

PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS PARA REMOÇÃO DE NÍQUEL DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA DA CIDADE DE LIMEIRA - SP

Palavras-Chave: EFLUENTES, METAIS, MEMBRANAS POLIMÉRICAS, ADSORÇÃO

Autores(as):

JOYCE BENEDITA NATIVIDADE FAVARIN, FT – UNICAMP

Prof^ª. Dr^ª. PATRICIA PREDIGER, FT - UNICAMP

INTRODUÇÃO

A fabricação de semijoias em Limeira-SP representa um mercado muito importante para a região e para o Brasil, em que 50 toneladas de joias são produzidas mensalmente, as quais são comercializadas em todas as regiões brasileiras e exportadas para América Latina, Estados Unidos, e outros países [1]. O efluente gerado nessas fábricas necessita de tratamento diferente do convencional, uma vez que não remove os metais presentes nesse efluente, desse modo, podem contaminar corpos hídricos. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) na resolução número 430 de 2011 regulariza as concentrações máximas de metais potencialmente tóxicos que podem estar no lançamento de efluentes em corpos receptores, [2] demonstrando a importância do tratamento eficaz.

Existem os métodos de tratamento eletroquímico, troca iônica, eletrólise, precipitação química e adsorção, osmose reversa e nanofiltração, os dois últimos que se destacam pela sua alta eficiência e popularidade, no entanto, são os mais caros e necessitam de alta pressão [3]. Desse modo, surge a necessidade de se estudar métodos mais econômicos e com boa eficiência, como a adsorção por membranas poliméricas contendo carbono. Materiais de carbono nanoporoso têm sido amplamente utilizados para inúmeras aplicações devido às suas propriedades físico-químicas. Além disso, para o seu desenvolvimento utilizam-se técnicas ecológicas, especialmente derivados de precursores residuais baratos [4].

Com base nessa temática, o objetivo desse trabalho foi realizar a caracterização do efluente galvânico quanto às propriedades físico-químicas, sintetizar e caracterizar um carbono poroso dopado com enxofre, imobilizá-lo em membranas poliméricas, caracterizá-las e aplicá-las como adsorventes na remoção de íons níquel de um efluente industrial de galvanoplastia de semijoias.

METODOLOGIA

Para se analisar o efluente de galvanoplastia foram realizadas medições de condutividade elétrica e de sólidos dissolvidos, em um condutivímetro, medição do pH em pHmetro, e de turbidez em turbidímetro. Todos os equipamentos disponibilizados pelo laboratório Físico-Químico da Faculdade de Tecnologia.

Foi realizada a síntese do carbono mesoporoso dopado com enxofre (GLU-S-MPC), em parceria com Institute of Low Temperature and Structure Research em Wrocław na Polônia, com a colaboração do Prof. Dr. Rafael L. Oliveira. Para esse procedimento, foi utilizada a glucosamina como fonte de carbono e

ácido sulfúrico como fonte de enxofre, seguindo a metodologia proposta por Oliveira et al. [5] com modificações. Para o controle do tamanho dos mesoporos, usou-se o protocolo de sílica coloidal como molde rígido.

A síntese do carbono poroso foi realizada por um tratamento térmico a 800 °C por uma hora. Em seguida, o precipitado foi submetido à lavagem com solução de NaOH por 24 h para a remoção da sílica. A ativação do material foi realizada com ácido nítrico concentrado, e as membranas foram posteriormente lavadas com água e etanol para remover os vestígios de solvente. Por fim, o precipitado foi submetido à secagem em estufa a 100 °C por 24 h, resultou-se em uma estrutura totalmente seca.

Foi realizada a síntese das membranas poliméricas no laboratório LAMEC, para isso GLU-S-MPC foi imobilizado em membranas de poliácridonitrila parcialmente hidrolisado (hPAN) por meio da técnica de inversão de fases. Inicialmente, foi realizada a hidrólise da PAN em solução de NaOH, para que se tornasse carregada negativamente, seguindo a metodologia desenvolvida por Hu et al. [6]. Foram preparadas membranas hPAN@GLU-S-MPC em diferentes concentrações mássicas, (10%, 20%, 30%) em relação à massa do polímero. Essas membranas foram armazenadas em geladeira.

Analisou-se a adsorção de íons níquel pelas membranas, por meio de testes em batelada. Inicialmente, foram analisadas: membranas de hPAN; membranas hPAN@GLU-S-MPC 10 %, hPAN@GLU-S-MPC 20% e hPAN@GLU-S-MPC 30%. Para os testes em triplicata, as membranas foram cortadas do tamanho de 1 cm² e adicionadas às soluções padrão de níquel com concentração de 10 mg/L em 10 mL, levadas à agitação em shaker orbital por 24 h. Para realizar a leitura do teste, as amostras foram acidificadas e levadas ao espectrômetro de absorção atômica da Faculdade de Tecnologia, para o qual preparou-se curva analítica com a solução padrão de níquel.

