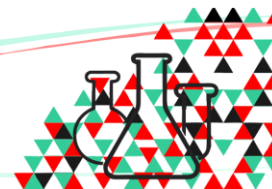




CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



ANÁLISE QUANTITATIVA DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON Mn^{+2} NAS SOLUÇÕES DILUÍDA E CONCENTRADA NA ELETRODIÁLISE

B. C. C. GOMES¹, C.S.L.SANTOS¹, M. M. RESENDE¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: mresende@ufu.br

RESUMO – A eletrodiálise é uma técnica de separação por membranas na qual espécies iônicas em solução são transportadas através de membranas seletivas por ação de um campo elétrico. É considerada por muitos como uma das técnicas de separação mais promissora para tratamento de efluentes, pois permite recuperar metais pesados e dessa forma reutilizar a água. Este trabalho teve como objetivo avaliar quantitativamente, durante nove ensaios consecutivos de eletrodiálise, a variação da concentração do íon Mn^{+2} nas soluções diluída e concentrada. Foram usadas uma solução diluída com concentração de 100 mg/L de Mn^{+2} , como eletrólito uma solução de Na_2SO_4 0,25 M e água destilada como solução concentrada, sendo o volume inicial de cada solução 1L. Os ensaios ocorreram em regime batelada apenas para a solução diluída, que era substituída por uma nova ao final dos 70 minutos de cada ensaio. Através dos procedimentos analíticos foi possível observar que os comportamentos qualitativos dos 9 ensaios são praticamente iguais. No primeiro e segundo ensaio, após 50 minutos de eletrodiálise, a concentração final do íon Mn^{+2} foi abaixo do valor estabelecido pela legislação brasileira. Observou-se em todos os ensaios uma taxa de remoção do íon manganês maior que 99%, entretanto após o sexto ensaio certa quantidade do íon foi encontrada na solução concentrada, possivelmente devido ao *fouling* das membranas de troca iônica.

1. INTRODUÇÃO

O manganês é o 12º elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre. Não é encontrado naturalmente na sua forma metálica, mas é obtido a partir de vários minerais, formados principalmente por óxidos de manganês (Rocha e Afonso, 2012). De acordo com Santana (2008), suas características físico-químicas são: peso atômico 54,983 g, densidade 7,21 a 7,40 g/cm³, é quebradiço, porém apresenta um alto grau de dureza. Na natureza é encontrado no estado sólido e apresenta-se como um metal cinza brilhante. As principais reservas nacionais do manganês estão localizadas nos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Bahia e Pará. O Estado de Minas Gerais continua sendo o que mais possui reservas, com valor estimado em mais de 511 milhões de toneladas, em seguida aparece o estado de Mato Grosso do Sul com quase 38 milhões de toneladas e o Pará com 25 milhões de toneladas (SANTANA, 2008).

A presença de manganês em excesso na água de abastecimento pode acarretar diversos problemas como, por exemplo, manchar tecidos e roupas; causar um sabor desagradável,



“metálico”; interfere em processos industriais e podem causar depósitos e incrustações em tubulações. De acordo com a Resolução Conama nº 357/2005, as águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional são classificadas como águas de Classe 2e concentração máxima de Mn nessas águas deve ser de 0,1 mg/L. Como consequência para saúde humana a exposição excessiva ao manganês é tóxica a diversos níveis, sendo o sistema nervoso central o mais vulnerável, pois mesmo em pequenas quantidades, os efeitos observados são os mais alarmantes, sendo os sintomas semelhantes à doença de Parkinson (Nascimento e Gonzalez, 2018).

A eletrodialise é um processo de separação por membranas onde acontece a migração seletiva de íons de soluções aquosas, devido a uma força eletrostática gerada por um campo elétrico, através de membranas de troca iônica. Esse transporte faz com que duas novas soluções se formem: uma mais diluída e outra mais concentrada do que a original (Birkett, 1978; Genders, 1992). Na célula eletrolítica as membranas aniônicas e catiônicas são dispostas em um padrão alternado, tipo filtro prensa, entre um ânodo e um cátodo (Rautenbach, 1988; Gering, 1988). Se uma solução iônica é bombeada através destas células e um potencial elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions positivamente carregados migram para o cátodo, que está carregado negativamente, e os ânions negativamente carregados para o ânodo, que está com carga positiva. Os cátions passam com facilidade através das membranas catiônicas, porém são retidos pelas membranas aniônicas. Da mesma forma os ânions carregados negativamente passam através das membranas aniônicas e são retidos pelas membranas catiônicas (Rodrigues *et al.*, 2008). Nos compartimentos dos eletrodos circula uma solução salina chamada de eletrólito, a qual não se mistura com as outras duas (diluída e concentrada) (Galuchi, 2010).

