

O ENVELHECIMENTO DE MEMBRANAS ANIÔNICAS E A CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL POR MEV-EDS E TGA*

Juliana Mendonça Silva de Jesus¹

Tatiana Scarazzato¹

Jorge Alberto Soares Tenório¹

Denise Croce Romano Espinosa¹

Resumo

O envelhecimento de membranas trocadoras de íons tem sido uma ferramenta auxiliar para avaliar as alterações de um material submetido ao contato em meios específicos. Assim, esse estudo possui como objetivo o envelhecimento de dois tipos de membranas aniônicas em uma solução de CuHEDP 10% v/v. Tais materiais foram utilizados para envelhecimento durante 400h de contato, divididos em quatro ciclos. Após os períodos de imersão, as amostras foram encaminhadas para análise em MEV-EDS (microscópio eletrônico de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) e pela análise termogravimétrica (TGA). Os resultados obtidos indicaram um comportamento diferente das membranas, atribuído à distinção morfológica. As alterações observadas mostraram que ambas membranas não apresentaram indícios de degradação total após 400h de envelhecimento.

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

AGEING OF ION-EXCHANGE MEMBRANES AND MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION BY SEM-EDS AND TGA

Abstract

The ageing of ion-exchange membranes has been an auxiliary tool for evaluating the changes of a material subjected to contact in a specific media. Thus, this study has as goal the ageing analysis of two types of anionic membranes in a CuHEDP 10% v/v solution. These materials were used for ageing during 400 hours of contact, separated in four cycles. After the immersion periods, these samples were analyzed by SEM-EDS (scanning electron microscope coupled to X-ray dispersive energy spectroscopy) and by thermogravimetric analysis (TGA). The results indicate the different behavior of the membranes may be attributed to the morphological distinction. The observed modifications showed that both membranes did not present total degradation after 400h of ageing

Keywords: Ageing, Ion-exchange membranes; Electrodialysis, HEDP.

¹ Química, Mestranda pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, São Paulo, Brasil.

² Engenheira mecânica, mestre em ciências, doutoranda do Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

³ Engenheiro Metalurgista, doutor em engenharia metalúrgica, professor titular, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

⁴ Engenheira Metalurgista, doutora em engenharia metalúrgica, professora associada, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil..

1 INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é um dos processos industriais que apresenta demanda por água e emissão de efluentes como características. Tais emissões caracterizam essa atividade industrial como gerador de resíduos perigosos, dada a presença de metais tóxicos oriundos das etapas de eletrodeposição, passivação e de sais de cianeto contidos nos banhos alcalinos(1–3).

Um processo de eletrodeposição tradicional é baseado na imersão dos substratos em etapas de pré e pós-tratamento ao banho galvânico. Entre essas, destaca-se o uso de ácidos para decapagem dos substratos. No entanto, a presença de soluções em pH ácido no processo de eletrodeposição com banhos à base de cianeto pode se tornar uma combinação de fatores que podem acarretar na ocorrência de acidentes. O cianeto, um agente complexante utilizado na eletrodeposição, proporciona como vantagens ao processo a resistência a contaminantes, o brilho e o fácil manuseio. Apesar das vantagens, o uso de tal substância traz à prática industrial um caráter de periculosidade ambiental e ocupacional. O controle e limitação de seu uso em pH ácidos é o principal fator que proporciona ao cianeto, em forma de sua espécie nociva, o ácido cianídrico, a classificação de produto perigoso (4–6).

Devido a tais fatores, a busca por processos isentos de cianeto e por substâncias que possam substituir o cianeto tem marcado o desenvolvimento da eletrodeposição. Exemplo disso é o estudo realizado por Vargas, que desenvolveu juntamente ao Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) um banho de cobre alcalino sem cianeto. A proposta do estudo baseia-se na aplicação de um ácido orgânico, o 1-hidroxietano 1,1-difosfônico (HEDP) (Figura 1), como agente complexante e substituinte do cianeto(7).

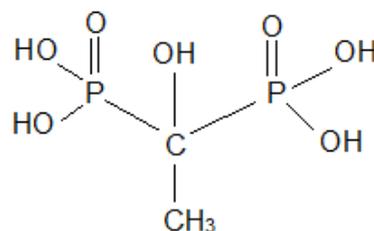


Figura 1 – Fórmula estrutural do ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfônico (HEDP).

O banho apresentado possui como objetivo a substituição de um banho toque de cobre alcalino, para o depósito sobre peças de Zamak, que é constituído por cianeto, além de proporcionar depósitos com camadas finas, devido sua baixa velocidade de deposição. O banho à base de HEDP apresentou resultados similares em qualidade e brilho do depósito de cobre obtidos por banhos cianídricos(7).

