCIO, o que se pode considerar a etapa final de perda de peso. Considerando a temperatura de trabalho de uma membrana (temperatura ambiente), conclui-se que as membranas troca aniônicas à base de BPPO preparadas neste trabalho possuem estabilidade térmica (FENG et al., 2021).

4.5 CÁLCULO DE CUSTO DAS MEMBRANAS DESENVOLVIDAS

Uma análise dos custos de produção das membranas catiônicas e aniônicas (CATFABRÍCIO E ANIFABRÍCIO) foi realizada visando obter um custo estimado a fim de comparar com as membranas comerciais empregadas como referências neste estudo e que apresentam um desempenho adequado em plantas de eletrodialise.

O preço das membranas catiônica HDX100 e da aniônica HDX200, fornecido pela empresa Hidrodex, foi considerado como US\$ 19,53/m² (SILVEIRA, 2016), o que equivale a R\$ 105,85, com a cotação cambial de novembro de 2021. Já a membrana catiônica CR-67-

HMR-412 e a membrana aniônica PC ACID 100 (NAYAR et al, 2017) foram consideradas a um custo estimado de US\$ 25,00 /m² que equivale a R\$ 105,85, com a cotação cambial de novembro de 2021.

Para o custo operacional (mão-de-obra) envolvido nas reações de síntese e preparação de membranas, foi considerado um profissional técnico em química com salário mensal de R\$ 2.000,00 (acrescido de 80% de encargos trabalhistas), totalizando um salário/hora de R\$ 9,09.

O custo energético foi considerado através da seguinte equação 6:

$$E = P * t \quad (6)$$

Em que: E é a energia consumida (kWh), P (kW) é a potência dos equipamentos e t (h) é o tempo de utilização dos mesmos.

O valor do kWh utilizado foi baseado o valor cobrado para indústrias de R\$ 0,12 (distribuidoras de energia RGE e COPEL através do mercado livre de energia, cotação em agosto de 2021).

Quantos aos custos das matérias-primas e materiais auxiliares utilizados nas reações de síntese, em reator de 5 litros, das membranas catiônicas (CATFABRÍCIO) e membranas aniônicas (ANIFABRÍCIO), foram considerados dois cenários: os custos reais das matérias-primas adquiridas pelo autor para a realização das reações de síntese e produção das membranas (chamado custo “pequenas quantidades”) e os custos das matérias-primas a partir de levantamento de preços internacionais coletados junto a compradores internacionais no continente asiático (Vietnã, China, Índia e Indonésia) para compras em maior escala, os quais foram denominados custos “grandes quantidades”.

Dessa forma, para compor o cálculo do total do custo das membranas foi considerada a soma dos custos das matérias-primas, o custo energético e o custo operacional. Para cada tipo de membrana, foi calculado o custo real (custo para compras em pequenas quantidades) e o custo estimado baseado em cotações internacionais (custo para compras em grandes quantidades).

Em relação aos custos dos equipamentos utilizados, foram levantados à parte, não sendo considerados no custo final das membranas.

4.5.1 Custo membrana catiônica CATFABRICIO

O cálculo de custo das membranas catiônicas CATFABRICIO está fundamentado no custo de uma reação de sulfonação e o rendimento médio de 105g de SPPO seco que foi resultante nos ensaios deste trabalho que partiram de 120g de PPO.

Considerando que a cada 1,4g de SPPO se produz uma membrana de 100 cm², este rendimento médio de SPPO por reação gera 0,75m² de membrana catiônica. Para comparação com o custo das membranas catiônicas HDX 100 e CR-67-HMR-412, foi suposta uma extrapolação para o tamanho de membrana de 1 m².

A tabela 39 apresenta os custos estimados para cálculo de aquisição em “pequena escala” de matérias-primas para a fabricação das membranas catiônicas CATFABRICIO:

Tabela 39 - Determinação de custo em “pequena escala” membranas CATFABRÍCIO

CUSTO MATÉRIAS-PRIMAS EM "PEQUENA ESCALA"						
Item	Descrição	Quantidade por reação de sulfonação	Unidade	Custo Unitário em "pequena escala"	Custo por reação sulfonação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	PPO	120	g	R\$ 0,11	R\$ 12,61	R\$ 16,82
2	Clorofórmio	3,525	L	R\$ 80,00	R\$ 282,00	R\$ 376,00
3	ácido sulfúrico concentrado	0,24	L	R\$ 56,00	R\$ 13,44	R\$ 17,92
4	nitrogênio	5	L	R\$ 47,66	R\$ 238,30	R\$ 317,73
5	água deionizada	200	L	R\$ 1,25	R\$ 249,00	R\$ 332,00
6	NaOH	0,1	kg	R\$ 27,90	R\$ 2,79	R\$ 3,72
9	NMP	0,6	L	R\$ 1.227,60	R\$ 736,56	R\$ 982,08
TOTAL MATÉRIA-PRIMA					R\$ 1.534,70	R\$ 2.046,27

CUSTO ENERGÉTICO						
Item	Descrição	Tempo de uso (h)	Potência (kW)	Custo (R\$/kWh)	Custo por reação sulfonação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	Banho ultratermostático	5	2,1	0,12	1,26	R\$ 1,68
2	Agitador - motor	5	1,5	0,12	0,9	R\$ 1,20
3	Estufa (100 membranas)	24	1,1	0,12	3,168	R\$ 4,22
TOTAL CUSTO ENERGÉTICO					R\$ 5,33	R\$ 7,10