Dentre as aplicações possíveis para a eletrodialise pode-se citar a remoção de íons metálicos, sejam eles derivados de metais pesados ou não, de uma solução contaminada. É uma alternativa interessante visto que para que ocorra a separação não é necessário adicionar outros reagentes, o que minimiza ou elimina a formação de produtos secundários e indesejáveis durante o tratamento de água e/ou efluentes. Sendo assim, o objetivo do trabalho foi avaliar quantitativamente, durante ensaios consecutivos de eletrodialise, a variação da concentração do íon Mn^{+2} nas soluções diluída e concentrada.

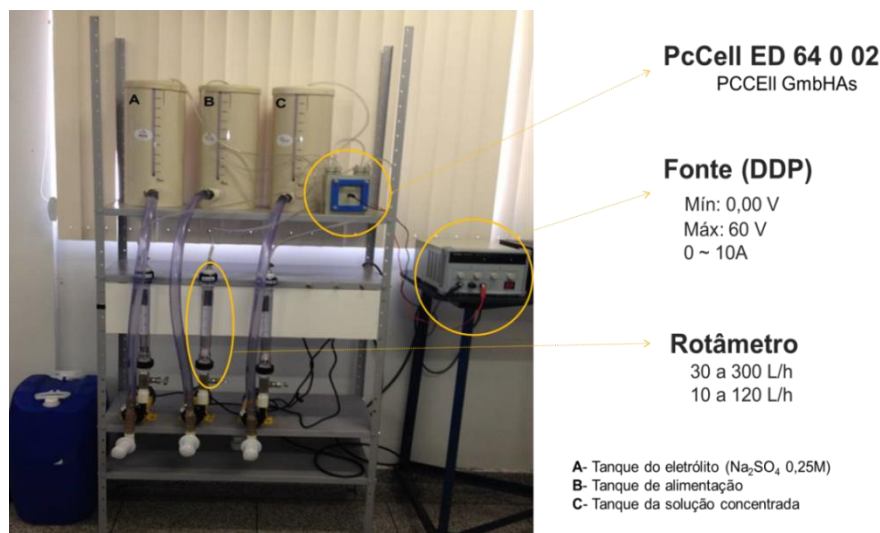
2. MATERIAL E MÉTODOS

A unidade experimental de eletrodialise usada neste trabalho é mostrada na Figura 1. Ela possui três tanques para a alimentação das soluções diluída, concentrada e eletrólito; uma fonte elétrica, rotâmetros para controle da vazão acoplados a cada tanque e a célula eletrolítica. A célula eletrolítica é do tipo PcCell ED 64 0 02, da fabricante alemã PCCELL GmbHAs, sendo a mesma composta de dez membranas aniônicas (PC SA) e onze catiônicas (PC SK).

O eletrólito (E) utilizado foi Na_2SO_4 0,25 M, a solução diluída (SD) água deionizada com 100 mg/L Mn^{+2} e a solução concentrada (SC) apenas água deionizada. Foi utilizado 1L de cada solução e as vazões utilizadas nos rotâmetros foram 20-60-60 L/h nos tanques de E, SD, SC, respectivamente. Seguindo orientações do trabalho de Santos (2018), o potencial elétrico aplicado na fonte foi 15 V. As três soluções foram alimentadas nos respectivos tanques no início do primeiro ensaio, e apenas a SD foi trocada ao final de cada ensaio por uma nova solução, sendo a SC e o E mantidas na unidade experimental desde o primeiro ensaio até

o último. Foram realizados 9 ensaios consecutivos, com duração de 70 minutos cada. Em cada ensaio as amostras eram coletadas a cada 10 minutos. No início do primeiro ensaio as membranas estavam limpas, pois foi realizada uma limpeza química das membranas usando HNO₃ 10%.