Em conjunto com o desenvolvimento do banho de cobre sem cianeto, foi proposto o uso de uma técnica de tratamento de efluentes que permitisse a recuperação do ácido, do cobre e da água gerada por esse novo processo. Assim, Scarazzato(8) realizou o estudo da aplicação da eletrodialise para o tratamento de soluções sintéticas de cobre e HEDP, simulando assim a condição de um possível efluente oriundo desse processo de eletrodeposição. O processo avaliado resultou na separação de cerca de 94,4% de HEDP e 98,7% de cobre, resultado que indicou junto a demais estudos que a eletrodialise é uma técnica passível de uso para recuperação de tais tipos de resíduos(9–11).

A capacidade de separação iônica e seletiva, dada pela presença de membranas trocadoras de íons e a utilização de corrente elétrica como força motriz, proporcionou o desenvolvimento da eletrodialise para demais aplicações industriais. Uma membrana pode ser descrita como um agente separador de fases, que pode permitir parcial ou total passagem de espécies específicas(12). As membranas trocadoras de íons são caracterizadas pela presença de cargas fixas provenientes do seu processo de manufatura, que são o principal agente de separação na membrana(13–15).

A classificação das membranas trocadoras de íons pode ocorrer de diferentes formas, por sua seletividade ou morfologia. No entanto, a mais usual é pela sua seletividade, ou seja, atribuída a partir do tipo de íon que a membrana permite passagem de uma solução à outra. As membranas podem ser catiônicas ou aniônicas (**Figura 2**), de tal forma que permitam somente a passagem de cátions ou de ânions(13–15).

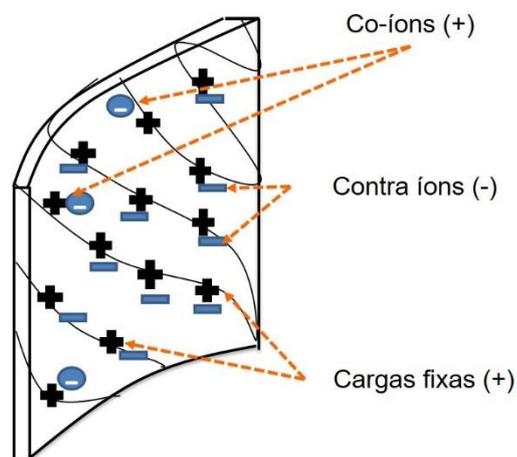


Figura 2 – Esquema da estrutura de uma membrana catiônica (Adaptado)(13).

A escolha de membranas trocadoras de íons para a aplicação em um processo de eletrodialise depende de suas propriedades, como estabilidade dimensional, térmica e química. Os estudos de envelhecimento são estudos que realizam a avaliação das membranas trocadoras de íons em condições e meios específicos, indicando quais as melhores opções de membrana e sob quais parâmetros elas podem ser utilizadas. Além disso, técnicas como a microscopia eletroquímica de varredura – espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) e análise térmica (TGA) são ferramentas que auxiliam na caracterização e no acompanhamento de alterações dadas pelo envelhecimento de tais materiais (16–19).

Devido ao fato que a primeira aplicação da eletrodialise foi para a dessalinização da água do mar, Kneifel and Hattenbach(20), em 1980, realizaram a investigação de possíveis modificações em diversos tipos de membranas trocadoras de íons proporcionadas pela ação de soluções salinas. Por meio da imersão de 31 tipos de membranas trocadoras de íons, os autores avaliaram a interação de soluções em concentrações e composições distintas com tais membranas, em ensaios que perduraram cinco anos. Após o período de contato, as membranas foram avaliadas conforme suas principais propriedades: grau de inchamento, capacidade de troca, permeseletividade e resistência elétrica.

A avaliação do comportamento de membranas em um meio específico em escala laboratorial tem buscado formas de relacionar e aplicar os dados obtidos com

a estimativa de vida de membranas utilizadas em processo de separação. Além disso, tal estudo busca o incentivo para a escolha de membranas segundo sua aplicação e condições operacionais(16,17,20,21). Para sintetizar o objetivo e função do estudo do envelhecimento de membranas tem-se a **Figura 3**, que apresenta os principais motivos para o estudo do envelhecimento de membranas.