CUSTO OPERACIONAL						
Item	Descrição	Carga horária por sulfonação (h)	Carga horária por m ² de membrana (h)	Valor por hora da mão de obra (R\$)	Custo por reação sulfonação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	Mão de obra sulfonação	6	8	R\$ 16,36	R\$ 48,00	R\$ 130,91
2	Mão de obra lavagem	20	27	R\$ 16,36	R\$ 533,33	R\$ 436,36
3	Mão de obra preparação de membranas	6	8	R\$ 16,36	R\$ 48,00	R\$ 130,91
TOTAL CUSTO MÃO DE OBRA					R\$ 629,33	R\$ 698,18

	TOTAL CUSTO (R\$)	Custo Total por reação sulfonação (R\$)	Custo Total por m ² de membrana (R\$)
	R\$ 2.169,36	R\$ 2.751,56	
Considerando um dólar igual a R\$ 5,39 =>	TOTAL CUSTO (US\$)	USD 402,48	USD 510,49

Fonte: DO AUTOR, 2021.

A tabela 40 apresenta os custos estimados para cálculo de aquisição em “grande escala” de matérias-primas para a fabricação das membranas catiônicas CATFABRÍCIO:

Tabela 40 - Determinação de custo em “grande escala” membranas CATFABRÍCIO

CUSTO MATÉRIAS-PRIMAS EM "GRANDE ESCALA "						
Item	Descrição	Quantidade por reação de sulfonação	Unidade	Custo Unitário em "grande escala"	Custo por reação sulfonação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	PPO	120	g	R\$ 0,08	R\$ 9,70	R\$ 12,94
2	Clorofórmio	3,525	L	R\$ 9,78	R\$ 34,47	R\$ 45,97
3	ácido sulfúrico concentrado	0,24	L	R\$ 1,74	R\$ 0,42	R\$ 0,56
4	nitrogênio	5	L	R\$ 21,60	R\$ 108,00	R\$ 144,00
5	água deionizada	200	L	R\$ 0,09	R\$ 18,00	R\$ 24,00
6	NaOH	0,1	kg	R\$ 2,76	R\$ 0,28	R\$ 0,37
9	NMP	0,6	L	R\$ 40,43	R\$ 24,26	R\$ 32,34
TOTAL MATÉRIA-PRIMA					R\$ 195,13	R\$ 260,17

CUSTO ENERGÉTICO						
Item	Descrição	Tempo de uso (h)	Potência (kW)	Custo (R\$/kWh)	Custo por reação sulfonação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	Banho ultratermostático	5	2,1	0,12	1,26	R\$ 1,68
2	Agitador - motor	5	1,5	0,12	0,9	R\$ 1,20
3	Estufa (100 membranas)	24	1,1	0,12	3,168	R\$ 4,22
TOTAL CUSTO ENERGÉTICO					R\$ 5,33	R\$ 7,10

CUSTO OPERACIONAL						
Item	Descrição	Carga horária por sulfonação (h)	Carga horária por m ² de membrana (h)	Valor por hora da mão de obra(R\$)	Custo por reação sulfonação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	Mão de obra sulfonação	6	8	R\$ 16,36	R\$ 48,00	R\$ 130,91
2	Mão de obra lavagem	20	27	R\$ 16,36	R\$ 533,33	R\$ 436,36
3	Mão de obra preparação de membranas	6	8	R\$ 16,36	R\$ 48,00	R\$ 130,91
TOTAL CUSTO MÃO DE OBRA					R\$ 629,33	R\$ 698,18

		Custo Total por reação sulfonação (R\$)	Custo Total por m ² de membrana (R\$)
TOTAL CUSTO (R\$)		R\$ 829,79	R\$ 965,45
Considerando um dólar igual a R\$ 5,39 =>		USD 153,95	USD 179,12

Fonte: Do Autor

Analisando os custos das membranas CATFABRÍCIO, ao aumentar a escala de compras de matéria-prima, o custo por m² de membranas reduziu de US\$ 510,49 para US\$ 179,12

(redução de 65%). Comparado aos custos das membranas comerciais catiônicas HDX100 (US\$ 19,53) e CR-67-HMR-412 (US\$ 25,00, custo estimado), os custos são muito superiores.

Considerando os custos com a compras de matérias-primas em grandes quantidades, em relação ao custo total, o custo das matérias-primas representa 26,9%, o custo energético representa 0,7% e o custo operacional 72,3%. Sendo assim, os estudos prioritários a serem realizados, em trabalhos futuros, consistem na otimização da mão-de-obra agregada em cada etapa da preparação das membranas para redução do custo operacional. O aumento da escala e a aquisição de reator de maior volume também podem representar uma redução dos custos das membranas.

4.5.2 Custo membrana aniônica ANIFABRICIO

O cálculo de custo das membranas aniônicas ANIFABRICIO está fundamentado no custo de uma reação de bromação com o rendimento médio de 183g de BPPO seco que foi resultante nos ensaios deste trabalho (a partir de 144,096g de PPO) e a etapa posterior de aaminação. Considerando que a cada 7,5g de BPPO se produz uma membrana de 192 cm², este rendimento médio de BPPO por reação gera 0,47m² de membrana aniônica. Para comparação com o custo das membranas aniônicas HDX 200 e PC ACID 100, foi suposta uma extrapolação para o tamanho de membrana de 1 m².

