

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGE3M  
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

ESTUDO DO TRANSPORTE IÔNICO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE  
NÍQUELAÇÃO POR ELETRODIÁLISE EMPREGANDO TÉCNICAS  
CRONOPOTENCIOMÉTRICAS

Tatiane Benvenuti

Porto Alegre, 2017.

Tatiane Benvenuti

ESTUDO DO TRANSPORTE IÔNICO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE  
NIQUELAÇÃO POR ELETRODIÁLISE EMPREGANDO TÉCNICAS  
CRONOPOTENCIOMÉTRICAS

Tese redigida e apresentada como requisito para a  
obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de  
Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, maio de 2017.

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela professora Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Prof. Dr<sup>ª</sup>. Célia Regina Granhen Tavares – Universidade Estadual de Maringá/PR

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues – Universidade FEEVALE

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Andréa Moura Bernardes – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann  
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 2017.

*“Começar é de muitos; terminar, de bem poucos. E entre esses bem poucos temos que estar nós! É melhor o terminar de uma obra que o seu começar. É o término que gera o fruto, o começar gera somente a esperança de colher.” (André Velongueiro)*

*Dedico esta tese aos meus pais, minha irmã e a todos os que colaboraram para que eu atingisse meu objetivo.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho, em especial:*

*À professora Jane Zoppas Ferreira, pelo voto de confiança ao ser minha orientadora desde o mestrado, em 2010, até aqui.*

*À professora Andréa Moura Bernardes que também muito colaborou para meu crescimento acadêmico/profissional, e que, juntamente ao professor Álvaro Meneguzzi, acolheram-me nos primeiros passos da minha pós-graduação no PPGE3M, onde hoje concluo esta etapa.*

*Ao professor Marco Antônio Siqueira Rodrigues, por toda a colaboração, acompanhando e não raro, auxiliando na realização de minha pesquisa. E a seus alunos, na Universidade Feevale, com quem tive a oportunidade de trabalhar: Maria Angélica, Cláudia, Thaís e meninas da ED/nano/osmose.*

*Aos alunos de iniciação científica: Renan Silvano Krapf, Tiago Schmidt Souza, Mayara Klein e Caroline Scritori Bittencourt, que colaboraram na execução da parte experimental.*

*Ao Martin, pelo auxílio técnico, pelas caronas e toda a atenção dispensada e também à Ivone e Regina, pela colaboração técnica e compreensão em momentos de dificuldades na execução do trabalho nestes 7 anos de LACOR.*

*Aos colegas, em especial: Carol, Josi, Dija, Dalva e Alexandre, por acompanharem cada passo neste período, colaborando técnica, científica, operacional ou emocionalmente em cada adversidade encontrada, tornando-se, cada vez mais, grandes amigos. A toda a “Família Lacoriana, destaco aqui os colegas “da 103 e da 105”, às “gourmet girls”, aos ICs do cromatógrafo e estagiários da “102”. E às amigas Dani(s), Su, Daia e Ange.*

*À CAPES, pela bolsa concedida. Ao programa EBW+ pela oportunidade de realização de 6 meses de doutorado sanduíche na UPV-Universidade Politécnica de Valência. Aos professores da UPV, Valentin, Emma e Montse, pela acolhida, atenção dispensada e conhecimentos partilhados. E aos colegas do “barracón”: Tamara, Bianca, Júlia, Ramón, pela acolhida, amizade e aulas de espanhol, além dos brasileiros, Caline, Tatiana e Alan, por fazerem parte das boas lembranças do período em Valência.*

*Enfim...tantos outros que colaboraram: professores e equipe do PPGE3M, amigos e familiares que, perto ou à distância, apoiaram toda a caminhada da realização deste trabalho.*

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	X
RESUMO .....	XII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO .....	4
2.1 Objetivo Geral .....	4
2.2. Objetivos Específicos .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Processo de Eletrodeposição de níquel decorativo .....	5
3.1.1. <i>Componentes do banho de eletrodeposição de níquel</i> .....	6
3.1.2. <i>Geração de efluentes e espécies iônicas em solução</i> .....	9
3.2. Tratamento de efluentes galvânicos .....	11
3.3. Eletrodiálise .....	13
3.3.1. <i>Membranas íon-seletivas</i> .....	14
3.3.2. <i>Sistema de Eletrodiálise</i> .....	15
3.3.3. <i>Avaliação da técnica de eletrodiálise</i> .....	16
3.3.4. <i>Densidade de corrente limite</i> .....	17
3.3.5. <i>Eletrodiálise no tratamento de efluentes de niquelação</i> .....	19
3.4. Cronopotenciometria .....	23
3.4.1. <i>Princípio da técnica</i> .....	24
3.4.2. <i>Curvas corrente Potencial e Densidade de corrente Limite</i> .....	29
3.4.3. <i>Aplicação da análise cronopotenciométrica na caracterização de sistemas membrana/solução</i> .....	30
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	33
4.1. Membranas íon Seletivas .....	33
4.2. Soluções de trabalho .....	35
4.2.1. <i>Soluções utilizadas no estudo Cronopotenciométrico</i> .....	35
4.2.2. <i>Soluções utilizadas em ensaios de Eletrodiálise</i> .....	37
4.3. Diagramas de especiação química: Software HydraMedusa® .....	37
4.4. Célula eletroquímica para avaliação cronopotenciométrica.....	38
4.5. Sistema de eletrodiálise de bancada .....	39
4.6. Sistema de eletrodiálise em escala industrial.....	42
4.7. Célula de Hull para avaliação da qualidade de peças niqueladas .....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46

<b>5.1 Estudos Cronopotenciométricos .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.1 Influência dos co-íons no transporte de sulfato através de membranas aniônicas.....</b>	<b>46</b>
5.1.1.1 Soluções e reagentes .....	47
5.1.1.2. Efeito do pH e da concentração de sulfato .....	47
5.1.1.3. Efeito do pH e propriedades dos co-íons .....	58
5.1.1.4. Eletrodialise no tratamento de uma solução de sulfato de níquel .....	62
<b>5.1.2. Transporte iônico em soluções de ácido bórico e cloreto de níquel .....</b>	<b>64</b>
5.1.2.1. Transporte de sulfato e boratos em meio ácido .....	64
5.1.2.2. O efeito da concentração no transporte de cloretos .....	68
<b>5.1.3. Efluente sintético de niquelação – competição entre contra-íons e efeito de compostos orgânicos .....</b>	<b>75</b>
<b>5.2 Aplicação da eletrodialise no tratamento de efluentes de niquelação .....</b>	<b>81</b>
<b>5.2.1. Avaliação em sistema de bancada: Recuperação de níquel e água a partir de efluentes de galvanoplastia .....</b>	<b>81</b>
5.2.1.1. Teste de extração.....	82
5.2.1.2 Teste de Concentração .....	85
5.2.1.3 Teste de Reuso .....	87
<b>5.2.2. Avaliação de um Sistema de eletrodialise em escala industrial .....</b>	<b>93</b>
5.2.2.1. Reciclagem das águas de lavagem.....	94
5.2.2.2 Recuperação e reciclagem de materiais – solução concentrada .....	97
5.2.2.3. Análise custo-benefício .....	99
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>105</b>
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
<b>8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>110</b>
<b>9. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À TESE DE DOUTORADO .....</b>	<b>111</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>114</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Diagrama construído utilizando o software HydraMedusa® para um efluente sintético de níquel contendo a concentração de 1% de um banho de níquel Watts..... 10
- Figura 2 – Operação da ED com 6 compartimentos. (Adaptado de .) ..... 15
- Figura 3 – Curva corrente potencial, refletindo a relação entre a corrente aplicada e o potencial medido na superfície da membrana, na interface membrana solução<sup>72,86,93</sup>, ..... 17
- Figura 4 - Correlação entre a corrente aplicada (a), os perfis de concentração do contra-íon próximo à superfície da membrana (b) e a resposta de variação do potencial da membrana registrada em função do tempo (c).....26
- Figura 5 – Exemplo de uma curva cronopotenciométrica obtida para uma membrana sob a aplicação de uma densidade de corrente superior à limite – seções e pontos característicos. (Adaptado<sup>93,125</sup>). ..... 27
- Figura 6 – Fluxograma geral dos experimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa. 33
- Figura 7 – Fotos das membranas italianas IONAC (a) MC-3470 (Catiônica) e (b) MA-3475 (Aniônica). ..... 34
- Figura 8 – Montagem experimental utilizada para os ensaios cronopotenciométricos. (1) eletrodos de grafite, (2) Capilares de Luggin de vidro, (3) Eletrodos de referência (Ag/AgCl), MC e MA – membranas catiônica e aniônica, mV – multivoltímetro. .... 38
- Figura 9 - Representação da célula de cinco compartimentos com apenas uma membrana catiônica<sup>2,113</sup>. ..... 40
- Figura 10 – Sistema de bancada utilizado para o tratamento de efluentes. Reservatórios do sistema de ED: Cat - cátodo, CC - Concentrado de cátions, CA – concentrado de ânions e An: ânodo. Equipamentos: mV - multivoltímetro, mA – multiamperímetro.....41
- Figura 11 - Sistema de eletrodialise de três reservatórios adotado para obter soluções para reuso no processo de niquelação. Reservatórios: DS – Diluído (efluente), CS – Concentrado e ES – Eletrodos.....42
- Figura 12 – Planta Industrial de Eletrodialise Reversa instalada para teste de tratamento de águas de lavagem do processo de niquelação brilhante em uma indústria do Vale dos Sinos, RS.....43
- Figura 13 – Célula de Hull empregada para avaliação das soluções no Teste de Reuso.....45
- Figura 14 – Cronopotenciogramas obtidos para a membrana aniônica IONAC MA-3475 nas soluções (a) 1A NiSO<sub>4</sub> 1,05x10<sup>-2</sup> M; (b) 1B NiSO<sub>4</sub> 1,05x10<sup>-2</sup> M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,4x10<sup>-3</sup> M e (c) 1C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,05x10<sup>-2</sup> M. (Linhas finas – Um(V); linhas espessas - dU<sub>m</sub>/dt(V.s<sup>-1</sup>)). ..... 50
- Figura 15. Curvas corrente voltagem obtidas para a membrana IONAC MA-3475 em soluções de sulfato de níquel e ácido sulfúrico..... 54



Figura 16 – Representação esquemática do transporte de íons através da membrana aniônica. .....	56
Figura 17 – Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 nas soluções: (a) 2A. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,05 \times 10^{-2}$ M, (b) 2B. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,05 \times 10^{-2}$ M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ $1,1 \times 10^{-3}$ M, (c) 2C. $\text{MgSO}_4$ $1,94 \times 10^{-2}$ M e (d) 2D. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,05 \times 10^{-2}$ M + $\text{NiSO}_4$ $1,1 \times 10^{-3}$ M. . (Linhas finas – $U_m(\text{V})$ ; linhas espessas - $dU_m/dt(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$ ). .....	2
Figura 18 – Curvas corrente-voltagem para a membrana IONAC MA-3475 em diferentes soluções de sulfato: 1A. $\text{NiSO}_4$ $1,05 \times 10^{-2}$ M, 2A. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,05 \times 10^{-2}$ M, 2B. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,5 \times 10^{-2}$ M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ $1 \times 10^{-3}$ M, 2C. $\text{MgSO}_4$ $1,94 \times 10^{-2}$ M e 2D. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $1,05 \times 10^{-2}$ M + $\text{NiSO}_4$ $1,1 \times 10^{-3}$ M. .....	58
Figura 19 – Formação de hidróxidos metálicos na superfície de membranas íon-seletivas <sup>150</sup> . .....	62
Figura 20 – (a) Condição final da face da membrana catiônica em contato com a solução de $\text{NiSO}_4$ , no compartimento central. (b) Monitoramento da concentração de níquel nos cinco compartimentos do sistema de eletrodialise ED1. (An: solução do ânodo; Cat: solução do cátodo, CC: solução concentrada em cátions, CA: solução concentrada em ânions, Ef $\text{NiSO}_4$ : efluente). .....	63
Figura 21 - Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 na solução 3B. $\text{H}_3\text{BO}_3$ $7,3 \times 10^{-3}$ M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ $2,0 \times 10^{-3}$ M. (Linhas finas – $U_m(\text{V})$ ; linhas espessas - $dU_m/dt(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$ ). .....	65
Figura 22 – Diagrama de especiação química para a solução 3B. $\text{H}_3\text{BO}_3$ $7,3 \times 10^{-3}$ + $\text{H}_2\text{SO}_4$ $2,0 \times 10^{-3}$ na faixa de pH 0-12. O pH inicial da solução avaliada foi de 2,55 (indicado pela linha pontilhada). .....	66
Figura 23 – Curva corrente-voltagem para a membrana IONAC MA-3475 na solução 3B. $\text{H}_3\text{BO}_3$ $7,3 \times 10^{-3}$ M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ $2,0 \times 10^{-3}$ M. .....	67
Figura 24 - Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 nas soluções: 4A $2,74 \times 10^{-3}$ M $\text{NiCl}_2$ e 4B $5,24 \times 10^{-3}$ M $\text{NiCl}_2$ . (Linhas finas – $U_m(\text{V})$ ; linhas espessas - $dU_m/dt(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$ ). .....	69
Figura 25 - Diagrama de especiação química para as soluções de cloreto de níquel. a) 4A $\text{NiCl}_2$ $2,74 \times 10^{-3}$ M e b) 4B $\text{NiCl}_2$ $5,24 \times 10^{-3}$ M. .....	70
Figura 26 – a) Curvas corrente-potencial para as soluções de cloreto de níquel 4A $\text{NiCl}_2$ $2,74 \times 10^{-3}$ M e 4B $5,24 \times 10^{-3}$ M. b) Curva de Cowan-Brown para a solução 4B $\text{NiCl}_2$ $5,24 \times 10^{-3}$ M. c) Curvas corrente potencial com corrente normalizada ( $i/i_{lim}$ ) para as soluções de $\text{NiCl}_2$ (4A e 4B) e $\text{NiSO}_4$ (1A $\text{NiSO}_4$ $1,02 \times 10^{-2}$ ) M. .....	72
Figura 27 - Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 nas soluções 5A $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (a); 5B $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (b) e 5C $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ + aditivos (c). .....	76
Figura 28 – Curva corrente-voltagem para a membrana IONAC MA-3475 nas soluções 5A $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ; 5B $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ e 5C $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	

+ aditivos. Destaque para o comportamento em correntes superiores à da terceira região – <i>water splitting</i> . .....	79
Figura 29 – Avaliação da eficiência da eletrodialise em escala de bancada. ....	82
Figura 30 – Redução da absorbância de compostos orgânicos após o tratamento por eletrodialise. ....	85
Figura 31 – Espectro de absorção molecular UV-Vis comparando o efluente inicial e a solução concentrada obtida ao final do ensaio de concentração. ....	87
Figura 32 – Fluxograma esquemático do teste de reuso das soluções produzidas por eletrodialise. ....	88
Figura 33 – Chapas de latão niqueladas avaliadas após 240 h de ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina. a), b) e c) Banho 1 (4% Conc); d), e) e f) Banho 2 (8% Conc). As peças b) e f) apresentaram corrosão branca a partir de 72 h de avaliação. ....	90
Figura 34 – Sistema de eletrodialise operando em uma linha galvânica para recuperar água, níquel e sais. ....	92
Figura 35 – Representação esquemática do Sistema de eletrodialise conectado à linha galvânica para a recuperação de água, metal. ....	93
Figura 36 – Monitoramento da condutividade elétrica em cada tanque de água de lavagem. A) Tanques 1 e 2, conectados ao sistema de eletrodialise. B) Tanques 3 e 4, conectados ao sistema de resina de troca iônica. ....	95
Figura 37 – Condutividade elétrica durante o tratamento de águas de lavagem da linha de niquelação por ED em escala industrial. ....	97
Figura 38 – Soluções coletadas no Sistema de eletrodialise. Da esquerda para a direita: água de alimentação, solução diluída (tratada por ED) e solução concentrada. ....	97
Figura 39 – Fluxograma do processo de niquelação – fluxo de materiais e custos. (A) O processo atual na indústria avaliada; (B) O processo sugerido com a implantação da eletrodialise para o tratamento das águas de lavagem. ....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das membranas SYBRON ® IONAC MC-3470 (Catiônica) e MA-3475 (Aniônica). .....	34
Tabela 2 – Solução de trabalho baseada em um banho de eletrodeposição de níquel brilhante. ....	35
Tabela 3 - Soluções avaliadas através de análises cronopotenciométricas. ....	36
Tabela 4 – Soluções sintéticas (selecionadas da Tabela 3) e reais tratadas em sistemas de bancada (Lab) e industrial (Ind) para avaliação da eficiência da eletrodialise. ....	37
Tabela 5 – Características das soluções contendo sulfato.....	47
Tabela 6 – Concentração (M) das espécies presentes em equilíbrio considerando a concentração inicial e pH da solução. ....	51
Tabela 7 – Valores de densidade de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de sulfato. ....	55
Tabela 8 – Concentração (M) das espécies presentes em equilíbrio como uma função da concentração e pH iniciais. ....	57
Tabela 9 – Valores de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de sais de sulfato.....	59
Tabela 10 – Características das soluções de ácido bórico e cloreto de níquel.....	64
Tabela 11 – Valores de densidade de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de cloreto de níquel. ....	72
Tabela 12 – Características das soluções mistas simulando efluentes de niquelação.....	75
Tabela 13 – Concentração (M) das espécies presentes em equilíbrio considerando a concentração inicial e pH medido para cada solução do grupo 5. ....	77
Tabela 14 - Valores de densidade de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de cloreto de níquel. ....	79
Tabela 15 – Eletrodialise no tratamento de efluentes sintéticos de niquelação: extração percentual e taxa de desmineralização. ....	83
Tabela 16 – Composição da solução concentrada produzida no teste e condições operacionais de um banho de níquel Watts.....	86
Tabela 17 – Concentração de sais dos Banhos 1 e 2 e reforço aplicado para cada banho.....	88
Tabela 18 – Caracterização do efluente de níquel que alimenta o sistema de eletrodialise.....	94
Tabela 19 – Avaliação da solução concentrada produzida durante o tratamento de águas de lavagem de níquel em um sistema de ED em escala industrial.....	98
Tabela 20 – Solução concentrada produzida durante o tratamento de águas de lavagem por eletrodialise. ....	99
Tabela 21 – Avaliação do descarte de efluentes e geração de lodo para tratamento por processos físico-químicos convencionais e eletrodialise. ....	100
Tabela 22 – Dados utilizados para a análise de custos para o tratamento físico-químico convencional e a eletrodialise .....	101

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $C_j$  – concentração do íon de interesse ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
- $\Delta C$  – Variação de concentração do íon de interesse ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
- CLD – camada limite de difusão
- $C_0$  – concentração inicial do sal em solução ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
- CVC – Curva corrente potencial (Current Voltage Curve)
- $D_{sal}$  - coeficiente de difusão do sal em solução ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
- $E_c\%$  - Eficiência de corrente
- ED – Eletrodíálise
- EDR – Eletrodíálise Reversa
- EP% - Extração percentual do íon de interesse
- F – constante de Faraday (Coulomb (C ou A.s.mol<sup>-1</sup>))
- I – corrente elétrica (ampères (A))
- $i$  – densidade de corrente
- $i_{lim}$  – densidade de corrente limite ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
- $M_i$  – Massa da espécie de interesse (mg)
- S – Siemens
- $n_m$  – número de pares de membrana
- $\eta_\Omega$  – sobrepotencial ôhmico
- $\eta_c$  – sobrepotencial de concentração
- $Q_{equiv}$  – carga equivalente transportada pelos íons
- $R_{ohm}$  – resistência ôhmica
- $R_{EC}$  – resistência de eletroconvecção ( $i > i_{lim}$  -3ª região)
- $t, \Delta t$  – tempo de ensaio (s)
- $t_j^m, t_j^s$  - número de transporte do contra-íon na membrana (m) e na solução (s)
- $\tau$  – tempo de transição do contra-íon (s)
- $U_m$  – potencial medido entre as duas faces da membrana
- $dU_m/dt$  – primeira derivada da curva cronopotenciométrica
- $\Delta U_{m\text{ platô}}$  – extensão do platô na curva corrente-potencial (CVC)
- V – volume de solução
- $[X^n]$  – Concentração do íon X ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
- $z_j$  – valência do íon de interesse/carga do contra íon

## RESUMO

Os processos galvânicos estão entre as principais atividades industriais que causam contaminação ambiental por metais. Os efluentes gerados contém alta carga de sais e metais, e precisam ser tratados para a remoção de contaminantes e posterior descarte, mas principalmente, para a recuperação de produtos químicos e água, possibilitando a preservação de recursos. A eletrodialise é uma tecnologia eletroquímica alternativa aos processos convencionais de tratamento, tomada como ponto de partida do presente trabalho. O objetivo principal é desenvolver o processo de tratamento dos efluentes de niquelação por eletrodialise a partir do estudo aprofundado do transporte das espécies iônicas através das membranas íon-seletivas. A avaliação de diferentes soluções visa compreender os fenômenos que regem o transporte dos íons de interesse durante o tratamento do efluente de niquelação por eletrodialise, assim como adequar parâmetros de operação. O estudo das propriedades de transporte foi realizado pelo uso da técnica cronopotenciométrica de caracterização eletroquímica. A pesquisa foi voltada ao transporte de espécies através da membrana aniônica. A partir de soluções que simulam a composição do efluente de eletrodeposição de níquel decorativo, foram avaliados o efeito do pH, do tipo e concentração de contra-íons e co-íons e a presença de aditivos orgânicos. Em soluções de diferentes sais de sulfato, a concentração do ânion e a presença de prótons afetou diretamente o valor de densidade de corrente limite nos sistemas membrana-solução. Espécies dissociadas e complexas contendo o ânion sulfato também são transportadas através das membranas, sendo responsáveis por um segundo tempo de transição. Já o transporte dos prótons pode ser relacionado a um aumento do consumo energético do sistema no tratamento de um efluente. Outros co-íons ligados ao sulfato apresentaram efeito sobre parâmetros energéticos do sistema membrana-solução. Enquanto a solução de ácido bórico não apresenta tempo de transição e este efeito pode ser relacionado à ocorrência de scaling e water splitting, o cloreto de níquel levanta a questão das interações entre o ânion e os grupos funcionais da membrana aniônica. Na solução completa que simula o efluente de niquelação, os aditivos orgânicos indicaram o favorecimento do transporte iônico.

A aplicação da eletrodialise para o tratamento de efluentes sintéticos e reais em escala de bancada e industrial permitiu avaliar a eficiência da tecnologia, e os fenômenos observados no tratamento foram discutidos levando em consideração as informações obtidas na análise cronopotenciométrica dos sistemas membrana/solução.

## ABSTRACT

The galvanic processes are one of the main industrial activities contributors of metal discharges into the environment. The wastewater generated contains high load of salts and metals that must be treated for contaminant removal and subsequent disposal, but especially for the recovery of chemicals and water, saving resources. Electrodialysis is an electrochemical technology alternative to conventional method and is the starting point of this work. The main objective of this work is to develop the treatment process of nickel plating wastewater by electrodialysis from the detailed transport study of ionic species through the ion-selective membranes. The electrochemical characterization of the distinct membrane/solution systems allows the evaluation of the phenomena that rule the transport of the interest ions during the electrodialysis treatment for nickel plating rinsewater, as well as to adjust operational parameters. The study of transport properties was carried out by use of an electrochemical characterization technique, the chronopotentiometry, The research was focused on the ion transport through a commercial anionic membrane (SYBRION IONAC MA 3475). The effect of pH, the type and concentration of counter-ions and co-ions and the presence of organic compounds were evaluated by simulating the composition of nickel plating rinsewater. For different sulfate salts solutions, the anion concentration and the presence of protons affected directly the limiting current density value. Dissociated and complexes species containing sulfate anion were also transported through the anionic membrane, giving the second transition time in the chronopotentiometric analysis. The protons transport could be related to the increase of the energetic consumption. Other co-ions of sulfate salts showed effect on energetic parameters. Boric acid with sulfuric acid doesn't show transition times. This behavior was related to the occurrence of scaling and water splitting reactions. Meanwhile, nickel chloride brings forward a new question about the interactions between chloride ions and amine-functional groups of the anionic membranes. In the complete solution that simulates the nickel plating rinsewater, the organic additives favored the ionic transport.

Electrodialysis in bench and industrial scale were conducted to evaluate the efficiency in the treatment of synthetic solutions and real effluents, and the observed phenomena in the treatment were discussed taking into account the information obtained in the chronopotentiometric analysis of the membrane/solution systems.

## 1. INTRODUÇÃO

Os processos galvânicos são conhecidos pelo grande volume de água necessário, principalmente na etapa de lavagem das peças, e pela variedade de produtos químicos componentes dos banhos, que contaminam as águas de lavagem, gerando assim o efluente galvânico. A necessidade de recuperar metais dos efluentes galvânicos tem chamado a atenção das empresas, principalmente nos últimos anos, por questões econômicas. Além disso, as agências de proteção ambiental têm tornado cada vez mais restritos os limites de concentração de contaminantes nos descartes de efluentes tratados; principalmente os metais, em função de sua toxicidade e consequentes danos à saúde humana e do ambiente.

Os efluentes galvânicos contêm, além dos metais, uma mistura de íons inorgânicos e moléculas orgânicas presentes no banho de eletrodeposição. Para o tratamento, podem ser aplicadas, convencionalmente, a coagulação e a floculação, com a adição de produtos químicos, que permitem redução da carga poluidora para possibilitar o descarte do efluente tratado. Este tratamento, porém, gera o lodo galvânico que, por sua toxicidade, deve ser disposto em centrais de resíduos licenciadas. Além disso, o tratamento convencional não possibilita o reuso da água ou a recuperação dos componentes dos banhos galvânicos e, não raro, exige técnicas adicionais para atingir os padrões de descarte. Portanto, a busca por tecnologias alternativas, como as tecnologias de membranas têm sido desenvolvidas para o tratamento dos efluentes de galvanoplastia como alternativa aos processos convencionais.

A tecnologia eletroquímica da eletrodialise já é aplicada em diversos países no tratamento de efluentes galvânicos, inclusive no Brasil, porém, timidamente. Entre outras vantagens, permite a recuperação e reutilização de água e de produtos químicos no processo produtivo. O princípio da eletrodialise envolve a remoção de componentes iônicos de soluções aquosas através das membranas íon-seletivas usando um campo elétrico como força motriz. Estas membranas são utilizadas em células eletrolíticas, permitindo o transporte seletivo de cátions e ânions.

A redução da eficiência no tratamento por ED em uma indústria brasileira motivou estudos visando melhorias no processo, como a pesquisa realizada previamente<sup>1</sup> “Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel”. Nesta, além do transporte de íons níquel através de membranas catiônicas, verificou-se a passagem de pequena quantidade de níquel através

de membranas aniônicas. Esta peculiaridade do níquel foi verificada em ensaios realizados com dois tipos de membranas heterogêneas (HIDRODEX® e IONAC), e com diferentes configurações de *stack*. Com o auxílio de diagramas de equilíbrio químico, identificou-se, no efluente da eletrodeposição de níquel, a possibilidade de formação de espécies complexas metal-íon inorgânico negativamente carregado, como o  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ . Este complexo, em determinadas condições de pH e concentração, pode estar entre os responsáveis pelo transporte de níquel através de membranas aniônicas.

Apenas um estudo aprofundado do transporte de íons através das membranas íon-seletivas, em diferentes soluções de trabalho, considerando todos os componentes do efluente, pode indicar os fenômenos que afetam o transporte iônico e, conseqüentemente, a eficiência da eletrodiálise no tratamento de efluentes. Em função do que foi observado nas pesquisas anteriores<sup>1,2</sup>, a membrana aniônica é o alvo dos estudos nesta tese, uma vez que a maior parte das pesquisas publicadas concentram sua atenção na membrana catiônica, principalmente quando há a presença de metais nas soluções avaliadas.

A técnica de caracterização eletroquímica de cronopotenciometria tem sido empregada para avaliar sistemas em que há o transporte através de membranas, e tem permitido determinar parâmetros como o tempo de transição de espécies, o número de transporte, a corrente limite do sistema e características das membranas íon-seletivas. Neste trabalho a cronopotenciometria foi empregada visando à obtenção de dados relativos ao transporte das diferentes espécies através da membrana íon-seletiva aniônica. Posteriormente, o tratamento de soluções sintéticas e efluentes reais por eletrodiálise pôde ser avaliado com o auxílio das informações obtidas na análise cronopotenciométrica.

Esta tese é dividida em sete capítulos cujo conteúdo é apresentado a seguir:

O capítulo 1 introduz a problemática dos efluentes galvânicos, a contaminação ambiental, a necessidade de processos produtivos mais eficientes e sustentáveis. A eletrodiálise é apresentada como tecnologia que permite tratar efluentes de processos galvânicos, recuperar água e componentes como metais e sais, que podem ser reutilizados. Os objetivos desta tese estão apresentados no capítulo 2.

O capítulo 3 traz uma revisão bibliográfica sobre os temas abordados na tese: efluentes de niquelação, eletrodiálise e cronopotenciometria, a fim de nortear as investigações sobre o transporte iônico.



O capítulo 4 apresenta a metodologia aplicada no desenvolvimento da pesquisa de doutorado visando alcançar os objetivos propostos.

Os resultados experimentais apresentados no capítulo 5 são separados em subcapítulos: O item 5.1 contém os resultados do estudo do transporte iônico através da membrana aniônica em soluções mono e multicomponentes baseadas na composição do efluente de niquelação brilhante. O item 5.2 apresenta a aplicação da eletrodialise no tratamento de soluções sintéticas em escala de bancada. O item 5.3 consiste na apresentação dos resultados da implantação de um equipamento da eletrodialise em escala industrial, junto a uma linha galvânica, para avaliação da viabilidade técnica e econômica da tecnologia em um ambiente industrial.

O capítulo 6 traz as considerações finais, seguidas pelo capítulo 7, que apresenta as conclusões observadas no decorrer do trabalho. No capítulo 8 seguem as sugestões para trabalhos futuros que poderão ser desenvolvidos a partir desta tese, e as publicações e trabalhos submetidos durante o período do doutorado são listados no capítulo 9. O capítulo 10 traz a lista de referências bibliográficas utilizadas para a elaboração da tese.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 Objetivo Geral

Analisar o transporte dos íons de soluções que simulam efluentes de processos de eletrodeposição de níquel através da membrana íon-seletiva aniônica, empregando a técnica de caracterização eletroquímica de cronopotenciometria, visando à determinação de propriedades do sistema membrana/solução para diferentes composições. Paralelamente, aplicar a tecnologia de eletrodialise no tratamento de efluentes em sistemas de bancada e industrial e avaliar a eficiência do tratamento com o auxílio das informações obtidas com a caracterização eletroquímica, para possibilitar o desenvolvimento da eletrodialise no tratamento de efluentes de niquelação.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar os sistemas membrana/solução quanto ao efeito do pH e da concentração de co-íons e contra-íons no transporte através da membrana aniônica empregando a técnica cronopotenciométrica.

- Utilizar cronopotenciogramas para obter informações sobre o transporte do íon níquel através da membrana aniônica, na forma de espécie complexa níquel-sulfato ( $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ), por meio da comparação das curvas cronopotenciométricas e curvas corrente-potencial ( $i-U_m$ ) das soluções.

- Verificar a ocorrência de polarização por concentração e de precipitação na superfície da membrana, avaliando as curvas corrente potencial e dados de resistência elétrica de cada sistema.

- Realizar o tratamento de efluentes sintéticos e reais em sistemas de bancada e escala industrial, avaliar sua eficiência e relacionar os dados obtidos para as soluções tratadas com informações fornecidas pelos ensaios de cronopotenciometria.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processo de Eletrodeposição de níquel decorativo

A galvanoplastia — assim denominada em homenagem a Luigi Galvani, médico e inventor italiano que fez estudos sobre eletricidade — é o termo genérico usado para definir técnicas de deposição de finas camadas metálicas por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contém metais<sup>3</sup>. As reações eletroquímicas envolvidas não são espontâneas, por isso é necessário fornecer energia elétrica ao sistema para que ocorra a deposição<sup>4</sup>. Por este método se dá a proteção superficial, através de processos eletroquímicos, a determinadas peças, fazendo com que as mesmas tenham maior durabilidade (proteção à corrosão)<sup>5</sup>, condutividade, soldabilidade<sup>4</sup> ou para conferir acabamento superficial e efeito decorativo<sup>6</sup> e para isso, utilizam-se metais<sup>7</sup>.

O níquel (Ni) é um metal de transição de cor cinza claro, que apresenta relativa resistência à oxidação e à corrosão, pelo ataque químico de vários ácidos, bases e da água; porém, é atacado pelos ácidos nítrico e clorídrico e pelo amoníaco<sup>8</sup>. Apesar de ser verificada sua característica carcinogênica em mamíferos, este é um metal amplamente utilizado nas indústrias de galvanoplastia<sup>9</sup>.

A niquelagem é um dos processos de acabamento superficial mais versáteis, tendo um vasto espectro de usos que engloba aplicações decorativas, de engenharia e eletroformação<sup>10</sup>. O níquel é aplicado sobre substratos de aço, ligas de zinco, cobre e suas ligas, e ainda sobre plástico quimicamente metalizado<sup>6,8,11,12,13</sup>. É um processo antigo, sendo que as primeiras tentativas de depositar níquel a partir de soluções de seus sais são datadas de 1840 mas, apenas em 1916, quando Watts descreveu seu banho de eletrodeposição de níquel, ocorreu a primeira grande mudança na prática de niquelagem<sup>14</sup>. A solução de Watts continua sendo a mais usada hoje em dia, embora existam vários tipos de banhos de níquel<sup>15</sup>: Níquel Fosco (Watts), Níquel Brilhante e Semi-brilhante, Níquel Alto Cloreto, Níquel Sulfamato, Níquel Químico, Níquel Preto.

O níquel depositado eletroliticamente pode ser fosco ou brilhante, variando com o tipo de banho utilizado. O níquel tem a função de nivelar as imperfeições da peça, permitindo que a deposição posterior apresente excelente aspecto. Pode receber uma camada de cromo para um acabamento decorativo e o brilho do depósito dispensa polimento posterior. Em ambiente industrial, após a niquelagem, é feita uma cromagem,

o que evita o embaçamento causado pelo enxofre, aumentando assim a resistência à corrosão.

O banho tipo Watts é o mais utilizado mundialmente<sup>16</sup>, sendo sua composição básica: sulfato de níquel, com 240 a 310 g.L<sup>-1</sup>, cloreto de níquel, com 40 a 60 g.L<sup>-1</sup> e ácido bórico com 30 a 45 g.L<sup>-1</sup><sup>17</sup>.

Para fins decorativos os revestimentos são obtidos por eletrodeposição de soluções Watts especiais contendo a adição de agentes orgânicos de diferentes grupamentos químicos<sup>14,18</sup>, como ácidos benzeno dissulfônicos e trissulfônicos, benzeno sulfonamidas, formaldeído e outros<sup>19</sup>, que modificam o crescimento do depósito de níquel para produzir superfícies totalmente brilhantes e espelhadas, semibrilhantes ou acetinadas, conferindo acabamento protetivo e sem imperfeições<sup>10</sup>. O banho de níquel Watts decorativo opera a uma temperatura entre 50 e 70°C, seu pH deve ser mantido entre 4 e 4,5, e demanda agitação (mecânica ou a ar)<sup>10,14,20</sup>.

### ***3.1.1. Componentes do banho de eletrodeposição de níquel***

O sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>) fornece a maior parte dos íons de níquel na solução. O sal é escolhido, pois é a fonte mais econômica de níquel (consideráveis graus de pureza podem ser obtidos comercialmente) e tem o menor efeito sobre as propriedades do depósito de níquel. Sua concentração varia de 150 a 450 g.L<sup>-1</sup>. Em geral, análises semanais são suficientes para a manutenção da sua concentração dentro dos parâmetros de trabalho, uma vez que o sulfato de níquel não é volátil e os íons sulfato são estáveis nas condições operacionais dos banhos de níquel<sup>10,11,14,15,21</sup>.

O cloreto de níquel (NiCl<sub>2</sub>) é um sal essencial para a corrosão dos ânodos<sup>11,21</sup>. A concentração mínima é usualmente de 35g.L<sup>-1</sup> para atacar a maioria dos tipos de materiais utilizados como ânodos. A corrosão do ânodo é propiciada pelo cloreto, que também fornece uma boa condutividade à solução<sup>10</sup>. O íon cloreto também endurece o depósito e pode aumentar sua tensão interna<sup>22</sup>. A presença de íons cloreto aumenta a difusão dos íons de níquel, portanto, o NiCl<sub>2</sub> permite operação com densidades de corrente catódicas mais altas e melhora o depósito nas áreas de baixa densidade de corrente<sup>11,15</sup>. Para aplicações requerendo baixa tensão e boa ductilidade, a concentração de cloreto é mantida num mínimo (~35g.L<sup>-1</sup>).

Pesquisas têm sido feitas sobre a eletrodeposição de níquel de sistemas cloreto e cloreto/sulfato<sup>23,24</sup>. Apesar da existência de Cl<sup>-</sup> nestes sistemas melhorar a atividade do

eletrodo de níquel, aumentar a eficiência de corrente e fortalecer o processo de eletrodeposição de níquel, o gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ), produzido a partir do ânodo, contamina o ambiente e degrada a qualidade do depósito de níquel com alta tensão interna<sup>22,25</sup>.

O Níquel Metal, também denominado Níquel total equivalente, corresponde ao valor dos íons de níquel combinados do  $\text{NiSO}_4$  e do  $\text{NiCl}_2$ . Esta concentração afeta a densidade de corrente limite no cátodo<sup>10</sup>. Baixa concentração de níquel metal pode levar a depósitos queimados ou nodulares, enquanto que uma quantidade muito acima do parâmetro recomendado pode ser inadequada, dependendo da densidade de corrente, concentração de cloreto, temperatura ou agitação usada<sup>15</sup>.

Peças de geometrias mais complexas exigem densidades de corrente mais elevadas e conseqüentemente, alta concentração de níquel metal<sup>11</sup>. Em concentrações mais altas, as impurezas do banho são menos percebidas, mas o ideal é avaliar o banho, levando em conta todos os parâmetros de operação para chegar a uma concentração mais econômica. Com a existência de mais normas para o tratamento de resíduos, a concentração de níquel é geralmente mantida em níveis mais baixos, visando reduzir a quantidade de resíduo a ser tratado ou descartado.

O ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) é normalmente utilizado como tampão, aplicado com a finalidade de reduzir a variação do pH. Seu efeito tamponante se verifica principalmente na interface cátodo/banho, onde ocorre de forma mais acentuada o aumento do pH devido ao consumo de íons  $\text{H}^+$  com formação de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ )<sup>11</sup>. Sendo um ácido fraco, ele se mantém na solução como uma mistura de íons borato e ácido bórico não dissociado. Quando os íons hidrogênio são removidos da solução pela sua redução, o ácido bórico, não dissociado, dissocia-se mantendo o pH. Quando há adição de ácido, íons borato se combinam com íons hidrogênio adicionais, formando ácido bórico não-dissociado<sup>8</sup>. Deve ser periodicamente analisado e mantido em torno de  $45 \text{ g.L}^{-1}$ , a fim de evitar problemas de queima nas áreas de alta densidade de corrente, descascamento, depósito casca de laranja, e pitting<sup>15</sup>. O ácido bórico exerce também efeito benéfico no brilho e ductilidade<sup>10</sup>. Seu melhor desempenho se dá na faixa de pH entre 4 e 6<sup>11</sup>.

A redução do íon hidrogênio não apenas diminui a eficiência da corrente no cátodo, mas também degrada a morfologia da superfície níquelada com a formação de pites, da evolução e adesão do gás hidrogênio. Isso por duas razões: o hidrogênio tem um sobrepotencial menor que o níquel, tanto que a tendência dos íons hidrogênio é formar gás mais facilmente na eletrodeposição de níquel<sup>22</sup>; de outro lado, o eletrólito contendo sulfato tem má propriedade molhadora sobre o cátodo, e o gás hidrogênio

pode ficar sobre a superfície do cátodo, aderido de forma estável, sendo difícil removê-lo<sup>26</sup>. Para prevenir a formação de *pitting* sobre o depósito de níquel, alguns aditivos são empregados no processo de eletrodeposição de níquel<sup>22</sup>.

Em banhos comerciais de deposição de metais (Zn, Ni, Cr), normalmente são adicionados compostos orgânicos, com a finalidade de melhorar as propriedades do depósito final<sup>27,28</sup>, pois de um banho de níquel contendo apenas a formulação básica (sulfato e cloreto de níquel e ácido bórico), são obtidas camadas com granulação grosseira, foscas, de baixa dureza e com alta ocorrência de pites<sup>11</sup>. Conforme o efeito, os aditivos recebem diferentes denominações, a saber, molhador, nivelador e abrillantador.

O principal efeito dos agentes molhadores é sobre a tensão superficial do banho, reduzindo a tensão interfacial do eletrólito sobre a superfície do cátodo (a tensão de adesão na interface líquido/peça) e atua como um “agente anti-*pitting*”<sup>29</sup>. O primeiro molhador proposto foi o lauril sulfato de sódio, aplicado em 1941 por Waite e Martin; atualmente estão em uso alcoóis sulfatados, álcool éter sulfato e aril sulfonatos alquil-substituídos, ésteres de ácido sulfúrico e fosfórico e aminoácidos<sup>14</sup>.

No processo de eletrodeposição, geralmente, a qualidade do acabamento superficial é atribuída a duas propriedades dos banhos, nivelamento (micro-penetração) e abrillamentamento<sup>11</sup>. Aditivos niveladores são compostos orgânicos que promovem depósitos uniformes diminuindo a rugosidade superficial do material (peça)<sup>14</sup>, porém seu excesso prejudica o brilho e nivelamento do depósito<sup>26</sup>. Agentes que conferem elevado grau de nivelamento são compostos de amônia quaternária, derivados do acetileno, aminas, derivados de piridina e quinolina, compostos acetileno-benzeno, entre outros. Um aditivo tradicionalmente empregado como nivelador em banhos de eletrodeposição de níquel é a sacarina<sup>14,30</sup>.

Já a adição de abrillantadores atribui um depósito brilhante auxiliando no acabamento superficial. Estes compostos são niveladores poderosos que tornam a camada o mais plana possível, para que possa refletir a luz adequadamente, dando a visualização do brilho. Seu excesso pode causar descasque ou formação de trincas.

Os primeiros aditivos orgânicos usados foram ácidos aril sulfônicos, por Schölter em 1927. Após 1945, muitos abrillantadores foram descobertos. Compostos típicos que apresentam também propriedades niveladoras são o coumarin e o 1-4, butinodiol<sup>14</sup>. Um abrillantador poderá incluir uma mistura de compostos em que um aditivo age especificamente como abrillantador, enquanto o outro é um nivelador eficiente<sup>14</sup>. É natural que uma solução contendo muitos aditivos diferentes seja mais difícil de

controlar, pois os constituintes podem ser consumidos em taxas diferentes, resultando na variação das concentrações ótimas de trabalho, por isso, a tendência para as soluções de níquel brilhante é que seus aditivos sejam passíveis de controle via análises e que apresentem considerável estabilidade química<sup>14</sup>.

Estes componentes do banho de níquel são arrastados do banho pelas peças e contaminam as águas de lavagem, gerando efluentes complexos.

### ***3.1.2. Geração de efluentes e espécies iônicas em solução***

A eficiência da eletrodeposição de metais está diretamente relacionada com a limpeza adequada da superfície das peças, que passam por uma sequência de banhos químicos alcalinos (para remoção de óleos e graxas) e ácidos (para remoção de óxidos), seguidos de lavagens com água<sup>4,7,11</sup>. Após estas etapas, ocorre o recobrimento metálico. A limpeza afeta a adesão, aparência, composição e resistência à corrosão do depósito final<sup>6</sup>.

A grande preocupação em relação aos efluentes gerados em maior volume, nas etapas de lavagem/enxágue de peças eletrodepositadas<sup>31,32,33</sup>, é função da elevada carga poluidora devida, principalmente, à concentração de metais, e ainda compostos orgânicos, como os aditivos, solventes e desengraxantes, que são tóxicos mesmo em baixas concentrações na água<sup>32</sup>. Devido às diferentes características, efluentes mistos podem ser mais tóxicos que soluções simples de cada metal em concentração mais elevada.

Em particular, níveis elevados do íon  $\text{Ni}^{2+}$  podem causar vários efeitos agudos e crônicos à saúde humana; afetam principalmente idosos e crianças, originando problemas gastrointestinais e de pele<sup>34</sup>. O níquel é um metal tóxico, e seus compostos, como o sulfeto de níquel (NiS), são potenciais causadores de câncer. Efluentes da indústria de eletrodeposição de níquel, têxtil, e resultantes da lavagem em etapas de remediação de solos contaminados com níquel podem conter mais de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de níquel<sup>35</sup>.

Considerando que o efluente galvânico seja constituído por, aproximadamente, 1 % do banho que precedeu as lavagens, neste caso, o banho de níquel, algumas espécies iônicas e não-iônicas podem ser listadas entre os componentes destes efluentes, conforme verificado no diagrama de equilíbrio químico construído por meio do

software HydraMedusa:  $H^+$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $NiCl^+$ ,  $NiCl_2$ ,  $Cl^-$ ,  $NiSO_4$ ,  $[Ni(SO_4)_2]^{2-}$ ,  $NiOH^+$ ,  $Ni_2OH^{3+}$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $[B_2O(OH)_5]^-$ ,  $[B_3O_3(OH)_4]^-$ ,  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ ,  $H_2BO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $Ni(OH)_3^-$ ,  $Ni(OH)_4^{2-}$ .

A ocorrência de íons e a sua concentração variam com o pH da solução e oscilações no arraste do banho, relacionado ao fluxo de produção e tipo de peça niquelada. De um modo geral, águas de lavagem de niquelação tem seu pH entre 4 e 8.