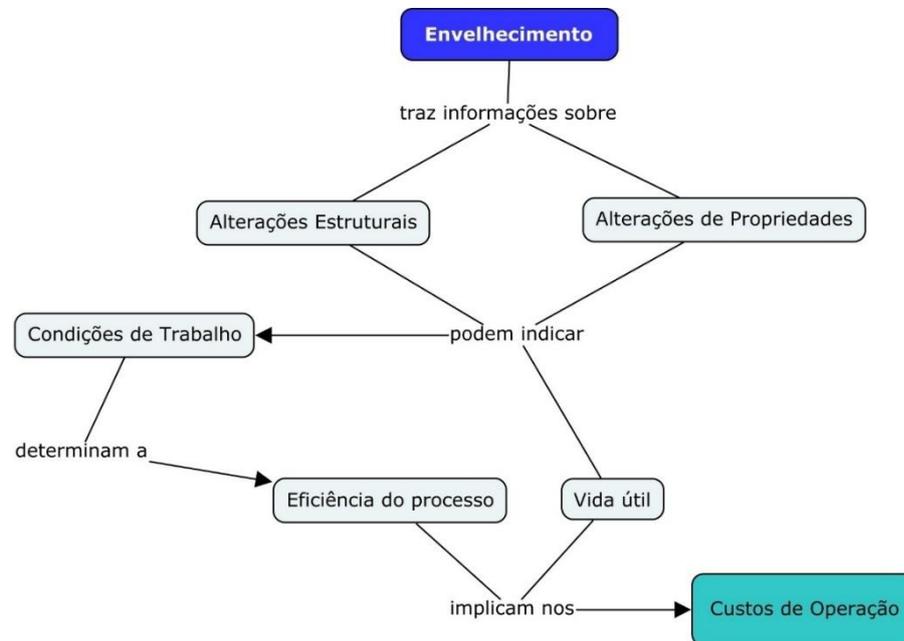


Figura 3 – Mapa conceitual: objetivo de avaliar o envelhecimento de membranas trocadoras de íons.

Conforme o guia “Environmental Technology Best Practice Programme” (22), a substituição de membranas em processos de separação atinge cerca de 42% do custo total de operação do processo. Decorrente disso, o envelhecimento também proporciona informações sobre a vida útil da membrana. No entanto, segundo pesquisadores(17) a realização da análise do ciclo de vida de um processo de separação por membranas trará informações mais substanciais sobre o quesito de vida útil da membrana e custo de operação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse estudo, foi selecionado como meio de envelhecimento uma solução à 10% v/v, produto da diluição de um banho sintético de cobre à base de HEDP, de composição apresentada pela **Tabela 1**.

Tabela 1 – Composição do banho de cobre à base de HEDP (adaptado,(7)).

COMPOSIÇÃO	CONCENTRAÇÃO
Íons Cu ²⁺	4.5 g.L ⁻¹
HEDP	105 g.L ⁻¹
Cloreto de Potássio	7.0 g.L ⁻¹
pH	~10.0

O estudo baseou-se na seleção de duas membranas trocadoras de íons, uma homogênea e uma heterogênea, ambas aniônicas, sendo que as principais propriedades de tais membranas são apresentadas pela **Tabela 2**.

Tabela 2 – Principais especificações de fábrica das membranas aniônicas HDX 200 e PC 200 D.

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

A partir da seleção das membranas e do meio de envelhecimento, foi realizado a imersão de amostras dessas membranas em uma solução de CuHEDP 10%, durante ciclos de 100h, totalizando quatro ciclos. Após o envelhecimento, as membranas foram segregadas para a caracterização estrutural por meio de técnicas como MEV-EDS e TGA conforme apresentado pela **Figura 4**.

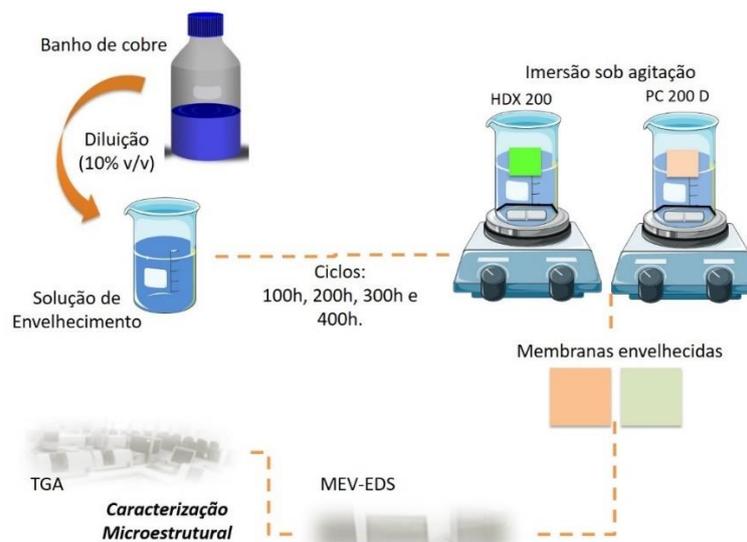


Figura 4 – Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para o envelhecimento e caracterização das membranas PC 200 D e HDX 200.