Figura 1 – Unidade experimental de eletrodialise.



Todas as amostras coletadas, em todos os ensaios, foram quantificadas analiticamente em relação à concentração (mg/L) do íon Mn⁺² usando a Espectrometria de absorção atômica em chama, com o equipamento da marca Shimadzu, modelo AA-7000. A Equação 1 mostra o cálculo da taxa de remoção calculada para cada ensaio.

$$R(\%) = 100. \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \quad (1)$$

Onde, C_t é a concentração do Mn⁺²(mg/L) depois da eletrodialise e C₀ é a concentração (mg/L) do mesmo íon antes da eletrodialise.

O Critério de parada no 9º experimento foi C_t > 0,1 mg/L, pois apenas até o nono ensaio a concentração final do manganês após a eletrodialise foi menor que o limite determinado pela Resolução Conama 357, de 2005.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o comportamento qualitativo e quantitativo do íon Mn⁺² para cada ensaio de eletrodialise. Pode-se observar nesta figura que todos os ensaios apresentam o mesmo comportamento qualitativo em relação à diminuição da concentração do íon Mn⁺² com o passar do tempo. Observa-se também que quanto maior o número de ensaios, mais lenta ocorre a remoção do íon manganês da solução diluída. Isso pode ser explicado pelo *fouling* da membrana, pois a célula eletrolítica possui membranas íons seletivas que atraem para si íons com carga oposta aos íons livres na sua matriz polimérica. Sendo assim, conforme elas vão retendo na sua matriz polimérica esses íons, sejam eles cátions ou ânions, as



membranas vão ficando saturadas, o que impacta diretamente na taxa de remoção nos ensaios subsequentes. Nota-se que os ensaios 1 e 2 precisaram de 50 minutos para remover todo íon Mn^{+2} presente na solução, mas a partir do ensaio 3 o tempo necessário já foi maior. Em relação à taxa de remoção, que é apresentada para todos os ensaios na Figura 3, pode-se notar que todas foram superiores a 99,80% por ensaio, ou seja, mais de 99% dos íons que entram na unidade de eletrodialise foram removidos da solução diluída, ficando esses retidos nas membranas e/ou passando para a solução concentrada. Nos ensaios de eletrodialise para tratamento de águas residuais realizados por Venzke (2016), conseguiu-se uma redução de 84% de cálcio, 76% de cloreto, 64% de sódio e 89% de magnésio em relação à quantidade inicialmente presente em solução. Logo, de acordo com esses resultados e com as altas taxas de remoção de manganês apresentadas neste trabalho, supõe-se que esta técnica de separação pode ser muito eficiente e promissora.

Figura 2- Concentração de Mn^{2+} na solução diluída em função do tempo.