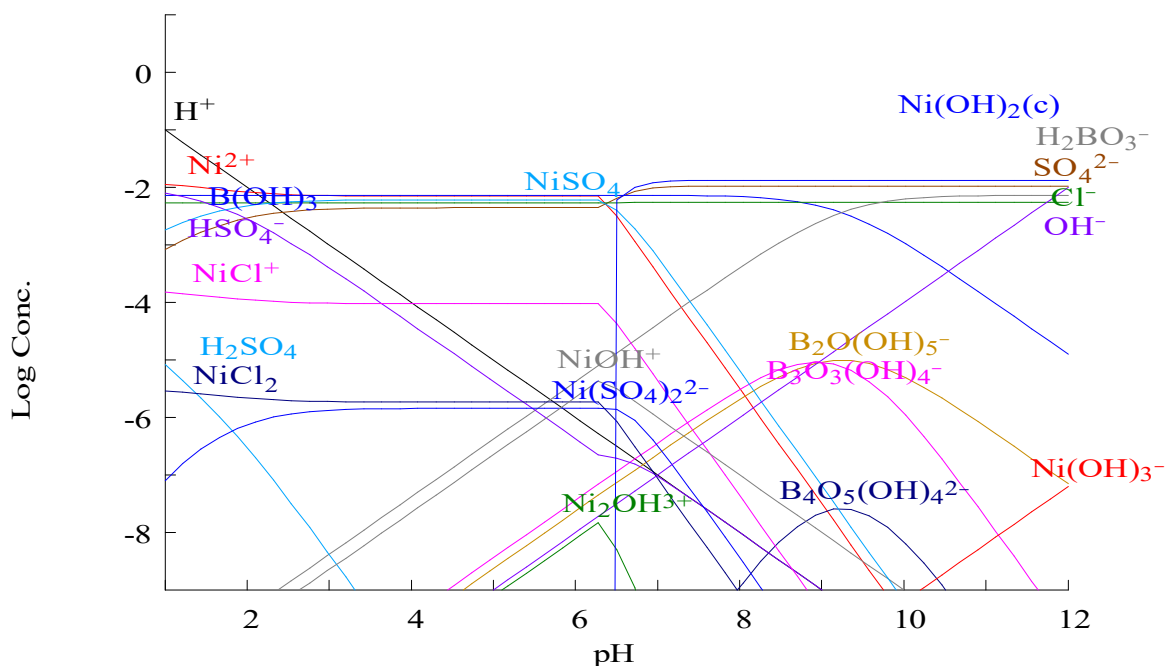
Neste diagrama, não foram inseridos os componentes orgânicos, em função do desconhecimento da composição exata dos aditivos comerciais presentes no banho. Idealmente, todos estes precisam ser removidos a concentrações mínimas ou inferiores aos limites estabelecidos pela legislação, porém, esta variedade de espécies dificulta o tratamento.

$$[SO_4^{2-}]_{TOT} = 10.50 \text{ mM}$$

$$[Ni^{2+}]_{TOT} = 13.20 \text{ mM}$$

$$[Cl^-]_{TOT} = 5.47 \text{ mM}$$

$$[B(OH)_3]_{TOT} = 7.30 \text{ mM}$$



**Figura 1** - Diagrama construído utilizando o software HydraMedusa® para um efluente sintético de níquel contendo a concentração de 1% de um banho de níquel Watts.

O elevado potencial poluidor da indústria galvânica se deve, além da presença de metais, pela ocorrência de descarte indevido, e sem tratamento, de efluentes e resíduos caracterizados pela presença de sólidos suspensos, substâncias orgânicas, óleos e graxas entre outros contaminantes<sup>32</sup>. Principalmente em função da poluição ambiental causada



por efluentes contendo metais, a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais restritiva. Por exemplo, o nível máximo permitido de níquel no efluente para descarte é de  $2 \text{ mgL}^{-1}$  no Brasil, de acordo com a Resolução Nacional, CONAMA 430/2011<sup>36</sup>, mas cada unidade federativa e os municípios podem, em suas regulamentações ambientais, restringir este limite, como no caso do estado do Rio Grande do Sul, que por meio da Resolução CONSEMA 128/2006<sup>37</sup>, estabeleceu a concentração de  $1 \text{ mgL}^{-1}$  de níquel no efluente, como limite máximo para descarte.

Visto o impacto ambiental devido ao uso ineficiente de recursos naturais e seu descarte na forma de efluentes, os órgãos reguladores vêm controlando de forma mais rígida a operação de processos galvânicos com o aumento de penalidades econômicas<sup>38</sup> e limitações para o volume de captação de água e descarte de efluentes nos processos de licenciamento da atividade industrial.

Em resposta a estas pressões, a indústria busca processos de tratamento para permitir a recuperação e reuso de metais e água das águas de lavagem<sup>38</sup>. No país, sabe-se do empenho de algumas empresas no uso de tecnologias neste sentido, porém, não há dados publicados na literatura especializada. A remoção de níquel para atingir os parâmetros definidos para descarte apresenta alto custo<sup>35</sup>, por isso, vários processos de tratamento vem sendo sugeridos por pesquisadores para a remoção de níquel de efluentes aquosos além da precipitação química<sup>32,39,40,41</sup> como a adsorção em carvão ativado<sup>33</sup>, zeólitas trocadoras de íons<sup>42</sup>, resinas quelantes ou trocadoras de íons<sup>43,44</sup>, biossorção<sup>9,45,46</sup>, filtração por membranas<sup>33,41,47,48</sup>, ou ainda, processos eletroquímicos de eletrodialise<sup>35,38,44,49</sup>, eletrólise<sup>38,50,51</sup> e eletrodeionização<sup>35,52</sup>. Os estudos realizados pelo grupo de pesquisa do LACOR (UFRGS) empregando a tecnologia de eletrodialise serão apresentados no item 3.3.

### **3.2. Tratamento de efluentes galvânicos**

As técnicas convencionais para tratamento de soluções diluídas contendo íons metálicos na indústria galvânica são a precipitação química e, mais recentemente, a troca iônica<sup>53</sup>. O ajuste de pH é o principal parâmetro para melhorar a remoção de metais por precipitação química<sup>39</sup>. O processo é eficiente no tratamento de soluções contendo concentrações de metais tão elevadas quanto  $1000 \text{ mgL}^{-1}$ <sup>41</sup>. É utilizado principalmente por sua simplicidade, por não demandar equipamentos caros, e

caracteriza-se como um método popular para a remoção de metais de efluentes contaminados.

Entretanto, a precipitação química demanda a adição de produtos químicos e a posterior disposição adequada ou aproveitamento do lodo galvânico gerado<sup>38</sup>, que contém grande quantidade de metais e apresenta um alto custo, pois o valor de disposição soma-se ao valor despendido para adquirir a grande quantidade de produtos químicos que está sendo descartada no lodo. Este, por ser um resíduo perigoso, constitui ainda um passivo ambiental. Além disso, tratamentos prévios e adição de outros produtos químicos são necessários para a remoção de agentes complexantes, que inibem a precipitação dos metais em solução<sup>40,54,55</sup>. O residual de produtos químicos utilizados no tratamento convencional impede o reuso de água.

Em geral, o efluente tratado não atinge os limites mais restritivos fixados por regulamentações locais e mundiais, como as da CONAMA 430/2011 que define uma concentração de níquel inferior a  $2 \text{ mgL}^{-1}$  em efluentes<sup>3641</sup>, por isso, são necessários tratamentos adicionais para atender aos padrões de descarga.

A coagulação-floculação também é aplicada para tratar efluentes contaminados com metais tóxicos. A técnica inclui o ajuste de pH e envolve a adição de sais de ferro e alumínio como coagulantes. A coagulação-floculação é eficiente para concentrações de metais superiores a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ <sup>41,56</sup>. O lodo formado é mais estável que na precipitação química, porém o custo do processo é maior em função do maior consumo de produtos químicos, aumentando também, a geração de lodo<sup>41</sup>.

O efluente tratado, após a separação do lodo galvânico, apresenta grande carga de sais em função dos produtos adicionados no processo de tratamento, impossibilitando, na maioria dos casos, o reuso deste na linha galvânica. Atendendo os requisitos para o descarte de efluentes, este é lançado na rede pública, ou encaminhado para uma etapa de polimento, comumente, nas indústrias brasileiras, são aplicadas resinas de troca iônica, para posterior descarte. As resinas de troca iônica devem ser periodicamente regeneradas com uma solução concentrada de eletrólito, normalmente ácida para resinas catiônicas, e alcalina para aniônicas, gerando outra linha de efluente concentrado que também demanda tratamento<sup>53</sup>.

A inserção de tecnologias limpas pode minimizar, ou até eliminar os resíduos gerados no processo de tratamento<sup>11</sup>, permitindo a recuperação de água e de metais, preservando recursos, água e energia e reduzindo a necessidade de áreas para aterros industriais.

Entre estas tecnologias, são listados, na bibliografia, para o tratamento de efluentes de niquelação: a adsorção utilizando diferentes materiais<sup>34,41,45,57,58,59,60</sup>, a concentração à vácuo<sup>61</sup>, as resinas de troca iônica<sup>55,62,63</sup> e processos de separação por membranas<sup>41</sup> - nanofiltração<sup>33</sup>, ultrafiltração<sup>33,51</sup> e osmose reversa<sup>33</sup> - e eletroquímicos<sup>50,64</sup>, como a eletrólise<sup>64,65</sup>, a eletrólise com membranas<sup>35,41,50</sup> (também chamada de eletro-eletrodialise), processos eletroquímicos combinados com resinas de troca iônica<sup>35,44,52,53,53</sup> e etapas de filtração<sup>51,66</sup> e a eletrodialise<sup>49,67-69</sup>, que será avaliada neste trabalho, e será apresentada no item 3.3.

### 3.3. Eletrodialise

Um dos principais processos de separação por membranas aplicado comercialmente é a eletrodialise (ED)<sup>70</sup>. A tecnologia de eletrodialise foi desenvolvida após a II Guerra Mundial, e suas primeiras aplicações estão relacionadas à dessalinização de água e produção de água potável. O desenvolvimento da técnica possibilitou a sua aplicação nos processos das indústrias de alimentos, fármacos e química, bem como na biotecnologia e tratamento de efluentes<sup>67,71</sup>. Na indústria, este processo de separação pode ser utilizado para concentrar soluções iônicas, deionizar soluções salinas e separar espécies iônicas e não-iônicas<sup>31,32,41,50,68</sup>, entre outros<sup>72</sup>.

A predominância da eletrodialise nestas aplicações se deve a sua elevada eficiência na remoção de íons, principalmente no tratamento de efluentes, somado a vantagens como: espaço reduzido para instalação, curtos tempos de tratamento e, especialmente, minimização da geração de lodo<sup>73</sup>.

A eletrodialise é um processo de separação de massa baseado nos mecanismos de eletromigração e de troca iônica<sup>74</sup>. A eletromigração é induzida pelo campo elétrico aplicado, que atua como força propulsora para o transporte dos íons através da membrana, e a troca iônica envolve a passagem dos íons na fase aquosa através da membrana por forças de atração ou repulsão, devido aos grupos funcionais co-iônicos na superfície da membrana<sup>75</sup>.

### 3.3.1. Membranas íon-seletivas

As membranas íon-seletivas aplicadas em eletrodialise são muito semelhantes às resinas de troca iônica. A diferença entre membranas e resinas está associada às necessidades mecânicas de cada processo: enquanto as resinas são dimensionalmente instáveis e mecanicamente fracas, as membranas são sistemas sólidos reforçados por um material polimérico sintético que confere estabilidade e resistência à pressão resultante do fluxo das soluções na eletrodialise.

As membranas íon seletivas são polímeros com ligações cruzadas que apresentam poros de tamanho molecular, de modo que não permitem o fluxo de volume significativo de água. O interior dos poros apresenta grupos funcionais positivos ou negativos ligados à matriz polimérica, assim, estes poros caracterizam canais iônicos e suas cargas interagem com as cargas dos íons em solução. O íon ligado à membrana (carga fixa) definirá sua seletividade: membranas catiônicas possuem cargas fixas negativas, comumente,  $-\text{SO}_3^-$  e membranas aniônicas, cargas fixas positivas, comumente  $-\text{NR}_3^+$  <sup>76</sup>.

A principal característica das membranas é diferenciar a permeação e migração de uma substância em função das cargas da membrana e da substância <sup>71,77,78</sup>. Idealmente, membranas íon-seletivas de troca iônica permitem apenas a passagem dos respectivos contra-íons (de carga oposta à do grupo funcional fixo), enquanto excluem o fluxo de co-íons <sup>79,80</sup>. Assim, ânions são transportados através de membranas aniônicas, em direção ao ânodo, e cátions se movem através de membranas catiônicas, em direção ao cátodo <sup>31,32,41,49,50,68,71,81-83</sup>.

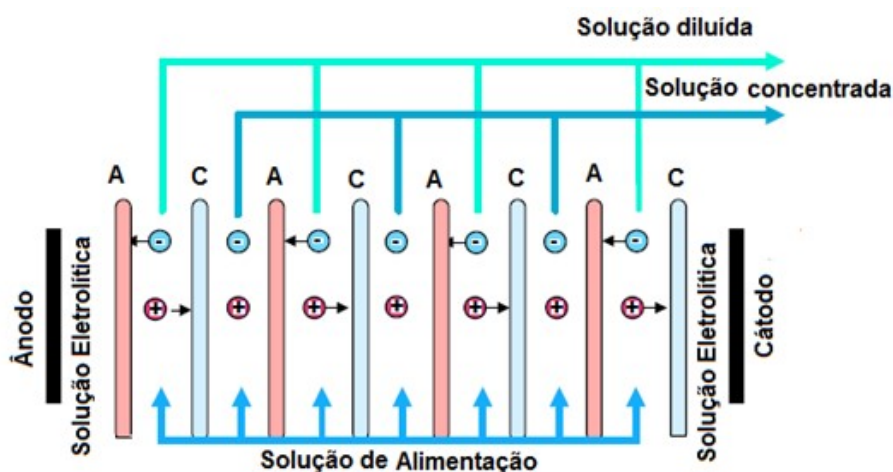
Este efeito de exclusão de co-íons, ou exclusão de Donnan, é um dos principais fatores que definem a seletividade da membrana, e leva ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico entre a membrana e a solução, denominado potencial de Donnan, que pode ser calculado indiretamente, assumindo um equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre a membrana e a solução adjacente <sup>84-87</sup>.

As propriedades necessárias para a aplicabilidade das membranas em eletrodialise incluem: alta seletividade e permeabilidade iônica, baixa resistência elétrica, estabilidade e resistência ao ambiente e temperaturas elevadas, estabilidade química em uma ampla faixa de pH (entre 1 e 10) e na presença de oxidantes e apresentar longa vida útil <sup>68,71</sup>.

### 3.3.2. Sistema de Eletrodiálise

O sistema mais comum de eletrodiálise é baseado no princípio de membranas catiônicas e aniônicas alternadas em células de vários compartimentos, organizadas em sistema do tipo filtro-prensa, com o objetivo de formar canais entre as membranas, através dos quais, as soluções sendo tratadas circulam<sup>88</sup>. Entre esses canais, são colocados espaçadores, normalmente poliméricos, que têm a função de manter um fluxo turbulento. Os eletrodos (cátodo e ânodo) situam-se nas extremidades do *stack*, em contato com uma solução de alta condutividade para lavagem dos eletrodos<sup>54,89</sup>.

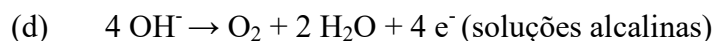
Durante o tratamento por eletrodiálise, a direção do transporte e a taxa de transporte para cada íon dependem de sua carga elétrica e mobilidade, além da condutividade da solução, concentração relativa e potencial aplicado<sup>90</sup>. Ao final do tratamento da solução por ED, são geradas duas novas soluções, uma mais concentrada e outra mais diluída que a solução inicial<sup>91</sup>. O mecanismo de operação da ED é demonstrado na Figura 2.



**Figura 2** – Operação da ED com 6 compartimentos. (Adaptado de <sup>92</sup>.)

Os compartimentos que estão em contato com os eletrodos são, normalmente, independentes e não estão em contato com as soluções de trabalho, visando minimizar os efeitos das reações que ocorrem no cátodo e no ânodo sobre o desempenho do processo. No cátodo, a reação mais comum é a de formação de H<sub>2</sub> ((a) e (b)). Enquanto que, no ânodo, ocorre a reação de formação de O<sub>2</sub> ((c) e (d)).

- (a)  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (soluções ácidas)
- (b)  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  (soluções alcalinas)
- (c)  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  (soluções ácidas)



Normalmente, nos compartimentos dos eletrodos, são utilizadas soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por apresentarem alta condutividade elétrica e não formar produtos de reação indesejáveis<sup>93</sup>.

Nos sistemas de ED para o tratamento de efluente de níquel, foi observado o transporte de níquel através de membranas aniônicas, provavelmente ligado a dois íons sulfato, e este transporte pode ocasionar a deposição de metal no cátodo da célula, reduzindo a área útil do eletrodo, elevando a resistência elétrica do sistema e afetando sua eficiência em relação ao transporte e consumo energético<sup>1,2</sup>.

### 3.3.3. Avaliação da técnica de eletrodialise

A eficiência da ED é identificada por duas grandezas: a extração percentual e a eficiência de corrente. A extração percentual de cada espécie iônica da solução é calculada usando a seguinte expressão<sup>31,76</sup>.

$$\text{EP}\% = [(M_i^0 - M_i^f)/M_i^0] \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que  $M_i$  é a massa da espécie  $i$  e o subscrito 0 e  $f$  corresponde ao tempo inicial e final do ensaio.

Já a eficiência de corrente pode determinar a relação entre a corrente aplicada, o consumo de energia e o transporte iônico. A equação 2 representa a razão entre a quantidade de íons de interesse transferidos e a quantidade total de íons a transferir<sup>49,94</sup>:

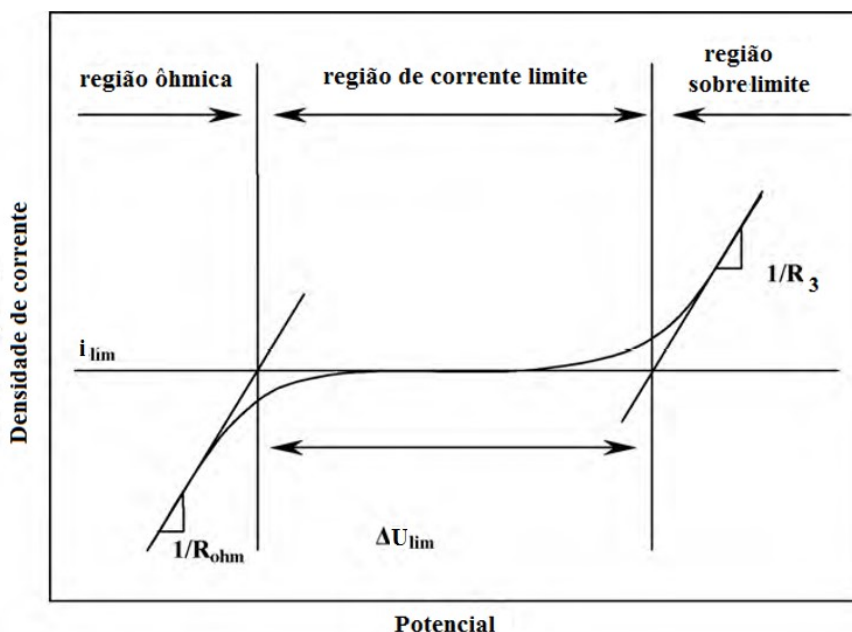
$$\text{EC}\% = z_j \cdot F \cdot V \cdot \Delta C / n_m \cdot I \cdot \Delta t \quad (\text{Equação 2})$$

Em que  $z_j$  é a valência do íon (para o níquel,  $z_j = 2$ ),  $F$  é a constante de Faraday (96.500 C),  $V$  é o volume de eletrólito (L),  $\Delta C$  é a variação da concentração de mols ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) transferidos durante o tempo de ensaio,  $\Delta t$  (em segundos), em função do número de pares de membranas,  $n_m$ , e  $I$  é a corrente aplicada (A).

Na aplicação da eletrodialise há vários parâmetros importantes que estão diretamente relacionados ao design do processo e que têm forte influência no desempenho técnico e econômico da ED, como a densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ), a resistência elétrica do *stack* e perdas de pressão hidrodinâmica no fluxo de solução. Considerada o ponto de partida para o processo de tratamento, a densidade de corrente limite merece destaque, e será apresentada no item a seguir.

### 3.3.4. Densidade de corrente limite

A curva corrente-potencial fornece além da densidade de corrente limite, informações sobre a resistência do sistema contra o transporte iônico, a influência da natureza da membrana e a espessura da camada limite de difusão. O gráfico pode ser dividido em três regiões distintas, baseadas na inclinação da curva<sup>69,73,87,95</sup>.



**Figura 3** – Curva corrente potencial, refletindo a relação entre a corrente aplicada e o potencial medido na superfície da membrana, na interface membrana solução<sup>73,87,95,96</sup>.

- Região Ôhmica: Em baixas densidades de corrente, a corrente apresenta uma relação linear com o potencial da membrana, o que implica que a penetração do fluxo de íons através da membrana aumenta proporcionalmente com o campo elétrico. Nesta região é possível extrair o valor da resistência ôhmica ( $R_{ohm}$ ) da membrana ( $U_m = I \times R$ ).

- Região de corrente limite ou platô: Quando a densidade de corrente limite é alcançada, a concentração de contra-íons se aproxima de zero próximo à membrana (ocorre a polarização por concentração) e a resistência do sistema aumenta continuamente. Este fenômeno pode ser atribuído ao fato que a velocidade da migração de íons através da membrana é maior que a da difusão molecular dos íons na solução. Nesta condição, a densidade de corrente da ED é mantida constante e o gráfico apresenta um platô ( $\Delta U_m$ ).

-Região de corrente superior à limite: O potencial elétrico aumenta, assim como a densidade de corrente. A resistência do sistema membrana/solução nesta região também pode ser aproximada ao inverso da inclinação desta região da curva, e é chamada de resistência da terceira região ( $R_3$ ). Este aumento é atribuído a diversos efeitos: hidrólise da água, eletroconvecção e alterações na camada limite de difusão. No caso de hidrólise da água na interface membrana/eletrólito, ocorre a liberação de grande quantidade de íons  $H^+$  e  $OH^-$  para a solução; estes íons podem romper a camada limite de difusão (CLD) na interface com a membrana, que leva a um aumento na densidade de corrente.

A densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ,  $A.m^{-2}$ ) depende da concentração do sal no seio da solução,  $C_0$  ( $mol.L^{-1}$ ), do coeficiente de difusão do sal na solução,  $D_{sal}$  ( $m^2.s^{-1}$ ), da carga do contra-íon,  $z_j$ , da constante de Faraday,  $F$  ( $A.s.mol^{-1}$ ), espessura da camada limite,  $\delta(m)$ , e do número de transporte do contra-íon na membrana,  $t_j^m$ , e na solução,  $t_j^s$ , conforme a equação de Peers<sup>85,97</sup>.

$$i_{lim} = \frac{C_0 D_{sal} z_j F}{\delta(t_j^m - t_j^s)} \quad \text{(Equação 3)}$$

No processo de eletrodialise, as condições de operação são geralmente restritas pela densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ). Quando o valor de  $i_{lim}$  é excedido, a polarização por concentração se intensifica, e a concentração de contra-íons na superfície da membrana em contato com a solução diluída se torna nula, formando uma camada limite, uma região onde a análise do processo global é limitada pela transferência de massa, que leva a elevados valores de potencial de célula<sup>98</sup>. Os problemas operacionais podem ser causados pela polarização por concentração, *fouling* e *scaling* nas membranas e transporte de água através das membranas devido a efeitos de electroosmose<sup>71,94</sup>.

Como a eletrodialise é uma técnica bem estabelecida, inclusive com um grande número de publicações do grupo do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais Metálicos (LACOR), dispensa-se, neste momento, uma descrição mais aprofundada sobre a ED, parâmetros e problemas operacionais, que serão discutidos na apresentação dos resultados.

Entre os estudos já desenvolvidos no LACOR, destacam-se, nos últimos 15 anos, desde a preparação de membranas<sup>77,83</sup>, até a aplicação de membranas produzidas e comerciais no tratamento de efluentes industriais diversos por eletrodialise<sup>31,74,81,83,89,95,99-101</sup>, associada ou não a outras tecnologias como a fotoeletrooxidação<sup>81,99</sup>



e a nanofiltração<sup>99</sup>, e variantes da ED, como a eletrodialise reversa (EDR)<sup>78</sup>, além de estudos sobre o transporte iônico através das membranas utilizando a técnica de cronopotenciometria<sup>93,96,102</sup>.

Entre as vantagens do uso da técnica de eletrodialise, destaca-se<sup>70,71</sup>:

- Não é necessário o uso de reagentes em comparação aos tratamentos convencionais.

- Substâncias iônicas dissolvidas que não podem ser separadas por tratamentos convencionais são removidas na ED.

- O eletrólito pode ser concentrado em até 20 % ou mais.

- Os diluídos podem ser obtidos com concentrações inferiores a 100 ppm.

- Pode ser obtida uma razão concentrado/diluído de ~100.

- Nanoeletrólitos podem ser separados por exclusão, ou não ser afetados na ED.

- As membranas de troca iônica são duráveis (aplicações indicaram 5-8 anos)<sup>71</sup>

- Alta eficiência de corrente pode ser alcançada.

- Diferente das resinas de troca iônica, não é necessária a regeneração periódica.

- Íons multivalentes e complexos podem ser rejeitados.

- Centenas de pares de membranas podem compor o stack com apenas um par de eletrodos.

- Permite o processo contínuo e com alta taxa de fluxo.

- O tratamento de efluentes ocorre sem que o poluente mude de fase.

- Processos híbridos podem otimizar o tratamento e aumentar a eficiência da separação. Por exemplo, a inserção de resinas de troca iônica entre membranas, a adoção de uma configuração de membranas que permita a eletrodeposição do metal removido da solução diluída no cátodo selecionado para tal.

### ***3.3.5. Eletrodialise no tratamento de efluentes de niquelação***

Uma das aplicações mais importantes da técnica de eletrodialise em sistemas de tratamento de efluentes é no processamento de águas de lavagem da indústria galvânica, que permite uma reciclagem completa da água tratada e dos íons concentrados durante o tratamento.

Possui uma grande vantagem em comparação às colunas de troca iônica e à osmose inversa, pois as membranas de ED são mais estáveis à temperatura e pH das

soluções e ao fluxo concentrado em íons. Em relação à eletrólise, em que o metal a recuperar é depositado no eletrodo, a vantagem da ED está na recuperação de uma solução rica em metais que pode ser adicionada ao banho em operação, enquanto que, o metal depositado, precisa ser dissolvido para retornar ao banho. Uma das limitações da ED para soluções galvânicas é não ser possível recuperar os componentes aditivos dos banhos, em geral, compostos orgânicos, se estes não estiverem ionizados<sup>71</sup>. Análises das soluções concentradas obtidas em ensaios em escala de bancada, porém, indicaram que, para os efluentes avaliados, os compostos inorgânicos foram transportados através das membranas e permaneceram na solução concentrada, sem a presença de orgânicos na solução diluída<sup>2</sup>.

A recuperação de níquel de águas de lavagem de processos de eletrodeposição por ED permite o reuso dos sais de níquel e da água. A seguir, são apresentados brevemente, estudos e resultados obtidos no tratamento de soluções reais e sintéticas de banhos de níquel Watts e suas águas de lavagem.

Os primeiros trabalhos que demonstraram o sucesso da aplicação da eletrodialise para efluentes e banhos contendo níquel são datados de 1972<sup>103</sup>, e vêm motivando a aplicação industrial e pesquisas para aumentar a eficiência do tratamento. Tison e Mikhail<sup>104</sup> avaliaram a ED sob baixa corrente elétrica para recuperar e reciclar níquel (e seus sais) de efluentes diluídos. Os resultados mostraram que o níquel, em concentrações típicas da água de lavagem ( $\sim 3 \text{ g.L}^{-1}$ ), pode ser transferido eletricamente através das membranas comerciais avaliadas diretamente ao banho de eletrodeposição ( $7,2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Ni}$ ). A recuperação se deu com uma eficiência de corrente média de 90% utilizando baixas densidades de corrente ( $3 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Com densidades de corrente menores, a eficiência caiu em função da difusão do níquel pelas membranas (sem a aplicação de corrente ao sistema foi observado o transporte de níquel por difusão através da membrana catiônica de  $7,1 \times 10^{-5} \text{ g h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ). Níquel e água co-transportada são reciclados como uma solução relativamente concentrada, que não causa diluição no banho.

Bernardes e colaboradores<sup>31</sup> avaliaram o efeito da agitação, da densidade de corrente e do pH do efluente em células de ED de dois compartimentos no tratamento de um efluente sintético baseado na composição de um banho de níquel Watts. A solução contendo  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de níquel foi inserida no compartimento anódico separado por uma membrana catiônica, do compartimento catódico, onde havia uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M. Em pH 1,5 foi verificada uma maior extração percentual ( $E_p\%$ ) de Ni

aplicando  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Já em pH mais ácido, ocorreu a competição de íons  $\text{H}^+$  por  $\text{Ni}^{2+}$ , reduzindo a  $\text{Ep}\%$  de níquel, independente da densidade de corrente aplicada. Em pH 5, foi necessária a agitação do efluente, para evitar a precipitação de níquel sobre a membrana (*scaling*). A aplicação de  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  foi mais vantajosa que  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , apresentando a mesma  $\text{Ep}\%$ . Em uma solução contendo uma mistura de metais ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a  $\text{Ep}\%$  de cada íon diminuiu em comparação a soluções individuais, em função da competição entre os íons.

Bouhindel e Rumeau<sup>105,106</sup> investigaram a ocorrência de *fouling* nas membranas e o comportamento dos componentes das águas de lavagem do processo de niquelação na indústria galvânica durante a ED para recuperação de água e sais de níquel. Os estudos indicam um comportamento diferenciado do pH da solução diluída para a ED de  $\text{NiCl}_2$  e de  $\text{NiSO}_4$ , e o efeito cumulativo do ácido bórico sobre as membranas, causando *fouling*, o que pode gerar um problema em plantas de ED no tratamento do efluente de níquel. Como o bloqueio observado pelos pesquisadores não foi causado por matéria orgânica, e sim por ácido bórico, este pode ser denominado *scaling*.

Koene e Janssen<sup>50</sup> estudaram um processo de eletrodialise em que um eletrodo de difusão de gás foi empregado como cátodo bidimensional e uma placa de Pt/Ti como ânodo; uma membrana catiônica e uma aniônica separavam os três compartimentos da célula. As soluções dos eletrodos, sendo de ácido sulfúrico, conferiam alta condutividade e preveniam a deposição de níquel no cátodo. Os resultados indicaram, no tratamento de uma solução de sulfato de níquel, que num eletrodo de  $30 \text{ cm}^2$  e densidade de corrente de  $23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , a eficiência de corrente média foi de 80%.

Taghdirian e colaboradores<sup>52</sup> apresentam a eletrodeionização (eletrodialise associada à troca iônica) para a separação seletiva de íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  contidos em soluções diluídas. Explorando a maior estabilidade química do complexo EDTA-Ni, o EDTA (ácido etileno di-amino tetra-acético) foi adicionado na solução a tratar. A célula de três compartimentos era separada por duas membranas catiônicas, e o compartimento central foi preenchido por resina de troca de cátions, utilizando aço inox como cátodo e o ânodo de Pt/Ti. Ácido sulfúrico 0,05 M foi empregado como eletrólito. O estudo verificou a maior eficiência da recuperação seletiva dos metais na eletrodeionização em comparação à ED, mesmo com a adição de EDTA em ambos os métodos. O níquel permanece em solução complexado e com carga negativa, visto que o efeito de exclusão de Donnan impede sua passagem pelas membranas e resina catiônicas, enquanto o cobalto atinge a resina.

Tendo em vista a vasta aplicação da ED para tratar efluentes de níquel em escala industrial, em trabalhos do grupo de pesquisa do LACOR, foi avaliado o efeito de diversos parâmetros no tratamento de efluentes sintéticos e águas de lavagem, provenientes de processos industriais: densidade de corrente limite<sup>107</sup>, tipo de membrana<sup>93,96,101</sup> e configuração do sistema de eletrodialise<sup>108-110</sup>, presença de aditivos orgânicos<sup>111-113</sup> e avaliação da qualidade das soluções obtidas após o tratamento por eletrodialise<sup>2,114</sup>, no revestimento e na lavagem de peças<sup>115,116-117</sup>.

Na sequência de pesquisas realizadas nos últimos quatro anos<sup>2,107-119</sup>, que contemplam a eletrodialise e diversas aplicações visando o reuso de água, além de confirmar a eficiência da eletrodialise no tratamento do efluente de níquel, foram verificadas peculiaridades importantes para o uso da eletrodialise em escala industrial para este tipo de efluente:

- Observou-se o transporte dos aditivos orgânicos através da membrana aniônica, indicando que estes estão em sua forma iônica no efluente, e as moléculas ionizadas têm tamanho inferior ao diâmetro dos canais iônicos existentes no interior das membranas, tanto para o efluente real, como para o efluente sintético. Este fato soma-se às vantagens da eletrodialise, não apenas na recuperação da água, do metal e sais do banho, mas também dos aditivos, para os casos avaliados.

- Verificou-se ainda o transporte de pequena concentração de níquel através de membranas aniônicas em direção ao ânodo, e que este transporte se deu para duas membranas comerciais distintas. Tal transporte para a solução dos eletrodos foi parcialmente reduzido quando a configuração do *stack* foi alterada para que ambos os compartimentos dos eletrodos fossem isolados por membranas aniônicas.

- O transporte de níquel através das membranas aniônicas foi inicialmente conferido à possibilidade de formação de ligações químicas estáveis e complexos de níquel com aditivos orgânicos, porém, este transporte ocorreu em soluções sintéticas sem aditivos. Outra investigação foi em relação à ocorrência de boratos, que poderiam ligar-se ao níquel e formar complexos de carga negativa. Entretanto, os ensaios realizados com soluções sintéticas de efluente de níquel na ausência de ácido bórico também indicaram o transporte de níquel por membranas aniônicas.

- O tratamento de diversas soluções sintéticas - com variação de componentes - e efluentes reais, e a elaboração de diagramas de equilíbrio químico, com o uso do software HydraMedusa®, indicou que o transporte de níquel pode

estar relacionado à ocorrência do complexo  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , mesmo em baixas concentrações, em determinadas condições de pH da solução, o que não pode ser evitado no tratamento de efluentes industriais, visto que o banho de níquel decorativo é majoritariamente composto por sulfato de níquel<sup>2</sup>.

As avaliações realizadas indicaram a necessidade de determinação e otimização dos parâmetros operacionais para aumentar a eficiência do processo de eletrodialise para a recuperação de materiais, redução de custos econômicos e minimização de danos ambientais relacionados a processos galvânicos. Estudos aprofundados em relação ao transporte iônico das diferentes espécies que compõem o banho galvânico através das membranas íon-seletivas podem auxiliar no esclarecimento de fatos observados durante o tratamento, e no ajuste de condições para minimizar a ocorrência de polarização do sistema e o transporte indesejado de espécies, como o caso do níquel por membranas aniônicas.

A técnica de caracterização eletroquímica denominada cronopotenciometria e a análise das curvas corrente potencial são ferramentas eficientes para investigar as propriedades das membranas – que são a unidade fundamental da célula de eletrodialise – e para compreensão do transporte de íons através das membranas íon seletivas, conforme apresentado a seguir.

### **3.4. Cronopotenciometria**

A caracterização dinâmica de membranas de troca iônica é útil para identificar e compreender os diferentes mecanismos de transporte envolvidos quando os íons atravessam as membranas sob o efeito do campo elétrico aplicado. A caracterização destas membranas sob a imposição de corrente é importante para explicar o real comportamento das membranas no sistema de eletrodialise. As propriedades mais importantes, relacionadas à seletividade e à resistência elétrica da membrana, podem ser obtidas por técnicas eletroquímicas, e são afetadas por fatores como a estrutura e a composição da membrana, as características do eletrólito e pela cinética relacionada ao processo de transferência de massa<sup>95</sup>.

A cronopotenciometria, desenvolvida por Sand para a avaliação da variação na concentração de uma espécie eletroativa com o tempo, na zona interfacial entre a

solução e o eletrodo, tem sido útil para muitas aplicações analíticas, incluindo a avaliação de parâmetros cinéticos que são direta ou indiretamente associados com processos de transferência de carga<sup>120</sup>, e é frequentemente utilizada para investigar efeitos cinéticos, absorção e fenômenos de transporte próximos à superfície dos eletrodos<sup>87,121,122</sup>.

Apesar de sua permeseletividade (que possibilita a permeabilidade e o transporte de íons em função da carga elétrica dos grupos funcionais fixos), membranas de troca iônica tem comportamento similar a eletrodos. Sendo assim, o método também vem sendo utilizado para estudar propriedades da membrana a partir da análise de variação da concentração de um íon transferido da zona interfacial de um lado da membrana de troca iônica para o outro lado<sup>120,122,123</sup>.

As medidas cronopotenciométricas fornecem informações importantes sobre a heterogeneidade das membranas, condutividade elétrica, e valores de permeseletividade e número de transporte, além de uma medida indireta das mudanças na composição do eletrólito que ocorrem na interface membrana-solução, permitindo o estudo dos efeitos causados pela polarização por concentração (dissociação das moléculas de água, convecção gravitacional e eletro-convecção), *fouling* e *scaling* e propriedades das membranas com múltiplas camadas, particularmente membranas bipolares<sup>95,120</sup>.

### **3.4.1. Princípio da técnica**

Quando uma corrente elétrica é aplicada a dois eletrodos posicionados nas extremidades de uma célula eletroquímica, contendo ao menos uma membrana de troca iônica que separa dois compartimentos que contém a mesma solução, o transporte de íons e, conseqüentemente, a polarização por concentração próxima à membrana ocorrem até um estado pseudo-estacionário ser alcançado<sup>87</sup>.

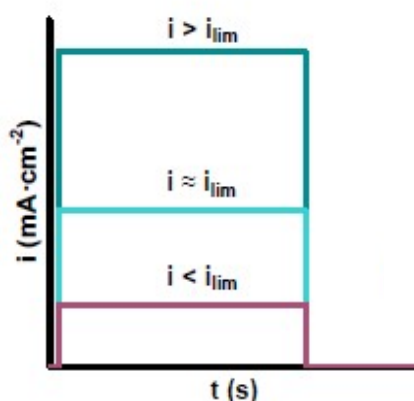
Quando uma densidade de corrente constante é aplicada ao sistema, este processo pode ser visualizado como uma mudança no potencial da membrana com o tempo. Diferenças no potencial elétrico indicam diferenças no comportamento do transporte de íons, assim, a cronopotenciometria permite uma visão do processo de transporte iônico na membrana e nas soluções adjacentes<sup>87,95,120</sup>.

A forma de uma curva cronopotenciométrica é dependente da densidade de corrente aplicada, podendo existir três respostas diferentes, uma para densidades de corrente inferiores à densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ), uma para densidades aproximadamente iguais e outra para densidades superiores à densidade de corrente limite<sup>124</sup>, apresentadas na Figura 4.

Sob a aplicação de baixos valores de densidade de corrente ( $i < i_{lim}$ ), a resposta da variação do potencial da membrana (Figura 4c) é muito rápida, e praticamente igual ao do pulso de corrente (Figura 4a). No início do pulso de corrente verifica-se um aumento imediato no potencial ( $U_m$ ) registrado no cronopotenciograma, que é associado à resistência ôhmica do sistema membrana-solução. O aumento do potencial com o tempo, durante a aplicação deste pulso de corrente, é muito pequeno e  $U_m$  permanece quase constante até a corrente ser interrompida.

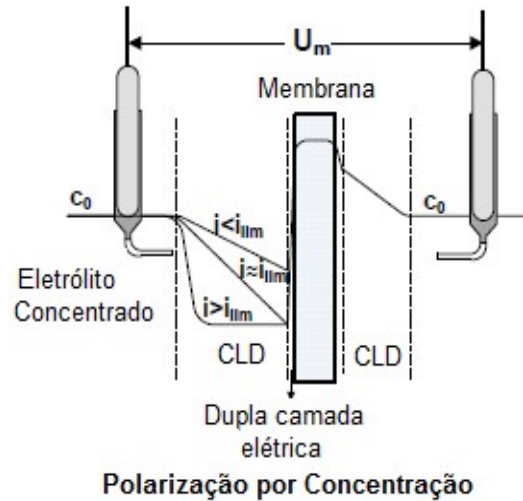
Porém, quando a densidade de corrente aumenta ( $i \sim i_{lim}$ ), a concentração de contra-íons da solução diluída na região próxima à superfície da membrana (Figura 4b), diminui de forma mais rápida, e este aumento na corrente pode levar à condição de limitação do transporte de íons, até a concentração de contra-íons se aproximar de zero, junto à superfície da membrana. A escassez de íons nesta região causa um aumento na resistência elétrica do sistema membrana-solução e um aumento abrupto do potencial da membrana é registrado. Esta densidade de corrente característica, em que a concentração de contra-íons na solução diluída junto à superfície da membrana se torna nula, é a chamada “corrente limite” ( $i_{lim}$ )<sup>87,95,96,98,102,120,123,125</sup>.

a)

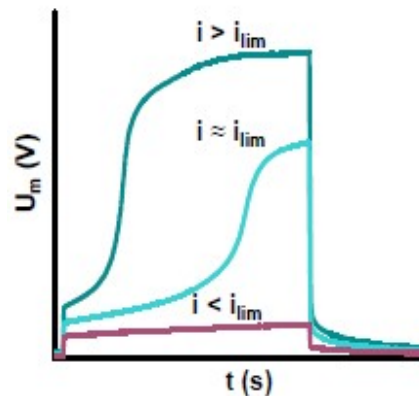


Aplicação de pulsos de corrente

b)



c)



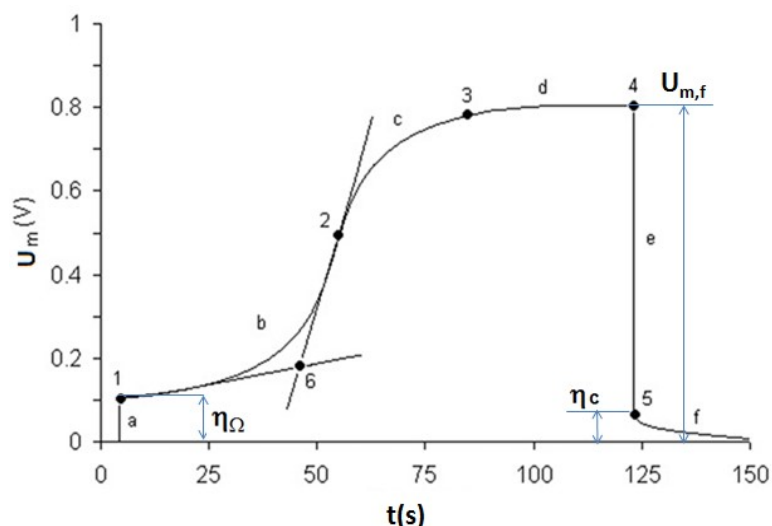
**Cronopotenciograma**

**Figura 4** - Correlação entre a corrente aplicada (a), os perfis de concentração do contra-íon próximo à superfície da membrana (b) e a resposta de variação do potencial da membrana registrada em função do tempo (c)<sup>126</sup>.

Se a densidade de corrente é aumentada além do valor limite, um aumento acentuado no potencial é registrado em um tempo de transição mais curto, pois o esgotamento de íons ocorre mais rapidamente. Além disso, a espessura da camada limite de difusão (CLD) também pode aumentar em valores de  $i > i_{lim}$ , e o valor final do potencial ( $U_m$ ) ser ainda maior<sup>126</sup>.

Quando uma densidade de corrente suficientemente alta, que excede a  $i_{lim}$ , é aplicada, curvas similares à apresentada na Figura 5 são obtidas<sup>127</sup>.





**Figura 5** – Exemplo de uma curva cronopotenciométrica obtida para uma membrana sob a aplicação de uma densidade de corrente superior à limite – seções e pontos característicos. (Adaptado<sup>95,127</sup>).

Região a: O potencial através da membrana medido na interface membrana-solução é zero quando não há aplicação de corrente elétrica. Quando a corrente é aplicada, a resposta imediata de aumento no potencial é devida à resistência ôhmica inicial do sistema membrana-solução entre as pontas dos capilares para medida de potencial ( $\eta_{\Omega}$ )<sup>87,123,128</sup>. Este valor de potencial corresponde ao ponto 1, que limita esta primeira região<sup>95</sup>.

Região b: Após este aumento abrupto inicial, é observado um aumento muito lento no potencial decorrente da resistência ôhmica até o ponto de inflexão, 2. Isto se deve à redução na concentração da solução diluída próxima à superfície da membrana, governada principalmente pelo processo de eletro-difusão<sup>95,129</sup>, e pela possível formação de pequenos gradientes de concentração<sup>124</sup>. Nos casos em que a densidade de corrente aplicada é inferior à  $i_{lim}$ , esta região alcança o potencial total da membrana, sem que o cronopotenciograma apresente a região c<sup>126</sup>.

Região c: Esta região ocorre com o esgotamento dos íons na camada próxima à superfície da membrana, na interface solução diluída/membrana. Quando a concentração do eletrólito nesta região for igual a zero, ocorre um rápido aumento de potencial, causado pela resistência do transporte na camada limite (polarização por concentração). O instante em que ocorre esse rápido aumento é chamado *tempo de transição* ( $\tau$ ) (que será apresentado a seguir) e a diferença de potencial é determinada a

partir do ponto de inflexão (ponto 2) <sup>87,124</sup>. Após passar pelo ponto 2, diferentes mecanismos atuam na transferência de massa do seio da solução para a superfície da membrana, principalmente a convecção <sup>95,129</sup>. O ponto em que este aumento de potencial inicia, corresponde ao final do tempo de transição, e pode ser determinado a partir da interseção das tangentes das regiões b e c da curva (ponto 6) <sup>87</sup>. Outros autores consideram o ponto de inflexão da curva, o ponto 2, como o valor do tempo de transição, obtido a partir da primeira derivada da equação da curva ( $dU_m/dt \times t$ ) <sup>95-97, 125,129,130</sup>.

De acordo com Pimenskaya <sup>127</sup> os valores de tempo de transição determinados pelo método da tangente das curvas entre as regiões de lento e rápido aumento de potencial (mudança do transporte governado pelo mecanismo de difusão para o de convecção) divergem do valor de tempo de transição determinado pelo ponto de inflexão. Não há uma resposta sobre qual o método mais correto para determinar o tempo de transição, mas, neste trabalho, foi considerado o valor obtido pelas tangentes.

Região d: Após o aumento agudo no potencial ( $U_m$ ), o sistema atinge um estado pseudo-estacionário (ponto 3) onde o potencial não mais varia com o tempo, e permanecerá praticamente constante ( $U_{m,f}$ ) até a corrente cessar (ponto 4) <sup>87,95,124,126</sup>.

Região e: Queda de potencial imediata registrada quando da interrupção de corrente, a variação de potencial entre os pontos 4 e 5 correspondente ao sistema polarizado. O potencial cai abruptamente, mas alcança um valor diferente de zero; este valor que permanece imediatamente após a interrupção da corrente representa o sobrepotencial de concentração ( $\eta_c$ ), que resulta de diferentes perfis de concentração criados em ambos os lados da membrana, durante a imposição de corrente <sup>87,123,128</sup>. Segundo Sow e Shukla (2013) <sup>123</sup>, o potencial registrado nesta região,  $\eta_c$ , é a soma da resistência à transferência de massa nos dois eletrodos e na membrana (o sobrepotencial combinado de transferência de massa).