Deve-se destacar que, para a realização das análises por MEV-EDS e TGA, as membranas foram previamente secas em estufa por 24h a 60°C. O ensaio termogravimétrico foi realizado no equipamento NETZSCH STA 449F1, utilizando uma razão de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio, até a temperatura de 1000°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização por MEV-EDS

As membranas aniônicas foram caracterizadas por MEV-EDS antes e após o processo de envelhecimento. A **Figura 5** apresenta as imagens de elétrons retroespalhados e os espectros obtidos para cada membrana. Pode-se observar que a membrana HDX 200 **Figura 5(A)** apresentou uma estrutura heterogênea, como esperado. A região dos grupos funcionais e demais componentes apresentou uma irregularidade de distribuição observada pela imagem obtida. O espectro de EDS da mesma membrana detectou os elementos carbono, oxigênio, nitrogênio e cloro, sendo que carbono e oxigênio são provenientes da estrutura polimérica da membrana e o nitrogênio e cloro foram atribuídos ao grupo amina da membrana.

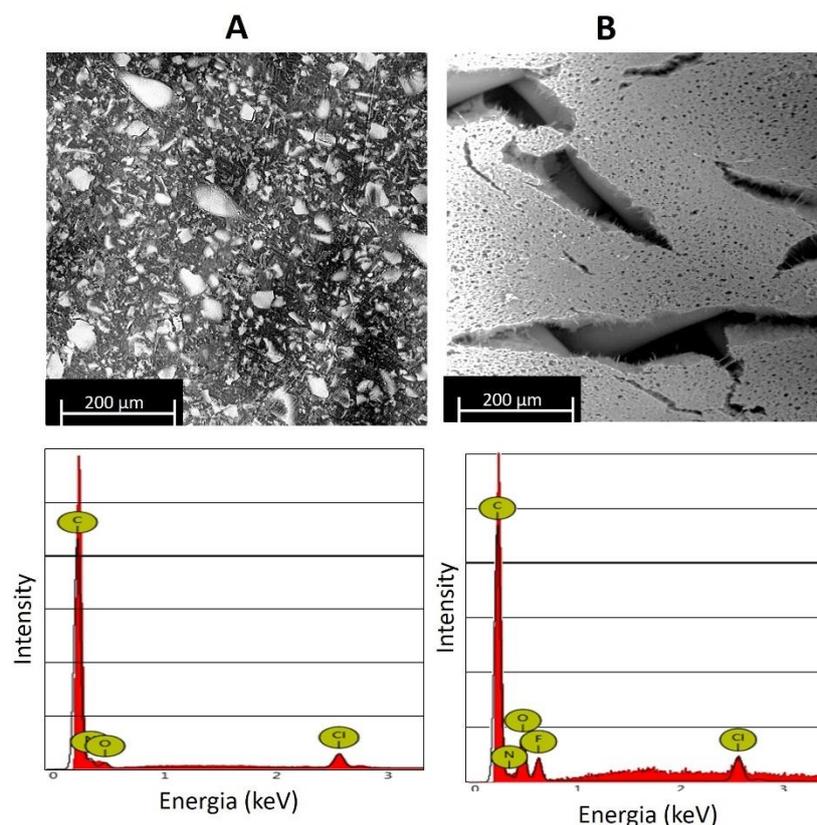


Figura 5 – Imagem de elétrons retroespalhados e espectro de EDS das membranas aniônicas novas, HDX 200 (A) e PC 200 D (B).

A **Figura 5(B)** apresenta uma estrutura homogênea dada pela morfologia da membrana PC 200 D, conforme especificações de fábrica. A partir dessa foi possível verificar micro fissuras em sua estrutura, decorrentes do processo de secagem que essa foi submetida antes da análise por MEV-EDS, apesar de a secagem ter sido

realizada em temperatura ambiente. A membrana homogênea possui uma espessura entre 180 a 220 μm , o que pode facilitar a formação das micro fissuras. Em relação ao espectro da membrana PC 200 D obtido, pôde-se observar que a presença dos elementos carbono, oxigênio e flúor são referentes a sua estrutura e a presença de cloro e nitrogênio foi atribuída aos grupos funcionais das membranas, as amins.

Após o envelhecimento realizado em amostras distintas e nos períodos de 100h, 200h, 300h e 400h em contato com a solução CuHEDP 10% v/v, tais amostras foram secas em estufa e submetidas a uma nova análise em MEV-EDS conforme apresentado pela **Figura 6**. A partir disso, pôde-se observar que o envelhecimento em tal condição proporcionou desde o primeiro ciclo de contato, 100h, o aparecimento de pontos de degradação conforme destacado na **Figura 6**.

