

AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS DE SPEEK PARA USO EM ELETRODIÁLISE

Guilherme Lazzaretti da Silva^{1*}, Aline de Moura Reis¹, Thais Helena Macedo¹, Tatiane Benvenuti¹, Marco Antônio Siqueira Rodrigues¹, Raquel Santos Mauler³, Fabrício Celso¹

¹Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Feevale – RS (guilazzaretti@gmail.com)

²Instituto de Química - UFRGS – RS

Resumo– Membranas de SPEEK com dois graus de sulfonação distintos foram produzidas em laboratório através do método de dissolução e evaporação de solvente, sendo avaliadas para aplicação em eletrodiálise numa solução lixiviada de Placa de Circuito Impresso (PCIs). O transporte dos íons presente na solução depende do grau de sulfonação do SPEEK e do tipo de íon que está sendo transportado. Neste trabalho foi possível verificar que as membranas de SPEEK apresentam potencial de aplicação em eletrodiálise.

Palavras-chave: *eletrodiálise, membranas catiônicas, SPEEK*

Introdução

O poli (éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) consiste em um polímero de engenharia modificado através da reação com o ácido sulfúrico, muito empregado no desenvolvimento de membranas, devido à sua facilidade de obtenção e propriedades obtidas [1-2]. A eletrodiálise (ED) é uma técnica eletroquímica que utiliza membranas íons-seletivas como agentes de separação. Nesta técnica, íons são transportados através das membranas de uma solução para outra por ação do campo elétrico, originando duas novas soluções [3]. Neste trabalho, substituiu-se uma membrana comercial catiônica pelas membranas produzidas em laboratório, com o objetivo de avaliar o desempenho das membranas de SPEEK com diferentes graus de sulfonação no ensaio de eletrodiálise.

Parte Experimental

Preparação do SPEEK

A sulfonação de 25g de poli (éter éter cetona) (PEEK Victrex 450PF) fornecido pela Ensinger foi realizada utilizando 500 ml de ácido sulfúrico comercial (95-98%) na temperatura ambiente e em atmosfera inerte, utilizando procedimento semelhante ao da literatura [4-5]. Após a sulfonação, o SPEEK foi precipitado em banho de água deionizada e gelo, sendo lavado até atingir o mesmo pH da água adicionada. A secagem do SPEEK foi realizada em estufa a 60 °C, sendo posteriormente armazenado em dessecador. A determinação do grau de sulfonação (GS) foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H RMN).

Preparação das membranas

As membranas foram formadas a partir de uma solução de SPEEK dissolvido em n-metilpirrolidona (NMP). SPEEK de GS 56 e 67% foram utilizados, uma vez que membranas produzidas com GS abaixo de 50% apresentam baixa condutividade de prótons e com GS acima de 70% apresentam baixa estabilidade dimensional [6]. A mistura de SPEEK e solvente foi aquecida a temperatura de 70°C, sob agitação magnética, durante 2 h. A solução solubilizada totalmente foi vertida e espalhada em placa de vidro demarcada com faixas na forma de um molde quadrado (7 cm x 7 cm), ficando em repouso numa capela com ventilação, durante uma semana, para que o solvente evaporasse lentamente, evitando a formação de bolhas. Após esse procedimento, as membranas foram removidas da placa de vidro e colocadas em estufa, a 60°C, durante 48 horas a fim de remover o solvente, sendo armazenadas em sacos plásticos fechados individuais.

Condutividade das membranas por Impedância Eletroquímica

A condutividade das membranas foi calculada a partir de medidas de resistividade, que foram realizadas em uma amostra retangular de membrana inserida em uma célula eletroquímica com medida no sentido longitudinal, utilizando um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT1230302 com módulo/software FRA versão 4.9.007, em modo de varredura de frequências entre 10 Hz e 1 MHz, na temperatura ambiente e a 100% de umidade relativa. A Eq. 1 foi utilizada para determinação da condutividade.