Região f: A última região da curva cronopotenciométrica corresponde ao processo de relaxação associado com o equilíbrio da concentração dos eletrólitos em seus respectivos compartimentos por processos de difusão (desaparecimento da camada limite de difusão) <sup>95,126,127</sup>.

Durante as medidas cronopotenciométricas, a concentração da solução na interface com a membrana diminui, e após um determinado período de tempo (conhecido como tempo de transição,  $\tau$ (s)), torna-se nula. Teoricamente, assumindo o

controle do transporte por eletro-difusão e a ausência de convecção, o que permite um crescimento ilimitado da corrente limite de difusão próximo à membrana, o tempo de transição, como uma função da densidade de corrente aplicada, pode ser obtido da Equação 4, que é equivalente à equação de Sand<sup>87,95,127</sup>:

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left( \frac{C_0 z_j F}{t_j^m - t_j^s} \right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que  $D$  é o coeficiente de difusão do sal em solução ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração do sal em solução ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $z_j$  é a carga do contra-íon,  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{A.s.mol}^{-1}$ ),  $i$  a densidade de corrente ( $\text{A.m}^{-2}$ ), e  $t_j^m$  e  $t_j^s$ , o número de transporte do contra-íon na membrana e na solução, respectivamente.

Como o tempo de transição pode ser extraído da curva cronopotenciométrica gerada para cada corrente aplicada, a equação 4 pode ser utilizada para determinar o número de transporte de um íon na membrana<sup>87</sup>.

O número de transporte de um íon é definido como a corrente consumida por um íon específico em relação à corrente total. No caso de uma membrana 100 % permisseletiva, toda a corrente aplicada à membrana é consumida pelos contra-íons, que tem um número de transporte igual a 1. Consequentemente, co-íons tem número de transporte na membrana igual a zero<sup>87</sup>.

Além da determinação do número de transporte dos íons através da membrana<sup>87,96,123,130</sup> os cronopotenciogramas fornecem informações sobre a heterogeneidade das membranas<sup>87,96,130</sup> (áreas condutoras e não condutoras), a formação de *fouling* e *scaling* sobre as membranas<sup>73,120</sup>, efeitos associados à polarização por concentração<sup>130</sup>, e propriedades de transporte para membranas bipolares<sup>96</sup>. Tais aplicações serão apresentadas junto à discussão dos resultados, de acordo com sua ocorrência. Neste momento, destaca-se a determinação da densidade de corrente limite através da obtenção de curvas corrente-potencial a partir dos dados dos cronopotenciogramas.

### 3.4.2. Curvas corrente Potencial e Densidade de corrente Limite

A densidade de corrente limite pode ser calculada utilizando equação 3, e experimentalmente obtida a partir da construção de curvas corrente-potencial,

apresentada anteriormente, na Figura 3, relacionando a densidade de corrente aplicada e os valores de potencial alcançados em cada cronopotenciograma, na região em que o potencial não varia mais, independentemente do tempo (ponto 4, região d, Figura 5).

Em um processo de eletrodialise, é aplicada corrente inferior à corrente limite, para minimizar a ocorrência do fenômeno de polarização por concentração<sup>54</sup>. Se na ED a densidade de corrente limite for ultrapassada, sem a adequação de parâmetros e modos de operação especiais para esta condição, haverá diminuição da eficiência do processo, pois ocorrerá aumento na resistência elétrica da solução e dissociação da água, que provocarão a precipitação e bloqueio da superfície da membrana, reduzindo a extração e causando o aumento no consumo de energia<sup>131</sup>.

### ***3.4.3. Aplicação da análise cronopotenciométrica na caracterização de sistemas membrana/solução***

Como se pode verificar ao longo desta revisão bibliográfica, a técnica cronopotenciométrica tem sido utilizada na avaliação de parâmetros operacionais em sistemas utilizando membranas de troca iônica, com o objetivo de relacionar os dados obtidos a sistemas de eletrodialise<sup>132</sup>. Porém, na maior parte dos casos, são avaliadas soluções de sais simples, mono<sup>87,120,130</sup> ou bi-componentes<sup>75,98,102,125</sup>, mais recentemente, publicações têm abordado soluções multicomponentes, visando a aplicação da eletrodialise no tratamento de efluentes industriais<sup>69,73,75,125</sup>.

Em se tratando de soluções contendo níquel, pesquisas anteriores<sup>69,75,96,98,102</sup> já contemplaram a avaliação do transporte de íons através de membranas catiônicas, para soluções de diferentes composições, conforme brevemente apresentado a seguir. O que se observa, porém, é que a membrana aniônica, nestes sistemas, é pouco estudada.

O transporte de níquel através da membrana catiônica e o efeito de espécies como o sulfato, o cloreto, a presença de ácido bórico, cloreto de amônio e outros íons metálicos foram avaliados através de técnicas cronopotenciométricas<sup>96,102</sup>. Os autores determinaram uma densidade de corrente limite de 2 mA.cm<sup>-2</sup> para soluções de NiSO<sub>4</sub> (1400 ppm Ni) e de 2,86 mA.cm<sup>-2</sup> em soluções de NiCl<sub>2</sub> (1400 ppm Ni). Apesar da maior corrente limite, o número de transporte de níquel é menor em meio cloreto. O número de transporte para o níquel em meio sulfato através da membrana foi similar para concentrações entre 0,01 e 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, mas este valor diminui com o aumento da

concentração de  $H^+$  na solução, visto que íons  $H^+$  competem com o  $Ni^{2+}$  na transferência de corrente. Não foi verificada interferência do  $H_3BO_3$  na ED de soluções de  $NiCl_2$ , pois não ocorreu alteração no número de transporte do níquel, ao contrário, a presença do ácido bórico minimiza a dissociação da água e alterações de pH no sistema. Já com  $NH_4Cl$  e outros metais o número de transporte do níquel diminui pela competição com os íons  $NH_4^+$  e demais cátions em solução.

A competição entre íons  $H^+$  e  $Ni^{2+}$  em soluções sintéticas contendo ácido crômico foi avaliada para condições de corrente igual, inferior e superior à corrente limite do sistema<sup>69</sup>. Um aumento do transporte de níquel em condições de corrente superior à corrente limite foi identificado em função do fenômeno de eletroconvecção. Porém, em baixas razões de concentração  $Ni^{2+}/H^+$ , a aplicação de densidades de corrente elevadas causa um aumento no consumo energético. A análise da região platô da curva corrente-potencial indicou que a ocorrência de íons  $Ni^{2+}$  promove o aparecimento de vórtices eletroconvectivos, enquanto que íons  $H^+$  dificultam a eletroconvecção, para as soluções avaliadas<sup>69</sup>.

Observa-se, na revisão da literatura, que cada vez mais os processos de eletrodialise encontram aplicação na indústria galvânica, no tratamento de banhos e águas de lavagem de processos de eletrodeposição de níquel e de outros metais.

Quanto à caracterização eletroquímica dos sistemas membrana-solução, verifica-se uma ampla gama de estudos cronopotenciométricos para avaliação do transporte de íons de sais simples através de membranas catiônicas e aniônicas, ou íons metálicos, através de membranas catiônicas.

Porém, quando se avalia o uso da técnica de eletrodialise para o tratamento de efluentes, principalmente os da indústria de tratamento de superfícies, as soluções em contato com as membranas de troca iônica são multicomponentes e apresentam, além dos metais, diversos outros cátions e ânions, além de compostos orgânicos. Assim, mais que determinar o tempo de transição de cada íon em particular busca-se, a partir dos cronopotenciogramas, informações sobre o transporte de íons através das membranas nestes sistemas multicomponentes. A partir de variações de composição e concentração das soluções, pode-se obter o efeito de cada composto sobre o transporte, e, conseqüentemente, sobre a eficiência da eletrodialise.

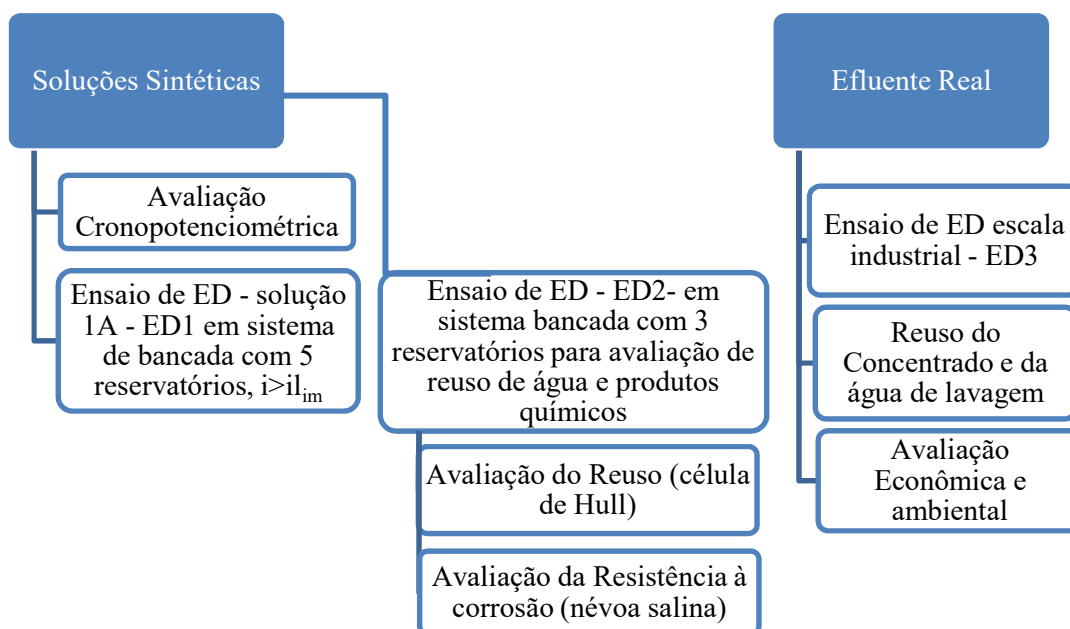
A partir da observação, nos ensaios de eletrodialise e diálise, da ocorrência do transporte de níquel por membranas aniônicas<sup>2,115</sup>, destaca-se a necessidade de avaliar o perfil de transporte dos íons (simples e complexos) em solução, e ainda, dos aditivos

orgânicos, e seus efeitos na interface com a membrana, a fim de ampliar o entendimento do transporte iônico através de membranas aniônicas, e as peculiaridades de cada solução em função de sua concentração, composição e pH.

Dessa forma, este trabalho pretende avaliar o transporte de íons de soluções mono- e multicomponentes sintéticas que simulam efluentes galvânicos de níquelção, e verificar o efeito de cada componente no transporte iônico através da membrana aniônica. Os dados obtidos a partir da avaliação cronopotenciométrica conferem uma informação auxiliar para interpretar resultados de ensaios de eletrodialise para tratamento de soluções reais e sintéticas, visando otimizar parâmetros de operação em sistemas de eletrodialise. A pesquisa desenvolvida durante o doutorado é apresentada em capítulos, desde a caracterização eletroquímica dos sistemas membrana/solução até as aplicações da eletrodialise no tratamento de efluentes de níquelção em escala de bancada e em uma planta industrial.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Tendo em vista os objetivos do trabalho, foi empregada a técnica cronopotenciométrica para avaliar diferentes sistemas membrana/solução. Posteriormente, algumas das soluções avaliadas foram submetidas ao tratamento por eletrodialise, assim como efluentes reais, e os resultados dos ensaios foram relacionados às informações obtidas nas análises cronopotenciométricas. O tratamento do efluente de niquelação foi realizado em escala de bancada e industrial, e avaliado quanto à sua eficiência, na qualidade nas soluções recuperadas e no efeito da inserção do tratamento junto à linha de produção em operação. O fluxograma das etapas desenvolvidas é apresentado na Figura 6.



**Figura 6** – Fluxograma geral dos experimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa.

### 4.1. Membranas Íon Seletivas

Foram empregadas membranas de troca iônica aniônica MA-3475 e catiônica IONAC® MC-3470, fabricadas pela SYBRON – Resindion. Imagens das membranas estão apresentadas na Figura 7.



**Figura 7** – Fotos das membranas italianas IONAC (a) MC-3470 (Catiônica) e (b) MA-3475 (Aniônica).

Tais membranas, produzidas em fluoreto de polivinilideno (PVDF), são classificadas como heterogêneas, visto que apresentam reforço estrutural. As características e propriedades das membranas utilizadas nos ensaios, obtidas em fichas técnicas, são avaliadas sob diferentes condições e estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Características das membranas SYBRON® IONAC MC-3470 (Catiônica) e MA-3475 (Aniônica)<sup>133</sup>.

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>MC-3470</b>	<b>MA-3475</b>
<b>Resistência Elétrica</b>			
<b>0,1N NaCl</b>	ohm.cm <sup>-2</sup>	15	24
<b>1,0N NaCl</b>		6	8
<b>Permissividade</b> <b>(0,5N NaCl/1,0N NaCl)</b>	%	96	75
<b>Espessura</b>	Mm	0,4	0,4
<b>Capacidade de Troca Iônica</b> <b>(base seca)</b>	meq/g	1,25	1,00
<b>Permeabilidade de água</b> <b>(em 0,35 kgcm<sup>-2</sup>)</b>	mL.h <sup>-1</sup> .dm <sup>-2</sup>	<3,2	<3,2
<b>Resistência à Ruptura</b>	kg.cm <sup>-2</sup>	≥ 14	≥ 14
<b>Grupo funcional</b>	-	—SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>



## 4.2. Soluções de trabalho

As soluções sintéticas foram preparadas a partir de sais com grau de pureza analítico em água destilada e deionizada, simulando a composição de efluentes de niquelação decorativa. O efluente era composto por aproximadamente 1% de um banho de níquel, conforme indicado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Solução de trabalho baseada em um banho de eletrodeposição de níquel brilhante.

Componentes	Banho	Efluente
NiCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O P.A.	65 g L <sup>-1</sup>	0,65 g L <sup>-1</sup>
NiSO <sub>4</sub> 6 H <sub>2</sub> O P.A.	275 g L <sup>-1</sup>	2,75 g L <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> P.A.	45 g L <sup>-1</sup>	0,45 g L <sup>-1</sup>
AditivoA® (abrilhantador)	2 mL L <sup>-1</sup>	0,02 mL L <sup>-1</sup>
Nimac14® (nivelador de baixa densidade de corrente)	40 mL L <sup>-1</sup>	0,4 mL L <sup>-1</sup>
Nimac33® (nivelador de alta densidade de corrente)	40 mL L <sup>-1</sup>	0,4 mL L <sup>-1</sup>
Clarion II® (surfactante)	1 mL L <sup>-1</sup>	0,01 mL L <sup>-1</sup>

### 4.2.1. Soluções utilizadas no estudo Cronopotenciométrico

Para os ensaios de cronopotenciometria, foram avaliadas soluções sintéticas de diferentes composições, com e sem ajuste de pH, conforme indicado na Tabela 3.

As soluções foram separadas em grupos, em função do objetivo específico de cada avaliação. Em todos os casos o objetivo principal era verificar o comportamento do transporte iônico através da membrana aniônica. Para tanto, além de determinar tempos de transição, densidades de corrente limite e outros parâmetros para cada sistema membrana/solução, foram realizadas ainda, avaliações cruzadas entre soluções de grupos diferentes.

- Grupo 1: Efeito do pH e da concentração de sulfato em soluções contendo níquel.
- Grupo 2: Efeito das propriedades dos co-íons em soluções mono- e bicomponentes. Neste grupo, soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram avaliadas. Sódio é um íon comum em banhos de níquel por estar presente na formulação de aditivos orgânicos

(sacarina sódica e alil-sulfonato de sódio)<sup>14,30</sup>. Já o magnésio foi selecionado por ser um cátion bivalente, cujo comportamento poderia ser comparável ao do níquel.

- Grupo 3: Avaliação dos sistemas membrana/solução para soluções de ácido bórico contendo sulfato.
- Grupo 4: Avaliação dos sistemas membrana/solução para soluções de cloreto de níquel e o efeito da concentração da solução.
- Grupo 5: Avaliação dos sistemas membrana/solução para soluções mistas contendo os componentes inorgânicos e orgânicos do efluente – efeito sinérgico dos contra-íons ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ), pH, concentração de sulfato e compostos orgânicos.

**Tabela 3** - Soluções avaliadas através de análises cronopotenciométricas.

Grupo/Solução		Concentração	pH	Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
1	A. $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,75g/L = $1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{NiSO}_4$	4,38	1444
	B. $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,75g/L = $1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 4,38mL = $4,38\cdot 10^{-3}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	2,06	4130
	C. $\text{H}_2\text{SO}_4$	$1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$	1,85	6180
2	A. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ anidro	1,5g/L = $1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	8,19	1694
	B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	1,5g/L = $1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 1,5g/L = $2,1\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{Na}^+$ ) 1mL/L = $1\cdot 10^{-3}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	2	3500
	C. $\text{MgSO}_4$	$1,94 \times 10^{-2}\text{M}$	6,7	1740
	D. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,5g/L = $1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 1,5g/L = $2,1\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{Na}^+$ ) 0,26g/L = $1,1\cdot 10^{-3}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	7,29	1709
3	A. $\text{H}_3\text{BO}_3$ anidro	0,45g/L = $7,3\cdot 10^{-3}\text{M}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$	6,39	4
	B. $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	3.A + 2mL/L = $2\cdot 10^{-3}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	2,55	1554
4	A. $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,65g/L = $2,7\cdot 10^{-3}\text{M}$ $\text{NiCl}_2$	5,06	557
	B. $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,244 g/L = $1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{Cl}^-$ ) $5,23\cdot 10^{-3}\text{M}$ $\text{NiCl}_2$	4,46	1822
5	A. $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$	2,75g/L = $1,05\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 0,65g/L = $2,7\cdot 10^{-3}\text{M}$ ( $\text{Cl}^-$ ) 0,45g/L = $7,3\cdot 10^{-3}\text{M}$ $1,32\cdot 10^{-2}\text{M}$ ( $\text{Ni}^{2+}$ )	4,91	1843
	B. $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	5A + $2\cdot 10^{-3}\text{M}$ ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	2,43	2920
	C. $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Aditivos}$	5B + Clarion II 10 $\mu\text{L}$ /L Nimac 33 0,4mL/L Nimac 14 0,4mL/L Aditivo A 20 $\mu\text{L}$ /L	2,22	2670

#### 4.2.2. Soluções utilizadas em ensaios de Eletrodiálise

Os resultados obtidos no tratamento de soluções sintéticas em sistema de bancada e efluentes reais em escala industrial também foram avaliados a partir dos dados de caracterização eletroquímica do sistema membrana/solução provenientes das análises cronopotenciométricas. A Tabela 4 indica as soluções submetidas ao tratamento por eletrodiálise, para avaliação da extração percentual, concentração percentual e eficiência do tratamento na obtenção de soluções diluídas e concentradas para reuso.

**Tabela 4** – Soluções sintéticas (selecionadas da Tabela 3) e efluente real tratados em sistemas de bancada (Lab) e industrial (Ind) para avaliação da eficiência da eletrodiálise.

Ensaio	Sistema	Composição	Concentração	Condutividade	pH
		Base	de Ni (mgL <sup>-1</sup> )	mScm <sup>-1</sup>	
ED1	Lab	1 A	1017	2,29	6,4
ED2	Lab	5 A	1255	2,99	4,74
ED3	Ind	Efluente real	Características variadas, apresentadas para cada ensaio – item 5.2.2		

A caracterização completa das soluções é indicada na apresentação dos resultados e discussões para cada etapa da pesquisa desenvolvida nesta tese.

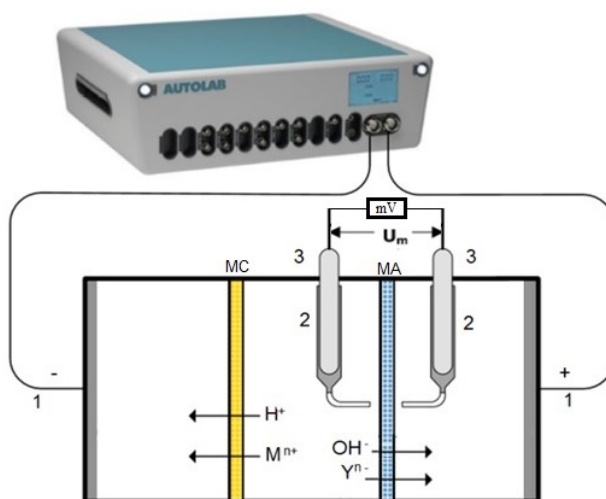
#### 4.3. Diagramas de especiação química: Software HydraMedusa®

Para auxiliar na interpretação dos dados obtidos a partir da análise cronopotenciométrica e dos ensaios de eletrodiálise, foram construídos os diagramas de especiação química das soluções de trabalho. Os programas Hydra e Medusa atuam de forma complementar<sup>134</sup>: com o Hydra é possível selecionar os elementos químicos relevantes para o sistema em estudo e o programa localiza em seu banco de dados os íons, complexos e fases sólidas que podem ocorrer no sistema e as constantes de equilíbrio de formação correspondentes. O Medusa permite que seja construído o diagrama, seguindo as informações do Hydra, a partir da definição das variáveis do sistema, como pH e concentração das espécies presentes.

#### 4.4. Célula eletroquímica para avaliação cronopotenciométrica

Antes de cada ensaio de cronopotenciometria, as membranas eram deixadas durante 24 horas em contato com a solução a ser avaliada, obtendo-se desta forma um equilíbrio entre as cargas fixas da membrana e os contra-íons da solução. A configuração experimental utilizada para estes ensaios é representada na Figura 8.

O ensaio foi realizado em gaiola de Faraday, para evitar interferências externas e ruídos na leitura. O sistema experimental é composto por uma célula de acrílico com três compartimentos com capacidade de 220 mL cada, entre os quais foram colocadas uma membrana catiônica (MC-3470) e uma aniônica (MA-3475), ambas com área útil de 16 cm<sup>2</sup>. Um potenciostato/galvanostato (Metrohm Autolab, PGSTAT302) foi utilizado para a aplicação de pulsos de corrente entre o eletrodo de trabalho (ânodo) e o contra-eletrodo (cátodo), ambos construídos pela junção de barras de grafite de alta pureza, com área de 16 cm<sup>2</sup> cada.



**Figura 8** – Montagem experimental utilizada para os ensaios cronopotenciométricos. (1) eletrodos de grafite, (2) Capilares de Luggin de vidro, (3) Eletrodos de referência (Ag/AgCl), MC e MA – membranas catiônica e aniônica, mV – multivôltemetro.

A resposta da variação de potencial através da membrana em estudo ( $U_m$ ) foi registrada por meio de dois eletrodos de referência de Ag/AgCl imersos em capilares de Luggin, preenchidos com a solução de trabalho, que é a mesma para todos os compartimentos da célula. Os ensaios foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente. Cada pulso de corrente foi aplicado durante um período de  $t = 120$  s (carga), seguidos de outros 120 s de repouso do sistema (descarga,  $I = 0$  mA), e após, aplicada a

nova corrente, com um incremento, conforme condições já estabelecidas em pesquisas anteriores<sup>95-98,125,135</sup>.

A aquisição dos dados foi realizada diretamente no software NOVA 10.1, fornecido pelo próprio fabricante do potenciostato/galvanostato. A partir dos cronopotenciogramas, além da determinação de tempos de transição ( $\tau$ ), foram obtidas as curvas corrente-potencial e a densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ), conforme descrito no item 0, para cada solução sintética, a partir do valor final de  $U_m$  registrado no cronopotenciograma (durante a fase de carga) e do valor correspondente de corrente aplicada. Parâmetros como a extensão do platô ( $\Delta U_m$ ), a resistência da região ôhmica ( $R_{ohm}$ ) e a resistência na região acima da corrente limite ( $R_3$ ) também foram determinados e serão apresentados, em detalhe, quando de sua ocorrência, na análise dos resultados.

#### 4.5. Sistema de eletrodialise de bancada

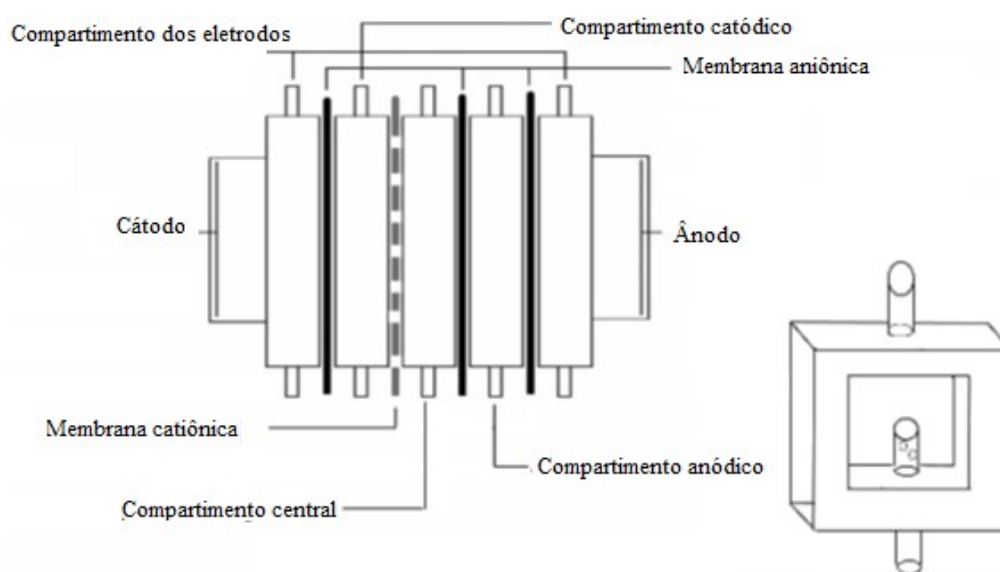
Foram realizados ensaios de bancada em células de eletrodialise de 5 compartimentos, confeccionadas em acrílico transparente, como representado na Figura 9. Os compartimentos eram separados por membranas catiônicas e aniônicas com área efetiva de 16 cm<sup>2</sup>, alternadas ou não, de acordo com a configuração adotada para o ensaio. O fluxo das soluções foi mantido constante por meio de bombas centrífugas (Voges Motores®), com vazão de 0,08 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>. Prolongações perfuradas, dentro de cada compartimento promovem um fluxo turbulento das soluções. O volume de cada compartimento era de aproximadamente 16 cm<sup>3</sup>, com um espaçamento de 1 cm entre as membranas. Cada compartimento possui reservatório próprio com capacidade para 0,5, 1 ou 5 L de solução de trabalho, como indicado na Figura 10, sendo o efluente inserido no compartimento central, e a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 g.L<sup>-1</sup>, em cada um dos demais compartimentos. Os eletrodos de trabalho consistem em placas de 16 cm<sup>2</sup> de Ti/Ti<sub>0,7</sub>Ru<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> em cada extremidade da célula, atuando como cátodo e ânodo<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Destaca-se que, para possibilitar a operação de um sistema de eletrodialise em um modo de eletrodialise reversa (EDR), ambos os eletrodos devem ser inertes. O material comumente empregado em sistemas industriais é o eletrodo de titânio platinizado. Para o desenvolvimento desta pesquisa, eletrodos de titânio revestidos com titânio e rutênio foram utilizados em função da disponibilidade, no laboratório, uma vez que são utilizados também em processos oxidativos. Seu uso pode apresentar uma vantagem, caso componentes orgânicos do efluente sejam transportados à solução dos eletrodos, pois no ânodo, poderão ser oxidados.

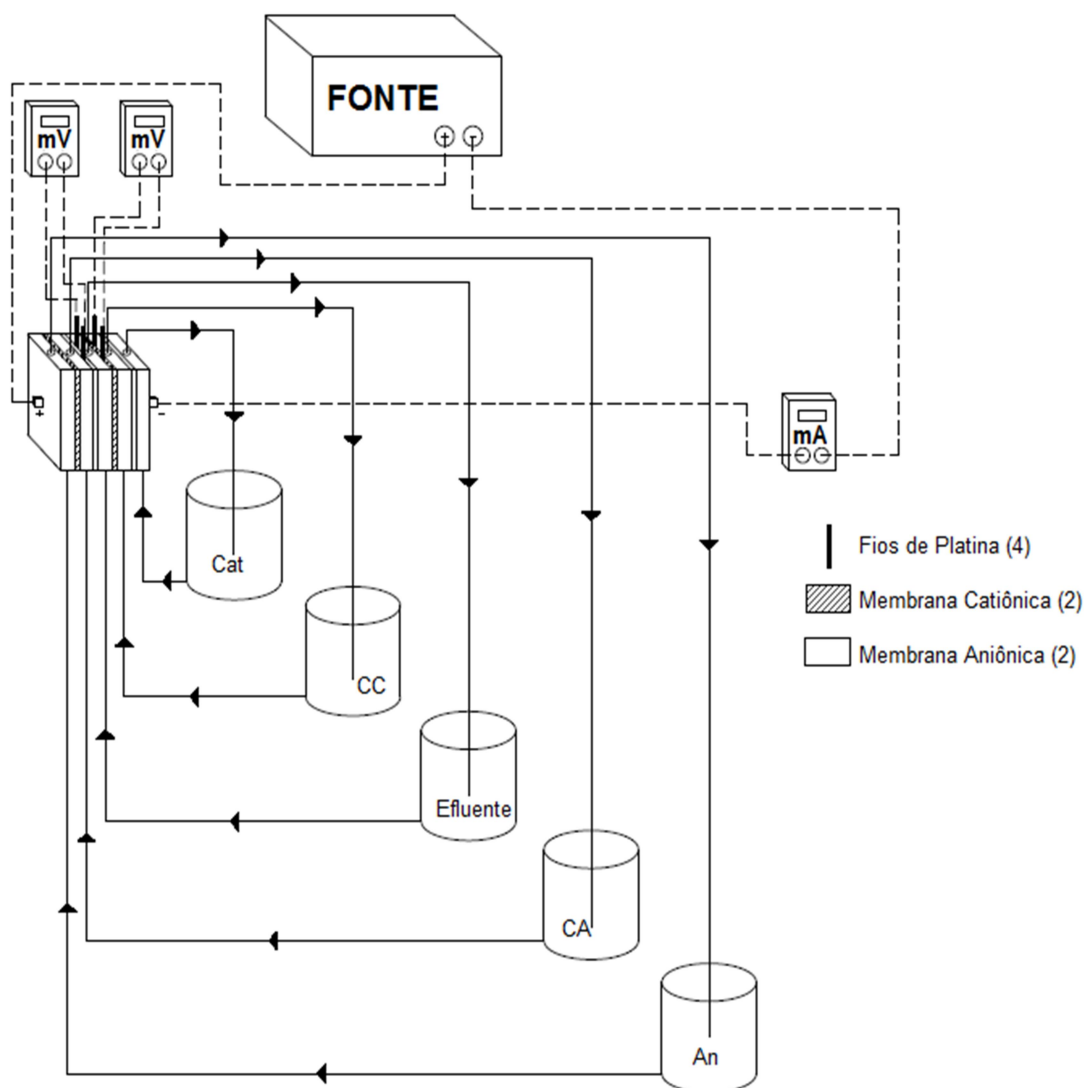
A corrente elétrica era fornecida por uma fonte de corrente (ICEL PS-5000, 3 A-36 V). Os valores de potencial do sistema eram indicados na fonte, enquanto o valor da corrente efetiva era medida através de multiamperímetro conectado à célula e à fonte.

Ensaio de ED foram realizados com efluentes reais, provenientes de linhas galvânicas, e soluções sintéticas, para avaliar o transporte de níquel e demais componentes. Este sistema de bancada foi utilizado para o estudo do transporte iônico e eficiência da eletrodialise para as soluções que foram avaliadas em ensaios cronopotenciométricos (Seção 5.1.1.2).



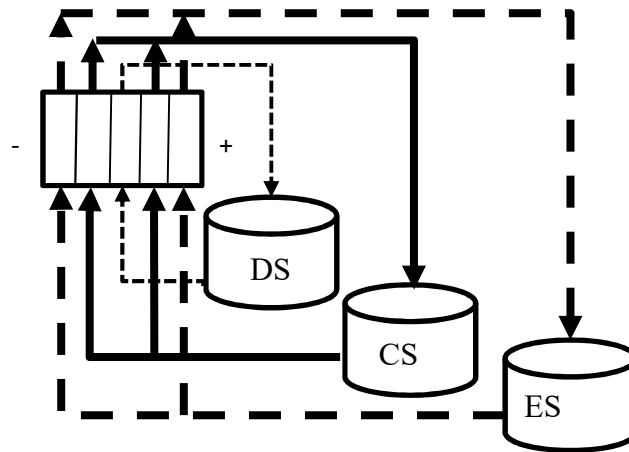
**Figura 9** - Representação da célula de cinco compartimentos com apenas uma membrana catiônica<sup>2,115</sup>.

O sistema da Figura 10 também foi utilizado para a construção da curva corrente potencial ( $i - Um$ ) e obtenção da densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ) para um volume de 1 L de solução. O valor de densidade de corrente para um efluente sintético neste sistema foi determinado conforme metodologia descrita em trabalhos anteriores<sup>1,136</sup>, em  $1,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



**Figura 10** – Sistema de bancada utilizado para o tratamento de efluentes. Reservatórios do sistema de ED: Cat - cátodo, CC - Concentrado de cátions, CA – concentrado de ânions e An: ânodo. Equipamentos: mV - multivoltímetro, mA – multiamperímetro.

Uma variação do sistema de ED de bancada com a configuração de três reservatórios de solução, conforme a Figura 11, também foi empregada. A solução do eletrodo, ES, que recircula nos compartimentos do cátodo e do ânodo, era  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $4\text{g.L}^{-1}$ ; a solução concentrada, CS, abastece os compartimentos concentrado catódico e anódico e a solução diluída, DS ou efluente, mantém o compartimento central (no início do ensaio, os reservatórios diluído (DS) e concentrado (CS) eram preenchidos com a mesma solução, o efluente).



**Figura 11** - Sistema de eletrodialise de três reservatórios adotado para obter soluções para reuso no processo de niquelação. Reservatórios: DS – Diluído (efluente), CS – Concentrado e ES – Eletrodos.

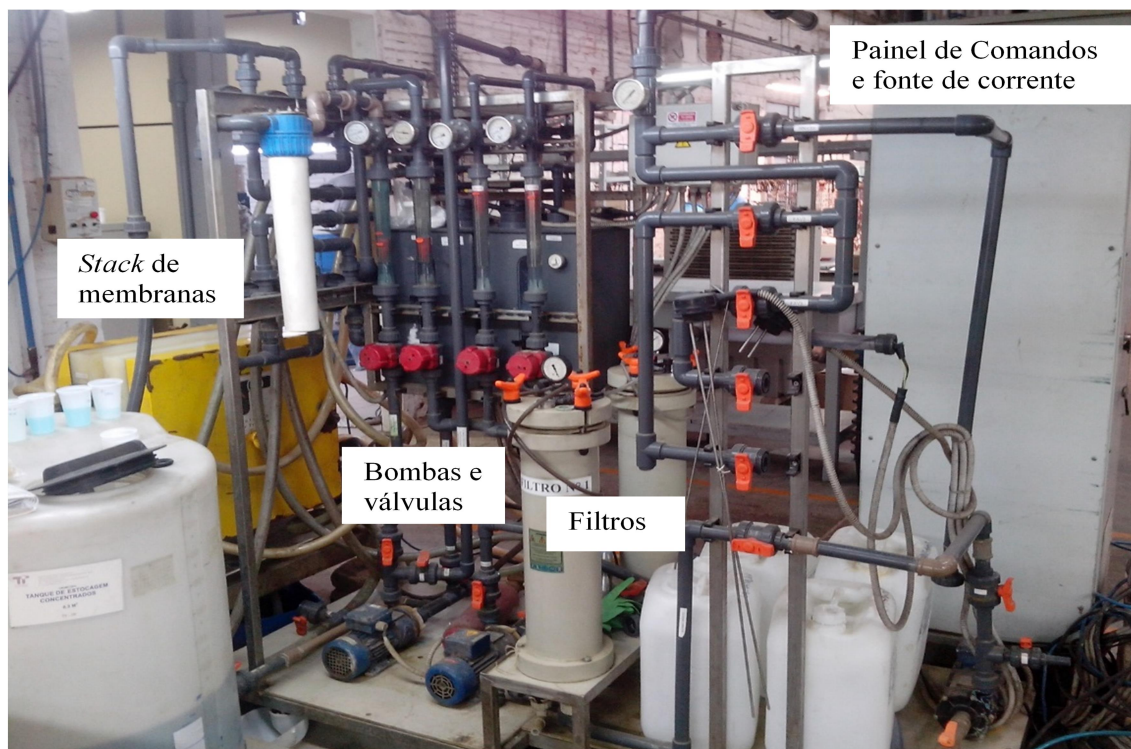
Esta configuração, mais próxima do que ocorre em um sistema de ED industrial, foi empregada para a avaliação da eficiência da ED em escala de bancada, no **Teste de Extração** e no **Teste de Concentração** (item 5.2.1), estudos que visam produzir soluções para reuso – solução concentrada para reforço do banho galvânico, e solução diluída como água de lavagem<sup>2</sup>.

O monitoramento dos ensaios de ED era realizado por meio de medidas de pH e condutividade; as amostras coletadas no decorrer do ensaio eram analisadas quanto à concentração de níquel, ânions e outros cátions, por meio de análises de cromatografia iônica em Cromatógrafo DIONEX ICS 3000. A presença de aditivos orgânicos foi avaliada em análises de espectrometria de Absorção Molecular no UV-Vis (Espectrofotômetro T80-PG Instruments) e determinação de Carbono Orgânico Total (COT) (TOC-L Shimadzu). A concentração de sais de níquel e ácido bórico nas soluções concentradas foi determinada por análises titulométricas, seguindo o procedimento utilizado no controle do banho galvânico em processos industriais<sup>137</sup>.

#### 4.6. Sistema de eletrodialise em escala industrial

Após as avaliações em escala laboratorial, o estudo de viabilidade e eficiência do uso da eletrodialise em sistemas industriais foi realizado no equipamento apresentado na Figura 12.





**Figura 12** – Planta Industrial de Eletrodiálise Reversa instalada para teste de tratamento de águas de lavagem do processo de niquelação brilhante em uma indústria do Vale dos Sinos, RS.

O equipamento italiano, da empresa Tecnoimpianti, era composto de um conjunto de tubulações válvulas, bombas, reservatórios e um stack de membranas. As extremidades do stack consistiam de duas placas de polímero de alta densidade, com canais separados para cada solução e, em cada uma, uma chapa de titânio platinizado com área de 1300 cm<sup>2</sup> como eletrodo. Entre os eletrodos eram colocados vinte pares de membranas, de origem chinesa, fornecidas junto do equipamento, cada uma com área útil de 1300 cm<sup>2</sup>, intercaladas, como em um sistema “filtro-prensa”, separadas por 40 espaçadores poliméricos com espessura de 1 mm que permitem a turbulência e o direcionamento do fluxo das soluções<sup>76</sup>.

O sistema automático de válvulas permitia que o equipamento operasse como eletrodiálise reversa (EDR). Neste modo, a polaridade do campo elétrico aplicado ao *stack* era revertida a cada 8 h (intervalo que pode ser programado, de acordo com os parâmetros definidos para o tratamento do efluente). Ao mesmo tempo, os fluxos de solução diluída e concentrada também eram revertidos. Este procedimento permite manter a taxa de extração de íons e evitar os efeitos da polarização das membranas<sup>2,76</sup>.

O equipamento de ED possuía um reservatório com capacidade para 40 L de solução de lavagem dos eletrodos, que foi preenchido com uma solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4 g.L<sup>-1</sup>. Esta solução recirculava entre os eletrodos a uma vazão de 60 L.h<sup>-1</sup>. Outro reservatório do sistema de ED continha a solução concentrada, com uma capacidade de 100 L. As soluções concentrada e diluída do sistema de ED eram bombeadas a uma vazão de 300 L.h<sup>-1</sup>. Cada bomba estava conectada a um filtro de cartucho de 5  $\mu\text{m}$  para prevenir a entrada de sólidos no stack.

O sistema foi instalado em uma indústria da região do Vale do Rio dos Sinos, para o tratamento das águas de lavagem do processo de niquelação brilhante para peças de zamac previamente cobreadas. As peças consistem de acessórios para a indústria moveleira, coureiro calçadista e de moda. Como para os testes em escala de bancada, o sistema de ED em escala industrial foi operado em modo galvanostático aplicando a densidade de corrente de 1,8 mA.cm<sup>-2</sup>. O sistema permaneceu em operação contínua por 18 h.dia<sup>-1</sup> durante 30 dias.

O ajuste de pH da solução de alimentação da ED era ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (grau comercial) a fim de evitar o excesso de cloretos na solução concentrada.

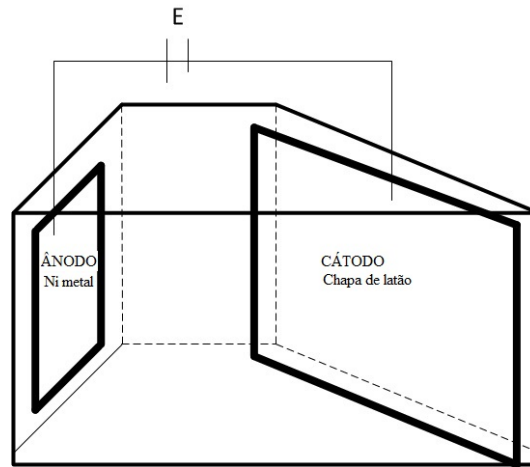
#### **4.7. Célula de Hull para avaliação da qualidade de peças niqueladas**

Além das análises físico-químicas, a avaliação da qualidade das soluções foi realizada através de ensaios de eletrodeposição em célula de Hull<sup>138</sup> (Figura 13) e ensaios de resistência à corrosão para o revestimento obtido<sup>2,115</sup>.

As soluções empregadas na célula de Hull foram obtidas nos ensaios de concentração (Conc) realizados para o efluente sintético, em sistema de eletrodialise de bancada (Figura 11).

Na célula de Hull eram colocados 332 mL do banho de níquel a avaliar, uma barra de níquel metálico de alta pureza era utilizada como ânodo (4 cm<sup>2</sup>), e uma chapa de latão de 1 dm<sup>2</sup> como cátodo (previamente limpa com uma solução desengraxante (ENPREP Z 72 ®) e ativada com uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2%). A célula de Hull era colocada sobre um agitador magnético com aquecimento, para obter uma eletrodeposição a 50°C. Cátodo e ânodo eram conectados a uma fonte de corrente na qual foram aplicados 2 A durante 5 minutos. Depois de niquelada, a peça de latão

passava por uma sequência de águas de lavagem, simulando o que ocorre em um processo industrial, e posteriormente, seca com ar quente.



**Figura 13** – Célula de Hull empregada para avaliação das soluções no Teste de Reuso.

O ensaio final, de resistência à corrosão foi realizado em uma câmara de névoa salina Bass®, seguindo a norma internacional ASTM B 117. Este ensaio, também conhecido como *salt spray*, permite verificar o efeito das soluções recuperadas na ED e reutilizadas no processo galvânico sobre a resistência à corrosão dos eletrodepósitos obtidos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise cronopotenciométrica do grupo inicial indica o transporte do principal ânion presente em águas de lavagem de niquelação brilhante, o sulfato, o efeito da concentração e do pH. Na sequência, foram avaliados outros sais e adicionados outros componentes do banho de niquelação, para avaliar o efeito de cada um no transporte iônico em um sistema de eletrodialise para o tratamento das águas de lavagem.

### 5.1 Estudos Cronopotenciométricos

A avaliação do transporte iônico através de membranas íon seletivas tem sido realizada com o emprego da técnica cronopotenciométrica permitindo tanto a caracterização das membranas, como a compreensão dos fenômenos de transporte de massa na interface membrana/eletrolito por meio da medida da variação do potencial  $U_m$  quando uma corrente constante é aplicada ao sistema.

Os sistemas membrana/solução serão apresentados de acordo com a composição, conforme os grupos listados anteriormente, na Tabela 3.

#### *5.1.1 Influência dos co-íons no transporte de sulfato através de membranas aniônicas*

Neste subitem foram agrupados os resultados da avaliação do transporte iônico através da membrana aniônica comercial IONAC MA-3475 em soluções sintéticas baseadas em águas de lavagem de processos de niquelação brilhante, considerando o sulfato como o ânion de maior concentração neste efluente industrial. Soluções mono- e bicomponentes foram utilizadas para investigar o efeito do pH e da concentração de contra-íons e co-íons. A partir das curvas corrente-potencial ( $i-U_m$ ) foram obtidas propriedades de transporte como a resistência ôhmica e a extensão do platô. Adicionalmente, foram avaliados diagramas de especiação química em função do pH para avaliar os fenômenos de transporte em cada sistema membrana-solução.

### 5.1.1.1 Soluções e reagentes

Além do sulfato de níquel, uma solução de ácido sulfúrico foi avaliada, uma vez que este pode ser adicionado às águas de lavagem de niquelação, durante o tratamento por eletrodialise, para evitar a precipitação do níquel na forma de hidróxido<sup>112</sup>. Para analisar o efeito do co-íon no transporte do sulfato, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MgSO<sub>4</sub> também foram incluídos no estudo. O sódio é um íon comum em banhos de níquel<sup>14,30</sup>. Já o magnésio foi considerado por ser um cátion bivalente, assim como o níquel. Informações sobre as soluções estudadas estão apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** – Características das soluções contendo sulfato.