Quanto às caracterizações, o GLU-S-MPC e as membranas foram submetidas às caracterizações. As caracterizações de GLU-S-MPC foram realizadas em parceria com o Prof. Dr. Rafael L. Oliveira, na Polônia. Já as caracterizações das membranas, análises de FTIR e XPS foram realizadas no Instituto de Física (USP/São Carlos). A análise de MEV foi realizada na Faculdade de Tecnologia (FT – UNICAMP/Limeira). Medições de potencial zeta foi realizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM/Campinas). A microscopia confocal foi realizada no CNPEM/Campinas.

Com a finalidade de se otimizar os parâmetros de adsorção, um delineamento rotacional composto central (CCRD) foi empregado a partir do delineamento fatorial completo 2³, com triplicata no ponto central, apresentando como resposta 17 ensaios experimentais. Os ensaios foram conduzidos em 10 mL da solução de Ni (II), e mantidos sob agitação no shaker orbital em temperatura ambiente por 24 h.

Para estudar o processo de cinética da adsorção foram realizados testes em que avaliou-se a remoção de íons níquel em 13 intervalos de tempo em 24 horas para as concentrações de 10 mg/L, 20 mg/L e 30 mg/L.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente

Com o objetivo de identificar as propriedades do efluente da galvanoplastia, foram realizadas medições de condutividade elétrica, quantificação dos sólidos dissolvidos, pH e análise de turbidez. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

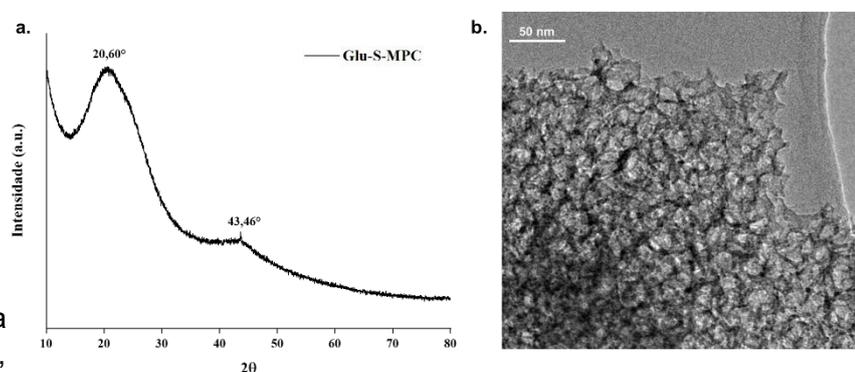
Comparando-se esses valores com as normas da Portaria 888/21, os padrões organolépticos de turbidez e SDT necessitam de tratamento para atingir 5,0 uT de turbidez e os 500 mg/L de SDT [7]. Além disso, precisam atender aos padrões de lançamento do CONAMA 430/11, em que pH deve ser entre 5 e 9[2].

Tendo em vista a dificuldade em se trabalhar com efluente real, devido ao efeito da matriz, planejou-se estudar o processo adsorptivo com soluções padrão de níquel e proceder a otimização sistema com esta solução. A partir das condições otimizadas, essas serão aplicadas no efluente real de galvanoplastia.

Caracterização do GLU-S-MPC

O GLU-S-MPC foi caracterizado por difração de raios X (DRX) (Figura 1a). Através do difratograma é possível notar picos característicos em $20,60^\circ$ e $43,46^\circ$ que correspondem ao plano cristalino carbonáceo (002) e (100), respectivamente, indicando que o material é formado por uma estrutura amorfa. O material foi submetido à microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 1b), onde pôde-se observar que o GLU-S-MPC apresenta uma estrutura tridimensional, além de uma estrutura porosa uniforme de formato redondo e bem definido.