A tabela 41 apresenta os custos estimados para cálculo de aquisição em “pequena escala” de matérias-primas para a fabricação das membranas aniônicas ANIFABRICIO:

Tabela 41 - Determinação de custo em “pequena escala” membranas ANIFABRICIO

CUSTO MATÉRIAS-PRIMAS EM "PEQUENA ESCALA"							
Item	Descrição	Quantidade por reação de bromação e aminação	Unidade	Custo Unitário em "pequena escala"	Custo por reação bromação e aminação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)	
1	PPO	144,096	g	R\$ 0,11	R\$ 15,15	R\$ 32,33	
2	NBS	107,592	g	R\$ 1,93	R\$ 207,11	R\$ 442,10	
3	BPO	7,26	g	R\$ 0,49	R\$ 3,59	R\$ 7,66	
4	Clorobenzeno	2,04	L	R\$ 77,46	R\$ 158,02	R\$ 337,30	
5	Metanol	4,35	L	R\$ 16,00	R\$ 69,60	R\$ 148,57	
6	Tecido poliéster	0,24	m ²	R\$ 3,69	R\$ 0,89	R\$ 1,89	
7	Clorofórmio	0,732	L	R\$ 80,00	R\$ 58,56	R\$ 125,00	
8	Trimetilamina	2,03	L	R\$ 350,06	R\$ 711,79	R\$ 1.519,36	
TOTAL MATÉRIA-PRIMA					R\$ 1.224,70	R\$ 2.614,20	
CUSTO ENERGÉTICO							
Item	Descrição	Tempo de uso (h)	Potência (kW)	Custo (R\$/ kWh)	Custo por reação bromação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)	
1	Banho ultratermostático	3	2,1	0,12	0,756	R\$ 1,61	
2	Agitador - motor	3	1,5	0,12	0,54	R\$ 1,15	
TOTAL CUSTO ENERGÉTICO					R\$ 1,30	R\$ 2,77	
CUSTO OPERACIONAL							
Item	Descrição	Carga horária por sulfonação (h)	Carga horária por m ² de membrana (h)	Valor por hora da mão de obra(R\$)	Custo por reação bromação e aminação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)	
1	Mão de obra bromação	3	6,16	R\$ 16,36	R\$ 49,09	R\$ 100,84	
2	Mão de obra casting e aminação	4	8,22	R\$ 16,36	R\$ 65,45	R\$ 134,45	
3	Mão de obra preparação de membranas	6	12,32	R\$ 16,36	R\$ 98,18	R\$ 201,67	
TOTAL CUSTO MÃO DE OBRA					R\$ 212,73	R\$ 436,96	
					TOTAL CUSTO (R\$)	R\$ 1.438,72	R\$ 3.053,92
Considerando um dólar igual a R\$ 5,39 =>					TOTAL CUSTO (US\$)	USD 266,92	USD 566,59

Fonte: DO AUTOR, 2021.

A tabela 42 apresenta os custos estimados para cálculo de aquisição em “grande escala” de matérias-primas para a fabricação das membranas aniônicas ANIFABRICIO:

Tabela 42 - Determinação de custo em “grande escala” membranas ANIFABRICIO

CUSTO MATÉRIAS-PRIMAS EM "GRANDE ESCALA "						
Item	Descrição	Quantidade por reação de bromação e aminação	Unidade	Custo Unitário em "grande escala"	Custo por reação bromação e aminação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	PPO	144,096	g	R\$ 0,08	R\$ 11,65	R\$ 24,87
2	NBS	107,592	g	R\$ 0,08	R\$ 8,57	R\$ 18,29
3	BPO	7,26	g	R\$ 0,01	R\$ 0,11	R\$ 0,22
4	Clorobenzeno	2,04	L	R\$ 11,58	R\$ 23,62	R\$ 50,43
5	Metanol	4,35	L	R\$ 4,85	R\$ 21,10	R\$ 45,04
6	Tecido poliéster	0,24	m ²	R\$ 1,85	R\$ 0,44	R\$ 0,95
7	Clorofórmio	0,732	L	R\$ 6,52	R\$ 4,77	R\$ 10,19
8	Trimetilamina	2,03	L	R\$ 28,94	R\$ 58,84	R\$ 125,61
TOTAL MATÉRIA-PRIMA					R\$ 129,11	R\$ 275,59

CUSTO ENERGÉTICO						
Item	Descrição	Tempo de uso (h)	Potência (kW)	Custo (R\$/kWh)	Custo por reação bromação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	Banho ultratermostático	3	2,1	0,12	0,756	R\$ 1,01
2	Agitador - motor	3	1,5	0,12	0,54	R\$ 0,72
TOTAL CUSTO ENERGÉTICO					R\$ 1,30	R\$ 1,73

CUSTO OPERACIONAL						
Item	Descrição	Carga horária por sulfonação (h)	Carga horária por m ² de membrana (h)	Valor por hora da mão de obra (R\$)	Custo por reação bromação e aminação (R\$)	Custo total por m ² de membrana (R\$)
1	Mão de obra bromação	3	6,16	R\$ 16,36	R\$ 49,09	R\$ 100,84
2	Mão de obra casting e aminação	4	8,22	R\$ 16,36	R\$ 65,45	R\$ 134,45
3	Mão de obra preparação de membranas	6	12,32	R\$ 16,36	R\$ 98,18	R\$ 201,67
TOTAL CUSTO MÃO DE OBRA					R\$ 212,73	R\$ 436,96

				TOTAL CUSTO (R\$)	R\$ 343,13	R\$ 714,27
Considerando um dólar igual a R\$ 5,39 =>				TOTAL CUSTO (US\$)	USD 63,66	USD 132,52

Fonte: DO AUTOR, 2021.