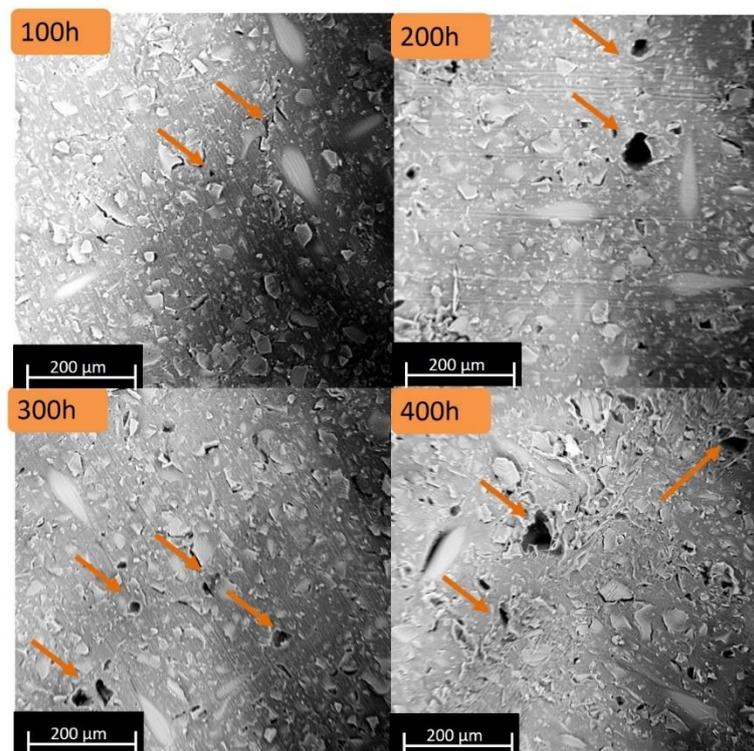


Figura 6 - Imagem de elétrons retroespalhados das membranas HDX 200 envelhecidas em CuHEDP 10% v/v durante 400h. As setas laranjas indicam os pontos de degradação.

Os sinais de degradação observados na **Figura 6** foram atribuídos ao processo de envelhecimento. Como confirmação de tal interação tem-se o espectro das membranas envelhecidas obtido por EDS, conforme apresentado na **Figura 7**. A partir da **Figura 7** foi possível detectar a presença dos elementos fósforo e cobre, que foram atribuídos à interação membrana-solução dada pelo envelhecimento em solução de CuHEDP 10% v/v.

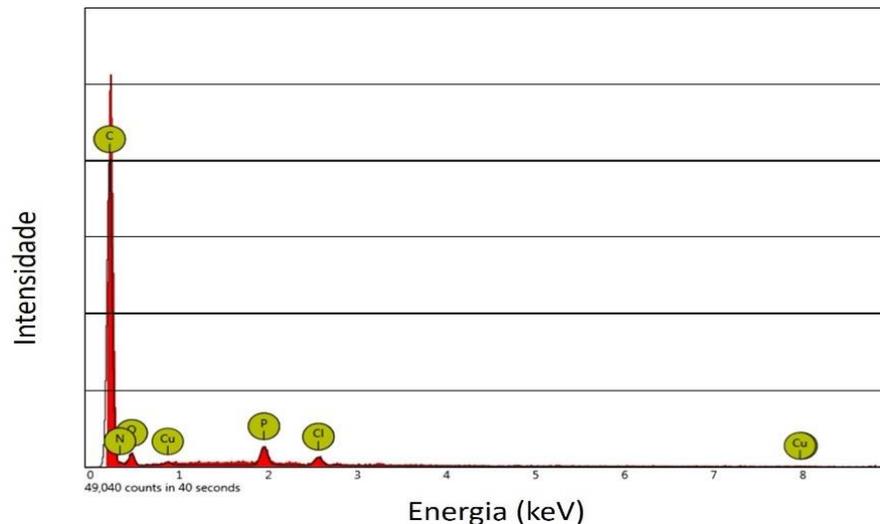


Figura 7 – Espectro obtido por EDS das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 10% v/v por 400h.

Semelhantemente ao realizado com a membrana HDX 200, a membrana PC 200 D foi envelhecida e avaliada por MEV-EDS, obtendo-se assim a **Figura 8**.