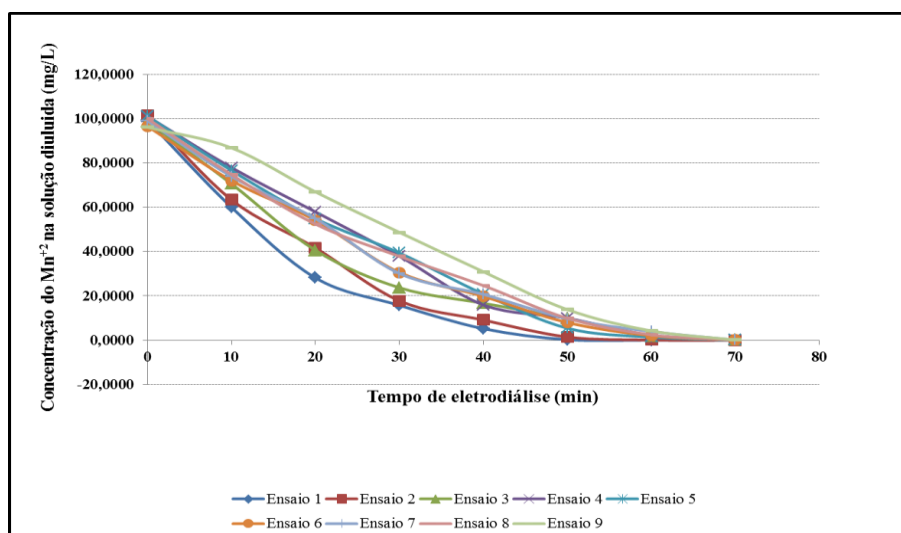
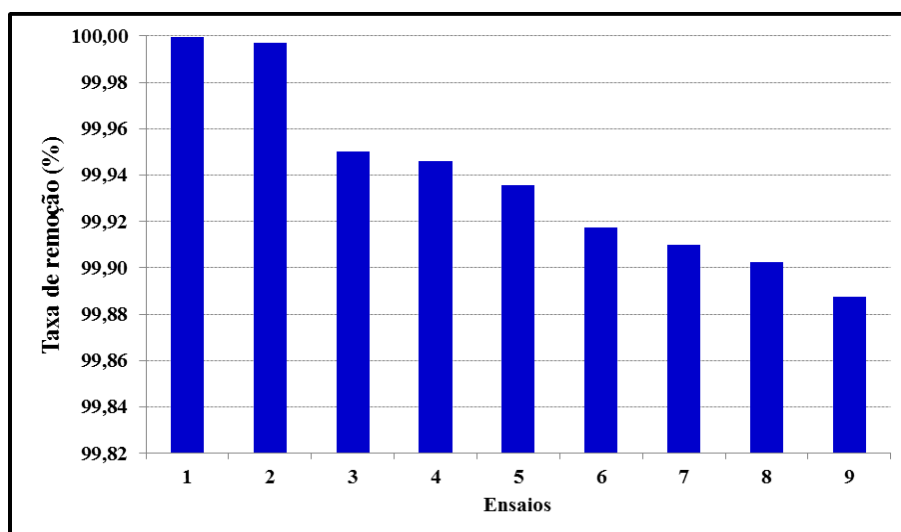
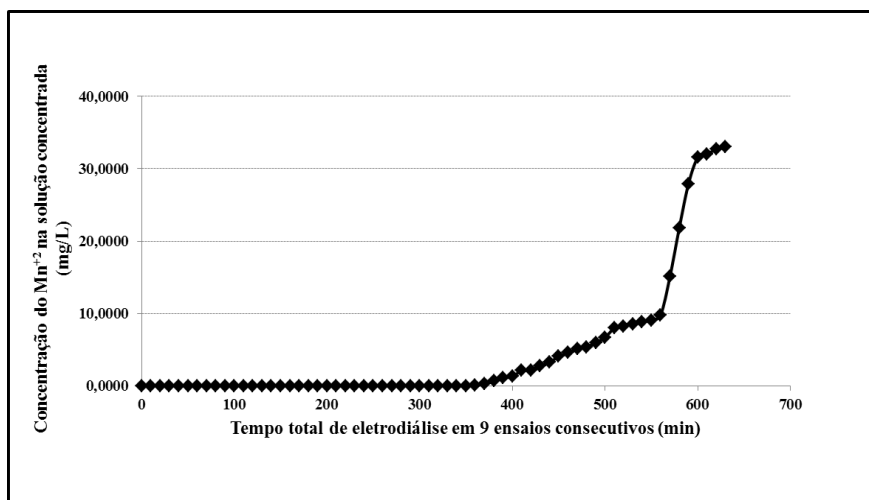


Figura 3 – Taxa de remoção por ensaios.



Na Figura 4 é apresentado o comportamento qualitativo e quantitativo do aumento da concentração do Mn^{+2} na solução concentrada.

Figura 4 – Concentração de Mn^{+2} na solução concentrada em função do tempo total dos 9 ensaios consecutivos.