Analisando os custos das membranas ANIFABRÍCIO, ao aumentar a escala de compras de matéria-prima, o custo por m² de membranas reduziu de US\$ 566,59 para US\$ 132,51 (redução de 77%). Comparado aos custos das membranas comerciais catiônicas HDX200 (US\$ 19,53) e PC ACID 100 (US\$ 25,00), os custos são muito superiores.

Considerando os custos com a compra de matérias-primas em grandes quantidades, em relação ao custo total, o custo das matérias-primas representa 38,6%, o custo energético representa 0,2% e o custo operacional 61,2%. Sendo assim, os estudos prioritários a serem realizados, em trabalhos futuros, consistem na otimização da mão-de-obra agregada em cada etapa da preparação das membranas para redução do custo operacional. O aumento da escala e a aquisição de reator de maior volume também podem representar uma redução dos custos das membranas.

5 CONCLUSÕES

Os processos de fabricação de membranas catiônicas a partir da sulfonação do PPO com ácido sulfúrico como agente sulfonante e de membranas aniônicas a partir da bromação do PPO e NBS e quaternização com TMA, foram definidos com todos seus respectivos parâmetros.

As membranas catiônicas e aniônicas confeccionadas neste trabalho foram comparadas com as membranas comerciais das marcas Hidrodex (HDX 100 e HDX 200), PCA (PC ACID 100) e Ionics (CR-67-HMR-412). Suas propriedades e os ensaios realizados (absorção de água, capacidade de troca iônica, condutividade iônica, TGA, MEV e eletrodialise reversa) demonstraram propriedades superiores às membranas PCA e Ionics e, semelhantes às da marca Hidrodex.

Nos ensaios de eletrodialise reversa, a membrana catiônica CATFABRICIO (confeccionada a partir de sulfonação de PPO com fração molar PPO:H₂SO₄ 1:4,4) e a membrana ANIFABRICIO (confeccionada com tecido à base de poliéster, a partir de bromação de PPO com fração molar PPO:NBS 1:0,5 e aminação com TMA) obtiveram desempenho superior às membranas comerciais nos ensaios de transporte iônico em relação aos íons sulfato, níquel e cloreto.

A estimativa de custos permite avaliar que o processo de produção de membranas e as membranas confeccionadas apresentam potencialidade de redução de custos e viabilidade futura, mas não apresentam atratividade para investimento inicial nos processos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar membranas catiônicas e aniônicas em equipamento de eletrodialise em escala industrial;
- Projetar reator de volume maior de 5 litros para reações de síntese;
- Produzir membranas catiônicas e aniônicas em dimensões semelhantes às comercializadas no mercado;
- Projetar equipamento para lavagem do SPPO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, J. L., et al. Characterization of polymer systems based on sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). **Polymer International**, v. 49, p.1534-1538, 2000.

AFSAR, N. U., et al. SPPO-based cation exchange membranes with a positively charged layer for cation fractionation. **Desalination**, v.472, n. 114145, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**: Ed. especial, 2020. 129 p.

AHN, K. et al. Fabrication of low-methanol-permeability sulfonated poly (phenylene oxide) membranes with hollow glass microspheres for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 309–319, 2015.

AL, H.; KOCHKODAN, V.; HILAL, N. Hybrid ion exchange – Pressure driven membrane processes in water treatment: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 253–264, 2013.

AL-KARAGHOULI, A.; RENNE, D.; KAZMERSKI, L. Technical and economic assessment of photovoltaic-driven desalination systems. **Renewable Energy**, v. 35, p.323-328, 2010.

ARGES C. G., et al. Best Practices for Investigating Anion Exchange Membrane Suitability for Alkaline Electrochemical Devices: Case Study Using Quaternary Ammonium Poly(2,6-dimethyl 1,4-phenylene)oxide Anion Exchange Membranes. **Journal of The Electrochemical Society**, v.160, n.11, p. 1258-1274, 2013.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**: 3. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2012.

BAIRD, R.B.; RICE, C.E.; EATON, A.D.. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 23. ed. Water Environment Federation, American Public Health Association , American Water Works Association, 2017.

BARRAGÁN, V. M. Short-Circuit Current in Polymeric Membrane-Based Thermocells: An Experimental Study. **Membranes**, v. 11, n. 480, 2021.

BARROS, K. S., et al. A three-stage chemical cleaning of ion-exchange membranes used in the treatment by electrodialysis of wastewaters generated in brass electroplating industries. **Desalination**, v. 492, 114628, 2020.

BECERRA-ARNIEGAS, R.A., et al. Alkaline stability of model anion exchange membranes based on poly (phenylene oxide) (PPO) with grafted quaternary ammonium groups: Influence of the functionalization route. **Polymer**, v. 185, 121931, 2019.