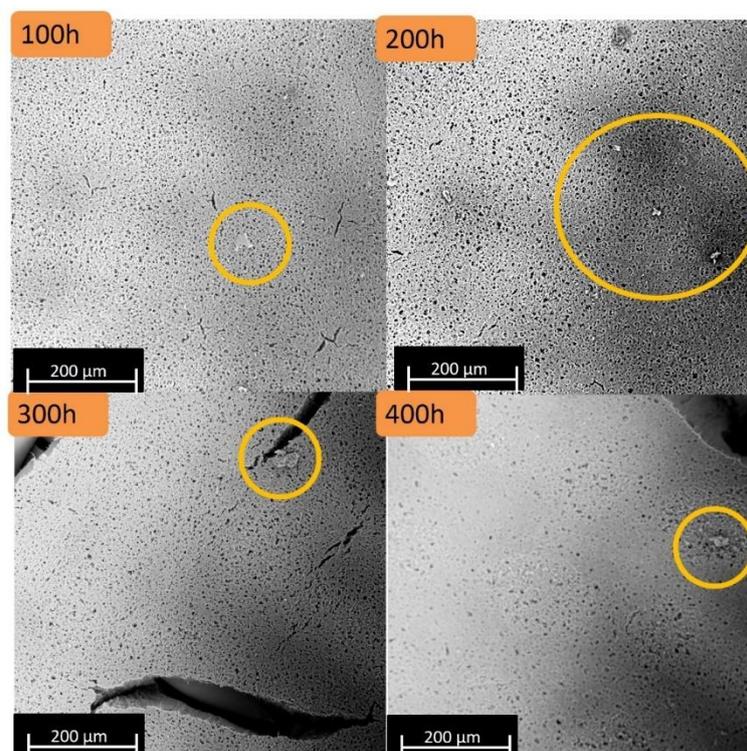


Figura 8 - Imagem de elétrons retroespalhados das membranas PC 200 D envelhecidas em CuHEDP 10% v/v durante 400h. As circunferências laranjas indicam os pontos de incorporação.

A partir da **Figura 8** foi possível observar que a interação membrana-solução proporcionou efeitos distintos ao observado na membrana heterogênea. Na membrana homogênea pôde-se destacar sinais de incorporação dado ao envelhecimento e também a redução da intensidade das micro fissuras observadas na membrana nova.

Conforme executado para a membrana HX 200, as membranas PC 200 D envelhecidas foram avaliadas por MEV-EDS e foram obtidos os espectros de suas

superfícies. Devido à semelhança de composição e à intensidade entre os espectros de cada membrana homogênea envelhecida, foi selecionado apenas um espectro para representar tal resultado, que é apresentado pela **Figura 9**.

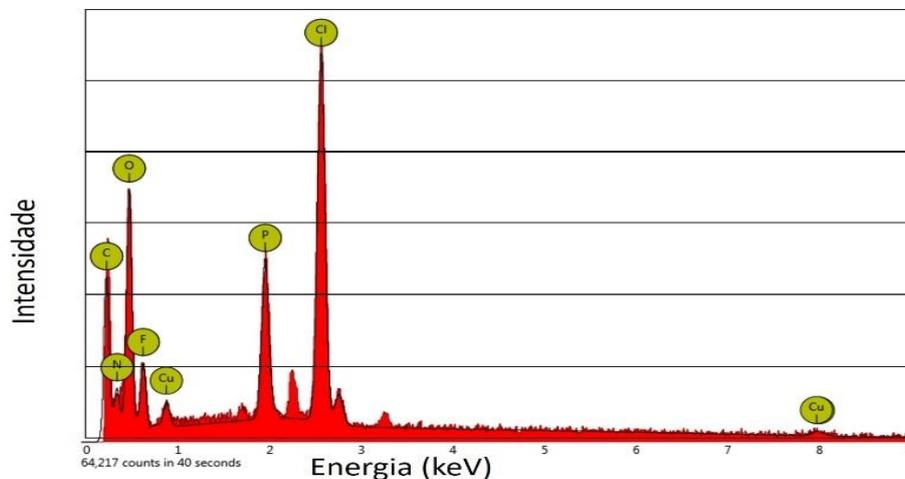


Figura 9 – Espectro obtido por EDS das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 10% v/v por 400h.

A partir da **Figura 9** foi possível identificar a presença dos elementos referentes a sua estrutura, conforme verificado na membrana nova, os elementos dos grupos funcionais amina, além de fósforo e cobre, que equivalentemente ao observado nas membranas heterogêneas envelhecidas, a presença de tais elementos pode ter sido decorrente do processo de envelhecimento.

3.2 Avaliação térmica por TGA

A fim de avaliar a estabilidade térmica das membranas selecionadas para esse estudo de envelhecimento antes e após o contato com a solução CuHEDP 10%v/v, realizou-se a análise térmica de tais amostras.

A **Figura 10(A)** apresenta o termograma da membrana HDX 200 posteriormente ao envelhecimento, além da sua termogravimetria derivada (DTG) que permitiu a identificação dos picos de decomposição das amostras. Com isso, foi possível observar que a membrana HDX 200 apresentou quatro etapas de decomposição, sendo a primeira dada pela desidratação da amostra, a segunda pela decomposição dos grupos funcionais e as duas últimas dadas pela decomposição da matriz polimérica(23,24).