Soluções	C <sub>0</sub> (M)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>0</sub> (M)	pH	Condutividade Elétrica (μS.cm <sup>-1</sup> )
1A. NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,05x10 <sup>-2</sup>	1,05x10 <sup>-2</sup>	4,4-4,1	1444
1B. NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,05x10 <sup>-2</sup> + 4,4 x10 <sup>-3</sup>	1,49x10 <sup>-2</sup>	2-2,2	4130
1C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,05x10 <sup>-2</sup>	1,05x10 <sup>-2</sup>	1,85	6180
2A. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,05x10 <sup>-2</sup>	1,05x10 <sup>-2</sup>	8,2-7,9	1694
2B. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,05x10 <sup>-2</sup> + 1,1 x10 <sup>-3</sup>	1,16x10 <sup>-2</sup>	1,9-2,0	3500
2C. MgSO <sub>4</sub>	1,94 x 10 <sup>-2</sup>	1,94 x 10 <sup>-2</sup>	6,7	1740
2D. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NiSO <sub>4</sub>	1,05 x10 <sup>-2</sup> + 1,1 x10 <sup>-3</sup>	1,16x10 <sup>-2</sup>	7,2-7,3	1709

### 5.1.1.2. Efeito do pH e da concentração de sulfato

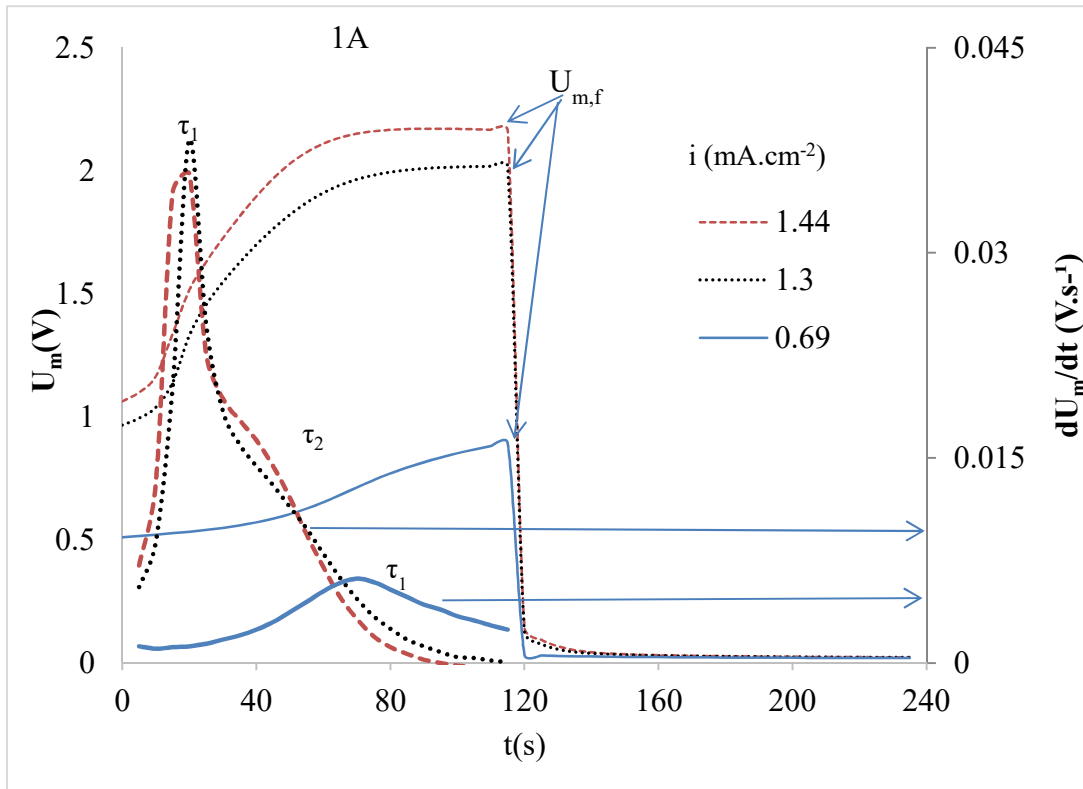
Com o objetivo de investigar o efeito do co-íon sobre o transporte de ânions, a solução 1A de sulfato de níquel (sem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e uma solução de ácido sulfúrico, 1C, com a mesma concentração inicial de íons sulfato (1.05 x 10<sup>-2</sup> M) são comparados na Figura 14. Adicionalmente, o cronopotenciograma de uma solução mista de sulfato de níquel e ácido sulfúrico permite avaliar o efeito da concentração de sulfato.

No início do pulso de corrente, um imediato aumento do potencial ( $U_m$ ) é observado nas curvas, que é relacionado à sobrevoltagem ôhmica ( $\eta_\Omega$ ) da membrana. O valor de  $\eta_\Omega$  para as curvas em que o primeiro tempo de transição foi detectado foi similar, em torno de 0,4-0,5 V, para os três sistemas avaliados. Ao avaliar o último valor registrado de potencial,  $U_{m,f}$ , verifica-se que, em soluções de menor condutividade elétrica, para um mesmo valor de corrente aplicada, o valor do potencial ( $U_{m,f}$ ) é maior. A presença do ácido sulfúrico (Figura 14 b e c), devido à alta mobilidade do próton, aumenta a condutividade elétrica da solução, e esta propriedade parece exercer influência maior que a concentração inicial do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  na solução no transporte de ânions, com um atraso no tempo de transição na solução 1C.

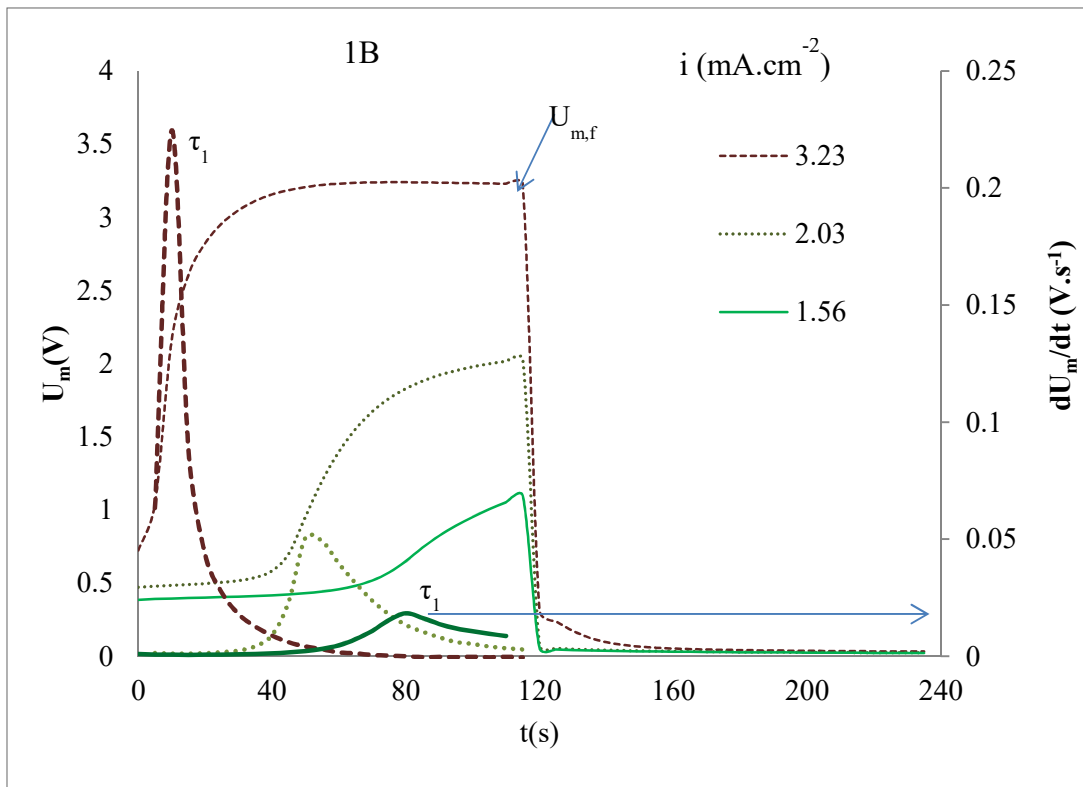
As curvas cronopotenciométricas apresentadas na Figura 14 correspondem à cronopotenciogramas típicos de membranas monopolares<sup>96,102</sup>. As curvas são suaves e as regiões de inflexão são difusas, o que é característico de membranas heterogêneas<sup>139</sup>. Estas curvas foram obtidas para valores de corrente elétrica superiores ao valor da corrente limite.

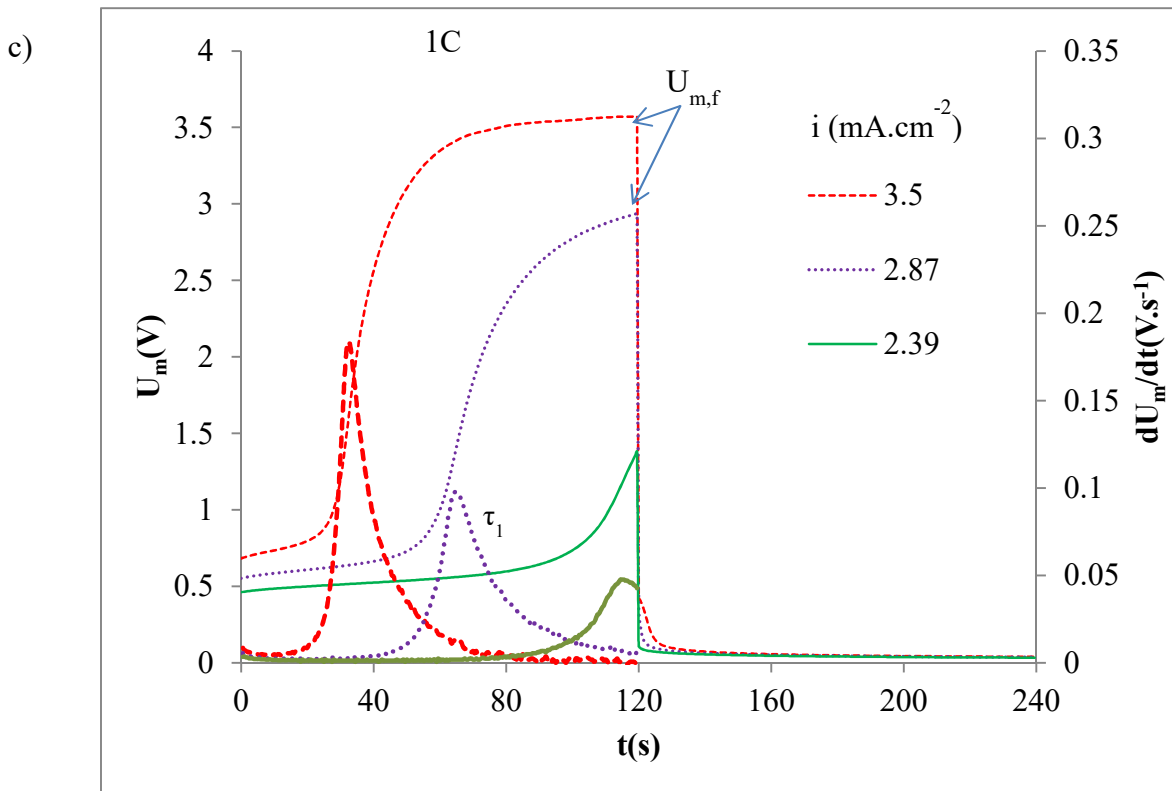
Ao alcançar a densidade de corrente limite, um intenso esgotamento de contra-íons ocorre na superfície da membrana aniônica em contato com a solução diluída (compartimento central), e um acréscimo acentuado no potencial é registrado, como resposta ao aumento da resistência da camada limite de difusão (limitação da transferência de massa). O tempo em que ocorre este aumento é o chamado tempo de transição ( $\tau$ ). O tempo de transição pode ser determinado como o valor máximo da derivada da curva  $U_m \times t$ . As curvas para as três soluções apresentaram algumas diferenças. O primeiro tempo de transição observado foi de 75 s ( $0,69 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 80 s ( $1,56 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e 115,5 s ( $2,39 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) respectivamente para as soluções  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Com o aumento da densidade de corrente aplicada, verifica-se que o tempo de transição através da membrana diminui, devido à rápida formação de camada limite de difusão.

a)



b)





**Figura 14** – Cronopotenciogramas obtidos para a membrana aniônica IONAC MA-3475 nas soluções (a) 1A  $NiSO_4$   $1,05 \times 10^{-2} M$ ; (b) 1B  $NiSO_4$   $1,05 \times 10^{-2} M + H_2SO_4$   $4,4 \times 10^{-3} M$  e (c) 1C  $H_2SO_4$   $1,05 \times 10^{-2} M$ . (Linhas finas –  $U_m(V)$ ; linhas espessas –  $dU_m/dt(V \cdot s^{-1})$ ).

Além de diferentes  $\tau$ , as curvas cronopotenciométricas apresentaram variações na sua forma em função da composição das soluções. Apenas para a solução de sulfato de níquel 1A (Figura 14 a), as curvas obtidas em valores mais elevados de densidade de corrente apresentaram um segundo ponto de inflexão ( $\tau_2 = 50$  s,  $i = 1,3$   $mA \cdot cm^{-2}$  e  $\tau_2 = 40$  s,  $i = 1,44$   $mA \cdot cm^{-2}$ ). A ocorrência deste  $\tau_2$  corresponde ao empobrecimento/transporte de uma segunda espécie aniônica presente na solução<sup>97,98</sup>. As possíveis espécies iônicas em equilíbrio em cada solução foram conhecidas na análise dos diagramas de especiação gerados com o software HydraMedusa®, e estão indicadas na Tabela 6.

Para a solução 1A, de  $NiSO_4$ , no pH inicial (4,4) a espécie aniônica predominante foi o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), seguido do íon hidrogenossulfato ( $HSO_4^-$ ) e, em concentração menor, o complexo níquel-sulfato  $[Ni(SO_4)_2]^{2-}$ , como apresentado na Tabela 6. Uma vez que o sulfato possui maior carga e menor tamanho em comparação com o  $HSO_4^-$ , o primeiro aumento em  $U_m$  observado para o valor mais baixo de densidade de corrente



( $i=0,69 \text{ mA.cm}^{-2}$ , Figura 14) pode ser atribuído ao empobrecimento do íon sulfato na camada limite de difusão. Na ausência de íons sulfato, a principal espécie aniônica responsável pelo transporte de cargas passa a ser o  $\text{HSO}_4^-$ . A concentração do complexo  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  é consideravelmente inferior a do  $\text{HSO}_4^-$ , então, o esgotamento do íon  $\text{HSO}_4^-$  é provavelmente o responsável pelo segundo tempo de transição verificado no cronopotenciograma da solução de sulfato de níquel (Figura 14 a).

**Tabela 6** – Concentração (M) das espécies presentes em equilíbrio considerando a concentração inicial e pH da solução.

Solução	1A. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1B. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$	1C. $\text{H}_2\text{SO}_4$
<b>Concentração</b>	$1,05 \times 10^{-2} \text{ M}$	$1,05 \times 10^{-2} \text{ M} + 4,4 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1,05 \times 10^{-2} \text{ M}$
<b>pH</b>	4,4	2,1	1,85
$[\text{NiSO}_4]_{(\text{aq})}$	$5,01 \times 10^{-3}$	$5,01 \times 10^{-3}$	-
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{(\text{aq})}$	-	$3,16 \times 10^{-7}$	$8,71 \times 10^{-7}$
$[\text{H}^+]$	$8,71 \times 10^{-5}$	$7,94 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-2}$
$[\text{Ni}^{2+}]$	$5,13 \times 10^{-3}$	$5,62 \times 10^{-3}$	-
$[\text{NiOH}^+]$	$2,14 \times 10^{-8}$	-	-
$[\text{OH}^-]$	-	-	-
$[\text{SO}_4^{2-}]$	$5,13 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^{-3}$	$4,57 \times 10^{-3}$
$[\text{HSO}_4^-]$	$4,27 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^{-3}$	$5,62 \times 10^{-3}$
$[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$	$1,45 \times 10^{-6}$	$1,53 \times 10^{-6}$	-

Quando o ácido sulfúrico é adicionado, solução 1B (Figura 14 b), o primeiro tempo de transição e a densidade de corrente correspondente apresentam valores superiores aos observados para a solução 1A, somente com sulfato de níquel. Estas mudanças indicam que, em soluções que apresentam mais espécies sulfato e hidrogenosulfato, maiores são o tempo e a densidade de corrente necessária para transportar íons através da membrana até atingir o esgotamento destes na interface membrana-solução<sup>87</sup>.

Na solução de níquel acidificada, 1B, não há a ocorrência de um segundo tempo de transição. Como se pode verificar na Tabela 6, a concentração dos ânions  $\text{HSO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são muito próximas e seus tempos de transição podem estar sobrepostos, uma vez que o aumento no valor de  $U_m$  se torna maior e mais acentuado com o aumento da

densidade de corrente aplicada. A visualização de apenas um tempo de transição claramente detectado para a solução 1B, enquanto que dois tempos foram verificados na solução 1A, é similar ao relatado por Martí-Calatayud et al <sup>97</sup> ao avaliar o transporte de íons através de uma membrana catiônica, para soluções de  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $5 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-3}$  M), em que, na concentração mais baixa, detectou-se dois pontos de inflexão, e apenas um, para a concentração mais elevada.

As curvas cronopotenciométricas da solução 1C, de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentaram comportamento similar ao da solução 1B, de sulfato de níquel com ácido sulfúrico. De acordo com a Figura 14 (c), o tempo de transição e a densidade de corrente limite em que o primeiro tempo de transição foi detectado são maiores para a solução de ácido (1C) se comparada às anteriores. Este efeito parece estar relacionado à condutividade elétrica da solução mais que à concentração da solução <sup>140</sup>. Conforme os dados da Tabela 6, a presença de ácido e a diminuição do pH conferem às soluções uma concentração muito próxima para os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HSO}_4^-$ . Como consequência, um único tempo de transição foi verificado.

A partir dos dados de concentração das espécies (Tabela 6), pode-se inferir que: para a solução 1A, de  $\text{NiSO}_4$ , há uma considerável diferença na concentração dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HSO}_4^-$  (proporção 120:1) e o transporte destes se dá em tempos distintos (dois pontos de inflexão), já para as soluções contendo ácido, 1B e 1C, a concentração destes ânions é muito similar, e, dessa forma, a transição das duas espécies, pode ocorrer em um pequeno intervalo de tempo, mascarando um segundo ponto de inflexão<sup>97</sup>. Já para a terceira espécie,  $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ , em função de estar em concentrações mais baixas, da ordem de  $10^{-6}$  M, nas soluções 1A e 1B, seu tempo de transição não pôde ser verificado.

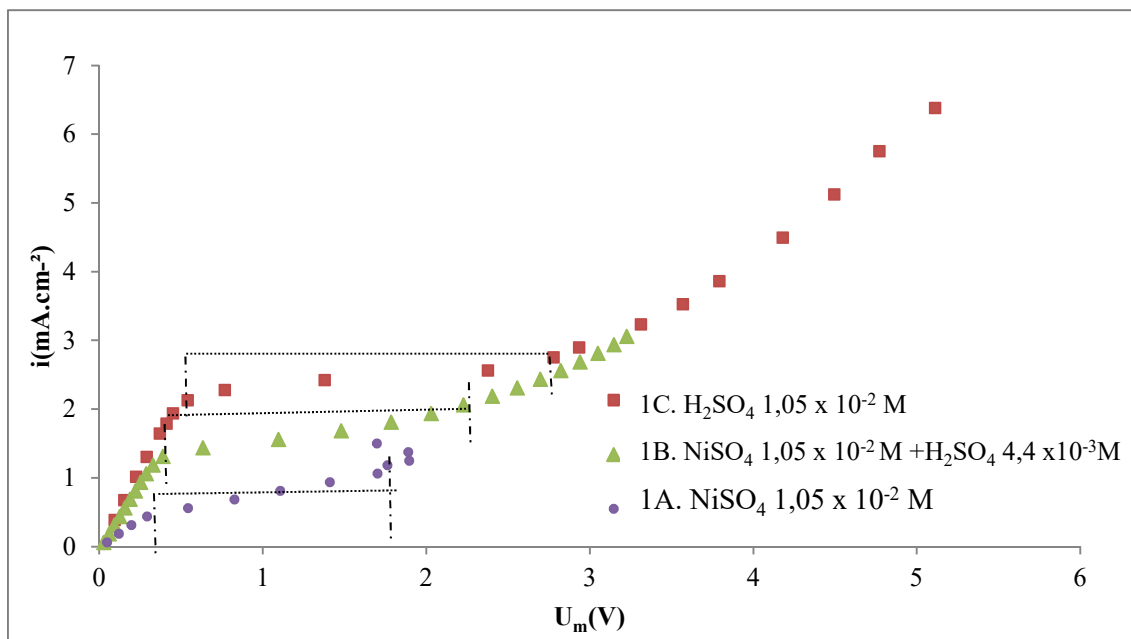
Outros autores investigaram o transporte de ácidos através de membranas aniônicas<sup>141-146</sup> considerando diferentes soluções e concentrações e sugerem como os íon  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HSO}_4^-$  são transportados. Tugas et al<sup>144</sup> indicaram que as cargas fixas positivas da membrana aniônica são somente balanceadas por íons  $\text{HSO}_4^-$ , porém, quando um campo elétrico é aplicado, o número de transporte para  $\text{SO}_4^{2-}$  foi calculado através da equação de Sand (equação 4) e se aproxima de 1. Lorrain et al<sup>142</sup> indicaram que os íons  $\text{HSO}_4^-$  não atravessam a membrana, e sugeriram um mecanismo em que, no transporte, o íon  $\text{H}^+$  permanece na solução, no lado catódico, e apenas o  $\text{SO}_4^{2-}$  é transportado. Já Jörissen et al<sup>146</sup>, avaliando o modelo de transporte para íons sulfato em membranas aniônicas em processos de eletrólise, sugerem dois mecanismos: o íon sulfato entra na membrana, e nela, se combina com  $\text{H}^+$ , e este íon  $\text{H}^+$  é impedido de

retornar ao lado catódico; ou o íon hidrogenossulfato entra na membrana, transfere um íon  $H^+$  adicional para o lado anódico, mas não impede que  $H^+$  deixe a membrana para a solução no lado catódico.

Segundo Jörissen et al<sup>146</sup>, na maioria dos casos, apenas íons  $HSO_4^-$  são transportados através da membrana. Embora haja pontos contraditórios, em estudos mais recentes, Le<sup>130</sup> observou, através da cronopotenciometria que, mesmo ocorrendo em solução de  $H_2SO_4$ , os íons  $SO_4^{2-}$  e  $HSO_4^-$ , apenas um ponto de inflexão (e um tempo de transição) é verificado. A partir das considerações acima, e com o valor de tempo de transição, o autor avaliou o número de transporte pela equação de Sand, considerando que o íon transportado era o sulfato, e obteve o valor de  $0,99 \pm 0,04$ <sup>130</sup>.

Ao comparar os ensaios realizados pelos grupos de pesquisadores apresentados acima, observa-se que as soluções avaliadas por estes, continham concentração mais elevada de ácido (de 0,1 a 6 M  $H_2SO_4$ ) quando comparadas às concentrações das soluções  $NiSO_4$ ,  $H_2SO_4$  e  $NiSO_4+H_2SO_4$  (0,01 e 0,014 M  $SO_4^{2-}$ ) e, nestas condições, similarmente ao ocorrido para as soluções que contém ácido, as concentrações de ambos os ânions são próximas e elevadas, e o intervalo de transição para as duas espécies pode não ser suficientemente grande a ponto de ser detectado. Ainda, nos artigos citados<sup>130,144,146</sup>, foram avaliados sistemas de dois e três compartimentos, com e sem agitação e o comportamento do transporte iônico e do pH das soluções foi distinto, embora estes fatores não tenham sido discutidos.

O efeito da presença de ácido também pode ser observado nas curvas corrente-potencial ( $i-U_m$ ) da Figura 15, obtidas a partir dos dados cronopotenciométricos. As curvas  $i-U_m$  estão de acordo com as teorias de polarização por concentração e electroconvecção, uma vez que apresentam as três regiões características apresentadas na seção 3.3.4. Para as soluções avaliadas é possível determinar a densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ , mA.cm<sup>-2</sup>), a resistência ôhmica ( $R_{ohm}$ ,  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>), a extensão do platô ( $\Delta U_m$ , V), e a resistência na terceira região ( $R_3$ ,  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>). Estes valores, e ainda dados como o coeficiente de difusão dos sais ( $D_{sal}$ ), calculado a partir da condutividade equivalente ( $\lambda$ ) a diluição infinita, utilizando a equação de Nernst-Einstein<sup>147</sup> são apresentados na Tabela 7.



**Figura 15** - Curvas corrente voltagem obtidas para a membrana IONAC MA-3475 em soluções de sulfato de níquel e ácido sulfúrico.

A análise das curvas  $i-U_m$  para as soluções de sulfato de níquel, 1A, e sulfato de níquel acidificado, 1B, indica que o aumento da concentração de íons em solução reflete no aumento do valor da densidade de corrente limite. De acordo com a teoria da polarização por concentração (Seção 3.3.4) o valor de  $i_{lim}$  pode ser expresso como uma função da concentração inicial do eletrólito ( $C_0$ ) na equação de Peers<sup>148,149</sup>.

Além disso, com a adição de ácido, o coeficiente de difusão da mistura dos sais em solução também pode ser afetado, o que contribui para o aumento na densidade de corrente limite. Assumiu-se que o coeficiente de difusão para soluções multicomponentes represente o efeito somatório e proporcional de cada componente da solução.

Na avaliação da solução de  $H_2SO_4$ , 1C, embora a concentração de sulfato seja igual a da solução de sulfato de níquel, 1A, a densidade de corrente limite para a solução de ácido é superior. O aumento no valor da  $i_{lim}$  está de acordo com os valores do coeficiente de difusão. Estes dados confirmam que os principais fatores que afetam o transporte de ânions na região quase ôhmica são, além da concentração dos ânions, a condutividade elétrica das soluções, que é maior, neste caso, em função da presença de prótons ( $H^+$ )<sup>140</sup>.

**Tabela 7** – Valores de densidade de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de sulfato.

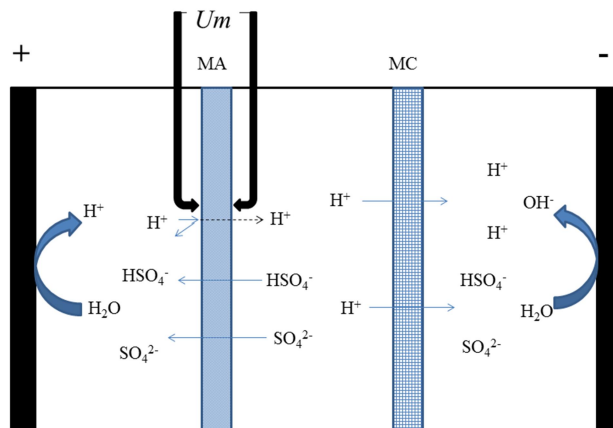
<b>Solução</b>	1A. NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	1B. NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Composição</b>	1,05 x 10 <sup>-2</sup> M	1,05 x 10 <sup>-2</sup> M +4,4 x 10 <sup>-3</sup> M	1,05 x 10 <sup>-2</sup> M
<b>i<sub>lim</sub> (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	0,46	1,19	2,25
<b>ΔU<sub>m</sub> (V)</b>	1,4	1,52	2,06
<b>R<sub>ohm</sub>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	656,5	290,2	256
<b>R<sub>3</sub>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	683,6	1063	804
<b>R<sub>3</sub>/R<sub>ohm</sub></b>	1,04	3,66	3,14
<b>D<sub>sal</sub> (x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	0,816	1,34 <sup>(a)</sup>	2,60

(a) D<sub>sal</sub>: coeficiente de difusão. Para soluções mistas, D foi calculado considerando a proporção de cada componente na mistura.

Estudos anteriores<sup>141,143</sup> já indicaram que membranas aniônicas, na presença de moléculas de água adsorvidas, se tornam condutoras de prótons. O próton tem propriedades específicas e migra por um mecanismo que é diferente daquele observado para outros íons, em função de sua elevada mobilidade. Quando a membrana aniônica está submetida a um campo elétrico, a transferência de prótons pode ocorrer através de dois mecanismos: o mecanismo de Grotthus e a clássica fuga de co-íons (*próton leakage*), onde o próton migra como outro cátion adsorvido<sup>141</sup>. Uma representação esquemática do transporte de íons através da membrana aniônica é indicada na Figura 16.

Na comparação das soluções NiSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o transporte de prótons através da membrana aniônica pode interferir nos valores de tempo de transição e densidade de corrente limite para as soluções ácidas. Como relatado por Lorrain *et al*<sup>141</sup>, o aumento da concentração de ácido em relação ao sal ([ácido]/[ácido+sal]) aumenta o número de transporte do próton através da membrana aniônica (fuga de prótons) para uma determinada densidade de corrente. Estes efeitos são relacionados à baixa eficiência em eletrodialise e outros processos de eletrólise com membranas que visam recuperar ácido<sup>141</sup>, uma vez que as membranas se tornam mais permeáveis a prótons. Este transporte de prótons também pode estar relacionado à busca do equilíbrio de cargas do sistema. Para o tratamento das águas de lavagem de processos de niquelação por eletrodialise, ácido pode ser adicionado com o objetivo de ajustar o pH das soluções e evitar a precipitação de níquel sobre as membranas<sup>117</sup>, então

parte da corrente elétrica aplicada ao sistema pode ser consumida pelo transporte dos prótons, preferencialmente ao transporte do níquel e demais íons.



**Figura 16** – Representação esquemática do transporte de íons através da membrana aniônica.

A presença de ácido sulfúrico reflete diretamente na resistência ôhmica calculada para este grupo de soluções contendo sulfato, como verificado na Tabela 7. A resistência,  $R_{ohm}$ , é um parâmetro importante que determina a contribuição da resistência da membrana para o transporte de íons e a resistência da solução na interface com a membrana, na camada de difusão, em um processo de eletrodialise<sup>98</sup>. Ao adicionar  $H_2SO_4$ , a condutividade elétrica das soluções aumenta, reduzindo a resistência do sistema<sup>150</sup>, e o enriquecimento da fase membrana com íons multivalentes aumenta a condutividade elétrica da membrana<sup>151</sup>, como consequência,  $R_{ohm}$  diminui.

Na terceira região das curvas  $i-U_m$ , um novo aumento no transporte de ânions pode ser atribuído a outros mecanismos de transferência de massa, como a formação de produtos da hidrólise ou fenômenos de convecção (gravitacional ou elétrica), que trazem os íons restantes em solução para a região da camada limite de difusão<sup>98,152</sup>. Em suas pesquisas sobre membranas heterogêneas, Rubisntein et al<sup>153</sup> sugerem que a heterogeneidade da superfície pode fornecer uma base para um mecanismo de electroconvecção que poderia gerar características de uma região de  $i > i_{lim}$ . A partir dos valores de potencial e densidade de corrente da terceira região é possível determinar a resistência,  $R_3$ , que apresentou valores maiores que  $R_{ohm}$  para as soluções avaliadas, conforme apresentado na Tabela 7. Na comparação das soluções,  $NiSO_4$  apresentou o menor valor de  $R_3$ , o que pode ser explicado uma vez que em soluções contendo níquel, o íon metálico na interface membrana-solução pode ter um efeito catalítico para reações

de hidrólise em densidades de corrente acima da  $i_{lim}^{152}$ . Este efeito catalítico foi relatado por Zabolotskii et al. cuja pesquisa sugere que a formação de complexos entre íons de metais de transição e grupos trocadores iônicos contendo ácido fosfórico, grupos amino e carboxila levam à mudança na taxa de water splitting via uma reação catalítica<sup>154</sup>. De forma similar, Shel'deshov et al. relataram que resíduos de hidróxidos metálicos depositados sobre a membrana catiônica aumentam a velocidade da reação de water splitting via reações catalíticas reversíveis entre hidróxidos metálicos e moléculas de água<sup>155</sup>.

A razão entre as resistências  $R_3/R_{ohm}$  é relacionada aos efeitos electroconvectivos e reações de hidrólise (*water splitting*). De acordo com Kang et al, 2004<sup>152</sup>, o aumento das reações de hidrólise reduz a resistência do sistema em condições de corrente acima da limite. Por outro lado, valores elevados de  $R_3/R_{ohm}$  (para as soluções com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) podem indicar um atraso no transporte de íons. O fator principal para elevados valores de  $R_3$  é a presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que fornece uma elevada concentração de prótons que, por sua mobilidade, podem passar através de membranas catiônicas e aniônicas. A fuga de prótons (*proton leakage*) é baseada na troca de íons H<sup>+</sup> entre sucessivas moléculas de água pelo mecanismo de Grotthus ou por uma sucessão de rotações moleculares de dipolos H<sub>2</sub>O (mecanismo da falha de Bjerrum)<sup>141</sup>.

Entre as regiões I e III das curvas  $i-U_m$ , em densidades de corrente próximas ao valor de  $i_{lim}$ , o platô ( $\Delta U_m$ ) pode ser considerado como a região em que o principal mecanismo de transporte de íons passa da difusão para a convecção<sup>152</sup> (electroconvecção, gravitacional ou reações de hidrólise). Ao comparar os valores da Tabela 7, o platô aumenta para a solução 1B, com a adição de ácido, e apresenta o maior valor para a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para este grupo de soluções, a extensão do platô segue o mesmo comportamento da condutividade elétrica da solução e do coeficiente de difusão.

Pesquisas anteriores<sup>69</sup> já indicaram uma forte relação entre a extensão do platô e a concentração das soluções. De acordo com os dados da Tabela 6, a concentração total de espécies negativamente carregadas, na condição inicial de pH, é maior para a solução de ácido sulfúrico ( $1.02 \times 10^{-3}$  M). Além disso, a extensão do platô pode ser relacionada à medida de energia requerida para romper a camada limite de difusão e retomar o transporte iônico. Como o mesmo tipo de membrana foi avaliado para todas as soluções, a diferença na concentração da solução e a presença de H<sup>+</sup> podem causar um atraso na ocorrência dos fenômenos esperados na terceira região, resultando em diferentes valores para extensão do platô e resistências.

Os maiores valores para  $\Delta U_m$  deslocam o potencial para a geração de produtos de hidrólise, uma vez que maiores campos elétricos devem ser aplicados entre os dois lados da membrana para atingir a transição para maiores correntes limite. Por outro lado, valores menores de  $\Delta U_m$  indicam que a eletroconvecção ocorre preferencialmente às reações de dissociação da água. Como apresentado por Martí-Calatayud *et al*<sup>69</sup>, em valores de corrente superiores à  $i_{lim}$ , o transporte de íons é intensificado e o deslocamento das condições de eletroneutralidade facilita a eletroconvecção e implica em uma redução no valor do platô. O valor de  $\Delta U_m$  é diretamente relacionado à eficiência de corrente e aos custos da eletrodialise no tratamento de efluentes.

### 5.1.1.3. Efeito do pH e propriedades dos co-íons

Para avaliar o efeito do co-íon sobre o transporte de ânions, as seguintes soluções foram estudadas: 2A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , 2C.  $\text{MgSO}_4$  e 2D.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4$ . De acordo com os cronopotenciogramas mostrados na Figura 17, o comportamento do transporte de ânions não sofre mudanças quando são comparadas soluções de sulfato níquel e sulfato sódio com e sem a adição de ácido (ver Figura 14).

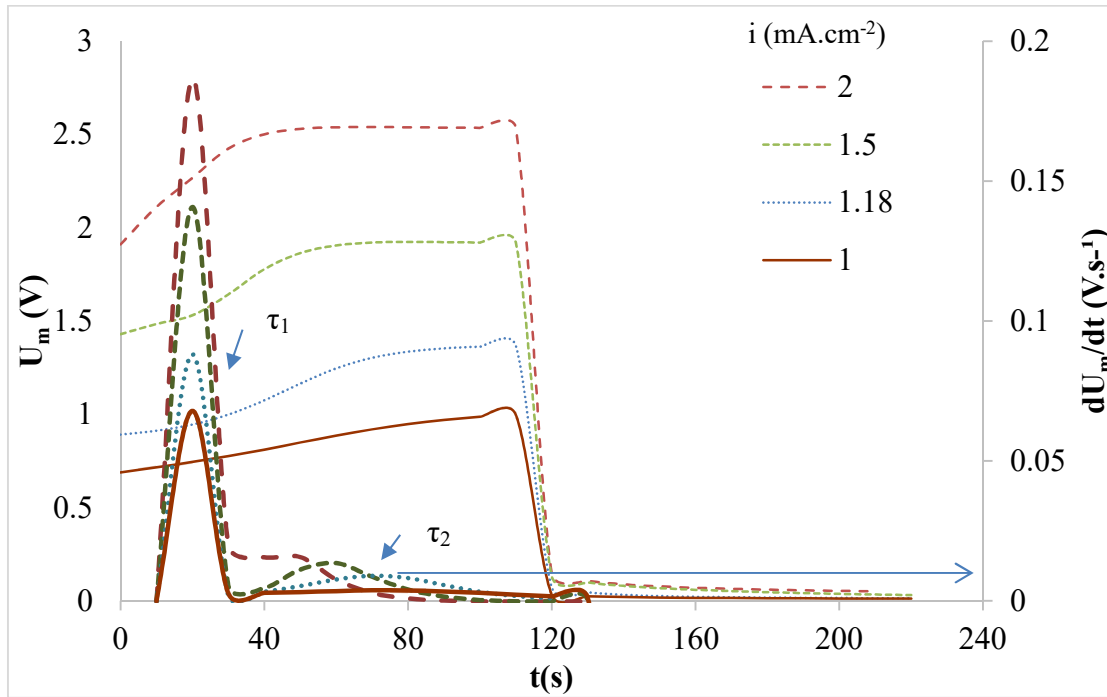
Embora tenham ocorrido dois tempos de transição ( $\tau$ ) para a solução 2A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figura 17 (a)), as espécies negativamente carregadas para esta solução são diferentes das observadas nas soluções anteriores. Como indicado na Tabela 8, a concentração das principais espécies aniônicas em solução pode ser expressa na ordem:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NaSO}_4^- > \text{HSO}_4^-$ . A carga equivalente ( $Q_{eq}$ ) para estes ânions pode ser calculada considerando a concentração de cada espécie ( $C_j$ ) e sua valência ( $z_i$ )<sup>135</sup>. Ao comparar os valores de  $Q_{eq}$  para cada íon, verificou-se que o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  possui a maior contribuição no transporte de cargas, seguido do  $\text{NaSO}_4^-$  ( $Q_{eq}\text{SO}_4^{2-} = 1.12 \times 10^{-2} > Q_{eq}\text{NaSO}_4^- = 1.0 \times 10^{-3}$ ). Assim, quando os íons sulfato estiverem ausentes na solução na região da camada limite de difusão, o íon responsável pelo transporte de cargas mudará de  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NaSO}_4^-$ .

A adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  altera a concentração de ânions, e a concentração de  $\text{HSO}_4^-$  se torna igual a do  $\text{SO}_4^{2-}$ , conforme se verifica na Tabela 8. As cargas equivalentes na solução acidificada indicam que a contribuição dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HSO}_4^-$  ( $Q_{eq}\text{SO}_4^{2-} = 1.91 \times 10^{-2} > Q_{eq}\text{HSO}_4^- = 5.62 \times 10^{-3}$ ) é similar e sua soma confere um transporte de cargas 30 vezes superior à carga transportada pelo íon  $\text{NaSO}_4^-$  ( $Q_{eq}\text{NaSO}_4^- = 5.0 \times 10^{-4}$ ).

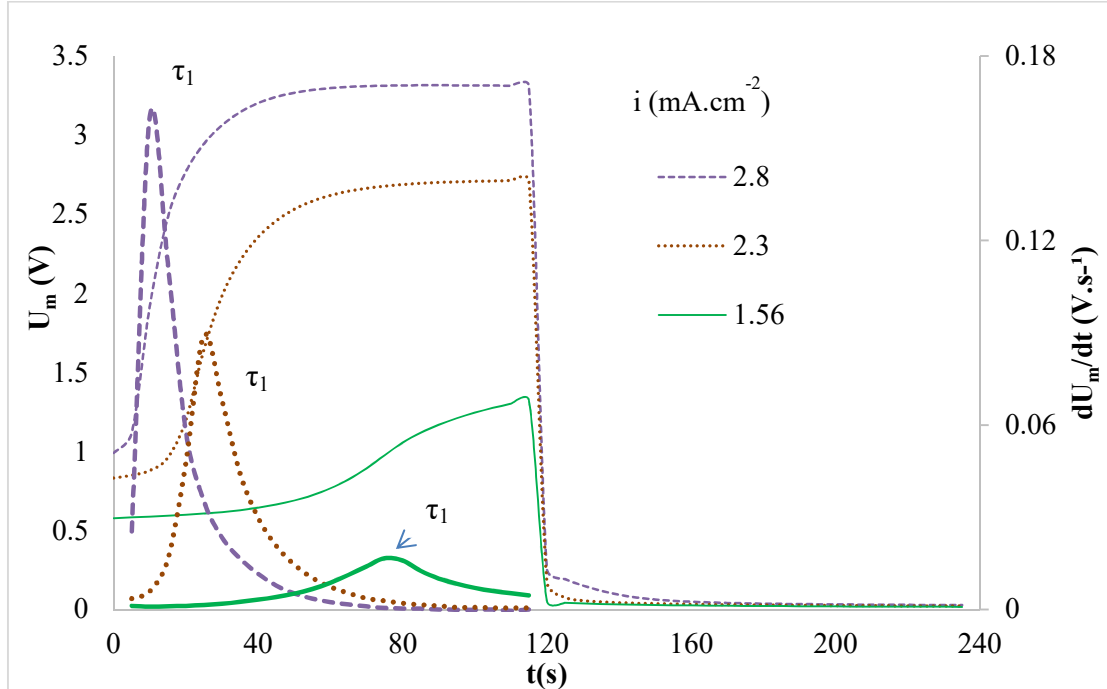


Conseqüentemente, seus tempos de transição podem estar sobrepostos, conforme cronopotenciogramas da Figura 17 (b).

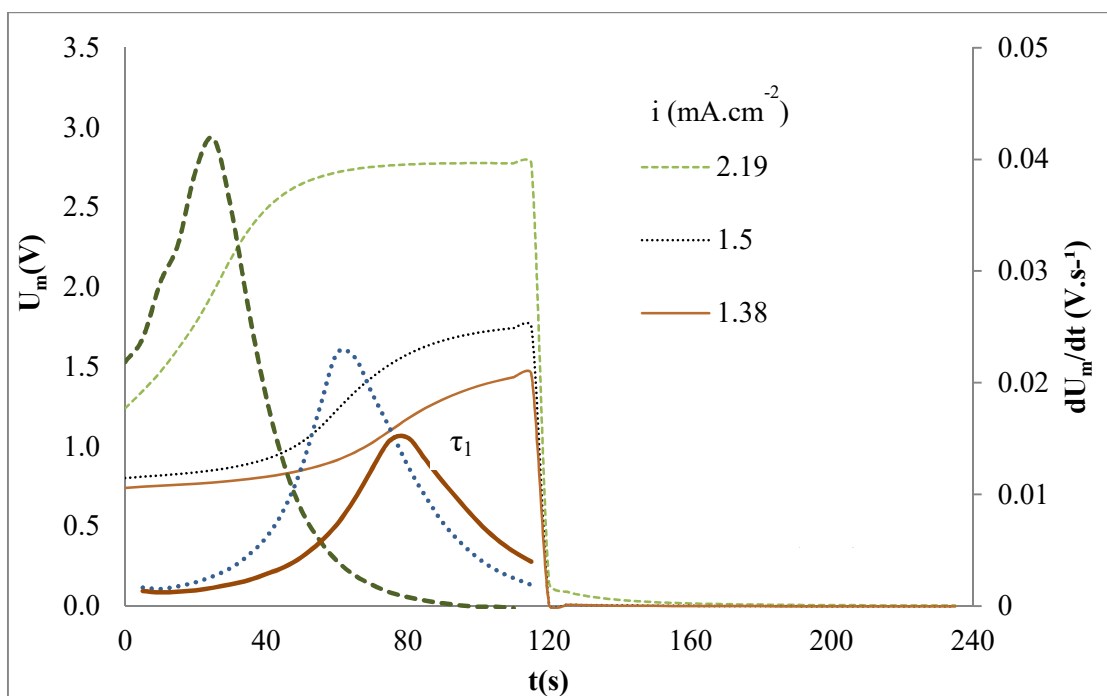
a.



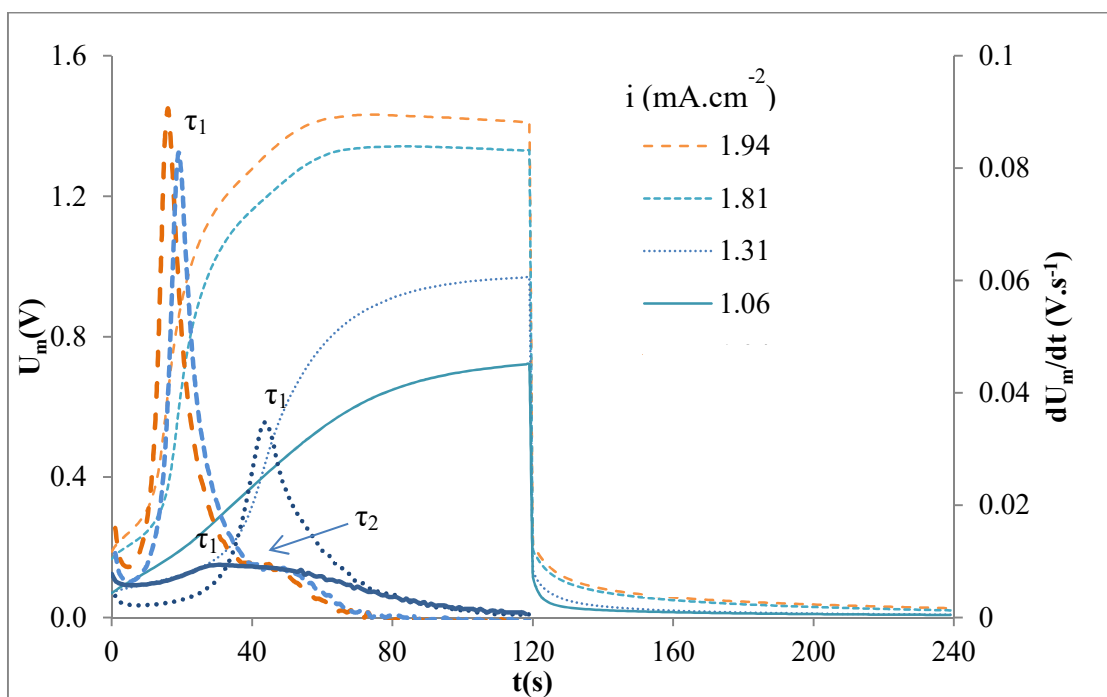
b.



c.



d.



**Figura 17** – Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 nas soluções: (a) 2A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,05 \times 10^{-2}$  M, (b) 2B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,05 \times 10^{-2}$  M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,1 \times 10^{-3}$  M, (c) 2C.  $\text{MgSO}_4$   $1,94 \times 10^{-2}$  M e (d) 2D.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,05 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NiSO}_4$   $1,1 \times 10^{-3}$  M. . (Linhas finas –  $U_m(\text{V})$ ; linhas espessas -  $dU_m/dt(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$ ).

As curvas cronopotenciométricas obtidas para a solução 2C. MgSO<sub>4</sub> – avaliada visando comparar o transporte de sulfato com diferentes cátions bivalentes – apresentam um comportamento comparável ao previamente observado para as soluções acidificadas, em que apenas um tempo de transição foi verificado. Este fato pode ser analisado em função dos dados de concentração, apresentados na Tabela 8, em que o íon sulfato aparece como espécie predominante na solução.