BENVENUTI, T., et al. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 129, p.106-112, 2014.

BENVENUTI, T. **Estudo do transporte iônico no tratamento do efluente de niquelação por eletrodiálise empregando técnicas cronopotenciométricas**. 2017. 142p. Tese (Doutorado em Engenharia). Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2017.

BRUGGEN, B. VAN DER. Advances in electrodialysis for water treatment. In: **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015. p. 185–199.

BUZZI, Daniella Cardoso. **Aplicação da Eletrodiálise no Tratamento da Drenagem Ácida de Minas visando a Recuperação de Ácido Sulfúrico**. Tese para obtenção de título de doutor em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

CALABRÒ, V.; BASILE, A. Fundamental membrane processes, science and engineering. In: **Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications**. [s.l: s.n.]. p. 3–21, 2011.

CERVA, M. L. et al. Determination of limiting current density and current efficiency in electrodialysis units. **Desalination**, v.445, p. 138–148,2018.

COMMER, P. et al. The effect of water content on proton transport in polymer electrolyte membranes. **Fuel Cells**, v. 2, n. 34, p. 127–136, 2003.

CORTE, J. F. **Desenvolvimento de membranas catiônicas de poli(óxido de 2,6-dimetil-10,4-fenileno) sulfonado para eletrodiálise**. 2017. 75p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais). Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2017.

CORTE, J. F. et al. **Sulfonação do poli óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno (PPO) e caracterização por FTIR**. In: Seminário de Pós-Graduação - 2015 - INOVAMUNDI, 2015, Novo Hamburgo. ANAIS ANO 8, 2015.

COUTURE, G. et al. Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 11, p. 1521–1557, 2011.

COWAN, D. A.; BROWN, J. H. Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 51, n. 12, p. 1445–1448, 1959.

DUAN, Q.; et al. Water uptake, ionic conductivity and swelling properties of anion-exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 773–778, 2013.

EBBACH, C.; FISCHER, D.; NICKEL, D. Challenges in electroplating of additive manufactured ABS Plastics. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 68: p. 1378-1386, 2021.

FAN; H.; HUANG, Y.; YIP, N. Y. H Advancing the conductivity-permselectivity tradeoff of electrodialysis ion-exchange membranes with sulfonated CNT nanocomposites. **Journal of Membrane Science** v.610, 118529, 2020.

FENG, Z., et. al. Highly conductive partially cross-linked poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) as anion exchange membrane and ionomer for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46, n. 75, p. 37137-37151, 2021.

FORMATO, R. M. et al. **Composite Solid Polymer Electrolyte Membranes**. United States Patent, patent n. US 7.052.793 B2, 2006.

GALUCHI, T. P. D. **Montagem e Caracterização de unidade de eletrodiálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. Dissertação de mestrado em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2010.

GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Use of Electrodialysis to Remove Heavy Metals from Water. **Separation Science and Technology**, 23, n.14-15, p.2231-2267, 1988.

GHYSELBRECHT, K., et al. Optimization of the configuration of the anion selectrodialysis stack for fractionation of phosphate from UASB effluent in batch mode on lab scale and pilot scale. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, 104492, 2020.

GONG, C. et al. Effect of sulfonic group on solubility parameters and solubility behavior of poly(2,6-dimethyl-1,4- phenylene oxide). **Polymers for Advanced Technologies**, v.18, p. 44-49, 2007.

HAGESTEIJN, K. F. L.; JIANG, S.; LADEWIG, B. P. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes, **Journal of Materials Science** v.53, n. 16, p. 11131-11150, 2018.

HASANI-SADRABADI, M. M., et al. Characterization of nanohybrid membranes for direct methanol fuel cell applications. **Solid State Ionics**, Teerã, v. 180, p. 1497–1504, nov./set. 2009.

HASSANVAND, A., et al. The Role of Ion Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation. **Membranes**, v.7, n. 3, 2017.

HICKNER, M. A. et al. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4587 – 4612, 2004.

HONG, J. G.; CHEN, Y. Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation. **Journal of Membrane Science**, v. 460, p. 139–147, 2014.

HONG, J. G.; PARK, T.; DHADAKE, Y. N Property evaluation of custom-made ion exchange membranes for electrochemical performance in reverse electrodialysis application. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 850, 113437, 2019.

HONG, J. G.; et al.. 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.

HOON, C. et al. Progress in Polymer Science Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1443–1498, 2011.

HUANG, R. Y. M.; KIM, J. J. Synthesis and transport properties of thin film composite membranes. II. Preparation of sulfonated poly (phenylene oxide) thin film composite 69 membranes for the. **Journal of applied polymer science**, v. 29, p. 4017–4027, 1984.

JIANG Y. et al. Stable cycloaliphatic quaternary ammonium-tethered anion exchange membranes for electrodialysis. **Reactive and Functional Polymers**, v.130, p. 61-69, 2018.

JUNG, B.; KIM, B.; YANG, J. M. Transport of methanol and protons through partially sulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 245, p. 61–69, 2004.

KAFER, K. A.; CUNTO, G. G.; BARRA, G. O.; PIRES, A. T. N. Influência da massa molar do PEEK no grau de sulfonação e nas propriedades macroscópicas. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 9., 2015, Florianópolis. **Anais Universidade Federal de Santa Catarina**. Florianópolis: UFSC, 2015. p. 1-9.