Eq. 1
$$\sigma = \frac{C}{R \times E \times L}$$

Onde: σ = Condutividade iônica (S/cm)
 C = Comprimento da amostra na célula (cm)
 R = Resistividade medida no ensaio (ohm)
 E = Espessura da amostra na célula (cm)
 L = Largura da amostra na célula (cm)

Sistema de tratamento de efluentes utilizando eletrodialise

Realizou-se um ensaio de bancada em células de eletrodialise, a fim de se tratar uma solução lixiviada de Placas de Circuito Impresso (PCIs) rica em metais. Foram considerados, neste estudo, o transporte dos metais Cu, Sn, Ni e Ag. O teste foi realizado utilizando-se primeiramente a membrana produzida com SPEEK com grau de sulfonação 67 e seguido do teste com outra membrana de SPEEK com grau de sulfonação 56. Os compartimentos da célula eletrodialise foram confeccionados em acrílico transparente, e são separados por membranas catiônicas e aniônicas intercaladas, com área efetiva de 16 cm². Para este trabalho, substituiu-se a membrana catiônica comercial pelas produzidas em laboratório. O fluxo das soluções foi mantido constante através de bombas centrífugas com vazão igual a 0,08 m³h⁻¹. Como solução condutora, utilizou-se Na₂SO₄ 1gL⁻¹. Os eletrodos utilizados no ensaio consistem em placas de 16 cm² de titânio revestido com óxidos de titânio e rutênio (Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂) fixadas em cada extremidade da célula, atuando como cátodo e ânodo, respectivamente. Manteve-se uma corrente elétrica constante igual a 5V e o ensaio transcorreu durante 17h. As soluções foram analisadas por cromatografia por absorção atômica para se verificar a concentração de metais após o ensaio, obtendo assim um resultado sobre o rendimento, para esta aplicação, das membranas produzidas em laboratório.

Resultados e Discussão

Condutividade iônica das membranas

A Fig. 1 apresenta os resultados de condutividade das membranas avaliadas, em comparação com a membrana comercial Nafion 117.

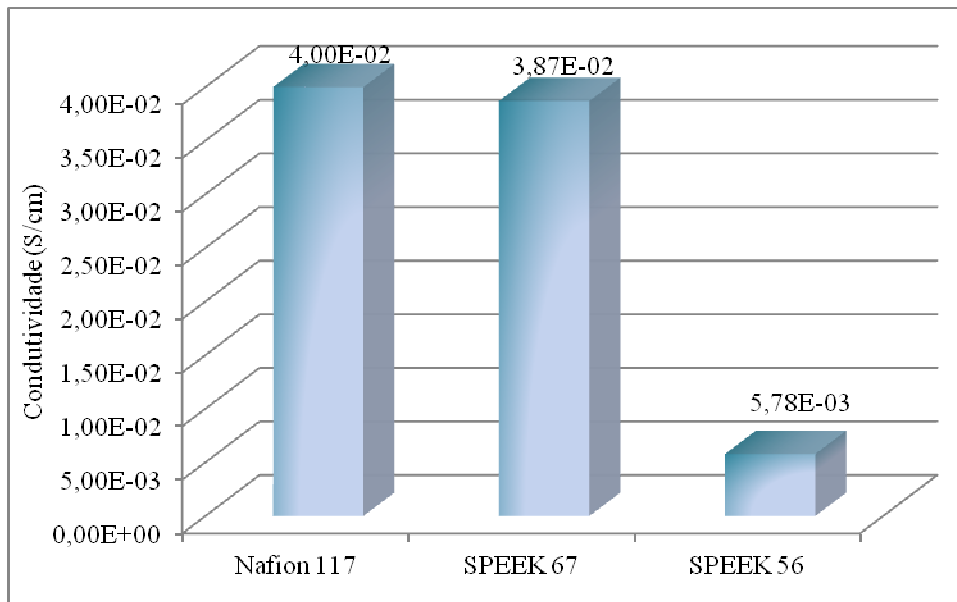


Figura 1 – Condutividade das membranas avaliadas (T. A. e 100% UR)

O aumento do GS ocasiona um aumento na condutividade das membranas de SPEEK uma vez que em meio úmido, há dependência direta da condução de prótons e a quantidade de grupos ácido sulfônico disponíveis para realizar o transporte iônico [7-8].

Avaliação das membranas na eletrodialise

A Tabela 1 apresenta os resultados percentuais do transporte (TP%) de cada metal presente no efluente inicial, comparando-se as membranas de SPEEK com os dois graus de sulfonação avaliados.