Figura 1 - (a) Espectro de DRX, (b) Imagem de MET, ambos do GLU-S-MPC

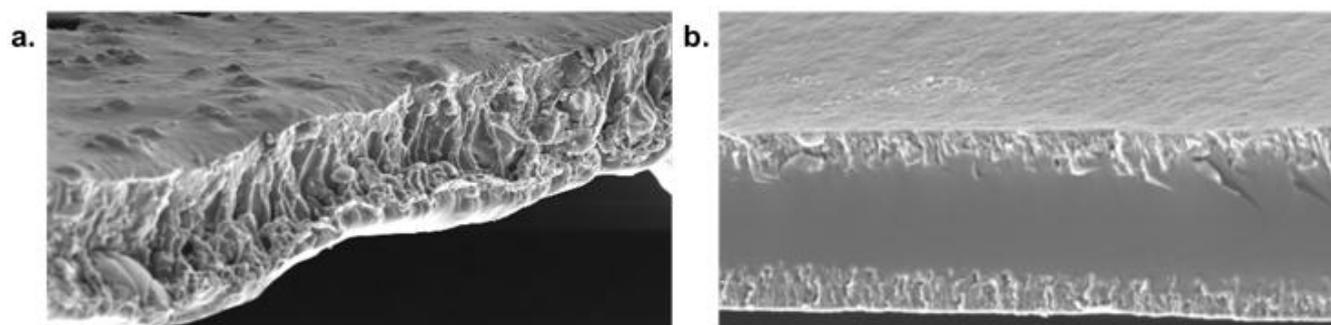


apresenta uma

Caracterizações das membranas poliméricas

Foi realizada a análise MEV para se obter informações sobre a superfície da membrana hPAN@GLU-S-MPC 10, que contém 10% da massa de carbono mesoporoso, que pode ser comparada com a superfície da membrana hPAN sem o incremento do carbono. A membrana com incremento apresentou superfície com macroporos, e a sem o incremento apresentou-se compacta como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – (a) MEV de hPAN@GLU-S-MPC, (b) MEV de hPAN



Estudo de adsorção

Inicialmente, para o estudo de adsorção no processo de tratamento de remoção de níquel, fez-se um comparativo com dois tipos de membranas, das quais uma continha somente o polímero hPAN e a outra de hPAN@GLU-S-MPC com 1,0 mL de ácido sulfúrico, que é a o polímero com o nanomaterial carbono mesoporoso de glucosamina dopado com enxofre. Os resultados são apresentados na Figura 3.

É possível observar que a membrana incorporada com o nanomaterial hPAN@GLU-S-MPC, com porcentagem de remoção de íons Ni(II) igual a 91,56%, representa uma capacidade maior de adsorção em comparação às membranas de hPAN, que foi de 44,78%. Essa eficiência pode estar relacionada ao S-MPC que além de possuir grupos coordenantes de enxofre, apresenta uma estrutura porosa tridimensional. No entanto, essa hipótese poderá ser confirmada após a obtenção dos resultados das caracterizações das membranas.

Em seguida, foi estudado o planejamento fatorial para analisar os parâmetros de massa do adsorvente, concentração de níquel e o pH no processo de adsorção.

Na Figura 4, tem-se o gráfico de Pareto, em que representa quais parâmetros tiveram maior interferência no processo de adsorção, que foram o pH e a massa do adsorvente, pois estão além da linha vermelha.

Na Figura 5, estão representados os gráficos de superfície-resposta do planejamento fatorial, em c) a relação entre concentração e pH para avaliar a influência na capacidade de remoção (q_e), em que quanto maior o pH maior foi o q_e ; em d) relaciona massa do adsorvente e a concentração de Ni(II), em que o q_e foi maior quanto maior massa do adsorvente; em e) relaciona pH e massa de adsorvente, no qual houve maior remoção quando o pH e a massa foram maiores.