KATZFUS, A. et al. The application of covalently cross-linked BrPPO as AEM in alkaline DMFC. **Journal of Membrane Science**, v. 425-426, p. 131–140, 2013.

KHAN, M. I., et al. Design of Anion Exchange Membranes and Electrodialysis Studies for Water Desalination. **Materials**, v. 9, n. 365, p. 1-14, 2016.

KHAN, M. I., KHRAISHEH, M., ALMONANI, F. Innovative BPPO Anion Exchange Membranes Formulation Using Diffusion Dialysis-Enhanced Acid Regeneration System. **Membranes**, v. 11, n. 311, p. 1-17, 2021.

KHODABAKHSHI, A. R. et al., Preparation, optimization and characterization of novel ion exchange membranes by blending of chemically modified PVDF and SPPO. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 10-21, 2012.

KROL, J. J.; WESSLING, M.; STRATHMANN, H. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: Current-voltage curves and water dissociation. **Journal of Membrane Science**, v. 162, n. 1-2, p. 145–154, 1999.

KUCERA, F.; I, J. J. A. N. C. F. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 3, n. 5, p. 783–792, 1998.

KURTI, L.; CZAKO, B. **Strategic application of Named Reactions in Organic Synthesis**. 1st Editio ed. [s.l.] Academic Press, 2005.

LAUFFER, N. E. et al. Caracterização de membrana catiônica e aniônica heterogênea para aplicação em tratamento de efluentes por Eletrodialise. In: 2016, **Anais...** : PUC-RS, 2016.

LEE, J. Y. et al. Electrically aligned ion channels in cation exchange membranes and their polarized conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 478, p. 19–24, 2015.

LEE, J. Y. et al. Electrically aligned ion channels in cation exchange membranes and their polarized conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 478, p. 19–24, 2015.

LEE, W. et al.. Preparation of polypyrrole/sulfonated-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) conducting composites and their electrical properties. **Synthetic Metals**, v. 143, p. 59-67, 2004.

LEE, S. et al.. Comparison of the property of homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes during electro dialysis process. **Aim Shams Engineering Journal**, v. 12, p. 159-160, 2021.

LI, C. et al. Effect of heating and stretching membrane on ionic conductivity of sulfonated poly(phenylene oxide). **Journal of Membrane Science**, v. 287, p. 180–186, 2007.

LI, J. J. **Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications**. 4th. ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

LU, W. et al. Preparation of anion exchange membranes by an efficient chloromethylation method and homogeneous quaternization/crosslinking strategy. **Solid State Ionics**, v. 245-246, p. 8–18, set. 2013.

LU, H.; WANG. Y.; WANG, J. Removal and recovery of Ni²⁺ from electroplating rinse water using electrodeionization reversal. **Desalination**, v.348, p.74-81, 2014.

MA, W.; ZHAO, C.; LIN, H. Poly (aryl ether ketone) s with Bromomethyl Groups: Synthesis and Quaternary Amination. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 3477–3483, 2011.

MACHADO, F.; LIMA, E.; PINTO, J. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n.2, p. 166-179, 2007.

MARDER, L., PÉREZ-HERRANZ, V. **Electrodialysis Control Parameters**. In: Bernardes et al, *Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*. 1. ed. Springer, 2013. v.1. 170p.

MARTINS, N. C. **Desenvolvimento de membranas aniônicas à base de PVC para eletrodialise**. 2017. 108 f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2017.

MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1-2, p. 1–35, jul. 2011.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**. Mc Graw Hill, 2013. 1856 p. 5 ed.

MIKHAILENKO, S. D. et al. Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). **Journal of Membrane Science**, v. 233, n. 1-2, p. 93–99, 2004.

MOADDEL, H.; HASANI-SADRABADI, M. M.; EMAMI, S. H. Preparation and characterization of nanocomposite membranes made of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and montmorillonite for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, Teerã, v. 183, p. 551–556, abr./mai. 2008.

MÜLLER, F. et al. New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene– Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 116, p. 11767-11779, 2012.

MÜLLER, Franciélli. **Membranas Poliméricas Íon Seletivas Aniônicas e Catiônicas Para Uso em Eletrodialise**. 2013. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Escola de Engenharia Programa, Universidade do Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

MIYOSHI, H.; KATAOKA, T. Estimation of the Limiting Current Density in Electrodialysis with Both Spacer and Space. **Separation Science and Technology**, v. 24, p. 507–515, 1989.

NAGARALE, R. K.; GOHIL, G.S.; SHAHI V. K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 119, p. 97–130, 2006.

NASCIMENTO, F. T. **Desenvolvimento de membranas ânion seletivas para aplicação em eletrodialise por meio da modificação de poli (óxido de 2,6-dimetil-10,4-fenileno)**. 2016. 78p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais). Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2016.

NAYAR, K. G., et al. Feasibility study of an electrodialysis system for in-home water desalination in urban Indi. **Development Engineering**, v. 2, p. 38-46, 2017.

NGUYEN, T. A., et al. Multichannel cell detection in microcompartments by means of true parallel measurements using the Solartron S-1260. **Journal of Electrical Impedance**, v. 11, p. 49-56, 2020.

OFER, D. et al. **Composite Solid Polymer Electrolyte Membranes**. United States Patent Application Publication, pub. n. US 2005/0031925 A1, 2005.