Eq.2.
$$TP\% = \frac{[M]_i - [M]_f}{[M]_i} \times 100$$

Onde: [M]_i= concentração inicial do metal no efluente

[M]_f=concentração final do metal no compartimento catiônico (transportado através das membranas SPEEK)

Tabela 1: Transporte percentual para cada metal nos ensaios com GS diferentes

Metal	Membranas avaliadas	
	SPEEK SD=67%	SPEEK SD=56%
Cobre	0,09%	0,20%
Estanho	1,93%	1,45%
Níquel	0,38%	0,21%
Prata	1,93%	1,06%

Considerando-se que as membranas SPEEK preparadas em laboratório foram produzidas inicialmente para condução de prótons (H⁺) [9], e aqui é descrita a caracterização preliminar das mesmas na aplicação em eletrodialise onde estão envolvidos outros tipos de cátions, sem preparação específica para estas condições, os resultados obtidos indicam que as membranas apresentam potencial de uso nesta técnica. Membranas produzidas com blendas de SPEEK e poli (éter sulfona) foram avaliadas para transporte de cálcio (Ca²⁺), indicando que a condutividade das membranas influencia o transporte [10]. O estudo das propriedades de transportes dessas membranas e de novas formulações, incluindo outros componentes adicionados ao SPEEK, como modificadores orgânicos/inorgânicos, foram planejados para serem estudados nos próximos passos do nosso grupo de pesquisa.

Conclusão

Membranas de SPEEK de GS 56 e 67 foram avaliadas para aplicação em eletrodialise no tratamento de uma solução lixiviada de Placa de Circuito Impresso (PCIs). O transporte dos íons presente na solução depende do grau de sulfonação do SPEEK e do tipo de íon que está sendo transportado. Neste trabalho foi possível verificar que as membranas de SPEEK apresentam potencial de aplicação em eletrodialise.

Agradecimentos

F. Celso agradece ao apoio da FAPERGS (Processo 10/0398-6), R. S. Mauler agradece ao apoio do CNPQ, A. M. Reis e G. Lazzaretti agradecem às bolsas de Iniciação Científica concedidas pela Universidade FEEVALE, M. A. S. Rodrigues agradece ao apoio da FAPERGS e do CNPq.

Referências

1. S. Bose; T. Kuila; T.X.H. Nguyen; N.H. Kim; K.T. Lau; J.H. Lee *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 813.
2. E. Sgreccia; M.L. Di Vona; P. Knauth *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 8063.
3. T. Benvenuti, G.L. Bordignon; G. Fensterseifer Jr., M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J. Zoppas-Ferreira. Influence of the electrodialysis stack configuration on the treatment of nickel electroplating effluent. In: Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membrana - CITEM 2012, 2012, Salta - Argentina. Libro de Resúmenes - VIII Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membrana - CITEM 2012. Salta: Universidad Nacional de Salta, 2012. p. 283-284.
4. S.D. Mikhailenko; K.P. Wang; S. Kaliaguine; P. Xing; G. Robertson; M.D. Guiver *J. Membr. Sci.* 2004, 233, 93.
5. S.D. Mikhailenko; G. Robertson; M.D. Guiver; S. Kaliaguine *J. Membr. Sci.* 2006, 285, 306.
6. P. Krishnan; J.S. Park; T.H. Yang; W.Y. Lee; C.S. Kim *J. Power Sources* 2006, 163, 2.
7. P. Xing; G.P. Robertson; M.D. Guiver; S.D. Mikhailenko; K. Wang; S. Kaliaguine *J. Membr. Sci.* 2004, 229, 95.
8. G.S. Gohil; R.K. Nagarale; V.V. Binsu; V.K. Shahi *J. Colloid Interf. Sci.* 2004, 229, 95.
9. F. Celso, S.D. Mikhailenko; S. Kaliaguine; U.L. Duarte; R.S. Mauler; A.S. Gomes *J. Membr. Sci.* 2009, 336, 118. J. Balster; O. Krupenko; I. Pünt; D.F. Stamatialis; M. Wessling *J. Membr. Sci.* 2005, 263, 137.