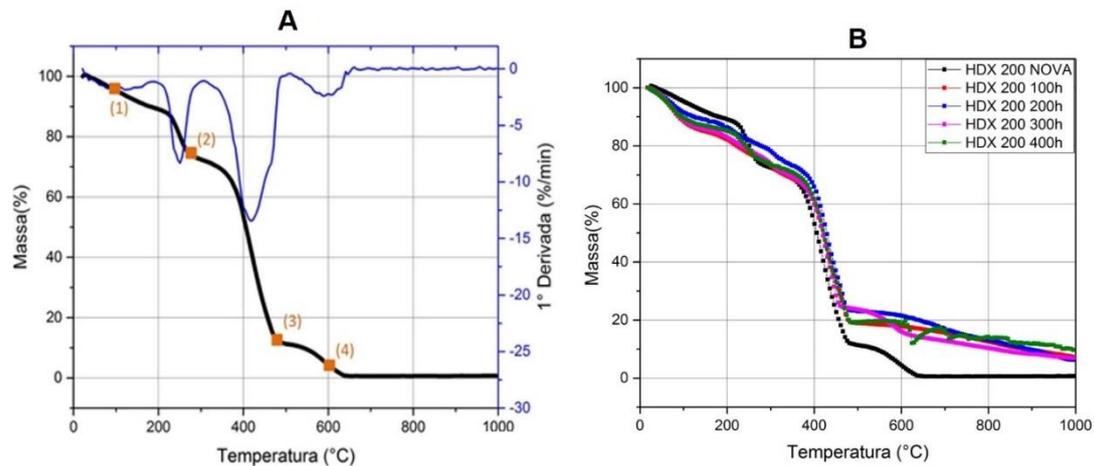


Figura 10 – (A) TGA e DTG da membrana HDX 200 nova, destaque das etapas de decomposição. (B): TGA das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 10% v/v por 400h.

A Figura 10(B) apresenta os termogramas das membranas HDX 200 envelhecidas, e a partir dessa foi possível verificar que o envelhecimento proporcionou uma redução na segunda inflexão, referente à decomposição dos grupos funcionais e uma total descaracterização da quarta etapa. Tais modificações foram atribuídas à interação membrana-solução dada pelo envelhecimento. A partir da observação dos resultados de TGA e MEV-EDS já apresentados, é possível sugerir que tais amostras apresentaram incorporação e sinais de degradação decorrente do meio de envelhecimento.

A Figura 11(A) apresenta o termograma e a termogravimetria derivada (DTG) da membrana PC 200 anteriormente ao envelhecimento. Foi possível observar que tal membrana não possui uma etapa de desidratação que comumente ocorre entre 60°C a 120°C, indicando que tal membrana possui maior estabilidade que a heterogênea. As etapas (1) e (2) representam a decomposição de dois tipos de grupos funcionais aminas. Segundo Pessoa-Lopes et al. (25), a membrana PC 200 D possui em sua estrutura dois tipos de aminas, a terciária, que é caracterizada como fraca, e a amina quaternária que possui caráter forte. A terceira e quarta etapas foram atribuídas à decomposição dos grupos funcionais.

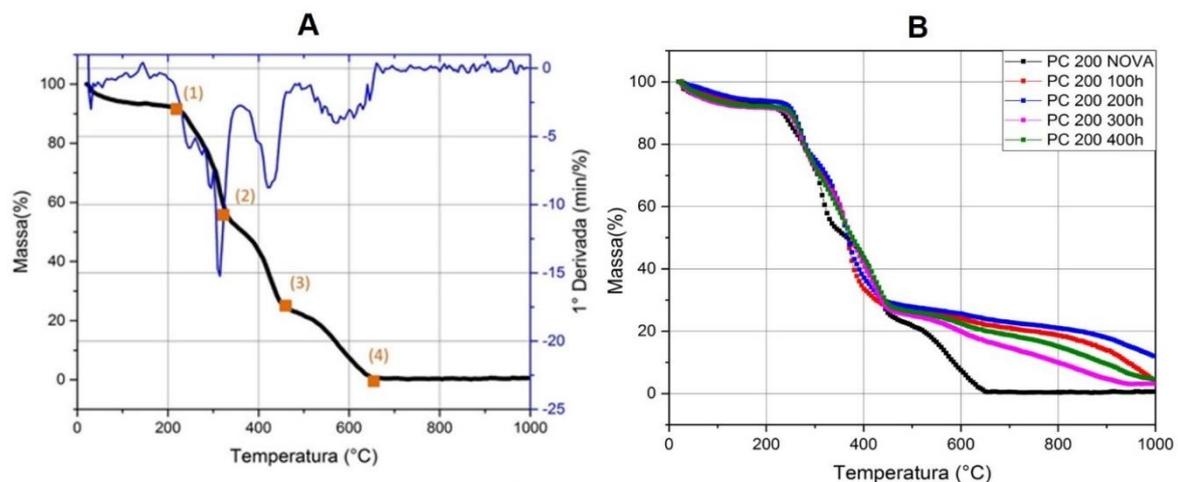


Figura 11 - (A) TGA e DTG da membrana PC 200 D nova, destaque das etapas de decomposição. (B): TGA das membranas HDX 200 envelhecidas em solução de CuHEDP 10% v/v por 400h.