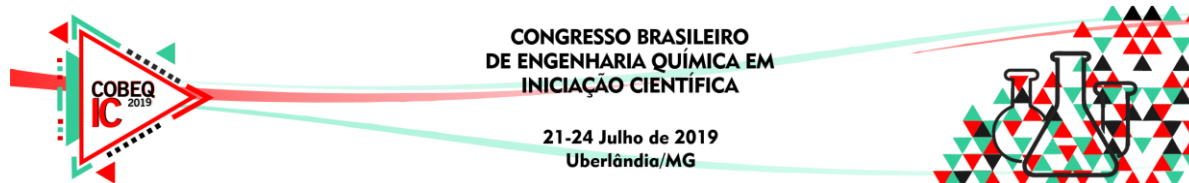


Como foram realizados 9 ensaios com 70 minutos de duração cada, o tempo total utilizado para estes ensaios foi 630 minutos. Optou-se por analisar a variação da concentração da solução concentrada em relação ao tempo total por essa solução ter sido mantida na unidade de eletrodialise durante os 9 ensaios consecutivos. A figura acima mostra que até 350 minutos nenhum íon migrou da solução diluída e até mesmo das membranas para a solução concentrada, ou seja, até o final do quinto ensaio. A partir do ensaio 6 começou a aumentar concentração do Mn^{+2} na solução concentrada, ou seja, a partir deste momento íons começaram a migrar, possivelmente das membranas, para a solução concentrada.

Uma possível explicação é que, conforme as membranas iônicas vão ficando saturada em íons, a resistência que elas oferecem ao sistema de eletrodialise para que ocorra a remoção dos íons da solução diluída aumenta. Isso impede, conseqüentemente, que essas membranas consigam reter mais íons. Dessa maneira, acredita-se que acontece uma liberação desses íons para a solução concentrada, pois dessa maneira o sistema diminui a resistência das membranas e o sistema é capaz de voltar reter íons nas membranas e diminuir a concentração desses na solução diluída. Nota-se pela figura que no ensaio 9a quantidade de íons encontrada na solução concentrada é bem maior que nos ensaios anteriores. Pode-se afirmar que aproximadamente 3,56% da massa total de íons Mn^{+2} que entrou na célula eletrolítica através da solução diluída foi encontrada na solução concentrada.

4 – CONCLUSÃO

A eletrodialise se mostrou um processo eficiente para remover os íons de Mn^{+2} de uma solução aquosa. Observou-se que com as membranas limpas o tempo para remover todo o Mn^{+2} foi de aproximadamente de 50 minutos, mas no final dos ensaios esse tempo foi maior devido possivelmente a *fouling* das membranas. A taxa de remoção se manteve sempre acima



de 99% o que comprova a técnica ser bastante eficiente. Notou-se também que até o quinto ensaio nenhum íon Mn^{+2} havia passado para a solução concentrada, mas a partir do sexto ensaio isso aconteceu.

5- REFERÊNCIAS

- BIRKETT, J. D. Electrodialysis. In: BERKOWITZ, J. B. (Eletrodiálise.) *Unit operations for treatment of hazardous industrial wastes*. New Jersey: Noyes Data Co., 1978.
- BRASIL, Resolução CONAMA 356, de 17 de março de 2005. *Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional*. Publicado no D.O.U.
- GALUCHI, T.P. D. *Montagem e Caracterização de unidade de eletrodiálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas*. Dissertação de mestrado, São Paulo-SP, 2010.
- GENDERS, J. D.; WEINBERG, N. L. *Electrochemistry for a Cleaner Environment*. Nova York: The Electrosynthesis Company Inc., 1992.
- 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.
- NASCIMENTO, T.F.V.O.; GONZALEZ, F.G. *Impactos do manganês na saúde pública*. *Revinter*. Vol. 11, n.3, p.32-53, Outubro. 2018
- RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. *Membraneprocesses: Electrodialysis*. Austrália: John Wiley & Sons, 1988.
- ROCHA, R.A.; AFONSO, J.C. *Química nova na escola*, Vol.34, n.2, p. 103-105, maio 2012
- RODRIGUES, M.A.S.; AMADO, F.D.R.; XAVIER, J.L.N.; STREIT, K. F.; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J.Z. *Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents*. *Jornal of Cleaner Production* 16, 2008.
- SANTANA, A.L. *Manganês*, 2008.
- SANTOS et al. *Determinação da corrente limite na eletrodiálise usando uma solução diluída com manganês*, Jaboticabal, Simpósio de Tecnologia Ambiental e de Biocombustíveis, Vol. 10, Abril 2018.
- VENZKE, C. D. et al. *Aplicação do processo de eletrodiálise ao tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica*, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2016.