OLIVEIRA, W et al. **Remoção de fluoreto de água por eletrodialise**. In: XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, p. 1 -10, 2016.

ONG, A. L. et al. Anionic membrane and ionomer based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for alkaline membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 20, p. 8272–8279, 2011.

PARK, C. H. et al. Progress in Polymer Science Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 11, p. 1443–1498, 2011.

PENG, C. et al. Recovery of copper and water from copper electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electro dialysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.189, p. 814-820, 2011.

PETREANU, I., et al. Thermal analysis of sulfonated polymers tested as polymer electrolyte membrane for PEM fuel cells. **Journal of Thermal Analysis and Colorimetry**, v.110, p. 335–339, 2012.

PLUMMER, C. W.; KIMURA, G. **Development of sulfonated polyphenylene oxide membranes for reverse osmosis**. Washington: U.S. Dept. of the Interior, 1970.

RAJORIA, S.; VASHISHTHA, M.; SANGAL, V. K. Review on the treatment of electroplating industry wastewater by electrochemical methods. **Material Today: Proceedings**, v. 47, n. 7, p. 1472-1479, 2021.

RAN, J. et al. Development of imidazolium-type alkaline anion exchange membranes for fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 415-416, p. 242–249, 2012.

RAN, J. et al. High performance anion exchange membranes obtained through graft architecture and rational cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 470, p. 229–236, nov. 2014.

RAN, J. et al. Ion exchange membranes: New developments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 522, p. 267–291, 2017.

- RAO, A. H. N.; NAM, S.; KIM, T.-H. Crosslinked poly(arylene ether sulfone) block copolymers containing pendant imidazolium groups as both crosslinkage sites and hydroxide conductors for highly selective and stable membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5919–5930, 2014.
- ROCETTO, Luiza B. et al. Preparação e Caracterização de Membranas Íons Seletivas Aniônicas e Catiônicas de TPU para Separação de Cloreto de Potássio por Eletrodialise. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v.13, n.6, p.307–313, 2012.
- SADHASIVAM, T. et al. Low permeable composite membrane based on sulfonated poly(phenylene oxide) (sPPO) and silica for vanadium redox flow battery. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, p. 19035-19043. 2017.
- SALCEDO, A. F. M., et al. Nickel recovery from synthetic Watts bath electroplating wastewater by homogeneous fluidized bed granulation process. **Separation and Purification Technology**, v. 169, p. 128-136, 2016.
- SANTOS, C. S. L. **Aplicação do Processo de Eletrodialise na Remoção de Cromo em Efluente Sintético Advindo de Biorreator Anaeróbico**. Dissertação para obtenção de título de mestre em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. 2016
- SATA, T. **Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application**. Cambridge, United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2004.
- SCARAZZATO, T. **Tratamento de Efluente contendo HEDP por Eletrodialise**. Dissertação para obtenção de título de mestre em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2013.
- SCHAUER, J., et al. Cation-Exchange Membranes: Comparison of Homopolymer, Block Copolymer, and Heterogeneous Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.124, E66–E72, 2011.
- SEDKAOUI, Y. et al. A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 507. p.34-42, 2016.
- SHU, Y., et al. Sulfonated Poly(ether imide) and Poly(ether sulfone) Blends for Direct Methanol Fuel Cells. II. Membrane Preparation and Performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v.108, p. 7783-1971, 2008.

SILVEIRA, G. **Desenvolvimento de membranas íon seletivas aniônicas para eletrodiálise**, 2016. 121p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais). Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2016.

SINGH, R.; HANKINS, N. P. Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. In: **Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment**. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. p. 15–52

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 225, n. 030613, p. 63–76, 2003.

SOUZA E. E. et al. Preparação e Caracterização de Membranas de Celulose Regenerada a partir da Celulose extraída de Resíduos Agroindustriais para Aplicação em Processos de Separação. **Química Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-7, 200. 2014.

STRATHMANN H., Electrodialysis and related process in R.D. Noble and Stern (Ed), **Membrane Separations Technology – Principles and Applications**, Elsevier, New York, NY, p. 213-281, 1995.

STRATHMANN, H. Overview of ion-exchange membrane processes. In: **Ion-Exchange Membrane Separation Processes**. [s.l: s.n.], v. 9, p. 1–22, 2004.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, p. 268 - 288, 2010.

STRATHMANN, H.; GRABOWSKI, A.; EINGENBERGER, G.. Ion Exchange Membranes in the Chemical Process Industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2013

STREIT, K. F. **Estudo da Aplicação de Processos de Separação com Membranas no Tratamento de Efluentes de Curtume: Nanofiltração e Eletrodiálise**. Tese para obtenção de título de doutor em Engenharia. UFRGS. 2011.

TAKAGI, R.; VASELBEHAGH, M.; MATSUYAMA, H. Theoretical study of the permselectivity of an anion exchange membrane in electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 470, p. 486-493, 2014.

TANAKA, Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electrodialysis — the events arising in a flowing solution in a desalting cell. **Journal of Membrane Science**, v. 216, p. 149–164, 2003.

TANAKA, Y. **Ion exchange membranes fundamentals and applications**. 2nd. ed. Netherlands: Elsevier, 2015.

TANG, B. et al. A novel positively charged asymmetry membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by benzyl bromination and in situ amination: membrane preparation and characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 248, n. 1-2, p. 119–125, 2005.