Figura 3 - Porcentagem de remoção de metal níquel

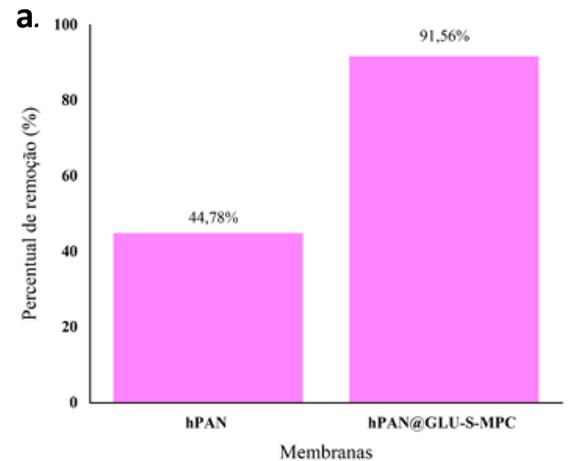


Figura 4 - Gráfico de Pareto

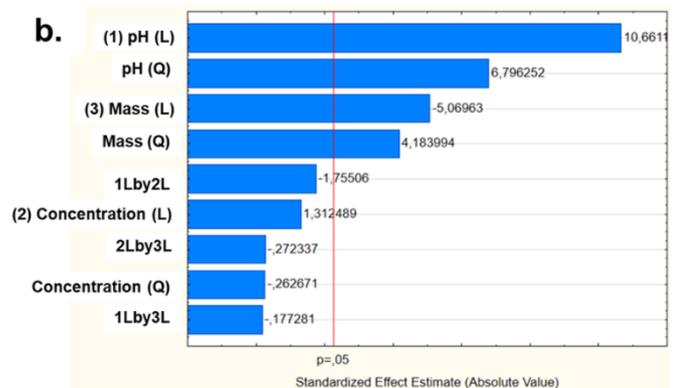
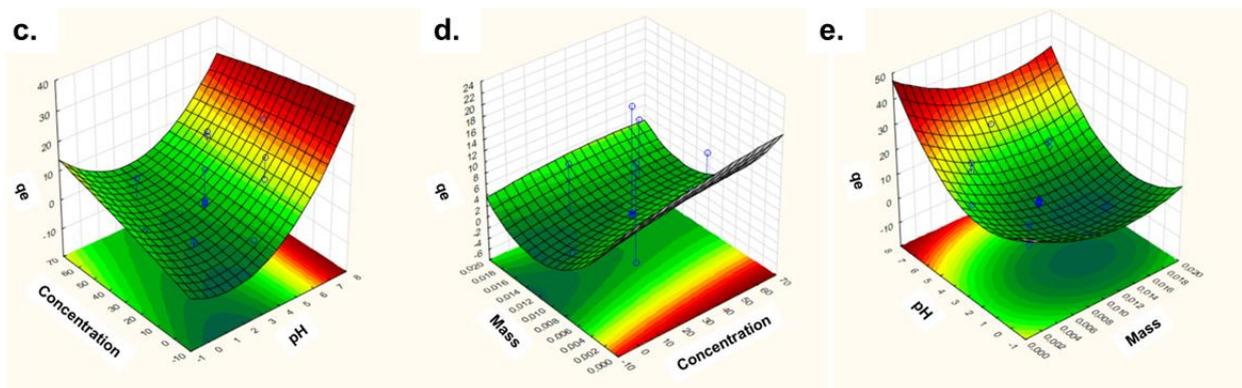


Figura 5 – Gráficos de superfície-resposta: (c) Concentração x pH, (d) Massa x Concentração, (e) pH x Massa



CONCLUSÕES

O novo carbono mesoporoso dopado em enxofre, chamado de GLU-S-MPC, foi sintetizado e caracterizado, em seguida imobilizado em membranas hPAN e aplicados para remoção íons Ni(II). Realizou-se o estudo de como pH, concentração inicial de Ni(II) e massa do adsorvente influenciam na remoção do metal, demonstrando sua significância. Estudou-se os modelos matemáticos para identificar os fatores chave e quantificar os seus impactos no processo de adsorção.

BIBLIOGRAFIA

1. G. Di Giulio, "Pólo de jóias e bijuterias cresce com informalidade e pouca inovação," *Inovação Uniemp*, vol. 3, no. 2, pp. 42–45, 2007. Disponível: http://inovacao.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S180823942007000200024&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
2. Brasil, Resolução CONAMA No 430 DE 13/05/2011. Brasil, 2011. Disponível em: <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acessado em: 30/07/2025
3. . Habibi, Rezvan, et al. "Enhancement of Filtration Performance and Antifouling Properties of Polyethersulfone Membranes Using Fe₃O₄@Walnut Shell-Derived Activated Carbon Nanocomposite for Heavy Metal Ions Removal." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 12, no. 4, Aug. 2024, p. 113172, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113172>.
4. . S. Joseph et al., "Recent Advances in Functionalized Nanoporous Carbons Derived from Waste Resources and Their Applications in Energy and Environment," *Adv. Sustain. Syst.*, no. September, 2020, doi: 10.1002/adsu.202000169.
5. R. Lima Oliveira et al., "Confinement of Cobalt Species in Mesoporous N-Doped Carbons and the Impact on Nitroarene Hydrogenation," *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, vol. 8, no. 30, pp. 11171–11182, Jul. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c02365.
6. M. Hu and B. Mi, "Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction," *J. Memb. Sci.*, vol. 469, pp. 80–87, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.MEMSCI.2014.06.036.
7. Brasil. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria Nº 888, de 04 de maio de 2021. Controle e vigilância da água. Disponível em: <https://saaepimenta.com.br/post/1538/portaria-nordm-8882021---ministerio-da-saude> . Acessado em: 30/07/2025.