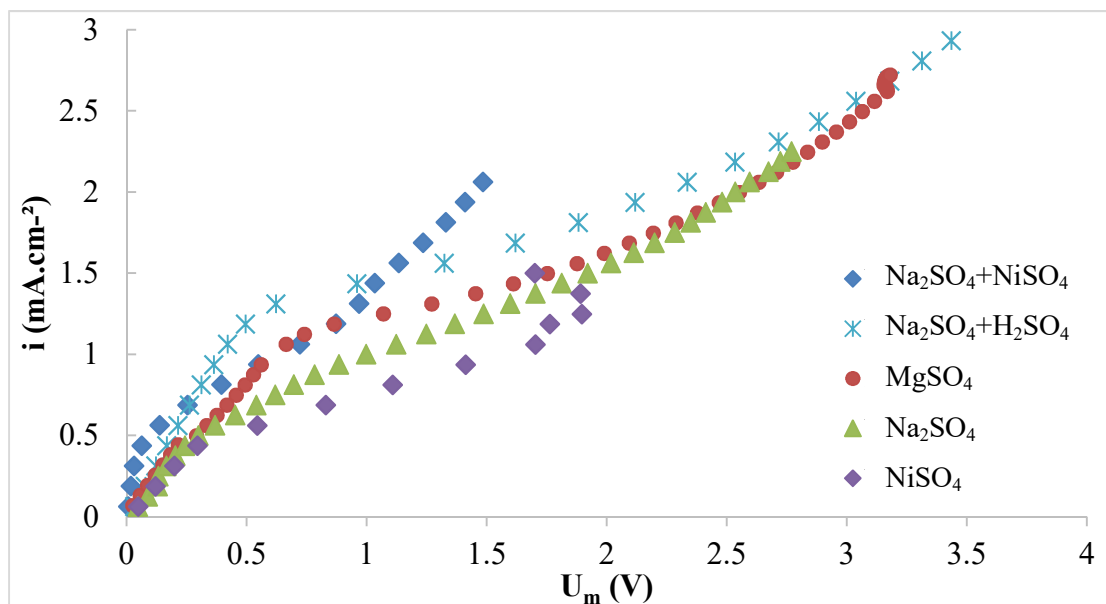
Para a solução bicomponente 2D. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NiSO<sub>4</sub>, mesmo ocorrendo uma maior variação de espécies iônicas, os principais ânions são SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. A concentração dessas espécies nas condições iniciais de pH é similar àquela da solução de sulfato de sódio. Além disso, o perfil observado para as curvas cronopotenciométricas para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a solução bicomponente Na-Ni também é similar, o que era esperado, uma vez que o componente majoritário desta solução 2D é o sulfato de sódio. Na solução Na-Ni foi verificado um segundo tempo de transição para densidades de corrente superiores a 1.81 mA.cm<sup>-2</sup>, conforme indicado na Figura 17 d.

**Tabela 8** – Concentração (M) das espécies presentes em equilíbrio como uma função da concentração e pH iniciais.

<b>Solução</b>	2A. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2B. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2C. MgSO <sub>4</sub>	2D. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NiSO <sub>4</sub>
<b>Concentração</b>	1,05x10 <sup>-2</sup> M	1,05x10 <sup>-2</sup> M +1x10 <sup>-3</sup> M	1,94x10 <sup>-2</sup> M	1,05 x10 <sup>-2</sup> M+ 1,02 x10 <sup>-3</sup> M
<b>pH</b>	8,2	1,9	6,7	7,2
<b>[Na<sup>+</sup>]</b>	2,0x10 <sup>-2</sup>	2,09x10 <sup>-2</sup>	-	2,0x10 <sup>-2</sup>
<b>[Mg<sup>2+</sup>]</b>	-	-	7,21x10 <sup>-3</sup>	
<b>[Ni<sup>2+</sup>]</b>				1,26x10 <sup>-4</sup>
<b>[MgOH<sup>+</sup>]</b>	-	-	2,0x10 <sup>-7</sup>	
<b>[NiOH<sup>+</sup>]</b>				6,31 x 10 <sup>-7</sup>
<b>[H<sup>+</sup>]</b>	6,31x10 <sup>-9</sup>	1,15x10 <sup>-2</sup>	2,0x10 <sup>-7</sup>	6,31 x 10 <sup>-8</sup>
<b>[OH<sup>-</sup>]</b>	1,53x10 <sup>-6</sup>	-	4,68x10 <sup>-8</sup>	1,48x10 <sup>-7</sup>
<b>[NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>	1,00x10 <sup>-3</sup>	5,01x10 <sup>-4</sup>	-	1,00x10 <sup>-3</sup>
<b>[Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>]</b>				1,35x10 <sup>-7</sup>
<b>[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]</b>	9,55x10 <sup>-3</sup>	5,62x10 <sup>-3</sup>	7,21x10 <sup>-3</sup>	1,0x10 <sup>-2</sup>
<b>[HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>	5,81x10 <sup>-9</sup>	5,62x10 <sup>-3</sup>	2,0x10 <sup>-7</sup>	6,31 x 10 <sup>-8</sup>

Comparando os cronopotenciogramas na Figura 14 (a), solução 1A  $\text{NiSO}_4$ , e Figura 17 (a), solução 2A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e (d) solução bicomponente de sulfatos de sódio e níquel, 2D, o primeiro tempo de transição ( $\tau_1$ ) aumenta para cada solução na seguinte ordem:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 < \text{NiSO}_4$  para densidades de corrente de 1,0, 1,06 e 0,69  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectivamente. Esta sequência sugere que, além do efeito da concentração de sulfato, o tipo de co-íon também afeta o transporte dos contra-íons. Neste caso, o coeficiente de difusão do sal (calculado em função do coeficiente de difusão de cada íon),  $D_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,23 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  e  $D_{\text{NiSO}_4} = 0,816 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  também obedece a sequência para o primeiro tempo de transição: quanto menor o coeficiente de difusão, maior o tempo de transição,  $\tau_1$ . O segundo tempo de transição,  $\tau_2$ , foi detectado em 1,3, 1,18 e 1,8  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  para  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4$ , respectivamente, o que corresponde ao aumento da concentração da segunda espécie aniônica em cada solução: 1A  $\text{HSO}_4^- = 4,27 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; 2A  $\text{NaSO}_4^- = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , e 2C:  $\text{NaSO}_4^- = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  (Tabela 6 e Tabela 8).

As curvas corrente-potencial obtidas para o segundo grupo de soluções de sulfato são apresentadas na Figura 18. Parâmetros importantes que podem ser obtidos a partir das curvas  $i-U_m$ , além de características das soluções, são indicados na Tabela 9.



**Figura 18** – Curvas corrente-voltagem para a membrana IONAC MA-3475 em diferentes soluções de sulfato: 1A.  $\text{NiSO}_4$   $1,05 \times 10^{-2} \text{ M}$ , 2A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,05 \times 10^{-2} \text{ M}$ , 2B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,5 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , 2C.  $\text{MgSO}_4$   $1,94 \times 10^{-2} \text{ M}$  e 2D.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,05 \times 10^{-2} \text{ M} + \text{NiSO}_4$   $1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

**Tabela 9** – Valores de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de sais de sulfato.

Solução	2A.	2B.	2C.	2D.
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NiSO <sub>4</sub>
<b>C<sub>0</sub> (x 10<sup>-2</sup> M)</b>	1,05	1,5 + 0,1	1,94	1,05 + 0,11
<b>Condutividade (uS.cm<sup>-1</sup>)</b>	1694	3500	1740	1709
<b>i<sub>lim</sub> (mA.cm<sup>-2</sup>)</b>	0,55	1,21	1,10	0,47
<b>ΔU<sub>m</sub> (V)</b>	1,94	2,08	1,52	0,91
<b>R<sub>ohm</sub>(ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	520,4	410,6	661,9	95,8
<b>R<sub>3</sub>(ohm.cm<sup>2</sup>)</b>	972,3	1224,4	1097,5	753,8
<b>R<sub>3</sub>/R<sub>ohm</sub></b>	1,87	2,98	1,66	7,87
<b>D<sub>cátion</sub> (x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)<sup>(a)</sup></b>	1,33	1,33 <sup>(b)</sup>	0,706	1,33 <sup>(a)</sup>
<b>D<sub>sal</sub> (x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	1,23	1,35 <sup>(c)</sup>	0,849	1,19 <sup>(b)</sup>
<b>Q<sub>eq</sub><sup>+</sup> (M)</b>	2,00x10 <sup>-2</sup>	2,09x10 <sup>-2</sup>	1,44x10 <sup>-2</sup>	2,03x10 <sup>-2</sup>
<b>Q<sub>eq</sub><sup>-</sup> (M)</b>	2,01x10 <sup>-2</sup>	1,74x10 <sup>-2</sup>	1,44x10 <sup>-2</sup>	2,10x10 <sup>-2</sup>

<sup>(a)</sup> D<sub>cátion</sub>: Referências: 5-92- Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution -Petr Vany'sek<sup>147</sup>

<sup>(b)</sup> D<sub>cátion</sub> considerado o cátion em maior concentração na solução.

<sup>(c)</sup> D<sub>sal</sub> para soluções mistas: calculado considerando a proporção de cada componente na mistura.

A comparação das soluções avaliadas indica que a densidade de corrente limite é afetada pela concentração inicial do sal e, da mesma forma que para a solução de NiSO<sub>4</sub>, a presença de ácido confere um incremento ao valor de *i<sub>lim</sub>*.

O efeito da concentração do sal é evidenciado na curva *i-U<sub>m</sub>* para a solução de MgSO<sub>4</sub>. Esta solução contém a maior concentração inicial de sal (C<sub>0</sub>, Tabela 9), o que se reflete no efeito proporcional da concentração da solução para o valor da densidade de corrente limite do sistema membrana-solução. Para as demais soluções NiSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a solução mista sódio-níquel os valores de *i<sub>lim</sub>* são próximos a 0,5 mA.cm<sup>-2</sup>.

A redução no valor da corrente limite para a solução mista sódio-níquel se comparada ao valor de *i<sub>lim</sub>* para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sugere que a adição de sulfato de níquel, embora represente um aumento na concentração da solução, pode afetar o mecanismo de transporte dos ânions. Este efeito pode estar relacionado a propriedades dos sais, como o coeficiente de difusão (D<sub>sal</sub>). No caso da solução mista, o D<sub>sal</sub> foi calculado

considerando a proporção de cada sal em solução e o valor obtido foi menor que o do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro.

Na primeira região das curvas  $i-U_m$ , os gradientes de concentração gerados no lado catódico da membrana aniônica (no compartimento central, onde ocorre o esgotamento de íons) não são limitantes para a transferência de íons através da membrana e a resistência elétrica do sistema membrana-solução ( $R_{ohm}$ ) pode ser calculado a partir do inverso da inclinação desta região da curva. Como indicado na Tabela 7 e Tabela 9, a resistência ôhmica aumenta na sequência:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiSO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NiSO}_4 < \text{MgSO}_4$ , que é contrária a dos valores do coeficiente de difusão dos sais. Como esperado, o coeficiente de difusão, que é função da mobilidade iônica das espécies em solução, indica a velocidade e a disponibilidade de íons na interface com a membrana para ser transportados. Uma vez que o contra íon é somente o sulfato, há também um efeito dos co-íons na resistência elétrica do sistema.

Os valores do coeficiente de difusão dos cátions, os co-íons, ( $D_{\text{cátion}}$ ) são apresentados na Tabela 9. O  $\text{Na}^+$  apresenta o maior coeficiente de difusão, conferindo ao  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  um coeficiente de difusão maior que o dos demais sais. Um elevado coeficiente de difusão indica que o fluxo de íons do seio da solução para a camada de difusão é facilitada.

Além disso, o maior valor de resistência ôhmica, observado para a solução de  $\text{MgSO}_4$  coincide com a menor carga equivalente de cátions ( $Q_{\text{eq}}^+$ , Tabela 9) para as soluções avaliadas. Outra propriedade dos co-íons que corrobora este comportamento é o raio iônico hidratado ( $\text{Na}^+=3,58 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni}^{2+}=4,04 \text{ \AA}$  and  $\text{Mg}^{2+}=4,28 \text{ \AA}^{156}$ ). Uma vez que as membranas aniônicas apresentam um desvio no comportamento ideal quanto à permeseletividade e permitem a passagem de co-íons, um menor número de cargas disponíveis pode aumentar a resistência elétrica na camada de difusão. Além disso, um maior raio iônico hidratado dificulta o transporte de co-íons através dos canais iônicos da membrana.

Os valores da razão  $R_3/R_{ohm}$  apresentam uma ordem crescente para os co-íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , e apresentam o maior valor para a solução mista  $\text{Na}^+ - \text{Ni}^{2+}$ . Como apresentado no tópico anterior, valores elevados de  $R_3/R_{ohm}$  indicam um atraso no transporte de íons. De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 7 e Tabela 9, o valor crescente para  $R_3/R_{ohm}$  ( $\text{Ni} < \text{Mg} < \text{Na}$ ) reflete o mesmo comportamento do valor da carga equivalente aniônica ( $Q_{\text{eq}}^-$ ) e dos coeficientes de difusão dos co-íons e seus sais. Maiores valores de coeficiente de difusão permitem que mais íons se desloquem do

seio da solução para a membrana por unidade de tempo. Isto pode refletir em um atraso no empobrecimento de íons na camada limite de difusão, e, conseqüentemente, na ocorrência de fenômenos convectivos e reações de hidrólise, uma vez que mais cargas aniônicas estão na interface com a membrana para ser transportados.

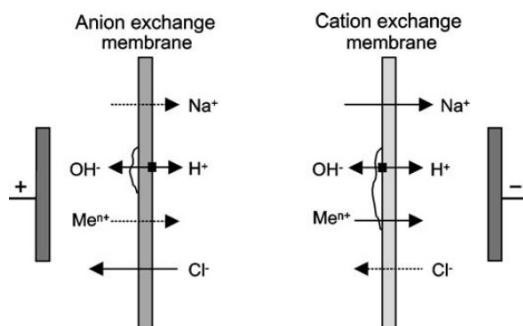
Na comparação de soluções monocomponentes, a extensão do platô apresenta o mesmo comportamento de  $R_3/R_{ohm}$ . Como o mesmo tipo de membrana foi avaliado para todas as soluções, a diferença na concentração total de cargas aniônicas das soluções (dados da Tabela 6 e Tabela 8) pode justificar este atraso na ocorrência dos fenômenos característicos da terceira região da curva  $i-U_m$ , resultando em diferentes valores para platô  $\Delta U_m$ .

A partir de uma avaliação similar para o transporte de co-íons, realizada por Chamoulaud e Bélanger<sup>150</sup>, o raio iônico hidratado e a densidade de carga de cada co-íon foram considerados. O  $Ni^{2+}$  e o  $Mg^{2+}$  possuem duas cargas positivas e seus raios iônicos hidratados são 4,04 e 4,28 Å. Assim, apresentam uma densidade de carga mais elevada que o  $Na^+$  (com apenas uma carga positiva e raio de 3.58 Å). Os valores obtidos para densidade de carga são 0,495, 0,467 e 0,279 para  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Na^+$ , respectivamente. Por conseqüência, a interação eletrostática entre a membrana e os co-íons é mais forte com  $Ni^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  que com o  $Na^+$ , o que pode facilitar o transporte de co-íons através da membrana aniônica<sup>150</sup>. Com uma maior interação eletrostática e menor concentração de cargas aniônicas, os valores do platô,  $\Delta U_m$ , tendem a ser menores para níquel que para os outros co-íons.

A solução mista de sulfatos de sódio e níquel foi incluída no estudo com o objetivo de avaliar o possível comportamento sinérgico dos co-íons. A redução na resistência ôhmica e na extensão do platô quando comparada à solução que contém apenas  $Na_2SO_4$  indica que a adição de  $NiSO_4$ , mesmo em uma concentração dez vezes menor, pode afetar os mecanismos de transporte de íons.

Em função dos dois tipos de sais, pode-se inferir que, na solução contendo sulfato de níquel a ocorrência de íons metálicos na interface com a membrana pode ter atuado como catalisador para as reações de hidrólise em condições de corrente superior à corrente limite, reduzindo o valor de  $R_3$ . Considerando eletrólitos contendo íons metálicos, Kang *et al*<sup>152</sup> ilustram a possibilidade de ocorrência de hidróxidos metálicos na superfície das membranas (Figura 19), entretanto, a aceleração de reações de dissociação da água por resíduos metálicos nas membranas aniônicas é muito baixa, devido à dissolução de resíduos de hidróxidos na superfície da membrana pelos íons  $H^+$

gerados no ânodo, sendo o efeito destes hidróxidos muito mais intenso na face anódica da membrana catiônica. Assim, a redução em R<sub>3</sub> para a solução mista pode estar ligada, não à ocorrência de hidróxido de níquel na superfície da membrana, mas sim de íons contendo o metal, como o  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ .



**Figura 19** – Formação de hidróxidos metálicos na superfície de membranas íon-seletivas<sup>152</sup>.

Embora não tenha sido verificada a ocorrência de precipitados de níquel sobre as membranas após a avaliação cronopotenciométrica da solução mista, a presença de níquel sugere que a adição de outras espécies iônicas pode afetar a formação e o rompimento da camada limite de difusão, alterando o comportamento energético em um sistema de eletrodialise durante o tratamento de efluentes de niquelação. Esta avaliação foi realizada para uma solução sintética de  $\text{NiSO}_4$  tratada em um sistema de eletrodialise de bancada, conforme indicado a seguir.

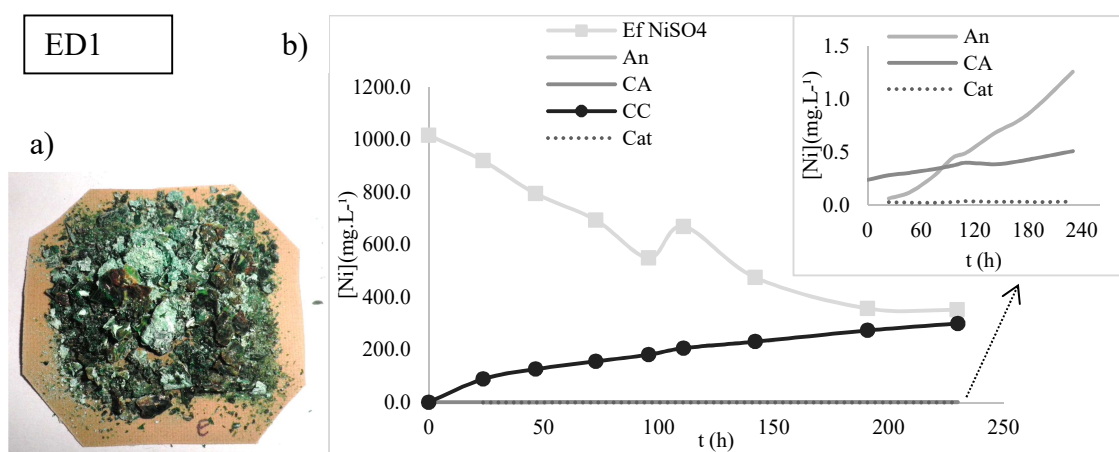
#### 5.1.1.4. Eletrodialise no tratamento de uma solução de sulfato de níquel

Os resultados obtidos para o tratamento por eletrodialise, em escala de bancada, ensaio ED1, realizado conforme indicado na Figura 10, de uma solução de  $\text{NiSO}_4$   $3\text{g.L}^{-1}$  ( $1,14 \times 10^{-2}$  M) (Solução 1A, Tabela 3), aplicando uma densidade de corrente de  $2,82\text{ mA.cm}^{-2}$  (correspondente a duas vezes o valor de  $i_{lim}$ ), foram avaliados em função do transporte de níquel, e indicam uma eficiência de corrente baixa, em 29,3% e uma taxa de transporte para o níquel também baixa, se comparada a outros ensaios realizados<sup>2,113</sup>, no valor de  $20\text{ mg Ni(A.h.cm}^2)^{-1}$ .

Estes valores são visivelmente explicados pela condição final das membranas após o tratamento, indicada na Figura 20 (a) com a intensa formação de precipitados na



face da membrana catiônica em contato com a solução de  $\text{NiSO}_4$  (no compartimento central), mesmo com duas ocorrências de acidificação da solução durante o tratamento de um volume de 5 litros de solução. Já a Figura 20 (b) indica o comportamento da concentração de níquel nas soluções do sistema de eletrodialise, indicando o transporte de níquel em pequenas concentrações para os compartimentos anódicos, mesmo adotando a configuração de membranas que protegia o ânodo, com duas membranas aniônicas, conforme indicado na Figura 9, na metodologia, para evitar o transporte de níquel. Além da questão do equilíbrio de cargas, considera-se que o níquel possa atravessar membranas aniônicas também na forma da espécie complexa verificada nos diagramas de especiação química,  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}]$  (Figura 1).



**Figura 20** – (a) Condição final da face da membrana catiônica em contato com a solução de  $\text{NiSO}_4$ , no compartimento central. (b) Monitoramento da concentração de níquel nos cinco compartimentos do sistema de eletrodialise ED1. (An: solução do ânodo; Cat: solução do cátodo, CC: solução concentrada em cátions, CA: solução concentrada em ânions, Ef  $\text{NiSO}_4$ : efluente).

Em termos de consumo de energia, para esta solução, se verifica que a aplicação de densidades de corrente superiores à corrente limite favoreceram as reações de dissociação da molécula de água e a formação do hidróxido metálico na superfície da membrana propiciou uma condição de membrana bipolar, catalisando a intensificação das reações de hidrólise, com maior competição entre o transporte dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , em detrimento ao transporte de níquel, aumentando o custo energético para o tratamento<sup>69,152</sup>.

### 5.1.2. Transporte iônico em soluções de ácido bórico e cloreto de níquel

Os efluentes de um processo de niquelação brilhante consistem em uma solução mista em que o principal constituinte é o sulfato de níquel, cujo comportamento e transporte iônico foram avaliados no item anterior. Os demais componentes base de um banho de niquelação são o cloreto de níquel e o ácido bórico, que neste item são avaliados separadamente quanto às características do transporte iônico através da membrana aniônica. As soluções foram preparadas de acordo com a concentração de cada sal no efluente sintético de níquel, conforme apresentado na Tabela 2. Informações sobre as soluções avaliadas são indicadas na Tabela 10.

**Tabela 10** – Características das soluções de ácido bórico e cloreto de níquel.

Soluções	C <sub>0</sub> (M)	pH	Condutividade Elétrica (μS.cm <sup>-1</sup> )
3A. H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	7,3x10 <sup>-3</sup>	6,39	4
3B. H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,3x10 <sup>-3</sup> + 2,0 x10 <sup>-3</sup>	2,55	1554
4A. NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,74x10 <sup>-3</sup>	5,06	557
4B. NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	5,24x10 <sup>-3</sup>	4,46	1822

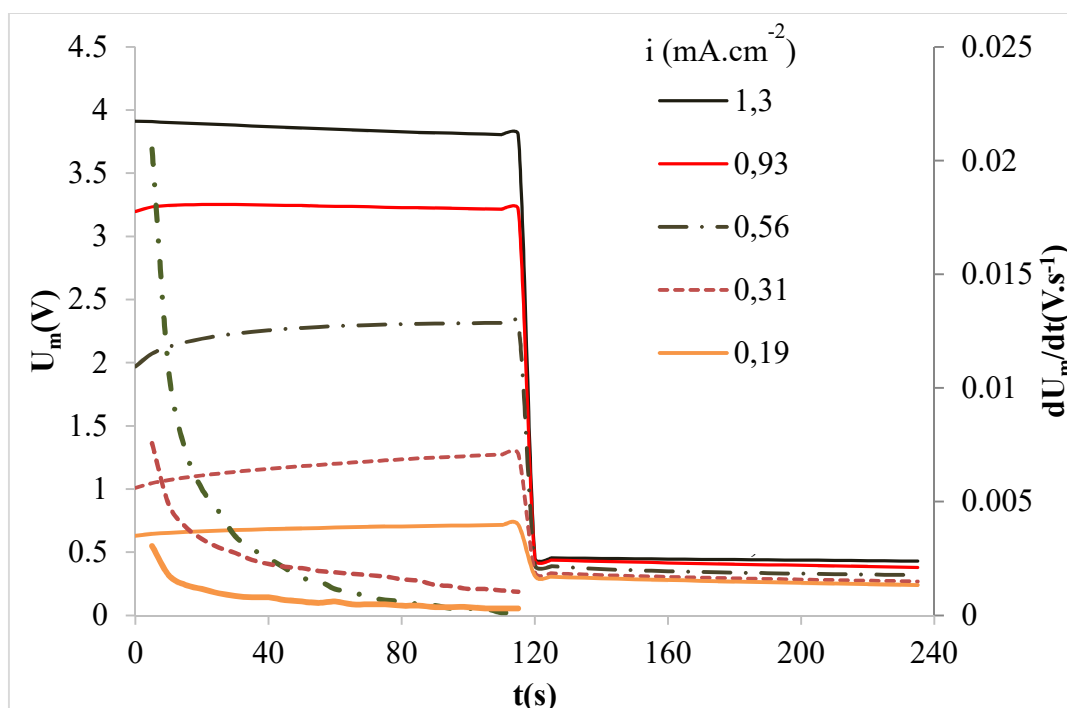
#### 5.1.2.1. Transporte de sulfato e boratos em meio ácido

A condutividade elétrica extremamente baixa impediu a obtenção de curvas cronopotenciométricas para a solução 3A, apenas com H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Dessa forma, uma vez que o sulfato é um íon presente no efluente de niquelação, a solução 3A foi acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (identificada na Tabela 10 como solução 3B).

As curvas cronopotenciométricas para a solução 3B são apresentadas na Figura 21. O comportamento destas curvas foi diferente do observado para as soluções dos grupos 1 e 2 (Figura 14 e Figura 17). Não se verificam as regiões bem definidas que indicam a transição nas curvas potencial-tempo ( $U_m \times t$ ). Adicionalmente, as curvas obtidas através da primeira derivada ( $dU_m/dt$ ) não permitem determinar o tempo de transição para as principais espécies aniônicas em solução, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>4</sub>.

Cronopotenciograma similar foi obtido por Marder et al <sup>157</sup> em soluções do íon molibdato em pH 4,8.

As curvas cronopotenciométricas da solução 3B.  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  mostram que foi atingido um estado estacionário, sem o aumento transitório do potencial da membrana. O estado estacionário obtido pode estar associado aos produtos de dissociação de água na interface membrana/solução, reforçado pelo efeito de uma possível camada bipolar formada com a proximidade de íons borato à membrana (indicada pelo comportamento do potencial residual de descarga (120-240 s) que se mantém entre 0,3 e 0,4 V).



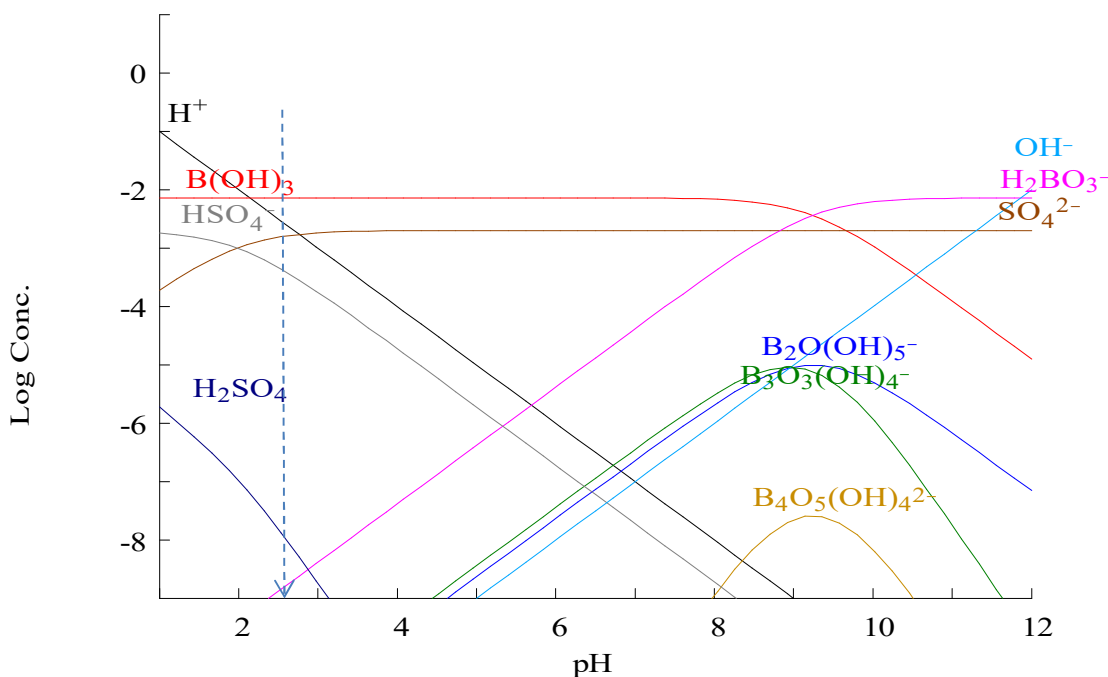
**Figura 21** - Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 na solução 3B.  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $7,3 \times 10^{-3}$  M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2,0 \times 10^{-3}$  M. (Linhas finas –  $U_m(\text{V})$ ; linhas espessas -  $dU_m/dt(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$ )

A Figura 22 apresenta o diagrama de especiação química da solução 3B. No banho de níquel, o ácido bórico atua como um tampão, para a manutenção do pH, cuja faixa de trabalho é estreita (entre 4 – 4,5). Na solução submetida à análise, o pH é de 2,55, pH onde inicia a dissociação do  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Durante o ensaio, porém, não é realizada a medida do pH na interface membrana aniônica-solução, onde as variações de pH podem ser mais expressivas se comparadas ao seio da solução, podendo ocorrer uma maior concentração de boratos hidroxilados como os indicados no diagrama ( $\text{pH} > 4$ ). Estes, como íons de maior tamanho, podem interagir de forma diferenciada com os

grupos funcionais da membrana e causar *scaling*, um bloqueio físico, dificultando ou até impedindo o transporte iônico, efeito já verificado por Bouhidel e Rumeau<sup>105</sup>.

$$[\text{B}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 7.30 \text{ mM}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 2.00 \text{ mM}$$



**Figura 22** – Diagrama de especiação química para a solução 3B.  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $7,3 \times 10^{-3}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2,0 \times 10^{-3}$  na faixa de pH 0-12. O pH inicial da solução avaliada foi de 2,55 (indicado pela linha pontilhada).

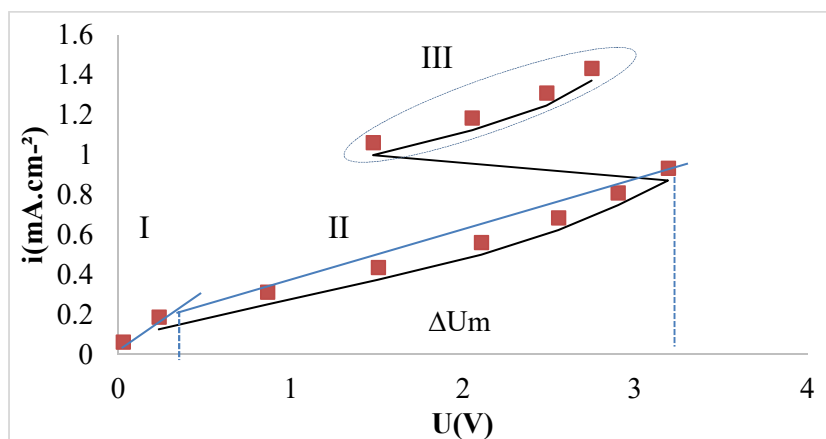
Embora, na membrana testada, o *scaling* não seja verificado visualmente, o comportamento das curvas cronopotenciométricas, principalmente na região de descarga, indica a existência de um potencial residual, entre 0,24 a 0,45 V, que pode ser conferido à aderência à membrana de espécies como hidróxidos, e este *scaling* produz um comportamento de membrana bipolar<sup>158</sup>.

Conforme os dados da análise cronopotenciométrica, o transporte dos ânions sulfato e hidrogenossulfato se dá em um tempo de transição muito baixo, inferior a 5 s, não detectado nas curvas, o que pode estar relacionado à baixa concentração destes ânions e ao efeito de bloqueio da membrana.

A curva corrente-potencial (*i-U<sub>m</sub>*) construída a partir do cronopotenciograma é indicada na Figura 23. Verifica-se um valor de corrente limite muito baixa quando comparada à das soluções de sulfato, dos grupos 1 e 2 (Figura 15 e Figura 18). O primeiro fator que causa esta diferença é a menor concentração da solução 3B. A

resistência da primeira região ( $R_{ohm}$ ) é de  $1656 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valor comparável ao observado no sistema da solução de molibdato<sup>157</sup>, anteriormente citado. A extensão do platô ( $\Delta U_m = 2,96 \text{ V}$ ) é maior que a das soluções anteriores (Tabela 7 e Tabela 9), o que pode ser relacionado com a concentração de ácido sulfúrico, uma vez que a extensão do platô nas soluções anteriores aumentou com a presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Adicionalmente, o efeito tamponante do ácido bórico, que tende a dissociar-se para manter o pH da solução, fornecendo mais prótons ( $\text{H}^+$ ), conforme estes são transportados, tanto pela membrana catiônica, como pelo mecanismo de *proton leakage*, pela membrana aniônica, discutido para as soluções de sulfato de níquel e de sódio acidificadas, indicado na Figura 16.

Ao atingir a terceira região, a brusca redução do potencial pode estar relacionada aos produtos da reação de hidrólise (*water splitting*) sobre a membrana aniônica. Segundo Belova et al<sup>159</sup>, membranas heterogêneas com amins quaternárias como grupos funcionais apresentam menor atividade catalítica para o fenômeno de *water splitting* e fenômenos de eletroconvecção são mais facilmente observados em sistemas com este tipo de membrana. No caso da solução contendo ácido bórico, considerando que os boratos podem estar causando o bloqueio da membrana, nos pontos em que se acumulam podem ser geradas zonas de membrana bipolar, que intensificam as reações de hidrólise.



**Figura 23** – Curva corrente-voltagem para a membrana IONAC MA-3475 na solução 3B.  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $7,3 \times 10^{-3} \text{ M}$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

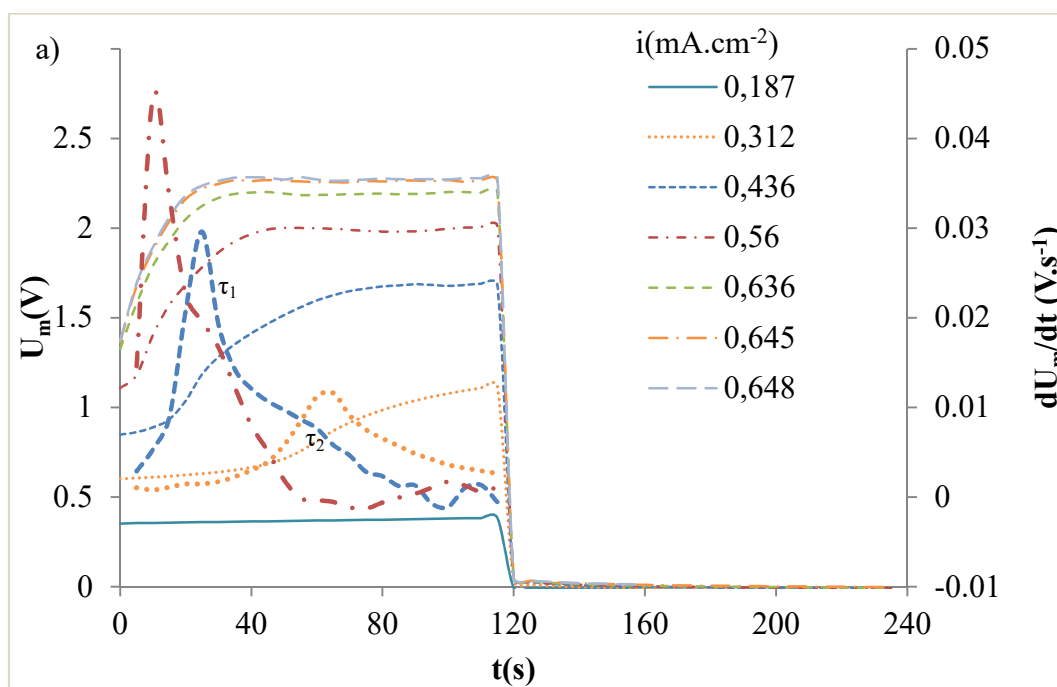
O comportamento observado para a solução de ácido bórico indica que este componente pode causar efeitos importantes no transporte de ânions durante o

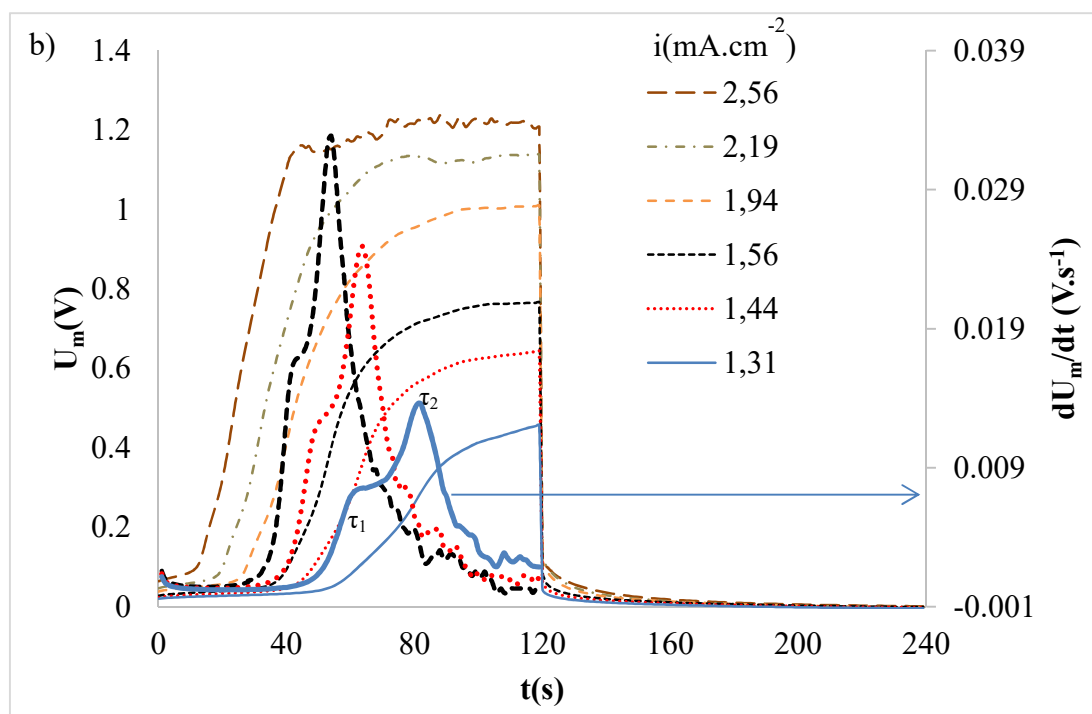
tratamento do efluente de niquelação por eletrodialise e afetar o valor de corrente limite para o transporte de níquel na operação do sistema de ED.

### 5.1.2.2. O efeito da concentração no transporte de cloretos

O estudo da solução de cloreto de níquel visa avaliar como se dá o transporte do cloreto, como ferramenta adicional para a análise da solução mista que caracteriza o efluente de níquel. A solução 4A foi preparada de acordo com a concentração de sal do efluente sintético (Tabela 2), enquanto a solução 4B foi estudada para avaliação do efeito concentração no transporte de cloretos, ambas estão indicadas na Tabela 3. A concentração do ânion na solução 4B é comparável à concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  na solução de sulfato de níquel, 1A, avaliada no item anterior. As curvas cronopotenciométricas indicadas na Figura 24.

As curvas cronopotenciométricas apresentam um perfil que remete ao observado para as soluções 1A  $\text{NiSO}_4$  e 2A  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figura 14 e Figura 17, respectivamente), nas quais se verificam dois tempos de transição. A ocorrência do segundo tempo de transição para as espécies aniônicas não era esperada, uma vez que, verificando o diagrama de especiação química para as soluções de  $\text{NiCl}_2$ , indicado na Figura 25, construído com base no banco de dados original do software HydraMedusa, a espécie aniônica predominante é o  $\text{Cl}^-$ .





**Figura 24** - Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 nas soluções: 4A  $2,74 \times 10^{-3}$  M  $\text{NiCl}_2$  e 4B  $5,24 \times 10^{-3}$  M  $\text{NiCl}_2$ . (Linhas finas –  $U_m(\text{V})$ ; linhas espessas -  $dU_m/dt(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$ )

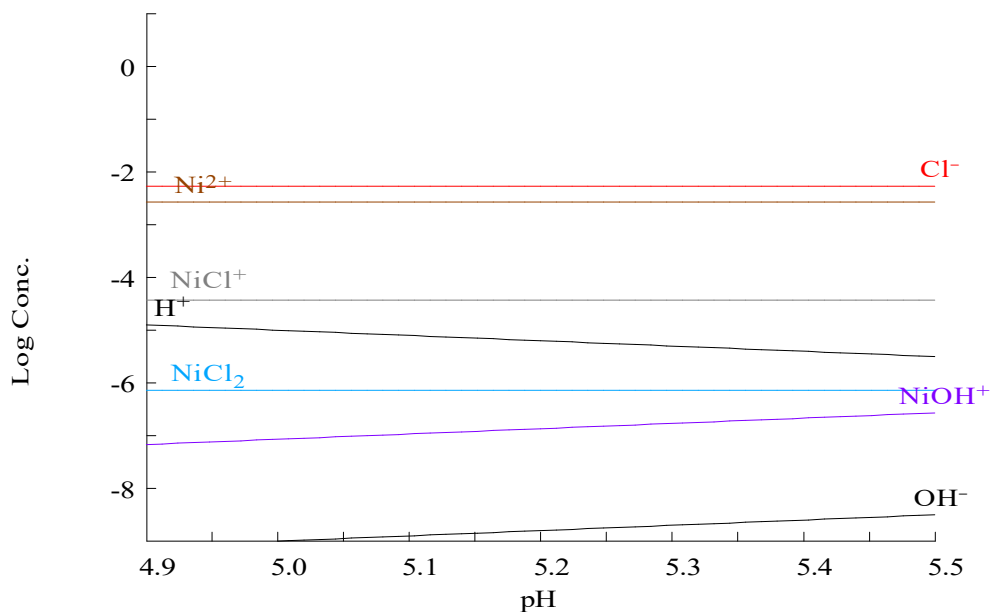
Para interpretar a ocorrência dos dois tempos de transição, pode-se analisar a concentração das espécies em solução, considerando o pH inicial (entre 5,1 e 4,4, para as soluções 4A e 4B), respectivamente, obtidas nos diagramas de especiação da Figura 25. Verifica-se que uma pequena concentração do sal  $\text{NiCl}_2$ , da ordem de  $10^{-6}$  M, não está dissociada. Uma suposição é que as variações do pH na interface membrana-solução poderiam favorecer a dissociação completa e liberar o restante dos íons cloreto, que seriam responsáveis pelo tempo de transição  $\tau_2$ .