TANG, B. et al. A novel of positively charged asymmetry membrane prepared from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by in situ amination. Part III. Effect of benzyl and aryl bromination degrees of polymer on membrane performance and morphologies. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1-2, p. 192–199, 2006.

THANGARASU, S.; OH, T. W. Progress in poly(phenylene oxide) based cation exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46, p. 38381-38415. 2021..

TONG, X.; ZHANG, B.; CHEN, Y. Fouling resistant nanocomposite cation exchange membrane with enhanced power generation for reverse electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 516, p. 162-171, 2016.

TONGWEN, X.; WEIHUA, Y. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 190, n. 2, p. 159–166, 2001.

TONGWEN, X.; ZHA, F. F. Fundamental studies on a new series of anion exchange membranes: effect of simultaneous amination-crosslinking processes on membranes ion-exchange capacity and dimensional stability. **Journal of Membrane Science**, v. 199, n. 1-2, p. 203–210, 2002.

TZANETAKIS, N. et al. “Comparative performance of ion exchange membranes for electrodialysis of nickel and cobalt”. **Separation and Purification Technology**, v.30, p. 113-127, 2003.

VALERO, D. et al. Application of electrodialysis for the treatment of almond industry wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 580-589, 2015.

VEERMANN, J. The Effect of the NaCl Bulk Concentration on the Resistance of Ion Exchange Membranes—Measuring and Modeling. **Energies**, v. 13, n. 1946, p. 1-24, 2020.

VELIZAROV, S. Transport of arsenate through anion-exchange membranes in Donnan dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 425-426, p. 243-250, 2013.

VOGEL, C.; MEIER-HAACK, J. Preparation of ion-exchange materials and membranes. **Desalination**, v. 342, p. 156–174, 2014.

XU, T.; WU, D.; WU, L. Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)-A versatile starting polymer for proton conductive membranes (PCMs). **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 9, p. 894–915, 2008.

XU, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. **Journal of Membrane Science**, v. 263, n. 1-2, p. 1–29, 2005.

XU, T. et al. Preparation and characterization of Type II anion exchange membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO). **Journal of Membrane Science**, v. 320, n. 1-2, p. 232–239, jul. 2008.

XU X.,et al., Pilot Demonstration of Reclaiming Municipal Wastewater for Irrigation Using Electrodialysis Reversal: Effect of Operational Parameters on Water Quality. **Membranes**, v.11, n. 333, p.1-20, 2021.

WANG, B.; LEE, C.; LEE, H. The influences of monoethanolamine additive on the properties of nickel coating electroplated in post supercritical carbon dioxide mixed Watts bath. **Surface & Coatings Technology**, v. 337, p. 232-240, 2018.

WANG, C.; HUANG, Y; CONG, G. Preparation and Characterization of Sulfonated Poly(phenylene oxide). **Polymer Journal**, v.27, n.2 , p. 173–178, 1995.

WANG, G. et al. Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 332, n. 1-2, p. 63–68, 2009.

WANG, Y, et al. Ion Exchange Membrane “ABC” - A Key Material for Upgrading Process Industries. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 39, p. 825-837, 2021.

WEI, B. Highly permselective tadpole-type ionic anion exchange membranes for electrodialysis desalination. **Journal of Membrane Science**, v.600, 117861, 2020.

WEINER, A.; MCGOVERN, R.; LIENHARD V, J. Increasing the power density and reducing the levelized cost of electricity of a reverse electro dialysis stack through blending. **Desalination**, v.369, p.140-148, 2015.

WU, L.; et al. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: Membranes prepared through chloroacetylation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) followed by quaternary amination. **Journal of Membrane Science**, v. 286, n. 1-2, p. 185–192, 2006.

WU, Y. et al. Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: Effect of silica content and the single cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 10, p. 3069–3076, 2010.

YAN, J.; HICKNER, M. A. Anion Exchange Membranes by Bromination of Benzylmethyl-Containing Poly(sulfone)s. **Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 2349–2356, 9 mar. 2010.

YU, S. et al. Homogeneous trimethylamine-quaternized polysulfone-based anion exchange membranes with crosslinked structure for electro dialysis desalination. **Separation and Purification Technology**, v. 257, 117874, 2021.

ZARRIN, H. et al. High durable PEK-based anion exchange membrane for elevated temperature alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 394–395, p. 193–201, 2012.

ZEKIBERK. Membrane Processes. In: TAYLOR, S. L. (Ed.). **Food Process Engineering and Technology**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Inc., p. 259–285, 2013.

ZHANG, B. The trade-off between membrane permselectivity and conductivity: A percolation simulation of mass transport. **Journal of Membrane Science**, v. 597, 117751, 2020.

ZHANG, H, et al. A Novel Hybrid Poly (vinyl alcohol) (PVA)/Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) Membranes for Reverse Electro dialysis Power System. **Electrochimica Acta**, v. 239, p. 65-73, 2017.

ZHANG, S. et al. Novel cross-linked anion exchange membranes with diamines as ionic exchange functional groups and crosslinking groups. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13718–13724, 2014.

ZHAO, Z. et al. Synthesis of multi-block poly(arylene ether sulfone) copolymer membrane with pendant quaternary ammonium groups for alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 10, p. 4445–4450, 2011.

ZHOU, T. et al. A review of radiation-grafted polymer electrolyte membranes for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 946–975, 2015.