Semelhantemente ao observado nas membranas heterogêneas, a PC 200 D após o envelhecimento apresentou modificações na etapa de decomposição dos grupos funcionais e da matriz polimérica, indicando as principais regiões das membranas que foram alteradas.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pôde-se observar que o envelhecimento das membranas homogêneas em solução de CuHEDP 10% v/v proporcionou alterações estruturais nas membranas em estudo.

A análise por MEV-EDS permitiu acompanhar e verificar que o envelhecimento das membranas homogêneas foi distinto das heterogêneas, pois as membranas HDX 200 apresentaram sinais de degradação, enquanto a membrana PC200D apresentou sinais de incorporação de material residual.

Tais efeitos foram observados na análise térmica, decorrente das reduções das inclinações da etapa de decomposição dos grupos funcionais e da matriz polimérica.

Porém, deve-se destacar que dentre as modificações observadas em ambas membranas, essas não indicam a total degradação e descaracterização de suas propriedades e estrutura, ou seja, que em 400h de contato com a solução de CuHEDP 10% v/v as membranas estudadas ainda possuem condições de uso.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp processos nº 2012/51871-9 e nº 2014/13351-9).

REFERÊNCIAS

- 1 Endres, Frank; Macfarlan, Douglas; Abbott, A. **Electrodeposition from Ionic Liquids**. 2008.
- 2 Tomkiewicz, M. Environmental Aspects of Electrodeposition. **Modern Electroplating: Fifth Edition**, p. 555–571, 2011.
- 3 Panossian, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1993.
- 4 Simeonova, F.; Fishbein, L. **HYDROGEN CYANIDE AND CYANIDES: HUMAN HEALTH ASPECTS**. Geneva: 2004.
- 5 Dash, R.R.; Gaur, A.; et al. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 1, p. 1–11, 2009.
- 6 Mudder, T.; Botz, M.M.; et al. **The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes**. London: Mining Journal Books LTD, 1991.
- 7 Vargas, C. **Estudo da eletrodeposição de cobre a partir de banhos alcalinos isentos de cianeto**, 2008, p. 221. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.
- 8 Scarazzato, T. **Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodialise**, 2013, 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013.
- 9 Marder, L.; Sulzbach, G.O.; et al. Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 610–615, 2003.

- 10 Dermentzis, K. Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization. **Journal of hazardous materials**, v. 173, n. 1–3, p. 647–52, 2010.
- 11 Vafakhah, S.; Bahrololoom, M.E.; et al. Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 356–361, 2014.
- 12 Habert, A.C.; Borges, C.P.; et al. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: Série Escola Piloto de Engenharia Química, 2006.
- 13 Strathmann, H. **Ion-exchange membrane processes**. Amsterdã: Elsevier, 2004.
- 14 Tanaka, Y. **Ion Exchange Membranes**. Elsevier, 2015.
- 15 Sata, T. Properties, characterization and microstructure of Ion Exchange Membranes. In: **Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application**. Tokuyama, Japan: 2004, p. 314.
- 16 Ghalloussi, R.; Chaabane, L.; et al. Structural and physicochemical investigation of ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis for food industry. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 229–234, 2014.
- 17 Robinson, S.; Abdullah, S.Z.; et al. Ageing of membranes for water treatment: Linking changes to performance. **Journal of Membrane Science**, v. 503, p. 177–187, 2016.
- 18 Ghalloussi, R.; Garcia-Vasquez, W.; et al. Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 68–78, 2013.
- 19 Jakubowicz, I.; Yarahmadi, N.; et al. Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (PVC). **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 415–421, 1999.
- 20 Kneifel, K.; Hattenbach, K. Properties and long-term behavior of Ion Exchange Membranes. v. 34, p. 77–95, 1980.
- 21 Antón, E.; Álvarez, J.R.; et al. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes under long-term exposures to alkaline and acidic cleaning solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 134, p. 178–195, 2015.
- 22 Environmental Technology Best Practice Programme. Cost-effective membrane technologies for minimising wastes and effluents. Accepta. Acessado em: 20 de julho de 2016. www.spice3.eu/IT/component/docman/doc.../336-accepta-membrane-technology
- 23 Garcia-Vasquez, W.; Ghalloussi, R.; et al. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 104–116, 2014.
- 24 Rodrigues, M.A.S.; Korzenovski, C.; et al. Evaluation of changes on ion-selective membranes in contact with zinc-cyanide complexes. **Journal of Membrane Science**, v. 279, n. 1–2, p. 140–147, 2006.
- 25 Pessoa-Lopes, M.; Crespo, J.G.; et al. Arsenate removal from sulphate-containing water streams by an ion-exchange membrane process. **Separation and Purification Technology**, v. 166, p. 125–134, 2016.