Estudos anteriores<sup>105,106</sup> avaliaram o comportamento de sistemas de eletrodialise com soluções de  $\text{NiCl}_2$  e indicaram que o pH tende a aumentar durante o tratamento por eletrodialise (antes de ocorrer a polarização por concentração). O  $\text{Cl}^-$  deixa a solução diluída mais rapidamente que o  $\text{Ni}^{2+}$ . Para compensar esta diferença e respeitar o princípio da eletroneutralidade, as moléculas de água se dissociam, o próton deixa a solução diluída através da membrana catiônica com o níquel, e o  $\text{OH}^-$  acumula, aumentando o pH.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 5.47 \text{ mM}$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.74 \text{ mM}$$

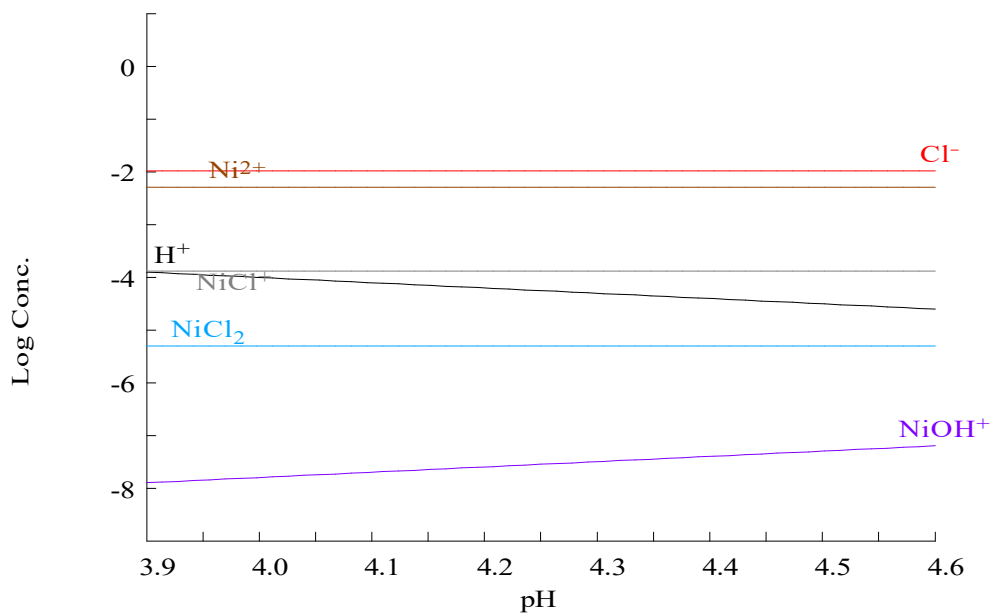
a)



$$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 10.50 \text{ mM}$$

$$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 5.23 \text{ mM}$$

b)



**Figura 25** - Diagrama de especiação química para as soluções de cloreto de níquel. a) 4A  $\text{NiCl}_2$   $2,74 \times 10^{-3} \text{ M}$  e b) 4B  $\text{NiCl}_2$   $5,24 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Uma vez que não se verificou precipitados de níquel na membrana aniônica, tampouco ânions complexos de níquel e cloreto nos diagramas de especiação química (Figura 25), como observado anteriormente para as soluções de  $\text{NiSO}_4$ , o íon  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , que poderiam justificar o segundo tempo de transição, estudos adicionais

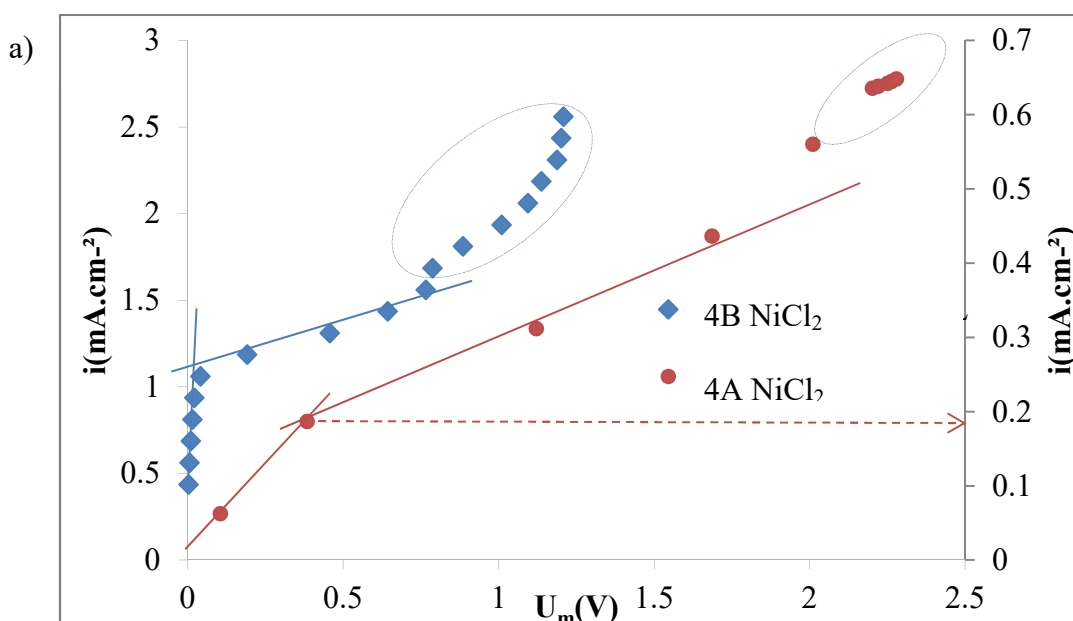


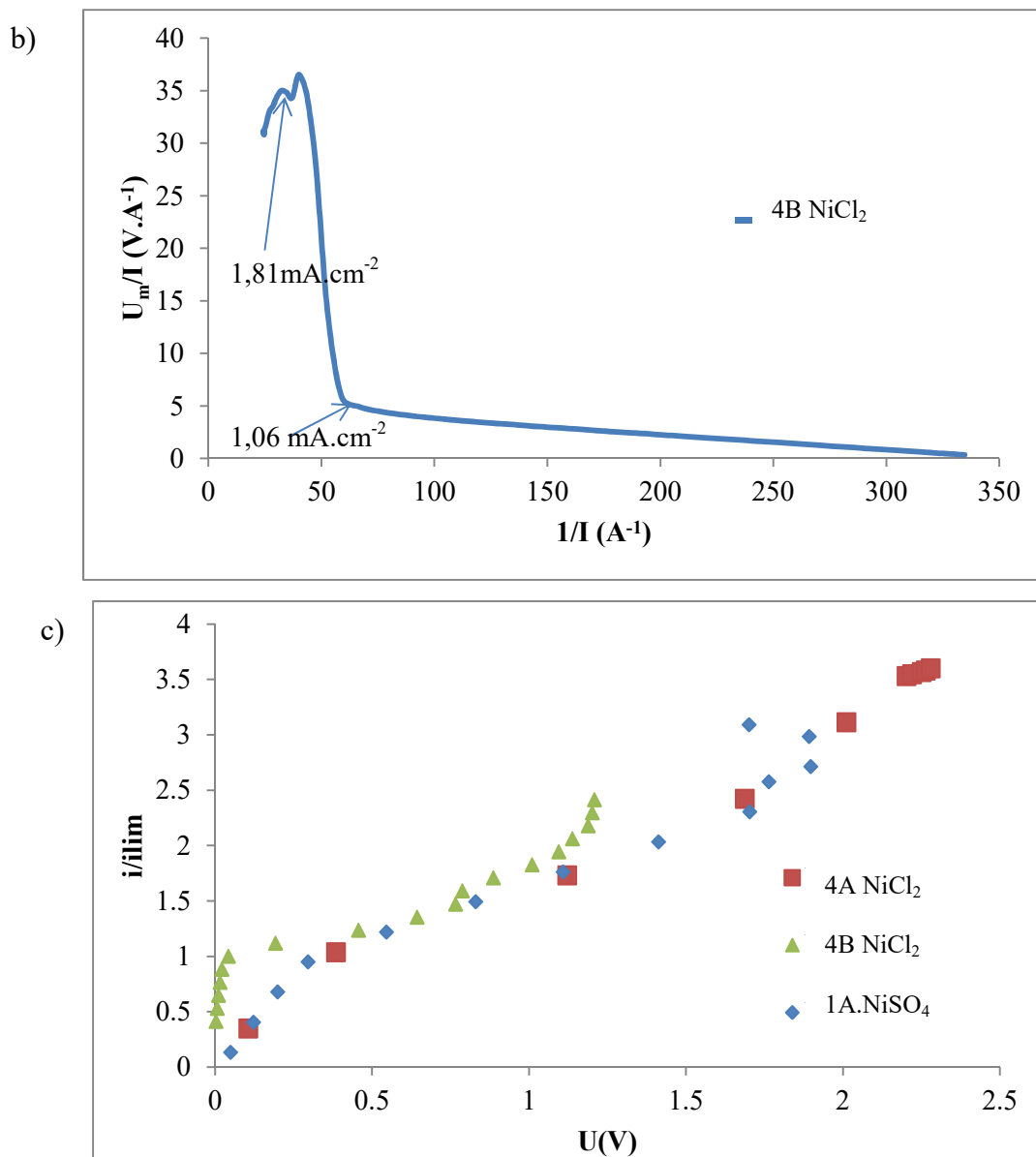
devem ser realizados para avaliar o tipo de interação que o íon cloreto tem com os grupos funcionais da membrana aniônica, neste caso, com aminas quaternárias.

Verificou-se, para a solução 4A, de menor concentração, que o sistema atingiu seu potencial elétrico máximo para densidades de corrente próximas a  $i = 0.6 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Embora correntes superiores tenham sido definidas no potenciostato, o sistema estabilizou neste potencial máximo, e a resistência elétrica não permitiu um aumento na densidade de corrente. Este fato está relacionado à baixa concentração de íons e baixa condutividade elétrica da solução, de  $557 \mu\text{S.cm}^{-1}$ . Para densidades de corrente superiores a  $i = 0,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ , observam-se oscilações nas curvas cronopotenciométricas (Figura 24 a), geralmente atribuídas a vórtices eletroconvectivos que promovem um efeito adicional de agitação na camada limite de difusão em densidades de corrente superiores à  $i_{lim}^{160, 161}$ .

Oscilações mais intensas foram verificadas nas curvas cronopotenciométricas da solução 4B, mais concentrada (Figura 24 b), para valores de densidade de corrente superiores a  $i = 1,94 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Embora a solução apresente maior condutividade e concentração que a solução 4A, o comportamento do sistema membrana-solução é similar, e isto reforça a necessidade de investigação do efeito da interação entre cloretos e grupos funcionais da membrana.

As curvas corrente-potencial obtidas para as soluções de  $\text{NiCl}_2$  são apresentadas na Figura 26 a, e permitem determinar a corrente limite de cada sistema membrana solução, os valores de resistência e de extensão do platô, indicados na Tabela 11.





**Figura 26** – a) Curvas corrente-potencial para as soluções de cloreto de níquel 4A  $\text{NiCl}_2$   $2,74 \times 10^{-3}$  M e 4B  $5,24 \times 10^{-3}$  M. b) Curva de Cowan-Brown para a solução 4B  $\text{NiCl}_2$   $5,24 \times 10^{-3}$  M. c) Curvas corrente potencial com corrente normalizada ( $i/i_{lim}$ ) para as soluções de  $\text{NiCl}_2$  (4A e 4B) e  $\text{NiSO}_4$  (1A  $\text{NiSO}_4$   $1,02 \times 10^{-2}$ ) M.

**Tabela 11** – Valores de densidade de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de cloreto de níquel.

Solução	4A $\text{NiCl}_2$	4B $\text{NiCl}_2$
Composição	$2,74 \times 10^{-3}$ M	$5,24 \times 10^{-3}$ M
$i_{lim}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	0,18	1,06
$\Delta U_m$ (V)	1,3	0,71
$R_{ohm}$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	2247,95	37,37

Os dados de corrente limite refletem o efeito da concentração e da condutividade elétrica das soluções de cloreto de níquel avaliadas. Vale destacar que, da equação 3, da corrente limite, definida por Peers<sup>85,97</sup>, o valor de corrente limite é diretamente proporcional ao da concentração inicial e coeficiente de difusão do sal e da carga do íon, e inversamente proporcional ao produto da espessura da camada limite de difusão e a diferença entre os números de transporte na membrana e na solução. Considerando o mesmo sal, é provável que o aumento da concentração intensifique os efeitos da interação dos íons cloreto com a membrana aniônica, alterando valores como a espessura da camada limite de difusão e o número de transporte do Cl<sup>-</sup> na membrana.

A resistência ôhmica dos sistemas membrana-solução mostra-se inversamente proporcional à concentração das soluções, a solução 4A, de menor concentração, apresentou resistência superior. Este efeito se dá principalmente pela condutividade elétrica do íon cloreto.

A extensão do platô,  $\Delta U_m$ , reduziu proporcionalmente ao aumento da concentração. Como o platô pode ser relacionado à questão de custo energético do transporte iônico, verifica-se que o tratamento de soluções com baixa concentração de sais por eletrodialise torna-se mais caro se comparado a soluções mais concentradas..

A curva  $i-U_m$  da solução mais concentrada, 4B, apresentou um comportamento diferenciado, que poderia indicar a ocorrência de uma segunda corrente limite,  $i_{lim2}$ , similar ao observado para as curvas corrente potencial em soluções diluídas de sulfato de cromo em membrana catiônica, apresentadas por Marti-Calatayud *et al*<sup>97</sup>. Na solução de sulfato de cromo, diferentes espécies catiônicas estavam presentes, e os tempos de transição e corrente limite adicionais eram justificáveis. Como observado no trabalho dos autores supracitados, no presente trabalho foi verificada outra representação dos dados de corrente e potencial, no gráfico de Cowan-Brown<sup>97</sup>, apresentado na Figura 26 b. Neste gráfico, se verificam dois pontos mínimos, correspondentes à corrente de 1,82 mA.cm<sup>-2</sup> (primeiro mínimo) e 1,06 mA.cm<sup>-2</sup> (segundo mínimo), este segundo valor equivale ao determinado na representação  $i-U_m$  (Figura 26 a).

Uma vez que somente um ânion, Cl<sup>-</sup>, está presente nas soluções de NiCl<sub>2</sub> sob avaliação, a interpretação do comportamento da curva corrente-potencial, assim como as curvas cronopotenciométricas para a solução de cloreto de níquel mais concentrada 5,24 x 10<sup>-3</sup> M, necessita de investigações adicionais sobre a interação de íons cloreto com as amins quaternárias da membrana. Uma maneira de fazê-lo é através da

avaliação de diferentes membranas, porém, como nos ensaios de eletrodialise executados para o desenvolvimento desta tese foram utilizadas somente a membrana IONAC MA-3475, a análise de outros tipos de membrana para esta solução não foi realizada.

Na Figura 26 c, as curvas corrente potencial estão normalizadas em relação à corrente limite de cada sistema, e comparadas à curva da solução de sulfato de níquel, do grupo 1, uma vez que a concentração inicial do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  na solução 1A é a mesma da de  $\text{Cl}^-$ , na solução 4B. A solução 4B apresenta o maior valor de  $i_{\text{lim}}$  que é devido a fatores como a maior condutividade elétrica da solução contendo cloreto e ao maior coeficiente de difusão para o  $\text{NiCl}_2$  ( $1,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) em comparação ao  $\text{NiSO}_4$  ( $0,816 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Adicionalmente, o número de transporte do cloreto e do sulfato nas respectivas soluções foi calculado a partir dos dados de coeficiente de difusão de cada íon<sup>147</sup>, por meio da equação 5

$$t_{s-} = \frac{-z_- D_-}{z_+ D_+ - z_- D_-} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que “-” é relativo ao ânion e “+”, ao cátion. O valor obtido foi similar,  $t_s = 0,606$  e  $0,617$  para  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente. Dessa forma, os parâmetros que podem justificar a diferença na corrente limite dos sistemas são, além do coeficiente de difusão do sal, a espessura da camada limite de difusão e o número de transporte de cada íon na fase membrana,  $t_m$ . Os dois últimos são diretamente relacionados ao tipo de interação entre o cloreto e os grupos funcionais da membrana aniônica.

O intuito de avaliar o transporte iônico através da membrana aniônica em soluções simples de cada um dos componentes de um banho de niquelação brilhante foi verificar o comportamento do par membrana-solução para soluções de  $\text{NiSO}_4$ , o  $\text{NiCl}_2$  e o  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Variação de concentração e o estudo de outros sais auxiliaram na interpretação de cada sistema. O comportamento individual foi discutido a partir dos dados obtidos nas curvas cronopotenciométricas, porém, durante o tratamento de um efluente de niquelação por eletrodialise, o efeito conjunto destes sais deve ser analisado.

### 5.1.3. Efluente sintético de niquelação – competição entre contra-íons e efeito de compostos orgânicos

As soluções do grupo 5 (Tabela 3) foram submetidas à avaliação cronopotenciométrica visando avaliar o efeito conjunto dos compostos inorgânicos e orgânicos presentes nas águas de lavagem de niquelação. As características das soluções são apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12** – Características das soluções mistas simulando efluentes de niquelação.

Soluções <sup>a</sup>	pH	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
5A. $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	4,91	1843
5B. $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	2,43	2920
5C. $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{aditivos}$	2,22	2670

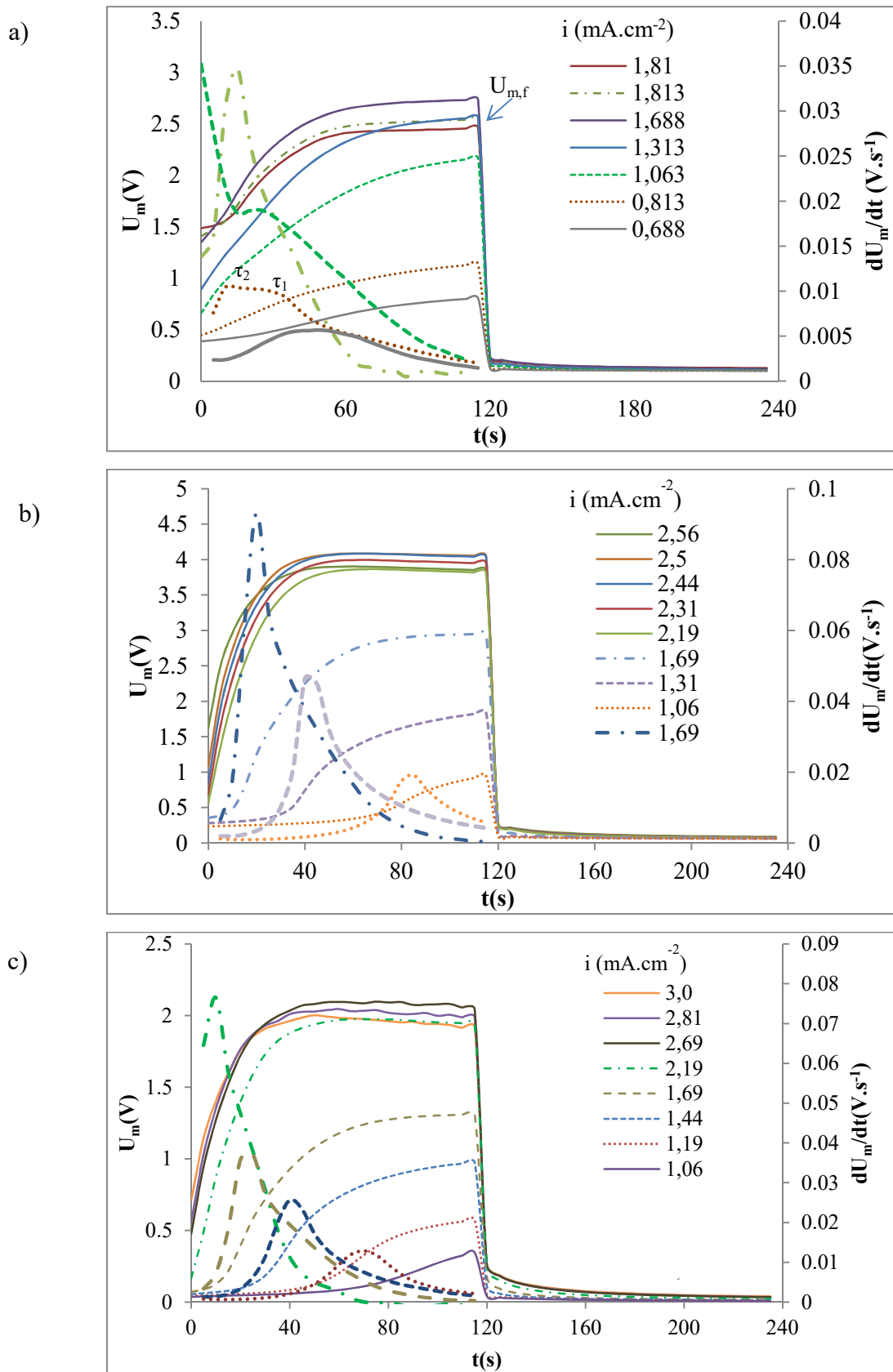
<sup>(a)</sup> Solução Base: 5A.  $\text{NiSO}_4$   $1,02 \times 10^{-2} \text{ M}$  +  $\text{NiCl}_2$   $2,74 \times 10^{-3} \text{ M}$  +  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $7,3 \times 10^{-3} \text{ M}$

5B. 5A +  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$

5C. 5B + Aditivo A  $0,02 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  + Nimac14  $0,4 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  + Nimac33  $0,4 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  + Clarion II  $0,01 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ .

As curvas cronopotenciométricas obtidas para as soluções do grupo 5 são apresentadas na Figura 27. Nas curvas da solução 5A  $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$  (Figura 27 a) verifica-se um segundo tempo de transição,  $\tau_2$  (mais suave que  $\tau_1$ ), similar ao observado para a solução 1A  $\text{NiSO}_4$  (Figura 14 a) e 4A  $\text{NiCl}_2$  (Figura 24 a). A análise dos dados de concentração das espécies em solução para as soluções do grupo 5, listados na

Tabela 13, indica que o ânion em maior concentração para a solução 5A é o cloreto, seguido do sulfato, na ordem de  $10^{-3} \text{ M}$ . Assim, o primeiro tempo de transição,  $\tau_1$ , pode estar relacionado ao transporte de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  que, em função da concentração, podem apresentar valores próximos e estar sobrepostos na curva  $dU_m/dt$ . Já o segundo tempo de transição pode indicar o transporte da espécie  $\text{HSO}_4^-$ , como verificado para a solução de sulfato de níquel, 1A.



**Figura 27** - Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana aniônica Ionac MA 3475 nas soluções 5A  $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$  (a); 5B  $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (b) e 5C  $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  + aditivos (c).

**Tabela 13** – Concentração (M) das espécies presentes em equilíbrio considerando a concentração inicial e pH medido para cada solução do grupo 5.

Solução	5A.	5B.	5C.
	NiSO <sub>4</sub> +NiCl <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NiSO <sub>4</sub> +NiCl <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub> +NiCl <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Aditivos
<b>pH<sub>inicial</sub></b>	4,91	2,43	2,22
[B(OH) <sub>3</sub> ]	6,92 x10 <sup>-3</sup>	6,92 x10 <sup>-3</sup>	7,29x10 <sup>-3</sup>
[NiSO <sub>4</sub> ] <sub>(aq)</sub>	5,89x10 <sup>-3</sup>	6,21x10 <sup>-3</sup>	5,58x10 <sup>-3</sup>
[NiCl <sub>2</sub> ] <sub>(aq)</sub>	1,82x10 <sup>-6</sup>	1,82x10 <sup>-6</sup>	1,82x10 <sup>-6</sup>
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sub>(aq)</sub>	-	6,03x10 <sup>-8</sup>	1,41x10 <sup>-7</sup>
[H <sup>+</sup> ]	1,23x10 <sup>-5</sup>	3,46x10 <sup>-3</sup>	5,89x10 <sup>-3</sup>
[Ni <sup>2+</sup> ]	6,92x10 <sup>-3</sup>	6,92x10 <sup>-3</sup>	7,29x10 <sup>-3</sup>
[NiCl <sup>+</sup> ]	8,81x10 <sup>-5</sup>	9,29x10 <sup>-5</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	4,29x10 <sup>-3</sup>	4,76x10 <sup>-3</sup>	4,06x10 <sup>-3</sup>
[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	5,26x10 <sup>-6</sup>	1,56x10 <sup>-3</sup>	2,26x10 <sup>-3</sup>
[Ni(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ]	1,47x10 <sup>-6</sup>	1,47x10 <sup>-6</sup>	1,25x10 <sup>-6</sup>
[Cl <sup>-</sup> ]	5,30x10 <sup>-3</sup>	5,30x10 <sup>-3</sup>	5,30x10 <sup>-3</sup>
[H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	3,31x10 <sup>-7</sup>	1,06x10 <sup>-9</sup>	-

Ainda para a solução 5A, o comportamento do potencial do sistema membrana-solução para correntes superiores a 1,7 mA.cm<sup>-2</sup> remete ao observado para a solução 4A NiCl<sub>2</sub> 2,74x10<sup>-3</sup>, onde um potencial máximo é atingido. Porém, com a aplicação de correntes mais elevadas, o potencial máximo do sistema diminui ( $i=1,8$  mA.cm<sup>-2</sup>,  $U_{m,f}=2,56$  V), o que pode estar relacionado ao fenômeno de *water splitting* e a presença de produtos de dissociação da água que possibilitam a retomada do transporte iônico.

As curvas corrente-potencial construídas para os sistemas das soluções do grupo 5 são apresentadas na Figura 28 e os dados obtidos a partir destas curvas são destacados na Tabela 14. O efeito de redução de potencial ocorre para as três soluções do grupo 5, com uma variação nos valores de corrente e potencial, em função da composição das soluções. Com a adição de ácido sulfúrico (solução 5B), a corrente limite do sistema e a extensão do platô são acrescidos em função do aumento na concentração dos ânions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, além do H<sup>+</sup> que, conforme verificado nas soluções dos grupos 1 e 2

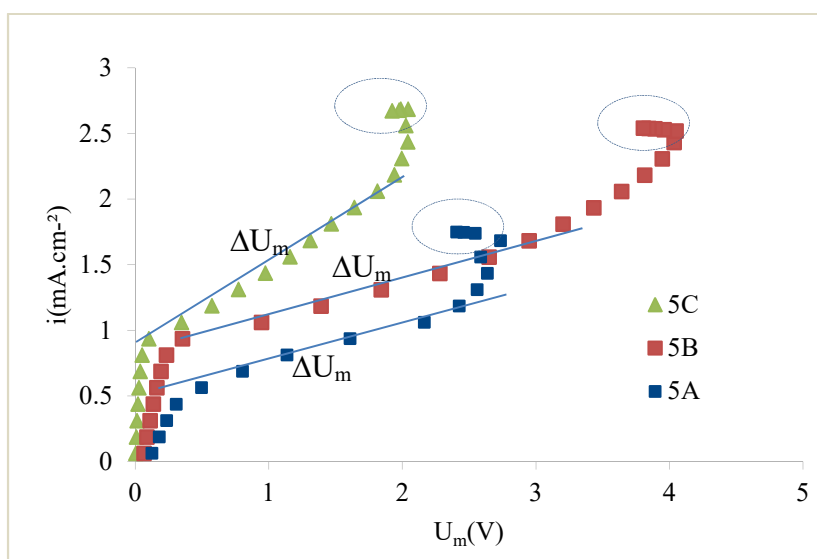
(5.1.1.2. Efeito do pH e da concentração de sulfato), em função do fenômeno de *proton leakage*, também afeta os parâmetros do sistema.

Nas soluções 5B e 5C o segundo tempo de transição não foi verificado. Na comparação da concentração de ânions (Tabela 13

**Tabela 13**), verifica-se que, com a adição de  $H_2SO_4$ , a concentração de  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $HSO_4^-$  é da mesma ordem de grandeza, de  $10^{-3}$  M. Dessa forma, os tempos de transição para as três espécies podem estar sobrepostos, e apenas um tempo de transição é observado.

O comportamento das curvas 5B e 5C (Figura 27 b e c) é comparável ao da solução 1B  $NiSO_4$   $1,05 \times 10^{-3}$  M +  $H_2SO_4$   $4,4 \times 10^{-3}$  M (Figura 14 b). Porém, o excesso de  $H_2SO_4$  na solução 1B, ao conferir elevada condutividade, permite a obtenção de curvas cronopotenciométricas para densidades de corrente superiores às das soluções 5B e 5C, com potenciais finais  $U_{m,f}$  menores e sem a ocorrência de redução no potencial e oscilações na região pseudo-estacionária da curva.

Na presença de aditivos, solução 5C (Figura 27 c), o mesmo efeito relacionado ao fenômeno de *water splitting* se dá a correntes superiores, porém com uma redução na extensão do platô,  $\Delta U_m$  e no potencial máximo do sistema,  $U_{m,f}$ . Para densidades de corrente superiores a  $i = 2,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ , observam-se oscilações nas curvas cronopotenciométricas (Figura 27 c), comparáveis às da solução 4B  $NiCl_2$   $5,24 \times 10^{-3}$  M (Figura 24 a), geralmente atribuídas a vórtices eletroconvectivos que promovem um efeito adicional de agitação na camada limite de difusão em densidades de corrente superiores à  $i_{lim}^{162, 163}$ .





**Figura 28** – Curva corrente-voltagem para a membrana IONAC MA-3475 nas soluções 5A  $\text{NiSO}_4+\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 5B  $\text{NiSO}_4+\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$  e 5C  $\text{NiSO}_4+\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$  + aditivos. Destaque para o comportamento em correntes superiores à da terceira região – *water splitting*.

**Tabela 14** - Valores de densidade de corrente limite, extensão do platô e resistências para a membrana aniônica IONAC MA-3475 em soluções de cloreto de níquel.

Solução Composição	5A.	5B.	5C.
	$\text{NiSO}_4+\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{NiSO}_4+\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3+$ $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NiSO}_4+\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3$ $+\text{H}_2\text{SO}_4$ +Aditivos
$i_{lim} (\text{mA.cm}^{-2})$	0,55	0,87	0,84
$\Delta U_m (\text{V})$	2,05	2,84	1,89
$R_{ohm} (\Omega.\text{cm}^2)$	485,72	226,47	51,52
$R_3 (\Omega.\text{cm}^2)$	842,83	1331,61	362,67
$R_3/R_{ohm}$	1,74	5,88	7,04

A avaliação da resistência ôhmica,  $R_{ohm}$ , para as soluções do grupo 5 indicam que a presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permite que o sistema atinja correntes limite mais elevadas (5B e 5C), com menores valores de resistência ôhmica, se comparados à solução 5A. A presença de aditivos orgânicos (solução 5C) não causa um efeito de redução na corrente limite, porém indica um efeito sobre a extensão do platô, que foi reduzida em comparação à solução 5A  $\text{NiSO}_4+\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Para a solução 5C observa-se o menor valor de resistência  $R_{ohm}$ , o que não era esperado, em função da presença de moléculas orgânicas e sua tendência para a formação de *fouling*. Porém, é importante retomar o efeito destes aditivos em um banho de niquelação (3.1.1. *Componentes do banho de eletrodeposição*). Os aditivos afetam a maneira como os íons se depositam sobre o cátodo (a peça a ser niquelada). Atuam permitindo um depósito uniforme, nivelando imperfeições na superfície da peça e possibilitando depósitos de grãos mais finos, o que melhora a qualidade visual e as propriedades mecânicas do depósito. Na análise cronopotenciométrica verificou-se um efeito positivo sobre os parâmetros energéticos do sistema.

Os aditivos orgânicos em solução tendem a dissociar-se e se comportar como a maior parte das moléculas orgânicas presentes em águas naturais: como uma molécula com carga negativa, que pode ser transportada através da membrana aniônica, causando

(ou não) *fouling* na membrana<sup>164</sup>. A extensão do platô,  $\Delta U_m$ , pode ser relacionada à medida de energia requerida para romper a camada limite de difusão, que pode ser afetada pela ocorrência do *fouling*.

Os maiores valores para  $\Delta U_m$  (na solução 5B, acidificada, quando comparada à 5A) aumentam o potencial mínimo necessário para a geração de produtos de hidrólise, uma vez que maiores campos elétricos devem ser aplicados entre os dois lados da membrana para atingir a transição para maiores correntes limite. Este efeito está relacionado à condutividade elétrica da solução e à maior disponibilidade de ânions.

Por outro lado, valores menores de  $\Delta U_m$ , para a solução 5C (na presença de aditivos orgânicos), indicam que a eletroconvecção ocorre preferencialmente às reações de dissociação da água. Como apresentado por Martí-Calatayud *et al*<sup>69</sup>, em valores de corrente superiores à  $i_{lim}$ , o transporte de íons é intensificado e o deslocamento das condições de eletroneutralidade facilita a eletroconvecção e implica em uma redução no valor do platô. O valor de  $\Delta U_m$  é diretamente relacionado à eficiência de corrente e aos custos da eletrodialise no tratamento de efluentes, e sugere que a presença de aditivos, com potencial formação de *fouling* sobre a membrana, pode afetar o transporte iônico e os custos de processo.

A razão entre as resistências  $R_3/R_{ohm}$  é relacionada aos efeitos electroconvectivos e reações de hidrólise (*water splitting*). De acordo com Kang *et al*<sup>152</sup>, valores elevados de  $R_3/R_{ohm}$  (para as soluções com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) podem indicar um atraso no transporte de íons. No caso da solução 5C, os aditivos orgânicos, como moléculas negativamente carregadas, podem competir com os ânions Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pelo transporte de cargas e ainda dificultar o transporte destes pelo bloqueio de canais iônicos na membrana.

A análise cronopotenciométrica de soluções simples e mistas com os diferentes componentes de um banho de niquelação brilhante do tipo Níquel Watts tem por objetivo fornecer ferramentas para a compreensão dos fenômenos que atuam no transporte de ânions durante o tratamento de águas de lavagem de niquelação pelo processo de eletrodialise.

Os resultados obtidos indicaram que o ácido bórico, por seu efeito tampão, e seus produtos de dissociação, pode causar *scaling* na membrana aniônica, dificultando o até mesmo impedindo o transporte de ânions sulfato e hidrogenossulfato.

Já a presença de cloretos, que conferem condutividade extra à solução mista, pode estar ligada a oscilações na região pseudo-estacionária de curvas cronopotenciométricas obtidas para valores de densidade de corrente superiores a

$3 \times i_{lim}$ , atribuídos a vórtices eletroconvectivos. As soluções de cloreto de níquel apresentaram dois tempos de transição, embora os diagramas de especiação química indicassem apenas o íon  $Cl^-$  como espécie aniônica. Este fenômeno pode estar associado à interação entre cloretos e os grupos funcionais amina quaternária da membrana aniônica heterogênea IONAC MA-3475.

O efluente completo apresenta comportamento que remete ao da solução simples de sulfato de níquel. Porém, em função da condutividade elétrica e demais componentes do efluente, a corrente limite e a extensão do platô apresentam valores superiores. Dois tempos de transição foram observados, e, possivelmente, o tempo de transição para o íon  $Cl^-$  e o íon  $SO_4^{2-}$  estão sobrepostos, enquanto o segundo pode estar associado ao transporte de  $HSO_4^-$  e de  $[Ni(SO_4)_2^{2-}]$  (ambos na ordem de  $10^{-6}$  M). Com a adição de ácido sulfúrico, apenas um tempo de transição é observado, da mesma forma que ocorreu nas soluções de  $NiSO_4$  e  $Na_2SO_4$  acidificadas (1B e 2B), em função do aumento na concentração dos ânions  $SO_4^{2-}$  e  $HSO_4^-$ .

A presença de aditivos orgânicos não afetou a corrente limite do sistema, porém, seu maior efeito se refletiu na redução da extensão do platô se comparado às soluções 5A e 5B, sem aditivos, neste caso valores menores de  $\Delta U_m$  indicam que a eletroconvecção ocorre preferencialmente às reações de dissociação da água. Este fenômeno pode ser acelerado pela ocorrência de regiões não condutoras na superfície da membrana, uma vez que as moléculas orgânicas podem causar *fouling*, ou seja, regiões de bloqueio sobre a superfície da membrana.

A maneira como cada um dos efeitos avaliados na análise cronopotenciométrica afeta a eficiência da eletrodialise no tratamento de efluentes é apresentada no item a seguir.

## **5.2 Aplicação da eletrodialise no tratamento de efluentes de niquelação**

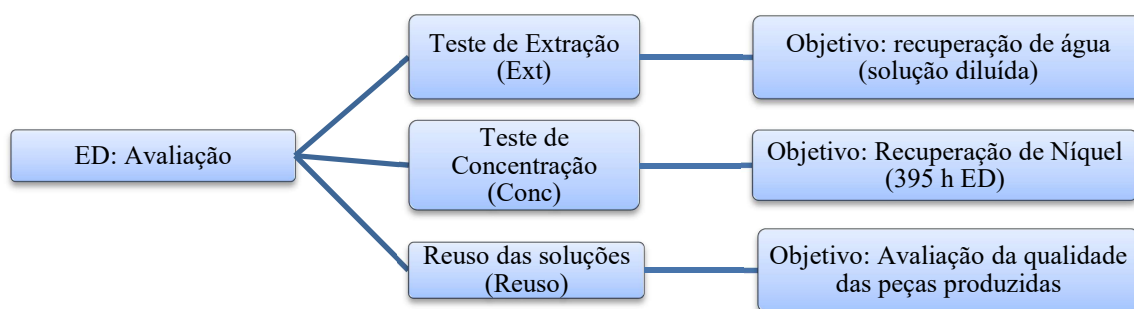
### ***5.2.1. Avaliação em sistema de bancada: Recuperação de níquel e água a partir de efluentes de galvanoplastia***

Nesta etapa da pesquisa, um sistema de eletrodialise de bancada foi utilizado para o tratamento de uma solução sintética de níquel. A eficiência do tratamento foi avaliada

quanto à capacidade de concentrar níquel e os demais componentes de interesse, à qualidade da solução concentrada e do efluente tratado, como soluções a serem reutilizadas no processo de niquelação (reforço de banho e água de lavagem de peças), além da análise das peças produzidas, quanto à resistência à corrosão e aspectos visuais.

Com a aplicação de uma densidade de corrente de  $1,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ , que corresponde a 80% da corrente limite do sistema, o transporte dos componentes da solução foi avaliado, considerando, não apenas os componentes inorgânicos, como também os aditivos orgânicos presentes em um banho de níquel brilhante, uma vez que a presença de cátions (metais e outros íons) e compostos orgânicos no efluente galvânico constitui um desafio adicional para o tratamento e descarte do efluente e para a recuperação do metal<sup>165</sup>.

O estudo do sistema de eletrodialise constitui-se de três fases, indicadas na Figura 29. A solução avaliada foi preparada conforme apresentado na Tabela 2, apresentada no item 4.2 Soluções de Trabalho. A célula de eletrodialise de bancada possui a configuração apresentada na Figura 11, com três reservatórios: concentrado, diluído (efluente) e solução de lavagem de eletrodos. A configuração do stack de membranas adotada para uma célula com cinco compartimentos foi com apenas uma membrana catiônica no compartimento central, e as demais aniônicas, visando proteger os eletrodos da passagem de níquel (Figura 9).



**Figura 29** – Avaliação da eficiência da eletrodialise em escala de bancada.

#### 5.2.1.1. Teste de extração

O teste de extração (Ext) visa verificar a eficiência na remoção de níquel e demais sais do efluente, a fim de obter água de reuso. Foram avaliados sistemas para tratamento de 1 L de efluente, até atingir uma condutividade próxima a de água de abastecimento ( $\sim 200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). O monitoramento e análise das soluções tratadas permitiu a avaliação da eficiência da eletrodialise quanto à extração percentual (EP%) dos principais íons e à taxa de desmineralização (TD%), medida como função da condutividade elétrica da solução inicial e tratada<sup>166,167</sup>. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

O tempo médio de tratamento de 1 L de efluente, para o sistema com uma área de membrana de  $16 \text{ cm}^2$  foi de 39,9 h. A redução da condutividade indicou a eficiência do sistema, uma vez que a remoção dos principais íons da solução foi superior a 90%. Desta forma, o efluente tratado apresentou características adequadas para reuso como água de lavagem na linha galvânica.

**Tabela 15** – Eletrodialise no tratamento de efluentes sintéticos de niquelação: extração percentual e taxa de desmineralização.

<b>Tratamento/Parâmetro</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Tempo de tratamento (h)</b>	39,9	$\pm 4,03$
<b>Condutividade Final (<math>\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}</math>)</b>	0,132	$\pm 0,07$
<b>TD%</b>	94,61	$\pm 2,01$
<b>EP% [<math>\text{Ni}^{2+}</math>]</b>	97,43	$\pm 2,18$
<b>EP% [<math>\text{Cl}^-</math>]</b>	97,16	$\pm 2,43$
<b>EP% [<math>\text{SO}_4^{2-}</math>]</b>	98,71	$\pm 0,82$
<b>EP% [<math>\text{Na}^+</math>]</b>	96,23	$\pm 3,34$
<b>EP% [<math>\text{K}^+</math>]</b>	94,76	$\pm 4,66$

Em um processo galvânico, as águas de lavagem são a garantia da qualidade das peças. A função das etapas de lavagem é diluir e retirar os sais e demais componentes do banho que permanecem sobre a peça, após a eletrodeposição (arraste de banho), uma vez que estes sais podem danificar o revestimento obtido. A concentração aceitável como arraste do banho varia de 1 a  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do metal que compõe o banho, uma variação que depende do tipo de banho e sua composição, além da geometria das peças. Desta forma, a qualidade da última água de lavagem da linha é essencial, pois esta

poderá influenciar a qualidade do depósito, afetando características mecânicas do revestimento.

Por esta razão, a aplicação e aprimoramento de tecnologias para o tratamento adequado de águas de lavagem em processos de galvanoplastia possibilitam o reuso de água no processo produtivo, reduzindo custos econômicos e ambientais uma vez que, além da água, os componentes dos banhos galvânicos são recuperados.

Nos experimentos dos testes de extração, o efluente final (Ext) apresentou uma concentração média de  $48 \text{ mg.L}^{-1}$  de níquel. Esta concentração é superior àquela permitida como limite máximo para o descarte de efluentes líquidos na legislação ambiental brasileira<sup>36</sup>, porém, além do aspecto visual límpido, características como a condutividade elétrica da solução indicaram a qualidade da solução tratada para reuso como água de lavagem.

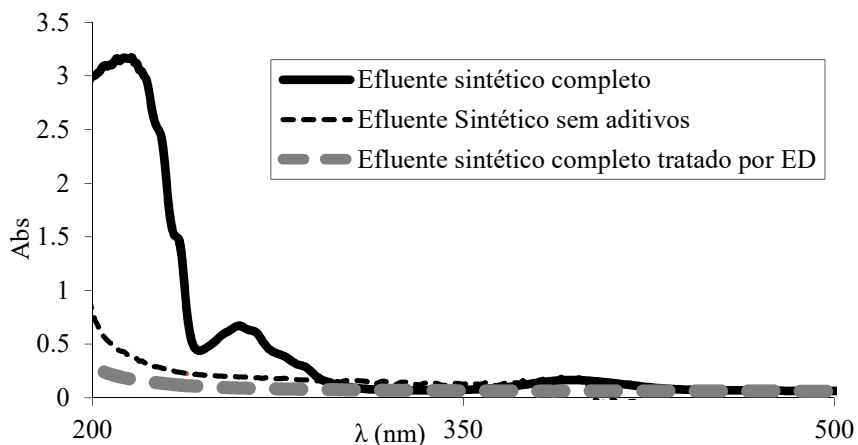
Todos os íons avaliados apresentaram um percentual de extração satisfatório. A remoção de cloretos e sulfatos superior a 95% confirma a possibilidade de reuso. Estes ânions estão presentes em elevadas concentrações, na forma de sais de níquel em banhos de Níquel Watts. Porém, nas águas de lavagem, podem danificar o revestimento: o excesso de  $\text{SO}_4^{2-}$  pode acidificar a água de lavagem enquanto o  $\text{Cl}^-$  tem atividade corrosiva sobre metais.

O banho de níquel consiste de sais ( $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) além de aditivos que consistem em uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos<sup>14,26,29,30</sup> (Tabela 2). A remoção da fração inorgânica dos aditivos por ED pode ser relacionada pelos valores de extração de íons como sódio e potássio, considerando as informações obtidas em fichas técnicas de produtos comerciais.

A extração de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  manteve-se na faixa de 90-95%, indicando remoção adequada da fração inorgânica. Como citado no estudo cronopotenciométrico para a solução com aditivos (5C) (item **5.1.3. Efluente sintético de niquelação – competição entre contra-íons e efeito de compostos orgânicos**), fração orgânica tende a comportar-se como uma molécula com carga negativa, que pode ser transportada como ânion, através da membrana aniônica, causando ou não *fouling* nas membranas<sup>164</sup>.

As análises de espectrometria UV-Vis indicaram que a porção orgânica dos aditivos foi removida do efluente sintético inicial (solução diluída). O gráfico da Figura 30 compara um efluente sintético sem aditivos, de um efluente sintético completo, contendo aditivos, antes e depois do tratamento por ED. Nesta análise qualitativa, verifica-se que o efluente tratado teve redução das bandas de absorvância para os

aditivos utilizados. Apenas a avaliação da solução concentrada pode confirmar se os aditivos foram transportados, ou permaneceram na membrana. Assim, o teste de concentração também permite uma avaliação de transporte de espécies inorgânicas e orgânicas.



**Figura 30** – Redução da absorvância de compostos orgânicos após o tratamento por eletrodiálise.

Na abertura do stack, não foram verificados precipitados sobre a membrana, uma vez que, diferente da ED1, com a solução de  $\text{NiSO}_4$ , o pH foi ajustado na ED2.

#### 5.2.1.2 Teste de Concentração

O teste de concentração (Conc) foi realizado com volumes de 0.5 L de cada solução de trabalho, em 15 ciclos (totalizando 7,5 L de efluente tratado e 395 horas de eletrodiálise). A cada novo ciclo, o sistema de ED era operado com inversão de polaridade, ou seja, como eletrodiálise reversa (EDR). A operação em EDR visa reduzir efeitos de polarização e precipitação de níquel na membrana<sup>76</sup>.

Além de concentrar consecutivamente os componentes do efluente, eram adicionados 2 mL de uma solução sintética de banho de níquel no reservatório da solução concentrada, a cada 2 h de operação da ED. Este procedimento permitiu aumentar a concentração de níquel para estudar o limite de concentração do sistema e o efeito do gradiente de concentração entre os compartimentos diluído e concentrados, além de avaliar possíveis alterações no comportamento do transporte iônico nestas

condições. O pH das soluções diluída e concentrada foi mantido entre 3 e 4, pela adição de HCl. A caracterização da solução obtida é comparada a um banho de níquel Watts, conforme Tabela 16.

A solução concentrada (Conc) apresentou concentração elevada para todos os componentes, uma vez que pode ser comparada aos valores mínimos na faixa de operação do banho galvânico. Embora a concentração da solução tenha sido forçada pela adição de banho, em um sistema industrial, uma planta de eletrodialise irá tratar um volume de efluente muito maior que o volume de seu reservatório de solução concentrada, o que resultará em um efeito de concentração similar ao observado em bancada.

**Tabela 16** – Composição da solução concentrada produzida no teste e condições operacionais de um banho de níquel Watts

Componente	Conc (g L <sup>-1</sup> )	Faixa de operação- Banho Ni-Watts (g L <sup>-1</sup> )
Ni metal	53,42	65-77,00
NiCl <sub>2</sub>	36,02	40-60,00
NiSO <sub>4</sub>	213,26	240-310,00
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	16,33	30-45,00

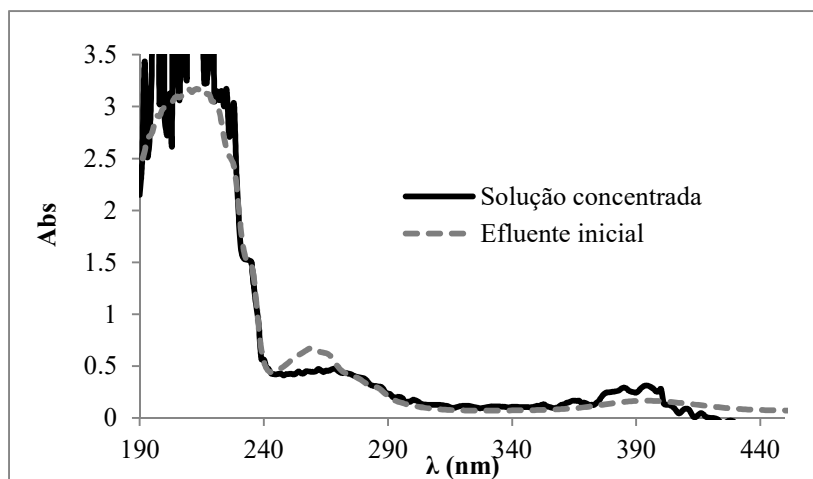
Em estudos anteriores<sup>107</sup>, a taxa de concentração também foi avaliada. Verificou-se que a concentração tem um comportamento diferente para cada íon em solução, o que pode ser explicado pelos diferentes coeficientes de difusão de cada íon, características como o raio iônico hidratado e à competição entre íons<sup>69</sup> quanto às interações com as membranas, conforme verificado nas avaliações cronopotenciométricas apresentadas no item 5.1.

A avaliação qualitativa quanto à capacidade da ED de concentrar compostos orgânicos foi realizada sob a mesma análise da solução diluída, obtida nos ensaios de extração (Ext). Na Figura 31, as bandas de absorvância entre 235 e 275 nm podem ser associadas aos aditivos compostos por ácidos sulfônicos, uma vez que moléculas (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>S<sub>2</sub> (n=[2,5]) absorvem nesta faixa de comprimento de onda. Outros aditivos orgânicos podem conter sacarina, cuja absorvância máxima é na faixa de 250 nm. O níquel apresenta absorvância máxima em 394 nm<sup>168</sup>.

Verifica-se que as bandas se repetem no efluente e na solução concentrada, com um aumento na absorvância em duas regiões, entre 190 e 240 nm, indicando o acúmulo



de aditivos e na região de absorvância do níquel. Na região entre 240-260 nm, porém, relacionada à sacarina, a redução na absorvância pode indicar a ocorrência de degradação do composto orgânico ou sua ausência na solução, com possível formação de *fouling* sobre a membrana.



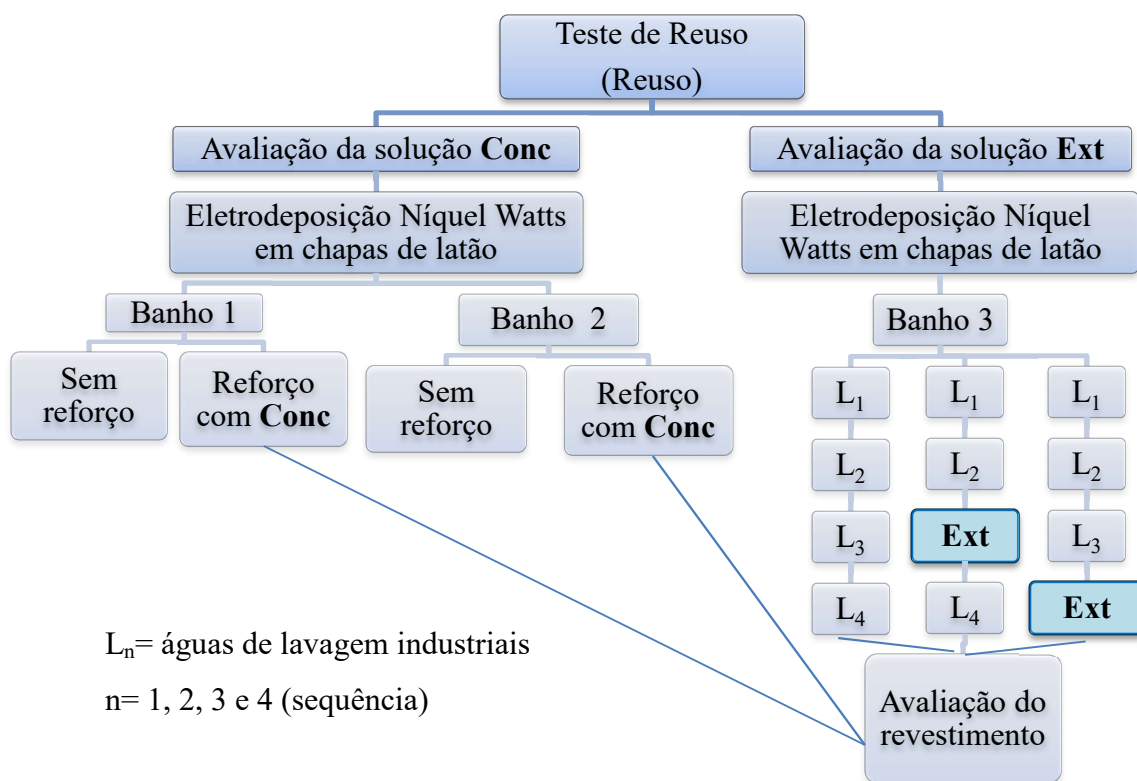
**Figura 31** – Espectro de absorção molecular UV-Vis comparando o efluente inicial e a solução concentrada obtida ao final do ensaio de concentração.

### 5.2.1.3 Teste de Reuso

Uma vez que as soluções produzidas nos testes anteriores apresentaram a características físico-químicas adequadas para reuso, testes para a niquelação e lavagem de peças foram realizados em laboratório, conforme indicado na Figura 32.

Amostras de banho de níquel foram coletadas em uma linha industrial em uma empresa do estado do Rio Grande do Sul. O Banho 1 operava há uma semana, sem correções nas concentrações de sais, enquanto que o Banho 2 operava sem correções há duas semanas. O Banho 3 foi coletado após os reforços de sais para manutenção do banho em operação na linha galvânica. Na linha galvânica, os aditivos são ajustados diariamente por um sistema de dosadores automáticos.

As águas de lavagem,  $L_n$ , também foram coletadas dos respectivos tanques de lavagem da linha galvânica. As soluções Conc e Ext correspondem aos produtos dos testes de concentração e extração.



**Figura 32** – Fluxograma esquemático do teste de reuso das soluções produzidas por eletrodiálise.

#### *Reuso da solução concentrada (Conc)*

Ambos os eletrólitos – Banho 1 e Banho 2 – foram submetidos a análises químicas. A partir destas, e considerando as características da solução concentrada para reuso, o reforço foi calculado e os valores obtidos são apresentados na Tabela 17. O reforço do Banho 1 corresponde a 4% em volume da solução produzida no ensaio de concentração, **Conc**, além de uma correção com sais comerciais. Já para o Banho 2, o reforço calculado foi de  $80 \text{ mL.L}^{-1}$ , ou seja, 8% v/v da solução **Conc** e sais. A concentração do ácido bórico definiu o limite máximo de solução concentrada a utilizar, deste modo, apenas sais comerciais de níquel foram adicionados até atingir a concentração de operação para cada banho.

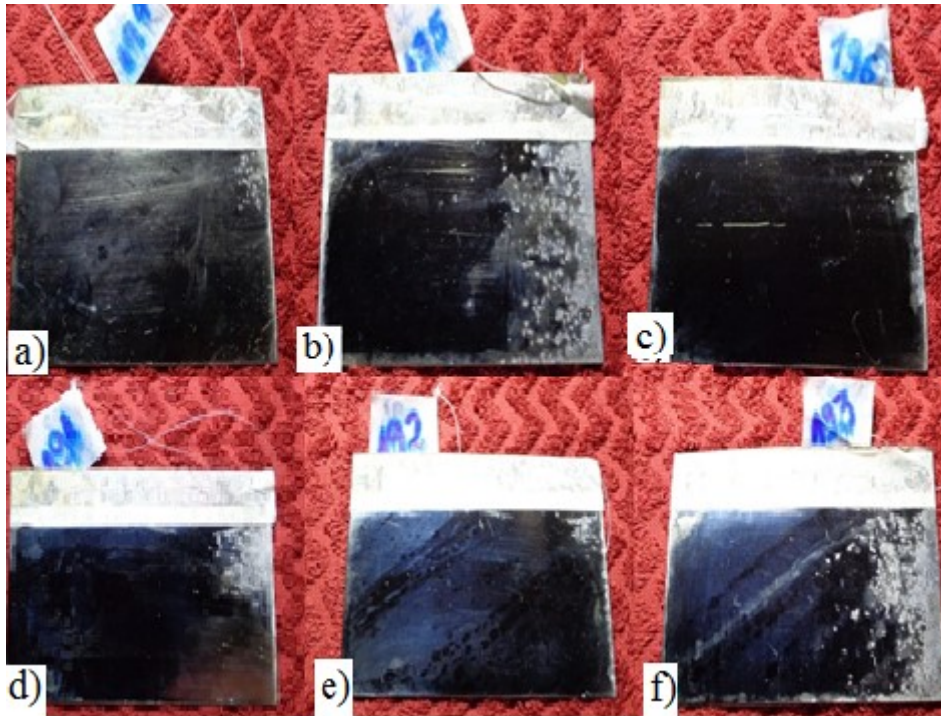
**Tabela 17** – Concentração de sais dos Banhos 1 e 2 e reforço aplicado para cada banho.

Soluções Composição	Reforço Banho 1		Banho 2		Reforço Banho 2	
	Banho 1	Conc	Sais	Banho 2	Conc	Sais
Ni metal (g.L <sup>-1</sup> )	73,14	2,30	-	68,26	4,27	-
NiCl <sub>2</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	58,10	1,55	9,24	36,02	2,88	21,00
NiSO <sub>4</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	281,62	9,17	0,36	213,26	17,06	2,12
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	44,3	0,70	0,00	16,33	1,31	0,00

As chapas de latão foram niqueladas em célula de Hull (Figura 13) com os Banhos 1 e 2 e com os mesmos banhos, após o reforço, e avaliadas quanto ao aspecto visual do revestimento obtido. A comparação das peças niqueladas nos banhos sem reforço indicou uma perda de qualidade no revestimento, relacionada ao déficit na concentração de níquel e sais em comparação à faixa indicada para a operação.

Na análise das chapas niqueladas nos banhos com reforço de solução **Conc**, verifica-se que não foram observados defeitos e alterações no depósito de níquel obtido com o Banho 1. Já para o Banho 2, foi verificada uma redução no brilho, principalmente na região de baixa densidade de corrente da chapa (região mais distante do ânodo). Comparadas, porém com as peças niqueladas nos Banhos 1 e 2 sem reforço, o ajuste na concentração dos sais permitiu uma melhora nas propriedades como brilho, nivelamento e penetração do depósito.

A resistência à corrosão para as peças niqueladas nos Banhos 1 e 2 com reforço de solução **Conc** foi avaliada em ensaios de névoa salina após 240 h de exposição. Durante o teste, as peças foram monitoradas diariamente, e as alterações visuais foram registradas. A Figura 33 apresenta os três corpos de prova avaliados após 240h de ensaio para cada um dos Banhos com reforço. O comportamento das peças foi similar para ambos os banhos, apenas duas peças apresentaram corrosão branca, que indica a corrosão do substrato (latão), após 72 h de exposição.



**Figura 33** – Chapas de latão niqueladas avaliadas após 240 h de ensaio de resistência à corrosão em câmara de névoa salina. a), b) e c) Banho 1 (4% Conc); d), e) e f) Banho 2 (8% Conc). As peças b) e f) apresentaram corrosão branca a partir de 72 h de avaliação.

O resultado verificado é satisfatório, indicando que o uso da solução concentrada na ED como reforço de banhos de níquel Watts brilhante não causa danos à qualidade visual do depósito e às suas propriedades protetivas. Destaca-se o fato de que este tipo de ensaio em câmara de névoa salina é utilizado para peças acabadas, revestidas com cromo ou verniz após a niquelação, revestimentos que atuam como selantes e eliminam poros na estrutura do depósito de níquel. Algumas aplicações comerciais para peças acabadas exigem uma avaliação mínima de 144 h em um ensaio de câmara de névoa salina.

#### *Reuso da solução diluída (Ext)*

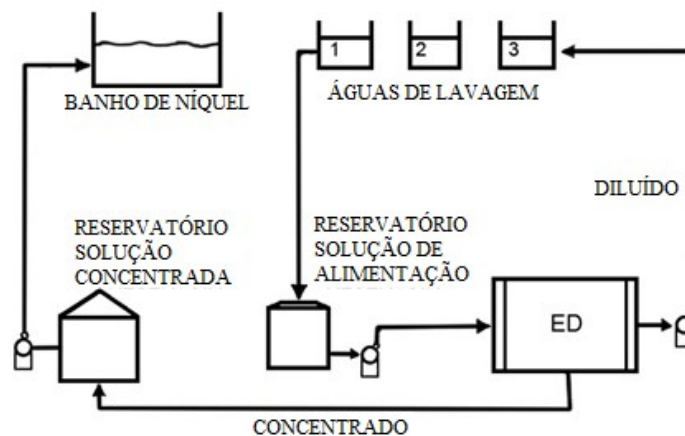
O teste realizado para o reuso do efluente tratado por eletrodialise como água de lavagem também indicou resultados favoráveis. Foram coletadas na linha de produção

amostras das águas de lavagem L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> e L<sub>4</sub> (Figura 32), com condutividade elétrica de 1934, 360, 235 e 153  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Uma vez que a condutividade média obtida para o efluente tratado por ED foi inferior a 200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (indicado na Tabela 15), uma amostra composta dos produtos do Ensaio de Extração, a solução **Ext**, com condutividade elétrica de 132  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  foi utilizada como água de lavagem nas posições L<sub>3</sub> e L<sub>4</sub>.

As chapas lavadas com a sequência das águas da linha de produção com as substituições de L<sub>3</sub> e L<sub>4</sub> pela solução **Ext** foram comparadas. Para as seis peças, não foram verificadas alterações nos aspectos visuais de qualidade do revestimento. No ensaio de resistência à corrosão, realizado durante 336 h, quatro, das seis peças avaliadas, apresentaram corrosão branca (relacionada à corrosão do metal base – latão), enquanto duas não apresentaram sinais de corrosão.

O ensaio em câmara de névoa salina de longa duração indica que não houve efeitos adversos relacionados ao reuso de águas tratadas por eletrodialise como água de lavagem, uma vez que peças produzidas com a sequência de lavagem aplicada na indústria apresentam comportamento similar. A ocorrência de corrosão branca está relacionada à qualidade do depósito metálico e, para as chapas avaliadas, este tipo de corrosão é verificado na região de baixa densidade de corrente (onde o revestimento tende a ser menos espesso e nivelado). Novamente, ressalta-se que os testes de resistência à corrosão em câmara de névoa salina são realizados para peças acabadas, que receberam revestimentos após o níquel, e industrialmente é requerido, de um modo geral, resistência em um ensaio de 144 h.

Com base nos resultados observados nos testes de reuso das soluções produzidas por eletrodialise, a Figura 34 ilustra uma proposta para recuperação de uma solução concentrada em níquel e demais componentes arrastados do banho para as águas de lavagem e para a obtenção de água de qualidade para reuso utilizando a eletrodialise em um processo galvânico.



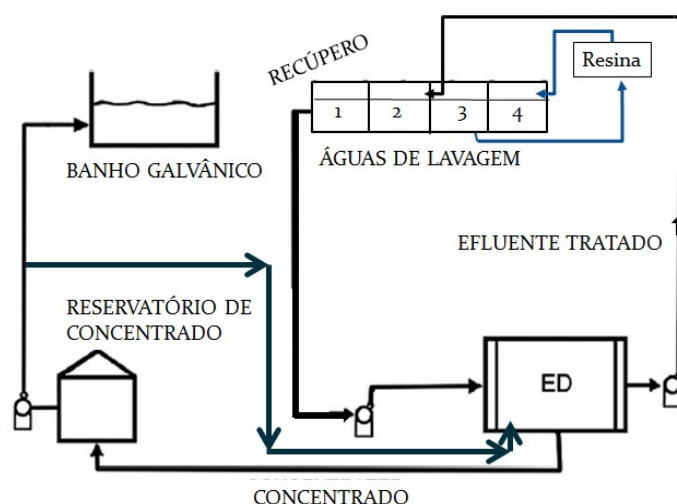
**Figura 34** – Sistema de eletrodialise operando em uma linha galvânica para recuperar água, níquel e sais.

Os ensaios realizados no sistema de bancada permitem calcular a taxa de recuperação de níquel em torno de  $90 \text{ mg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  de níquel. Considerando a manutenção desta taxa de transporte em um sistema industrial sob a aplicação da densidade de corrente inferior à corrente limite para uma área de membrana de  $0,5 \text{ m}^2$  a recuperação de níquel pode atingir  $120 \text{ kg} \cdot \text{mês}^{-1}$  (estimando que o efluente mantenha uma concentração média de  $1 \text{ g/L}$ , como os avaliados). Este volume de material pode representar uma economia mensal de  $\text{R\$ } 3770,00^{169}$ , somado à redução de custos com reagentes para reforço do banho, com o tratamento do efluente pelo processo físico-químico convencional e o custo de destinação do lodo galvânico. Dados da literatura indicam que o consumo de eletricidade de um sistema de eletrodialise para a recuperação de níquel de águas de lavagem é de  $0,7 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{170}$ .

As avaliações da eletrodialise em sistema de bancada permitiram ajustar parâmetros operacionais e verificar a eficiência das membranas em ensaios de longa duração para a recuperação de água de reuso e solução concentrada. As soluções produzidas foram avaliadas em análises químicas, apresentando a qualidade necessária para reuso. Os testes de eletrodeposição e lavagem de peças confirmaram a possibilidade de reuso pela avaliação de características visuais e propriedades de resistência à corrosão em câmara de névoa salina. A avaliação do sistema de bancada consiste em uma importante ferramenta para o início da operação em escala industrial.

### 5.2.2. Avaliação de um Sistema de eletrodialise em escala industrial

O sistema de eletrodialise em escala industrial foi conectado diretamente à linha de águas de lavagem de niquelação, conforme indicado na Figura 35. No processo de niquelação, o arraste de banho pelas peças aumenta continuamente a concentração de íons nas águas de lavagem. Durante o período de avaliação da ED (30 dias), as amostras coletadas no tanque de lavagem 1 indicaram uma variação de concentração de níquel entre 115 e 4900 mg.L<sup>-1</sup>. Esta diferença está associada ao processo de operação de uma linha galvânica: o tipo e a geometria da peça que está sendo niquelada, o tempo de escoamento para cada peça quando retirada do banho, o volume de produção no momento da coleta de cada amostra.



**Figura 35** – Representação esquemática do Sistema de eletrodialise conectado à linha galvânica para a recuperação de água, metal.

Apenas as duas águas de lavagem mais concentradas foram tratadas por ED, totalizando 480 L de solução diluída bombeada continuamente da linha de lavagem de peças ao sistema de ED em circuito fechado (Figura 35). As águas de lavagem 3 e 4 são conectadas entre si e continuamente tratadas em um sistema de colunas de troca iônica. Mesmo com a utilização deste sistema, antes da implantação da eletrodialise, todas as águas da linha de lavagem de peças eram descartadas para a estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI) e substituídas (por água proveniente de poço) duas vezes por semana. Adicionalmente, quando verificada a redução da capacidade das colunas de troca iônica, o sistema de resinas era regenerado (frequência quinzenal). O processo de regeneração consumia um volume de 4 m<sup>3</sup> de água limpa além de reagentes (ácido, para a

resina catiônica e básico, para a resina aniônica). O efluente da regeneração era igualmente destinado à ETEI e tratado pelo processo físico-químico.

Uma vez instalado o sistema de eletrodialise e ajustados os parâmetros operacionais em testes em batelada, deu-se início ao experimento em modo contínuo, ED3, realizado por um período de 30 dias, com a aplicação da mesma densidade de corrente de  $1,8 \text{ mA.cm}^{-2}$  (mesmo valor utilizado no sistema de bancada, ED2). A Tabela 18 traz informações do efluente que alimenta o sistema de ED. As amostras eram coletadas próximo às 10 h da manhã. As diferenças nas características do efluente podem ser relacionadas ao fluxo de produção, geometria e tamanho das peças niqueladas.

**Tabela 18** – Caracterização do efluente de níquel que alimenta o sistema de eletrodialise.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 08/07/14</b>	<b>Amostra 23/07/14</b>	<b>Amostra 29/08/14</b>	<b>Amostra 05/08/14</b>	<b>Amostra 12/08/14</b>
Níquel ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	4944,2	10,9	70,4	128,3	14,1
Condutividade Elétrica ( $\text{mS.cm}^{-1}$ )	6,59	1,4	1,1	0,5	0,7
pH	5,3	4	4,8	4	3,7

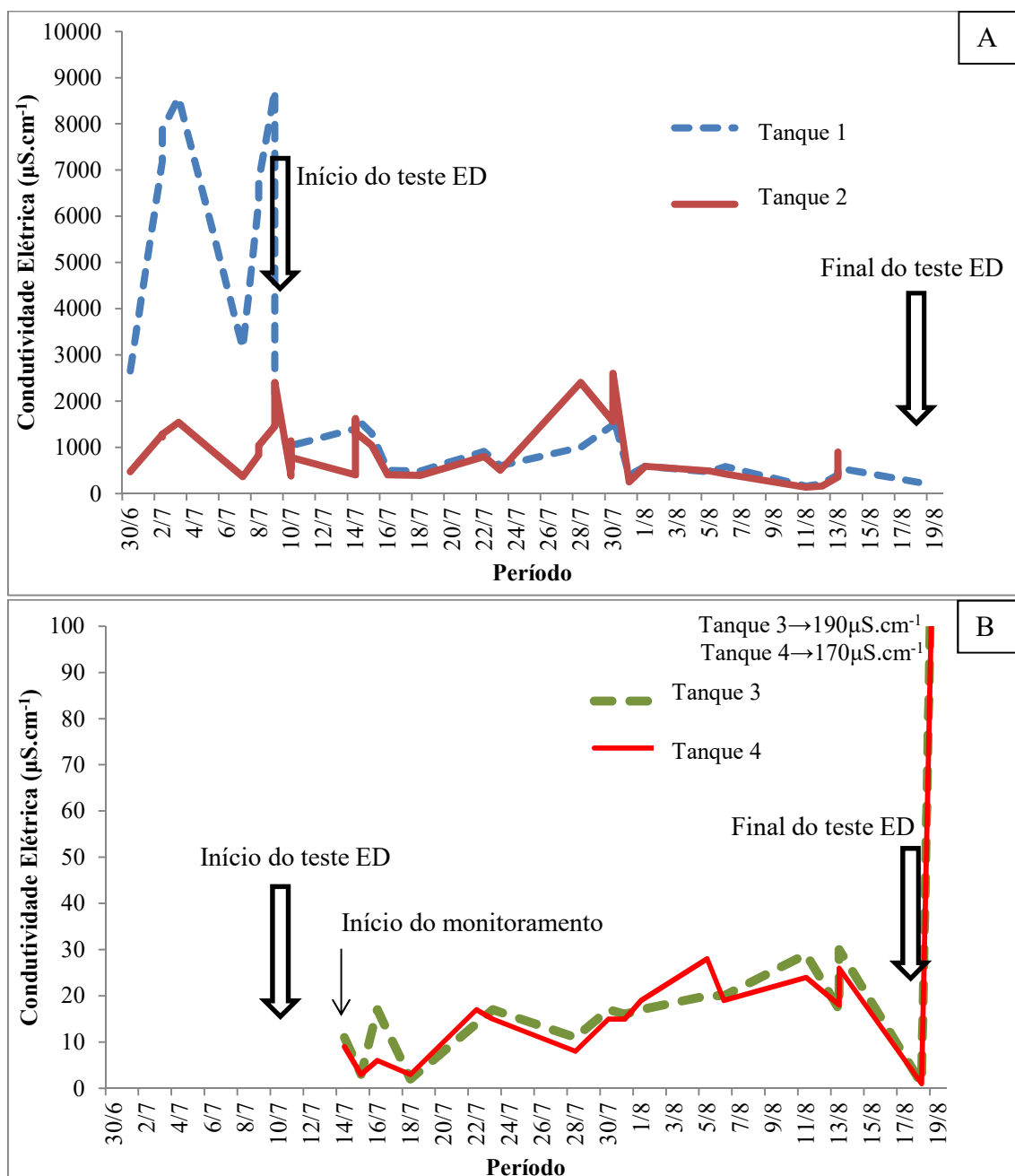
#### 5.2.2.1. Reciclagem das águas de lavagem

A condutividade elétrica e o pH das águas de lavagem foram monitorados diariamente, para garantir a qualidade da etapa de lavagem, mesmo com o reuso da água tratada por ED. O pH se manteve entre 3,5 e 4,5 para as águas dos tanques 1 e 2, e entre 5,5 e 6 para as águas de lavagem 3 e 4 (Figura 35). Uma vez que o banho de níquel Watts opera em uma faixa de pH entre 4,0 e 4,5, os valores de pH medidos para as águas de lavagem podem ser considerados adequados para o enxágue de peças niqueladas.

A Figura 36 A indica a condutividade das águas de lavagem 1 e 2 durante o período monitorado. Antes da introdução da eletrodialise como tecnologia de tratamento de água para reuso, ambas as águas de lavagem apresentavam elevada concentração de níquel, coloração verde característica e elevada concentração dos demais íons oriundos do banho galvânico, com condutividade elétrica próxima a  $9 \text{ mS.cm}^{-1}$  para o tanque 1 e  $2 \text{ mS.cm}^{-1}$



para o tanque 2. Após a implementação da ED, a condutividade de ambas as águas de lavagem manteve-se inferior a  $2 \text{ mS.cm}^{-1}$ .



**Figura 36** – Monitoramento da condutividade elétrica em cada tanque de água de lavagem. A) Tanques 1 e 2, conectados ao sistema de eletrodialise. B) Tanques 3 e 4, conectados ao sistema de resina de troca iônica.

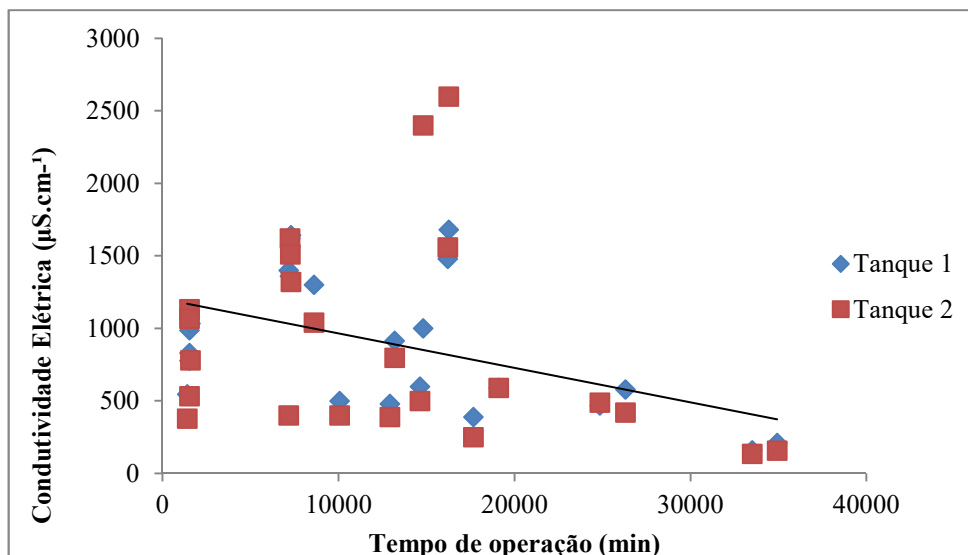
Antes do teste com o sistema de ED, todas as águas de lavagem eram encaminhadas à ETEI duas vezes por semana, totalizando  $96 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$ . Considerando que as águas tratadas por ED apresentam qualidade adequada para reuso como águas de lavagem,

durante o período do teste as águas da linha não foram substituídas por água limpa. Desta forma, o tratamento por ED e reuso da água pode representar a esta linha produtiva uma economia anual de  $96 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ .

A Figura 36 B apresenta o monitoramento da condutividade elétrica para as águas de lavagem 3 e 4, conectadas ao sistema de troca iônica e tratadas em modo contínuo. Nestes tanques, a condutividade varia de 5 a  $25 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Quando o teste com o sistema de ED foi finalizado, verificou-se um aumento na condutividade destas águas de lavagem, como indicado no gráfico.

Antes da implementação da ED, a regeneração do sistema de resinas de troca iônica gerava entre 4 e  $8 \text{ m}^3$  de efluentes. $\text{mês}^{-1}$ . Durante o período de um mês em que o tratamento por eletrodialise foi avaliado, a qualidade das águas de lavagem 3 e 4 manteve-se constante, e o sistema de resinas de troca iônica não necessitou de regeneração. Assim, verifica-se que o tratamento das duas primeiras águas de lavagem (tanque 1 e 2, mais concentradas) por ED refletiu na ampliação da capacidade do sistema de resinas de troca iônica para o tratamento das águas de lavagem finais (tanque 3 e 4). Se a capacidade do sistema for ampliada de 15 para 30 ou 45 dias, por exemplo, o volume de efluente de regeneração, assim como o consumo de produtos químicos para a regeneração e o tratamento na ETEI e os custos com lodo galvânico também são reduzidos. Testes adicionais devem ser realizados para verificar a possibilidade de eliminar o uso do sistema de troca iônica e utilizar as águas tratadas por eletrodialise em todas as etapas de lavagem das peças.

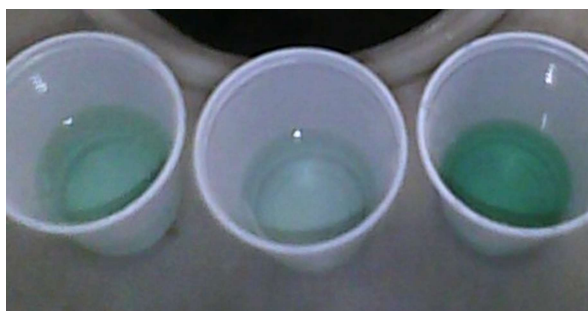
A Figura 37 apresenta a variação da condutividade elétrica durante o teste de tratamento contínuo com eletrodialise para o tanque 1 (água de lavagem mais concentrada que alimenta o sistema de ED) e para o tanque 2 (conectado ao tanque 1, recebe a água de lavagem tratada por ED). Foi observada a redução da condutividade elétrica para as águas de lavagem, atingindo valores tão baixos quanto  $150 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  em períodos de fluxo de produção mais baixo. A condutividade média para as águas de lavagem tratadas por ED foi mantida entre  $500 - 200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Esta variação se dá em função das diferenças na composição nas águas de lavagem. A linha de tendência indica uma redução na condutividade das águas de lavagem com o aumento do tempo de operação do sistema de ED. Este resultado indica uma melhora gradual na qualidade da água de lavagem, ampliando a vida útil e reduzindo a necessidade de descarte e substituição da água.



**Figura 37** – Condutividade elétrica durante o tratamento de águas de lavagem da linha de niquelação por ED em escala industrial.

#### 5.2.2.2 Recuperação e reciclagem de materiais – solução concentrada

A Figura 38 apresenta amostras de soluções coletadas no decorrer do teste da operação do Sistema de ED em escala industrial: a água de lavagem que alimenta o sistema (tanque 1), a solução diluída que deixa o sistema e retorna ao tanque 2 e a solução concentrada. O aspecto visual (coloração verde – níquel) demonstra a eficiência do tratamento na remoção de níquel.



**Figura 38** – Soluções coletadas no Sistema de eletrodialise. Da esquerda para a direita: água de alimentação, solução diluída (tratada por ED) e solução concentrada.

No monitoramento do tanque do banho de níquel, com capacidade de 1500 L de solução, verificou-se um volume de perdas médio diário de 25 L, devido ao arraste e possíveis perdas por evaporação. Este dado foi assumido como volume necessário de

solução concentrada, produzida no sistema de ED, a ser adicionada ao banho de níquel para a manutenção do volume e recuperação de componentes do eletrólito.

A Tabela 19 traz uma análise da concentração de íons para uma amostra de solução concentrada coletada durante o período do teste da ED em escala industrial. Os dados indicam a possibilidade de produzir uma solução com concentração superior a 20 g Ni.L<sup>-1</sup>. A elevada concentração de sulfato, em relação aos demais íons, pode ser relacionada aos ajustes de pH realizados com ácido sulfúrico no decorrer do tratamento.

**Tabela 19** – Avaliação da solução concentrada produzida durante o tratamento de águas de lavagem de níquel em um sistema de ED em escala industrial.

Parâmetro	Ni <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>Concentração (g.L<sup>-1</sup>)</b>	22	0.38	3.3	0.07	43	2	0.04	0.05
<b>Composição Percentual (%)</b>	31	0.5	4.7	0.1	60.7	2.8	0.1	0.1
<b>Composição Percentual em relação ao banho de níquel (%)</b>	31	-	6	-	16	-	-	-

A concentração de sais para esta mesma amostra de solução concentrada (realizada pelo método titulométrico) indicou a presença de 5 g.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 50 g.L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub> e 14 g.L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>. A partir destes dados, verifica-se que é possível utilizar esta solução concentrada como uma solução de reforço para o banho de níquel, porém, o volume desta, em relação ao volume total do banho deve ser calculado para não causar um efeito de diluição. Por este motivo, além das análises químicas para o monitoramento do banho e da solução concentrada, as peças que são niqueladas também precisam ser avaliadas diariamente. O volume de reuso de solução concentrada de 25 L.dia<sup>-1</sup> para reforço do banho foi definido após considerar também a condição das peças niquelada.

A concentração de níquel, a condutividade elétrica e o pH da solução concentrada foram monitorados, e os valores obtidos para quatro diferentes amostras coletadas durante o período do teste estão apresentados na Tabela 20.

A redução da condutividade da solução e da concentração de níquel ocorre devido ao volume de solução concentrada reutilizado diariamente (25 L). Quando este volume é retirado do reservatório da solução concentrada, o mesmo volume é coletado do tanque 1 da linha de águas de lavagem (Figura 35) e colocado no reservatório de

solução concentrada, visando manter o volume de operação do reservatório. A retirada de 25 L da água de lavagem 1 demanda a reposição deste volume, utilizando para tal, água de abastecimento da indústria (proveniente de poço), o que promove uma renovação parcial da água de lavagem da linha galvânica.

**Tabela 20** – Solução concentrada produzida durante o tratamento de águas de lavagem por eletrodiálise.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 14/jul</b>	<b>Amostra 23/jul</b>	<b>Amostra 5/ago</b>	<b>Amostra 6/ago</b>
<b>Níquel (g.L<sup>-1</sup>)</b>	12,9	22	11,5	4,6
<b>Condutividade elétrica (mS.cm<sup>-1</sup>)</b>	14,8	>20	18,5	10,3
<b>pH</b>	2,6	3,3	3,8	2,5

No período de 30 dias do teste com o Sistema de eletrodiálise conectado à linha galvânica, o banho de níquel foi diariamente monitorado pela equipe de controle de qualidade da indústria e os reforços de sais e aditivos orgânicos eram realizados, sempre que necessário, mesmo com o reuso da solução concentrada. De acordo com a avaliação da equipe responsável, a adição de sais foi reduzida durante o período de teste do sistema de eletrodiálise. Além disso, as peças produzidas no período do teste não apresentaram alterações ou danos visuais ou perda de propriedades como resistência à corrosão, de acordo com as avaliações realizadas pela equipe da indústria. O processo de produção transcorreu sem a ocorrência de problemas no período de teste.

#### 5.2.2.3. *Análise custo-benefício*

As vantagens ambientais e econômicas do uso de um sistema de eletrodiálise estão relacionadas à redução do descarte de águas de lavagem para a estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI), o que reflete na redução do uso de água e produtos químicos e de geração de lodo galvânico, bem como os custos decorrentes, uma vez que a água de lavagem é reutilizada. O reuso da solução concentrada produzida na ED permite a recuperação de materiais que constituiriam o lodo galvânico, reduzindo o consumo de sais e aditivos para reforçar o banho de eletrodeposição.

Para uma água de lavagem com uma concentração média de níquel de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  (a partir dos valores observados para as soluções sintéticas e reais avaliadas nos testes já realizados), a redução na descarga de compostos poluentes foi estimada para o processo de ED e comparada a valores médios para um tratamento físico-químico convencional, comumente aplicado nas indústrias brasileiras que possuem linhas de niquelação. Os dados são apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21** – Avaliação do descarte de efluentes e geração de lodo para tratamento por processos físico-químicos convencionais e eletrodiálise.

<b>Emissão poluidora</b>	<b>Processo de Precipitação Química</b>	<b>Eletrodiálise</b>	<b>Redução da emissão</b>
<b>Ni (<math>\text{kg.mês}^{-1}</math>)</b>	10.56	0	10.56
<b>Efluente (<math>\text{m}^3.\text{mês}^{-1}</math>)</b>	13 <sup>a</sup>	0.14	12.86
<b>Lodo (<math>\text{kg.mês}^{-1}</math>)</b>	361 <sup>b</sup>	4 <sup>c</sup>	357

<sup>a</sup> Dados para a linha de niquelação industrial avaliada (Descartes de águas de lavagem e efluentes da regeneração do sistema de resinas).

<sup>b</sup> Valores médios para a geração de lodo de indústrias galvânicas da região.

<sup>c</sup> Corresponde ao tratamento físico-químico de  $0.14 \text{ m}^3.\text{mês}^{-1}$  de efluente.

Com o uso do tratamento de águas de lavagem por eletrodiálise, o processo reduz o nível de emissão poluidora próximo a zero. Para os dados da Tabela 21, considerou-se o descarte de um volume de  $100 \text{ L.mês}^{-1}$  para a solução de limpeza do stack de membranas e um volume de  $40 \text{ L.mês}^{-1}$  correspondente à solução de eletrodo, de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $4 \text{ g.L}^{-1}$  (substituir a solução do eletrodo permite reduzir a resistência elétrica do stack e, conseqüentemente, reduzir o consumo energético do tratamento). Estes efluentes devem ser enviados à ETEI para o tratamento.

No sistema industrial avaliado, estima-se uma redução no consumo de  $150 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$ . Este volume pode ser ainda maior após uma avaliação de longo período de operação de um sistema de ED em linha, uma vez que este pode causar um aumento na vida útil das resinas de troca iônica para a manutenção da qualidade das águas 3 e 4 (Figura 35).

Sob a aplicação da densidade de corrente ajustada, íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  foram recuperados e reciclados para o banho de niquelação, reduzindo a emissão de produtos químicos, destacando-se o níquel (Tabela 21). Além dos produtos químicos

componentes do banho de niquelação, os produtos utilizados na ETEI para o tratamento de efluentes e o descarte de lodo galvânico atingem um nível reduzido, o que minimiza possíveis danos ambientais.

O custo de tratamento para águas de lavagem de uma linha de deposição de metais varia em função do processo de deposição aplicado, do volume gerado e da concentração das águas de lavagem, além do tempo necessário para o processo de tratamento atingir a característica desejada para a água de reuso<sup>171</sup>. O custo total inclui produtos químicos, energia elétrica, mão-de-obra e custos de manutenção. Para o cálculo dos benefícios econômicos, foram adotados dados como o custo de tratamento apresentado por Lu *et al*, 2015<sup>172</sup> e informações adicionais apresentadas na Tabela 22. Os custos para disposição de lodo citados pelo mesmo grupo de pesquisa são similares aos calculados para indústrias galvânicas no Sul do Brasil.

**Tabela 22** – Dados utilizados para a análise de custos para o tratamento físico-químico convencional e a eletrodialise

Item	Custo
Valor da água <sup>a</sup>	16,76 R\$.m <sup>-3</sup>
Tratamento físico-químico <sup>b</sup>	8,46 R\$.m <sup>-3</sup>
Descarte de lodo <sup>b</sup>	1,00 R\$.kg <sup>-1</sup>
Valor do Níquel <sup>c</sup>	31,42 R\$.kg <sup>-1</sup>
Eletricidade <sup>d</sup>	1,81 R\$.kWh <sup>-1</sup>
Manutenção e mão-de-obra	7,00 R\$.m <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> Custo para indústrias com consumo de 11 a 20 m<sup>3</sup>.mês<sup>-1</sup><sup>173</sup>

<sup>b</sup> (Lu et al., 2015)<sup>172</sup>

<sup>c</sup> Custo do níquel<sup>169</sup>

<sup>d</sup> Custo da energia elétrica industrial Modalidade Tarifária Verde CEEE (Nov/2016)<sup>174</sup>.

O estudo realizado no sistema de eletrodialise em escala industrial, em modo batelada e modo contínuo, indicou um consumo energético que variou entre 0,6 e 5 kWh.m<sup>-3</sup> de efluente, para uma densidade de corrente aplicada de 1,8 mA.cm<sup>-2</sup>. Esta variação está relacionada à condutividade elétrica e concentração de íons no efluente. No modo contínuo, avaliado durante o período de 30 dias, a água de alimentação varia continuamente, em função do fluxo de produção, o que afeta a eficiência da ED e, por consequência, o consumo energético. Quando o sistema opera em condutividades mais

baixas, como  $0.2 \text{ mS.cm}^{-1}$ , o consumo energético é maior, em função da resistência do sistema.

A Figura 39 apresenta um fluxograma do processo de niquelação. O volume dos tanques e o fluxo de materiais, assim como os custos foram calculados considerando a linha galvânica avaliada no teste da eletrodiálise em escala industrial. A Figura 39A representa o processo galvânico atual, enquanto a Figura 39 B traz a configuração sugerida, o fluxo de materiais e os custos com a adoção do sistema de ED para o tratamento das águas de lavagem.

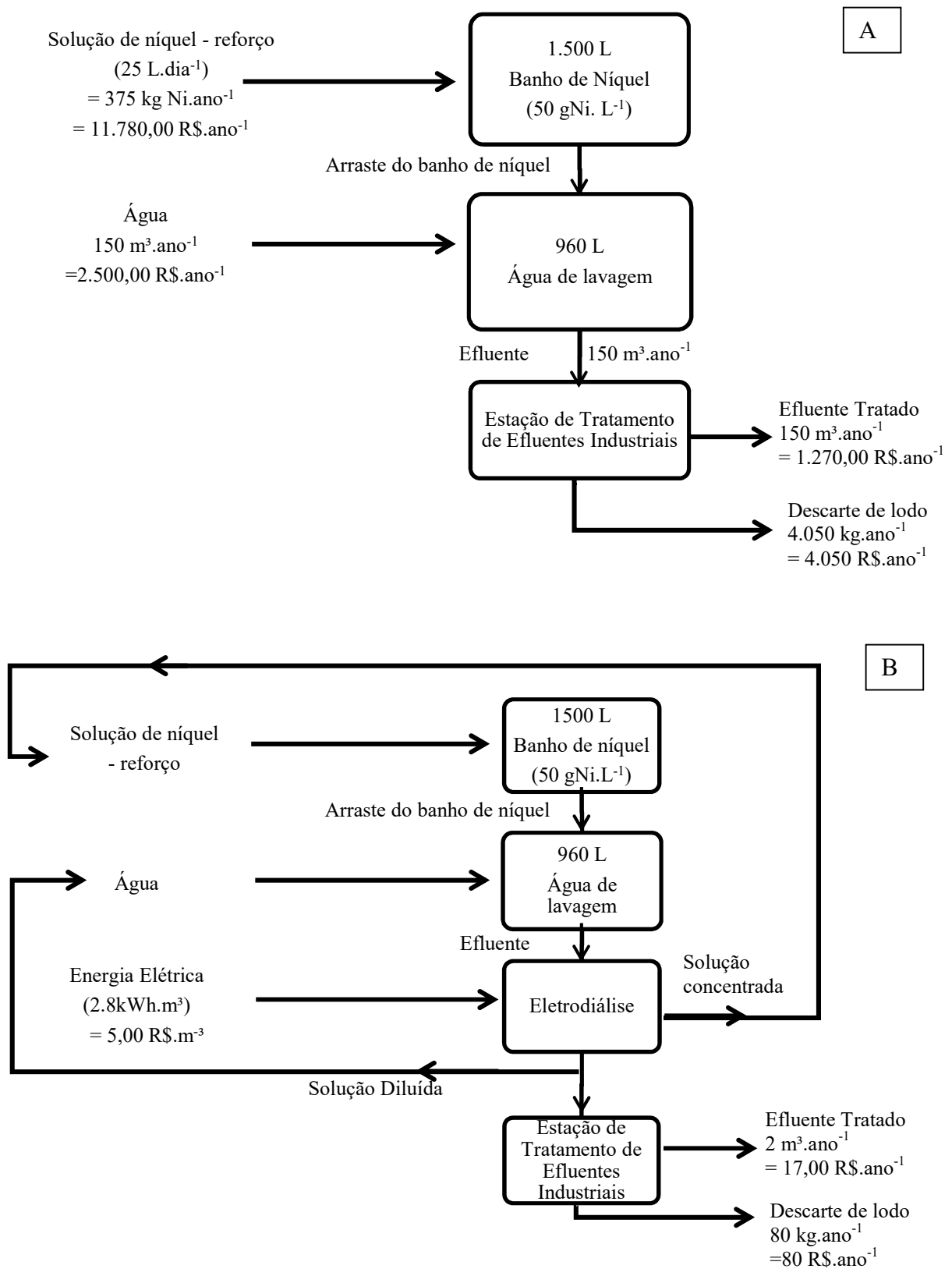
A comparação entre os custos previstos em um sistema com ED e os custos atuais pode representar uma economia de R\$ 14.000,00. ano<sup>-1</sup>. Com o uso da ED, as entradas (produtos químicos para o reforço do banho de níquel e água) foram quase eliminadas com a recuperação de níquel e sais na solução concentrada da ED e o reuso das águas de lavagem tratadas. Para a etapa de tratamento das águas de lavagem, o custo total pode ser reduzido de R\$ 5.300,00. ano<sup>-1</sup> para R\$ 100,00. ano<sup>-1</sup>. Porém, deve-se considerar o custo de operação da planta de ED, estimado em 7,00 R\$.m<sup>3</sup> de efluente tratado.

Os benefícios ambientais e econômicos foram calculados a partir dos dados da linha industrial de niquelação avaliada, que pode ser considerado um processo de pequeno porte (uma vez que o volume do banho de níquel é de 1500 L). Para uma linha galvânica com um alto fluxo de produção e um equipamento de eletrodiálise com capacidade de tratamento de  $1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ , o ganho com a recuperação de níquel pode atingir valores como R\$ 200.000,00.ano<sup>-1</sup>.

Sistemas de tratamento por eletrodiálise já são aplicadas para a recuperação de metais em processos de tratamento de superfícies. Em alguns casos, problemas de perda de eficiência são relatados por indústrias brasileiras que já utilizaram a ED em seus processos. Este teste de implantação de uma tecnologia diferenciada em uma pequena empresa demonstrou que um tratamento eficiente depende de como o sistema é operado. Com a realização de eletrodiálise reversa periodicamente e o controle de pH, não foi observada a formação de precipitado na superfície das membranas.

Avaliações prévias em escala de bancada permitem estabelecer os parâmetros operacionais adequados para que o sistema de tratamento apresente uma alta eficiência na extração de íons. Os produtos são a solução diluída que pode ser reutilizada como água de lavagem, e uma solução concentrada, que contém todos os componentes arrastados do banho para as águas de lavagem.





**Figura 39** – Fluxograma do processo de niquelação – fluxo de materiais e custos. (A) O processo atual na indústria avaliada; (B) O processo sugerido com a implantação da eletrodiálise para o tratamento das águas de lavagem.

A aplicação da densidade de corrente adequada, assim como a configuração do stack e ajuste de pH, associados com a operação em modo de eletrodialise reversa permite minimizar a perda de eficiência e problemas operacionais como a precipitação de metal e a polarização por concentração, associada à ED aplicada a efluentes contendo metais. A operação em escala industrial confirmou que as soluções obtidas têm qualidade para ser reutilizadas como águas de lavagem e reforço para o banho de níquel. As soluções reutilizadas não causaram danos à qualidade visual do depósito e suas propriedades protetivas.

O reuso de água e produtos químicos é um desafio para atividades com elevado consumo de água. Este teste em escala industrial indicou a possibilidade de reduzir em aproximadamente  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$  o consumo de água e, conseqüentemente, na geração de efluentes. O consumo de produtos químicos para tratar este volume de efluentes representa um custo de R\$ 1.270,00.ano<sup>-1</sup> e gera 4.050 kg de lodo. Este resíduo pode ser quase que totalmente eliminado e, desta forma, os custos relacionados ao tratamento do efluente e à destinação do resíduo (R\$ 4.050,00.ano<sup>-1</sup>). A água reciclada e o níquel recuperado na linha galvânica avaliada indicaram um benefício econômico de R\$ 14.000,00.ano<sup>-1</sup>.

Com a redução de emissões a quase zero, o tratamento por eletrodialise pode despertar interesse à indústria de tratamento de superfícies, uma vez que permite um processo produtivo ambientalmente amigável, representando uma economia de recursos naturais e econômicos. Assim, os parâmetros operacionais da ED devem ser continuamente otimizados, a fim de obter um processo de tratamento de superfície em ciclo fechado de alta eficiência.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho desenvolvido durante o doutorado teve por objetivo avaliar os fenômenos envolvidos no transporte iônico através de membranas íon-seletivas de troca iônica, de estrutura heterogênea, aniônica, com aminas quaternárias como grupos funcionais. A primeira etapa consistiu na análise cronopotenciométrica do sistema membrana-solução para soluções mono e bi-componentes, a fim de avaliar o transporte do íon sulfato, o principal ânion de um efluente de águas de lavagem de um processo de niquelação. Esta análise também teve por objetivo buscar informações adicionais para o transporte da espécie aniônica  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ .

A comparação de soluções de sulfato de níquel, ácido sulfúrico e outros sais como sulfato de sódio e de magnésio, além de soluções mistas (sal+ácido e sulfato de sódio+sulfato de níquel) indicou que o principal parâmetro que afeta a densidade de corrente limite do sistema é a concentração inicial dos sais, seguido pela presença de ácido. O transporte de prótons através da membrana aniônica, além de sua elevada mobilidade e condutividade é o responsável pelos maiores valores de corrente limite dos sistemas avaliados. Os valores de resistência elétrica ( $R_{ohm}$  e  $R_3$ ) e a extensão do platô ( $\Delta Um$ ) também indicaram o efeito da presença de prótons e, para as soluções não acidificadas, os valores de coeficiente de difusão e do raio hidratado do co-íon também puderam ser associados a estes parâmetros energéticos.

Conforme observado para a solução de  $\text{NiSO}_4$ , é possível que um segundo tempo de transição, observado nas curvas cronopotenciométricas para correntes superiores à corrente limite, seja associado ao transporte do ânion complexo,  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ . Considerando que um sistema de tratamento por eletrodialise tem seus parâmetros definidos a partir de uma concentração conhecida do efluente, variações do efluente durante o tratamento podem levar a condições de corrente aplicada superiores à  $i_{lim}$  e favorecer o transporte de níquel através da membrana aniônica. Em um sistema de ED, o transporte de níquel através de membranas aniônicas será prejudicial ao atingir a solução de lavagem dos eletrodos, em que o níquel presente na solução em contato com o cátodo e o ânodo, poderá ser reduzido (cátodo) ou oxidado (ânodo) sobre os eletrodos, causando redução da área útil dos mesmos, e alterando parâmetros de processo como a corrente de operação. Verificou-se que o controle de parâmetros operacionais como a

densidade de corrente aplicada pode minimizar este transporte de níquel, porém, não impede completamente.

Na avaliação do transporte do sulfato em meio borato, verificou-se que os produtos de dissociação do ácido bórico podem bloquear sítios ativos da membrana e dificultar o transporte iônico. Da mesma forma, o fato do ácido bórico atuar como tampão aumenta a extensão do platô, uma vez que seus produtos de dissociação permitem a presença de íons em solução e retardam efeitos eletroconvectivos e de *water splitting*.

Já no transporte do íon cloreto em soluções  $\text{NiCl}_2$  com diferentes concentrações, a ocorrência de um segundo tempo de transição deixa margem para estudos futuros, com outros tipos de membranas, pois indicam que a interação entre o único ânion em solução,  $\text{Cl}^-$ , e os grupos funcionais da membrana, podem ser responsáveis por este efeito observado nas curvas cronopotenciométricas. Adicionalmente, na solução de  $\text{NiCl}_2$  de maior concentração, oscilações nas curvas potencial-tempo para densidades de corrente superiores a  $2.i_{lim}$  são relacionadas à ocorrência de vórtices eletroconvectivos que permitem a destruição da camada limite de difusão (com redução no valor de  $\Delta U_m$ ) e a retomada do transporte iônico.

A análise cronopotenciométrica da solução composta  $\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ , seguida pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para ajuste de pH e dos aditivos orgânicos característicos de um banho de niquelação permitiu a avaliação do sistema completo e do efeito sinérgico e competitivo de co-íons e contra íons em uma solução complexa. Embora comparável a uma solução de sulfato de níquel, uma vez que este é o componente majoritário do efluente, a presença de cloreto e ácido bórico, ao aumentar a condutividade, resulta em uma corrente limite superior. Porém, efeitos diferenciados de transporte são observados na terceira região, uma mescla entre o possível efeito de bloqueio dos boratos, ao atingir um potencial máximo para o sistema, seguido da redução do potencial, que pode estar associado aos efeitos dos vórtices eletroconvectivos e das reações de hidrólise (*water splitting*). Quando o ácido sulfúrico é adicionado, o efeito do ácido se sobrepõe, como ocorreu para a solução de  $\text{NiSO}_4$  quando acidificada.

A presença de aditivos orgânicos não afetou a corrente limite do sistema, porém levou a uma redução da resistência do sistema e da extensão do platô, com a possibilidade de atingir correntes de trabalho superiores para valores mais reduzidos de potencial, o que pode indicar que os aditivos orgânicos em solução se dissociam,

liberando cátions (comumente sódio) e moléculas orgânicas de carga negativa. Estas podem ser transportadas através da membrana aniônica, ou causar o bloqueio de canais iônicos na membrana e gerar microrregiões em que os efeitos electroconvectivos sejam intensificados. Como nos banhos de niquelação, a presença dos aditivos afeta a mobilidade dos íons em solução e parecem favorecer os fenômenos de transporte avaliados junto à membrana aniônica.

Os ensaios de eletrodialise em sistema de bancada, com solução sintética, até a aplicação no tratamento de efluentes reais em escala industrial, confirmaram a capacidade de um sistema de tratamento para produzir soluções passíveis de reuso e permitir uma operação em linha galvânica em circuito fechado, com uma minimização de efluentes e resíduos a um nível quase zero.

Embora o custo com a aquisição de um sistema de eletrodialise possa representar um empecilho, a verificação da eficiência no transporte de íons, tanto através de análises químicas das soluções recuperadas, quanto das peças produzidas a partir destas soluções indica vantagens a curto, médio e longo prazo. Economia com produtos químicos para o reforço do banho de niquelação, produtos para o tratamento físico-químico de efluentes, somada à redução do consumo de água, e de custos de disposição de lodo galvânico estão entre as vantagens calculadas no desenvolvimento desta tese.

Quando for estabelecida em todo o país a cobrança pelo uso da água e descarte de efluentes, e ainda a cobrança por danos ambientais, o custo inicial de implantação de uma tecnologia de reuso deixará de ser mensurado como empecilho.

O estudo do transporte iônico através das técnicas cronopotenciométricas permite definir condições operacionais adequadas ao tratamento por eletrodialise. Valores elevados de corrente podem representar uma melhora no transporte dos íons de interesse, mas também podem conferir alto custo energético e baixa eficiência. Assim, o conhecimento sobre a composição de um efluente a ser tratado por eletrodialise e os fenômenos que governam o transporte dos íons de interesse através das membranas, auxiliam na determinação de parâmetros operacionais adequados que permitam elevada eficiência na aplicação da ED para o tratamento de um efluente.

## 7. CONCLUSÕES

O estudo de diferentes soluções contendo o ânion sulfato, como ânion majoritário em um banho de níquel, permitiu a verificação do efeito da concentração na determinação de parâmetros operacionais de um tratamento por eletrodialise. A ocorrência de um segundo tempo de transição, quando a espécie de interesse era apenas o sulfato, indica que, demais ânions em solução, como espécies dissociadas,  $\text{HSO}_4^-$  e  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , também são transportados. O ânion complexo níquel-sulfato, no pH inicial da solução, está em concentrações mais baixas, porém, considerando um processo galvânico em que a composição do efluente varia continuamente, a espécie Ni-aniônica pode atingir concentração comparável a de outras espécies contendo sulfato.

Adicionalmente, na presença de ácido, o transporte de prótons através da membrana aniônica, altera os parâmetros operacionais e pode ser relacionado a um aumento no consumo energia. O tipo de co-íon ligado ao sulfato, em função de suas propriedades como o coeficiente de difusão e raio iônico hidratado também causou efeito sobre os parâmetros energéticos do sistema.

Ao avaliar soluções de  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , e a solução completa, simulando o efluente real de um processo galvânico, verificou-se o efeito diferenciado do sistema  $\text{NiCl}_2$ , que parece estar relacionado às interações entre o cloreto e os grupos funcionais da membrana (aminas quaternárias), uma vez que há dois tempos de transição e apenas um ânion em solução, o  $\text{Cl}^-$ . O efeito tamponante do ácido bórico leva à possibilidade de ocorrência de *scaling* e a intensificação de fenômenos de *water splitting*. Os aditivos orgânicos indicaram efeito favorável sobre a mobilidade iônica, reduzindo a resistência elétrica do sistema e a extensão do platô, favorecendo o transporte iônico.

O estudo do transporte iônico gerou ferramentas para avaliar sistemas de eletrodialise e sua eficiência no tratamento de efluentes sintéticos e reais. A ED em escala de bancada forneceu dados operacionais para a aplicação em escala industrial. As verificações no sistema industrial confirmaram os resultados obtidos em bancada. Com o controle do pH e a definição das condições operacionais adequadas ( $i_{\text{lim}}$ ), são recuperadas matérias-primas e água, possibilitando ganhos ambientais e econômicos, com a redução tanto do volume de efluentes na ETE como na geração de lodo galvânico.

Conhecer a composição dos efluentes, e os fenômenos de transporte destes componentes através das membranas permite determinar parâmetros adequados de processo para obter a eficiência desejada na aplicação da tecnologia de eletrodialise.

## 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os ensaios cronopotenciométricos foram realizados para todas as soluções listadas nas Tabela 3, assim como os ensaios de eletrodialise da Tabela 4. Na avaliação cronopotenciométrica, estudos do efeito cruzado e sinérgico dos componentes do efluente, antes em soluções mistas, com dois componentes, para posterior avaliação do efluente completo, podem trazer informações extras na avaliação do transporte de ânions no efluente.

Embora os aditivos não tenham afetado o valor de corrente limite do sistema, uma avaliação do efeito individual de cada aditivo, em diferentes concentrações, através da análise cronopotenciométrica, poderá simular o efeito cumulativo de moléculas orgânicas em contato com as membranas aniônicas do sistema de eletrodialise. Este efeito é o esperado em um sistema industrial, em que o sistema de eletrodialise tende a operar em modo contínuo. Posteriormente, realizar ensaios de eletrodialise para estas soluções.

Avaliação cronopotenciométricas das interações contra-íon e grupo funcional para a solução  $\text{NiCl}_2$  empregando membranas com aminas terciárias ou mistas (terciária e quaternária).

Avaliação de outras soluções de sais de cloreto por cronopotenciometria, para investigar o efeito do co-íon, da mesma forma que para o estudo realizado para o sulfato.

Estudo de outras membranas, homogêneas e heterogêneas, e avaliação de membranas aniônicas que possam ser menos suscetíveis ao transporte do níquel.

Ensaio de eletrodialise para cada solução avaliada por cronopotenciometria que permitam visualizar e mensurar a relação entre as características do sistema membrana-solução e os resultados obtidos para a eficiência do tratamento.

Realização de ensaios de ED no modo potencioestático.



## 9. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À TESE DE DOUTORADO

### Artigos Publicados em Revista Internacional

BENVENUTI, T.; KRAPF, R.S.; RODRIGUES, M.A.S. ; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology (Print)* , v. 129, p. 106-112, 2014.

BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. . Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 155 Part 1, p. 130-138, 2017.

### Artigos Publicados em Revistas Nacionais

BENVENUTI, T.; SOUZA, T. S. ; RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J.Z. Avaliação da eficiência do processo de eletrodiálise no tratamento de efluentes galvânicos contendo níquel e cobre. *Tratamento de Superfície*, v.192, p.34-39, 2015.

BENVENUTI; T.; KRAPF, R.S.; STURM, L. O.; RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Eletrodiálise no tratamento de efluentes de galvanoplastia. *Hydro (São Paulo)*, v. n.98, p.34-39, 2014.

### Artigos Apresentados em Congressos

BENVENUTI, T.; TRINDADE, C.M ; RODRIGUES, M. A. S. ; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. . Emprego de tecnologias limpas em processos de tratamento de superfície: uso da eletrodiálise no tratamento de efluentes para reuso. In: VI Seminário sobre Tecnologias Limpas, 2015, Porto Alegre. VI Seminário sobre Tecnologias Limpas. PORTO ALEGRE: ABES/RS, 2015. v. 1.

BENVENUTI, T; RODRIGUES, M. A. S. ; BERNARDES, A. M. ; ZOPPAS-FERREIRA, J. Sustainable recovery of metals and water from electroplating rinsewaters using electrodialysis: economics, emissions and wastes assessment. In: 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems SDEWES Conference, 2015, Dubrovnik, 2015. p. 0258-1-0258-11.

BENVENUTI, T.; SOUZA, T. S. ; RODRIGUES, M. A. S. ; BERNARDES, A. M. ; ZOPPAS-FERREIRA, J. Recycling in the electroplating industry: electrodialysis to minimize environmental and economical costs. In: 2015 Sustainable Industrial

Processing Summit and Exhibition, 2015, Antalya. Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition, 2015. v. 11. p. 1-11.

BENVENUTI, T.; KRAPF, R.S. ; RODRIGUES, M. A. S. ; BERNARDES, A. M. ; ZOPPAS-FERREIRA, J. Remoção de contaminantes orgânicos no tratamento de efluentes galvânicos visando o reuso de água. In: XII SIBESA Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2014, Natal, RN. Anais do XII SIBESA

BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S. ; KRAPF, R.S. ; BERNARDES, A. M. ; Ferreira, J. Z. . Electrodialysis as an alternative for treatment of nickel electroplating effluent: water and salts recovery. In: 4th International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo. Advances in Cleaner Production, Proceedings, 2013. p. 1-6.

BENVENUTI, T.; KRAPF, R.S. ; RODRIGUES, M. A. S. ; BERNARDES, A. M. ; FERREIRA, JANE ZOPPAS . Tratamento de efluentes de galvanoplastia por eletrodialise: recuperação de metais e água. In: V Seminário sobre Tecnologias Limpas, 2013, Porto Alegre. Produção Mais Limpa: anais do seminário: ABES, 2013. v. 1. p. 1-9.

BENVENUTI, T.; KRAPF, R.S. ; STURM, L. O. ; RODRIGUES, M. A. S. ; BERNARDES, A. M. ; ZOPPAS-FERREIRA, J. Avaliação do emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes de galvanoplastia: reuso de água. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos XXSBRH, Bento Gonçalves. Anais do XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013.

### **Capítulos de Livros**

BENVENUTI, T; RODRIGUES, M.A.S.; BERNARDES, A. M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Electrodialysis Treatment of Nickel Wastewater. In: Bernardes, A.M., Rodrigues, M.A.S., Zoppas-Ferreira, J. (eds). (Org.). Electrodialysis and Water Reuse - Novel Approaches. 1ed.:2014, v. 1, p. 133-144.

BENVENUTI, T. ; VIEGAS, C. ; VENZKE, C. D. ; BERNARDES, A. M. ; FERREIRA, J. Z. ; RODRIGUES, M. A. S. . Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais. Materiais e Processos. 1ed. Porto Alegre: Evangraf, 2016, v. 7, p. 151-180.

RODRIGUES, M.A.S., BENVENUTI, T ;BERNARDES, A. M.; ZOPPAS FERREIRA, J. Electrodialisis para el tratamiento de efluentes del proceso de electrodiposito de niquel.. In: Bernardes, A.M., Cifuentes, G.; Rodrigues, M.A.S., Ávila, M. (Org.).

Nuevos procesos y materiales para la detección y eliminación de contaminates en agua. 1ed. Porto alegre: Evangraf, 2016, v. 1, p. 97-110.

### **Artigos em colaboração com outras instituições de pesquisa**

#### **Doutorado Sanduíche – UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA -UPV**

##### **Congresso (Submetido)**

BENVENUTI, T.; PÉREZ-HERRANZ, V.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; ORTEGA, E.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Sulfate transport through anion Exchange membranes in nickel and sodium solutions. Submetido ao 10º WCCE (Congresso Mundial de Engenharia Química – 1 a 5 de out/2017).

##### **Revista (Submetido)**

BENVENUTI, T.; PÉREZ-HERRANZ, V.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; ORTEGA, E.; BERNARDES, A.M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Influence of the co-ions on the transport of sulfate through anion exchange membranes. Journal of Membrane Science.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Benvenuti, T. “Avaliação da Eletrodialise no Tratamento de Efluentes de Processos de Eletrodeposição de Níquel”. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2012.
- <sup>2</sup> Benvenuti, T. ; Krapf, R.S. ; Rodrigues, M.A.S. ; Bernardes, A.M. ; Zoppas-Ferreira, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. Separation and Purification Technology (Print) , 129, 106-112, 2014
- <sup>3</sup> Bernardes, A. M., Níquel, C. L. V., Schianetz, K., Soares, M. R. K., Santos, M. K., Schneider, V. E. “Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica”. Rio Grande do Sul, Brasil, 2000. 80p.
- <sup>4</sup> Massambani, O. (coord). “Coletânea de respostas técnicas – SBRT”. Publier- Agência USP de Inovação. 2009. Disponível em: [http://www.publier.com.br/respostas\\_tecnicas/22servicos\\_industriais.pdf](http://www.publier.com.br/respostas_tecnicas/22servicos_industriais.pdf).
- <sup>5</sup> Cornélio, G. C. O. M. Espessura da camada de cromo. 2007. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>.
- <sup>6</sup> Flott, L. W. “Metal Finishing: an Overview”. Guidebook and directory Issue. Ed. Michael Murphy. 1997 (95), 1A, 15-29.
- <sup>7</sup> Carrara, S. M. C. M. e Bresola Jr., R. “Técnicas de Tratamento para o reuso de águas residuárias de processos de galvanoplastia”. João Pessoa : ABES, 2001. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-069.pdf>.
- <sup>8</sup> Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. CPRH- Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. “Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização - Tipologia Galvanoplastia”. 2001. 107p. Recife, PE. Disponível em: [http://www.ana.gov.br/Destaque/d179docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Controle\\_ambiental\\_galvanoplastia.pdf](http://www.ana.gov.br/Destaque/d179docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Controle_ambiental_galvanoplastia.pdf)
- <sup>9</sup> Zhao, M. and Duncan, J. R. “Remove and Recovery of Nickel from aqueous solution and electroplating rinse effluent using *Azolla filiculoides*”. Process Biochemistry. Ed. Elsevier Science Ltd.1998 (33) 3, 249-255.
- <sup>10</sup> Di Bari, G. A. “Nickel Plating”. Metal Finishing. International Nickel Inc., Saddle Brook, N.J. 2000 (98) 1, 270-288.
- <sup>11</sup> Groshart, E. C. “Preparation of Basis Metals for Plating”. Metal Finishing. Ed. Michael Murphy. 1997 b (95), 1A, 189-199.
- <sup>12</sup> ICZ - Instituto de Metais Não- ferrosos. 2011. Disponível em: <http://www.icz.org.br/niquel-industria.php>.
- <sup>13</sup> Malfatti, C. F. “Estudo das Propriedades de Revestimentos Compósitos de Níquel com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiC”. Dissertação para obtenção do título de mestre – UFRGS. Porto Alegre, 2000.
- <sup>14</sup> Brugger, R. “Bright Nickel Plating” In: “Nickel Plating: a comprehensive review of theory, practice, properties and applications including cobalt plating.” Teddington: Robert Draper LTD, 1<sup>st</sup> ed. 1970. p. 87-132, 363p.
- <sup>15</sup> Sillos, R. M. “Manual Técnico SurTec: Tratamentos de superfícies”. SurTec do Brasil. 2009. Disponível em: [http://www.surtec.com.br/at/surtec\\_manual\\_tec\\_ed2009.pdf](http://www.surtec.com.br/at/surtec_manual_tec_ed2009.pdf).
- <sup>16</sup> Oriňáková, R.; Strečková, M.; Trnková, L.; Rozik, R.; Gálová, M. “Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode”. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2006 (594) 2, 152–159.

- 
- <sup>17</sup> Juang, R.S. e Jiang, J.D. "Recovery of nickel from a simulated electroplating rinse solution by solvent extraction and liquid surfactant membrane". *Journal of Membrane Science*. 1995 (100) 2, 163-170.
- <sup>18</sup> Salauze, J. "Nickel". In: "Traité de Galvanoplastie". Donud, Paris, 1950. Cap. XV, p.489-577. 737pp
- <sup>19</sup> Santos, M. S., Yamanaka, H. T. Pacheco, C. E. M. "Série P+L: Bijuterias". [CD] Governo do Estado de São Paulo - Secretaria de Meio Ambiente - CETESB. São Paulo, 2005. [http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao\\_limpa/documentos/bijuterias.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/bijuterias.pdf).
- <sup>20</sup> Spina, A. F. "Nova tecnologia em processos de níquel alto brilho e alta resistência à corrosão". *Tratamento de Superfície*, 2005 (131), 40-45. Disponível em [http://www.anion.com.br/artigos/Nova\\_Tecnologia\\_em\\_Processos\\_de\\_Niquel](http://www.anion.com.br/artigos/Nova_Tecnologia_em_Processos_de_Niquel)
- <sup>21</sup> Cirus Importação e Exportação Metais e Químicos. 2011. Disponível em [http://www.cirius.com.br/produtos/quimicos/sulfato\\_de\\_niquel/sulfato\\_de\\_niquel.asp](http://www.cirius.com.br/produtos/quimicos/sulfato_de_niquel/sulfato_de_niquel.asp).
- <sup>22</sup> Lu, J., Yang, Q., Zhang, Z. "Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010 (20) 1, 97-101.
- <sup>23</sup> Guo, X., Huang, K., Liu, Z., Zhang, D., Chen, H. "Electrochemical behavior of nickel cathode reduction in chloride solution under different conditions". *J. Nonferrous Metals*, 2000 (52) 1, 55-58.
- <sup>24</sup> Gao, T., Li, S., Liu A. "Role of additive in nickel electrolysis cathodic process and its on-line control". *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006 (16) 10, 1806-1811.
- <sup>25</sup> YE, X. "Talks about chloride ions in nickel electroplating". *Surface Technology*, 1984(1), 14-17
- <sup>26</sup> Shu, Y., Zhao, R., Chen, B., Fu, Q., Jiang, H. "Study of preventing the pitting from growing on nickel cathode". *Nonferrous Metals*, 1983(3) – 47-50.
- <sup>27</sup> Mouanga, M., Ricq, L., Berçot, P. "Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath, influence of coumarin as additive". *Surface and Coatings Technology*. 2008 (202) 9, 1645-1651.
- <sup>28</sup> Wang, A., Chen, B., Fang, L., Yu, J., Wang, L. Influence of branched quaternary ammonium surfactant molecules as levelers for copper electroplating from acidic sulfate bath. *Electrochimica Acta* 108 (2013) 698– 706
- <sup>29</sup> Sajdera, N. "Surface Tension". *Metal Finishing*. 1999 (97), Supp. 1, 610-611.
- <sup>30</sup> Rashidi, A.M.; Amadeh, A. "The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings". *Surface and Coatings Technology*, 2009 (204)25;3, 353-358.
- <sup>31</sup> Bernardes, A.M., Dalla Costa, R.F., Fallavena, V.L.V., Rodrigues, M.A.S., Trevisan M.D., Ferreira, J. Z. "Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electro dialysis". *Metal Finishing*, 2000 (98) 11, 52-58,114
- <sup>32</sup> Agrawal, A., Sahu, K.K. "An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries", *Journal of Hazardous Materials*, 2009 (171), 1–3, 61-75.
- <sup>33</sup> Quin, J.J., Wai, M. N., Htun, M., Lee, H. "A pilot study for reclamation of a combined rinse from a nickel plating operation using a dual-membrane UF/RO process". *Desalination* 2004 (161) 155-167.
- <sup>34</sup> Nabarlatz, D., de Celis, J., Bonelli, P., Cukierman, A. L. "Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor". *Journal of Environmental Management*, 2012 (97), 109-115.
- <sup>35</sup> Dermentzis, K. "Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization". *Journal of Harzardous Materials*, 2010 (173), 647-652.

- 
- <sup>36</sup> MMA/BR. Ministério do Meio Ambiente. Governo Federal. Conselho Nacional de Meio Ambiente-CONAMA. Resolução 430/2011.
- <sup>37</sup> SEMA/RS. Secretaria do Meio Ambiente. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Conselho estadual do Meio ambiente- CONSEMA. Resolução 128/2006.
- <sup>38</sup> Peng, C., Liu, Y., Bi, J., Xu, H., Ahmed, A-S. "Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis." *Journal of Hazardous Materials*, 2011 (189) 814-820.
- <sup>39</sup> Severo Filho, W. A., Santos Jr., J. C., Machado, E. L. "Controle e remediação do descarte de níquel em efluentes industriais de indústria metal-mecânica" In: XXXI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2008, Santiago do Chile, 2008 (1), 1-5.
- <sup>40</sup> Lin, X., Burns, R. C., Lawrance, G. A. "Effect of electrolyte composition, and of added iron (III) in the presence of selected organic complexing agents on Nickel (II) precipitation by lime." *Water Research*. 1998 (32)-12, 3637-3645.
- <sup>41</sup> Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W-H., Babel, S. "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals". *Chemical Engineering Journal*, 2006 (118), 83-98.
- <sup>42</sup> Keane, M. A., The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ions exchangers. *Colloids Surface. A Psychochemical Engineering Aspects*, 1998 (138) 11-20.
- <sup>43</sup> Koivula, R., Lehto, J., Pajo, L., Gale, T., Leinomen, H. "Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers". *Hydrometallurgy*, 2000 (56), 93-108.
- <sup>44</sup> Spoor, P.B., Grabovska, L., Koene, L., Janssen, L.J.J., ter Veen, W.R. "Pilot scale deionization of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system". *Chem. Eng. Journal*. 2009 (89) 193-202.
- <sup>45</sup> Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M. "Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass". *Process Biochemistry*. 2006 (41), 853-859.
- <sup>46</sup> Pümpel, T., Ebner, C., Pernfuß, B., Schinner, D., Diels, L., Keszthelyi, Z., Stankovic, A., Finlay, J.A., Macaskie, L.E., Tsezos, M., Wouters, H. "Treatment of rinsing water from electroless nickel plating with a biologically active moving-bed sand filter". *Hydrometallurgy* 2001 (59), 383-393.
- <sup>47</sup> Aydiner, C., Bayramoglu, M., Keskindir, B., Ince, O. "Nickel removal from waters using a surfactant enhanced hybrid powdered active carbon/microfiltration process. II The influence of process variables." *Industrial Engineering Chemical Research*, 2009 (48), 903-913.
- <sup>48</sup> Wang, Z.; Liu, G.; Fan, Z.; Yang, X.; Wang, J.; Wang, S. "Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration." *Journal of Membrane Science*. 2007 (305), 185-195.
- <sup>49</sup> Tzanetakis, N., Taama, W.M., Scott, K., Jachuck, R.J.J., Slade, R.S., Varcoe, J. "Comparative performance of ion exchange membranes for electrodialysis of nickel and cobalt". *Separation and Purification Technology*, 2003 (30) 113-127.
- <sup>50</sup> Koene, L., Janssen, L. J.J. "Removal of nickel from industrial process liquids". *Electrochimica Acta*, 2001 (47), 695-703.
- <sup>51</sup> Baticle, P., Kiefer, C., Lakhchaf, N., Leclerc, O., Persin, M., Sarrazin, J. "Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltração-electrolysis." *Separation and Purification Technology*, 2000 (18), 195-207.

- 
- <sup>52</sup> Taghdirian, H. R., Moheb, A., Mehdipourghazi, M. "Selective separation of Ni(II)/Co(II) ions from dilute aqueous solutions using continuous electrodeionization in the presence of EDTA. *J.Memb. Sci.*, 2010 (362), 68-75.
- <sup>53</sup> Lu, H., Wang, Y., Wang, J. "Removal and recovery of Ni<sup>2+</sup> from electroplating rinse water using electrodeionization reversal". *Desalination*, 2014 (348), 74-81.
- <sup>54</sup> Korzenowski, C., Rodrigues, M. A. S., Bresciani, L., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. "Purification of spent chromium bath by membrane electrolysis." *Journal of Hazardous Materials*, 2008 (152), 960-967.
- <sup>55</sup> Juang, R.S., Kao, H.C., Chen, W.. "Column removal of Ni(II) from synthetic electroplating wastewater using a strong-acid resin". *Separation and Purification Technology*, 2006(49), 36-42.
- <sup>56</sup> Metcalf & Eddy Inc. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4 ed. McGraw-Hill Comp. Inc. New York. 2003. 1819 p.
- <sup>57</sup> Kupper, H., Lombi, E., Zhao, F.J., Wieshammer, G. McGrath, S. "Cellular compartmentation of nickel in the hyperaccumulators *Alyssum lesbiacum*, *Alyssum bertolonii* and *Thlaspi goesingense*". *J. Exp. Bot.*, 2001 (52), 36, 2291-2300.
- <sup>58</sup> Schneider, I.A.H., Rubio, J., Misra, M., Smith, R. W. *Eichhornia crassipes* as biosorbent for heavy metal ions." *Minerals Engineering*, 1995 (8) 9, 979-988
- <sup>59</sup> Vijaya, Y., Popuri, S. R., Boddu, V. M., Krishnaiah, A. "Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption". *Carbohydrate Polymers*, 2008 (72) 261-271.
- <sup>60</sup> Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust". *Journal of Hazardous Materials*, 2009 (170), 969-977
- <sup>61</sup> Pacheco, C. E. M. "Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia: projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira. Série: Manuais Ambientais. São Paulo: CETESB, 4. ed. 37p. 2002. Disponível em: <[http://www.ana.gov.br/Destaque/d179-docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Manual\\_ambiental\\_galvanoplastia.pdf](http://www.ana.gov.br/Destaque/d179-docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Manual_ambiental_galvanoplastia.pdf)>.
- <sup>62</sup> Riani, J. C. "Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia" Tese de Doutorado em Engenharia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica-USP. São Paulo, 2008.
- <sup>63</sup> Jimenez, R.S., Dal Bosco, S. M., Carvalho, W. A. "Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escocita -Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. *Química Nova*, 2004 (27)5, 734-738.
- <sup>64</sup> Njau, K.N., M., G.J. Woude, Visser, L., Janssen J.J. \_ Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater" *Chemical Engineering Journal* , 2000 (79), 187-195.
- <sup>65</sup> Orhan, G., Arslan, C., Bombach, H., Stelter, M. "Nickel recovery from the rinse waters of plating baths". *Hydrometallurgy*, 2002 (65), 1 -8.
- <sup>66</sup> Zhang, Y., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B. Pinoyc, L., Van der Bruggen, B. "Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation". *Journal of Membrane Science* , 2011 (378) 101- 110.
- <sup>67</sup> Huang, T.C., Wang, J.K. "Preferential Transport of Nickel and Cupric Ions through Cation Exchange Membrane in Electrodialysis with a Complex Agent". *Desalination*, 1992 (86) 257-27 1

- 
- <sup>68</sup> Crotty, D. E., Bailey, D. E. “Electrodialysis of electroless nickel process solutions: Continuous versus batch treatment designs”. *Metal Finishing*, 2002 (100) 11–12, 31-39.
- <sup>69</sup> Martí-Calatayud, M.C., García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V. “Study of the effects of the applied current regime and the concentration of chromic acid on the transport of Ni<sup>2+</sup> ions through Nafion 117 membranes *Journal of Membrane Science*, 2012 (392–393), 137–149.
- <sup>70</sup> Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. “Applications of Ion Exchange Membranes: Electrodialysis” In: *Environmental Electrochemistry*, 1997, 361-497.
- <sup>71</sup> Strathmann, H. Electrodialysis and related process. In: *Membrane Science and Technology. Series 2, Cap. 6.* (1995) 213-381.
- <sup>72</sup> Takahashi, K., Umehara, K., Cruz, G.P.T., Nii, S., Kawaizumi, F. “Mutual separation of two monovalent metal ions by multistage electrodialysis” *Chemical Engineering Science*, 2005 (60), 727-734
- <sup>73</sup> Chang, J-H., Ellis, A.V., Tung, C-H., Huang, W-C. Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electrodialysis under electroconvection conditions. *Journal of Membrane Science*, 2010 (361) 56-62.
- <sup>74</sup> Marder, L. Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. “Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system.” *Separation and Purification Technology*, 2004 (37), 247–255
- <sup>75</sup> Chapotot, A., Lopez, V., Lindheimer, A., Aouad, N., Gavach, C. “Electrodialysis oh acid solution with metallic divalent salts, cation exchange membrane with improved permeability to protons”. *Desalination*, 1995 (115) 247-255.
- <sup>76</sup> Bernardes, A.M., Rodrigues, M.A.S., Zoppas Ferreira, J. *General Aspects of Electrodialysis*. In: *Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches*. 1. ed. Springer, 2013. v. 1. 170p.
- <sup>77</sup> Amado, F. D. R. “Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais”. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2006.
- <sup>78</sup> Machado, M.B. “Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo”. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2008.
- <sup>79</sup> Pawlowski, S., Crespo, J.G., Velizarov, V. “Pressure drop in reverse electrodialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs.” *Journal of Membrane Science*, 2014 (462), 96–111
- <sup>80</sup> Jeong, H-I., Kim, H.J., Kim, D-K. “Numerical analysis of transport phenomena in reverse electrodialysis for system design and optimization.” *Energy* 2014, (68), 229-237
- <sup>81</sup> 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”. *Journal of Cleaner Production*, 2008 (16), 605-611.
- <sup>82</sup> Chang, D. I., Choo, K. H., Jung, J. H., Jiang, L., Ahn, J. H., Nam, M. Y., Kim, E. S., Joeng, S. H. “Foulant identification and fouling control with iron oxide absorption in the electrodialysis for the desalination of secondary effluent.” *Desalination*, 2009 (236), 152-159.
- <sup>83</sup> Amado, F.D.R., Rodrigues Jr., L.F., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., Ferreira, J. Z., Ferreira, C.A. “Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis”. *Desalination*, 2005 (186), 199–206.



- 
- <sup>84</sup> Sarkar, S., Sengupta, A., Prakash, P. The Donnan Membrane Principle: Opportunities for Sustainable Engineered Processes and Materials. *Environmental Science and Technology*, 2010 (44), 1161–1166.
- <sup>85</sup> Noble, R.D., Stern, S.A. *Membrane Separations Technology – Principles and Applications*, Amsterdam, Elsevier, 1995, 718p.
- <sup>86</sup> Scott, K. *Handbook of Industrial Membranes*. 5.ed. UK: Elsevier Science Publishers LTD., 1995, 912p.
- <sup>87</sup> Dlugolecki, P., Anet, B., Metz, S.J., Nijmeijer, K., Wessling, M. “Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations.” *Journal of Membrane Science*, 2010 (346), 163-171.
- <sup>88</sup> Rautenbach, R., Albrecht R. Electrodialysis. In: *Membrane processes*. John Wiley & Sons, Aarau, 1989, 333-362
- <sup>89</sup> Rodrigues, M.A.S., Dalla Costa, R.F., Bernardes, A.M., Zoppas Ferreira, J. “Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis.” *Electrochimica Acta*, 2001(47), 753–758.
- <sup>90</sup> Su, Y-N., Lin, W-S., Hou, C-H., Den, W. “Performance of integrated membrane filtration and electrodialysis processes for copper recovery from wafer polishing wastewater.” *Journal of Water Process Engineering*, 2014 (4), 149-158.
- <sup>91</sup> Lightfoot, E.N. 1996. *Membrane separations technology: Principles and applications*. Noble, R.D., Stern, S.A. (Eds.), 1995. *Chemical Engineering Science* 51 (2), 325-326.
- <sup>92</sup> Calatayud, M.C.M. “Study of the transport of heavy metal ions through cation-exchange membranes applied to the treatment of industrial effluents”. Doctoral Thesis. Programa Oficial de Pós-graduação Engenharia y Producción Industrial. – UPV, València, Espanha, 2014.
- <sup>93</sup> Marder, L. “Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria.” Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2007.
- <sup>94</sup> Strathmann H (2004) *Ion exchange Membrane Separation Processes*, vol 9. Elsevier, Amsterdam, p 1-348.
- <sup>95</sup> 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 ..
- <sup>96</sup> Marder, L., Navarro, E. M. O., Pérez-Herranz, V., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. “Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry.” *Journal of Membrane Science* 2006 (284) 267–275.
- <sup>97</sup> Martí-Calatayud, M.C., García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V. Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes. *Journal of Membrane Science*, 2013 (443), 181-192.
- <sup>98</sup> Martí-Calatayud, M.C.; García-Gabaldón, M.; Pérez-Herranz, V; Ortega, E. Determination of transport properties of Ni(II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions. *Journal of Membrane Science*, n.379, p. 449, 2011.
- <sup>99</sup> Streit, K. F., “Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: Nanofiltração e Eletrodialise.” Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2011.
- <sup>100</sup> Streit, K. F. “Estudo da Aplicação da Técnica de Eletrodialise no Tratamento de Efluentes de Curtume”, Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2006.

- 
- <sup>101</sup> Marder, L. “Emprego da técnica de eletrodialise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto.” Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2002.
- <sup>102</sup> Marder, L., Navarro, E. M. O., Pérez-Herranz, V., Bernardes, A.M., Ferreira, J. Z. “Chronopotentiometric study on the effect of boric acid in the nickel transport properties through a cation-exchange membrane”. *Desalination*, 2009 (249) 348–352.
- <sup>103</sup> Trivedi, D.S. and Prober, R. “On the feasibility of recovering nickel from plating wastes by electro dialysis”. *Ion Exchange Membranes*, 1972 (1) 37 .
- <sup>104</sup> Tison, R. P., Mikhail, Y. M. “Electrodialysis performance when recycling dilute nickel solutions directly into a plating bath”. *Journal of Membrane Science*, 1982 (11) 147-156.
- <sup>105</sup> Bouhidel, K. E., Rumeau, M. “Ion-exchange membrane fouling by boric acid in the electro dialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results”. *Desalination*, 2004 (167), 301-310.
- <sup>106</sup> Bouhidel, K. E., Rumeau, M. “Comparison of the electro dialytic properties on NiSO<sub>4</sub> and NiCl<sub>2</sub>: Influence of the salt nature in electro dialysis”. *Desalination*, 2000(132), 195-197
- <sup>107</sup> Benvenuti, T. ; Haubert, G. ; Fensterseifer Jr., G. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Ferreira, J. Z. . Electro dialysis for the nickel electroplating industry from Sinos River Basin. In: 3 rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, 2012, Chania, Creta: Technical University of Crete, Greece, 2012.
- <sup>108</sup> Benvenuti, T., Bordignon, G. L. ; Fensterseifer Jr., G. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Ferreira, J. Z. . Influence of the electro dialysis stack configuration on the treatment of nickel electroplating effluent. In: Libro de Resúmenes - VIII Congreso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnología de Membrana - CITEM 2012. Salta: Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina. 2012. p. 283-284.
- <sup>109</sup> Benvenuti, T. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Ferreira, J. Z. . Evaluation of electro dialysis for the treatment of nickel electroplating effluent. In: Water Treatment and Re-Use III and the Water-Energy Nexus, 2012, Cancun. Water Treatment and Re-Use III and the Water-Energy Nexus, 2012.
- <sup>110</sup> Benvenuti, T. ; Krapf, R.S. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Ferreira, Jane Zoppas. Tratamento de efluentes de galvanoplastia por eletrodialise: recuperação de metais e água. In: V Seminário sobre Tecnologias Limpas, Produção Mais Limpa: Anais do seminário Porto Alegre: ABES, 2013. v. 1. p. 1-9.
- <sup>111</sup> Benvenuti, T. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Ferreira, J. Z. . Emprego da Eletrodialise no Tratamento de Efluentes de Níquel: o Efeito dos Aditivos Orgânicos em Solução. In: VIII Seminário Internacional de Qualidade Ambiental, 2012, Porto Alegre. Brasil.
- <sup>112</sup> Benvenuti, T. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Zoppas-Ferreira, J. . Electro dialysis treatment of nickel wastewater. In: Bernardes et al, Electro dialysis and Water Reuse: Novel Approaches. 1. ed. Springer, 2013. Cap. 12. v. 1. 170p .
- <sup>113</sup> Benvenuti, T. ; Krapf, R.S. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Zoppas-Ferreira, J. Remoção de Contaminantes Orgânicos no Tratamento de Efluentes Galvânicos visando o Reuso de água. In: XII SIBESA-Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2014, Natal, RN, BR.
- <sup>114</sup> Benvenuti, T.; Rodrigues, M. A. S. ; Krapf, R.S. ; Bernardes, A. M. ; Ferreira, J. Z. . Electro dialysis as an alternative for treatment of nickel electroplating effluent: water and salts recovery. In: 4th International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo. Advances in Cleaner Production, Proceedings, 2013. p. 1-6.

- 
- <sup>115</sup> Benvenuti, T. ; Krapf, R.S. ; Sturm, L. O. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Zoppas-Ferreira, J. Avaliação do emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes de galvanoplastia: reuso de água. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos - XXSBRH, 2013, Bento Gonçalves.
- <sup>116</sup> Benvenuti, T. ; Krapf, R.S. ; Sturm, L. O.; Rodrigues, M.A.S. ; Bernardes, A.M. ; Zoppas-Ferreira, J. “Eletrodialise no tratamento de efluentes de galvanoplastia”. *Hydro* (São Paulo), v. n.98, p. 34-39, 2014.
- <sup>117</sup> Benvenuti, T.; Rodrigues, M.A.S.; Bernardes, A.M.; Zoppas-Ferreira, J.. Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis. *Journal of Cleaner Production*, 2016.(In press)
- <sup>118</sup> Benvenuti, T; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Zoppas-Ferreira, J. Sustainable recovery of metals and water from electroplating rinsewaters using electrodialysis: economics, emissions and wastes assessment. In: 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems SDEWES Conference, 2015, Dubrovnik, 2015. p. 0258-1-0258-11.
- <sup>119</sup> Benvenuti, T.; Souza, T. S. ; Rodrigues, M. A. S. ; Bernardes, A. M. ; Zoppas-Ferreira, J. Recycling in the electroplating industry: electrodialysis to minimize environmental and economical costs. In: 2015 Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition, 2015, Antalya. Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition, 2015. v. 11. p. 1-11.
- <sup>120</sup> Ramachandriah, G., Ray, P. Electroassisted Transport Phenomenon of Strong and Weak Electrolytes across Ion-Exchange Membranes: Chronopotentiometric Study on Deactivation of Anion Exchange Membranes by Higher Homologous Monocarboxylates. *Journal of Physical Chemical B* 1997, 101, 7892-7900.
- <sup>121</sup> Sistat P, Pourcelly G. Chronopotentiometric response of an ion – exchange membrane in the underlimiting current – range. Transport phenomena within the diffusion layers. *Journal of Membrane Science* 1997 (123), 121-131
- <sup>122</sup> Shahi, V.K., Thampy, S.K., Rangarajan, R. Chronopotentiometric studies on dialytic properties of glycine across ion - exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 2002, (203:1-2), 43-51.
- <sup>123</sup> Sow, P.K., Shukla, A. A chronopotentiometry based identification of time-varying different transport resistances of electro-electrodialysis cell used for concentration of HIX solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013 (38) 3154-3165.
- <sup>124</sup> Buzzi, D.C. Aplicação da eletrodialise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico. Tese de doutorado. São Paulo, 2012
- <sup>125</sup> Martí-Calatayud, M.C., Buzzi, D.C., García Gabaldón, M., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., Pérez, Herranz, V. Ion Transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science*, 2014 (466), 45-57.
- <sup>126</sup> Martí-Calatayud, M.C. Study of the transport of heavy metal ions through cation-exchange membranes applied to the treatment of industrial effluents. Doctoral Thesis. Universitat Politècnica de València, 2014.
- <sup>127</sup> Pismenskaya N, Sistat P, Huguet P et al. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004, (228-1),65-76.
- <sup>128</sup> Baker, R. *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Menlo Park, California, 2004.
- <sup>129</sup> Le, X.T., Viel, P., Tran, D.P., Grisotto, F., Palacin, S. Surface Homogeneity of Anion Exchange membranes: A Chronopotentiometric study in the overlimiting current range. *Journal of Physical Chemistry B*, 2009 (113), 5829-5836.
- <sup>130</sup> Le, X.T. Contribution to the study of properties of Selemion AMV anion exchange membranes in acidic media. *Electrochimica Acta* 2013 (108), 232-240.

- 
- <sup>131</sup> Bernardes, A.M.; Rodrigues, M.A.S.; Amado, F.D.R.; Bischoff, M.R.; Ferreira, C.A.; Zoppas Ferreira, J., Transport of zinc complexes through an anion exchange membrane. *Desalination*, 2008a.(227-1-3), 241-252.
- <sup>132</sup> Güler, E., Elizen, R., Varmaas, D.A., Saakes, M., Nijimer, K., Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 2013 (466), 266-276.
- <sup>133</sup> RESINDION, S.R.L. “Resindion resins for water treatments: IONAC Ion Exchange membranes”. Binasce, Italy, 2008.
- <sup>134</sup> Puigdomenech, Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), *Inorganic Chemistry*, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2009.
- <sup>135</sup> García-Gabaldón, M. ; Pérez-Herranz, V. ; Ortega, E. Evaluation of two ion-exchange membranes for the transport of tin in the presence of hydrochloric acid, *J. Memb. Sci.* 371 (2011) 65–74. doi:10.1016/j.memsci.2011.01.015.
- <sup>136</sup> Buzzi, D.C., Viegas, L.S., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S. Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis. *Mineral Engineering*, 2013 (40) 82-89.
- <sup>137</sup> A. O. Gezerman, B. D. Corbacioglu. Analysis of the Characteristics of Nickel-Plating Baths. *Int. J. Chem.* 2:2 (2010) 124-137. Available in <<http://www.ccsenet.org/ijc>>
- <sup>138</sup>Gezerman, A. O., Corbacioglu, B. D. Analysis of the Characteristics of Nickel-Plating Baths. *Int. J. Chem.* 2:2 (2010) 124-137. Disponível em <<http://www.ccsenet.org/ijc>>
- <sup>139</sup> Wang, M., Wang, X., Jia, Y., Liu, X. An attempt for improving electrodialytic transport properties of a heterogeneous anion exchange membrane. *Desalination*, 2014 (351) 163-170.
- <sup>140</sup> Choi, J.-H.; Lee, H.-J.; Moon, S.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane., *J. Colloid Interface Sci.* 238 (2001) 188–195. doi:10.1006/jcis.2001.7510.
- <sup>141</sup> Lorrain, Y., Pourcelly,G., Gavach, C. Influence of cations on the proton leakage through anion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 1996 (110) 181-190
- <sup>142</sup> Koter, S.; Kultys, M. Electric transport of sulfuric acid through anion-exchange membranes in aqueous solutions, *J. Memb. Sci.* 318 (2008) 467–476. doi:10.1016/j.memsci.2008.03.010.
- <sup>143</sup> Lorrain, Y.; Pourcelly, G.; Gavach, C. Transport mechanism of sulfuric acid through an anion exchange membrane, *Desalination*. 109 (1997) 231–239. doi:10.1016/S0011-9164(97)00069-6.
- <sup>144</sup> Tugas, I.,Lamber, J.M., Maillols, J., Bribes, J.L., Pourcelly, G., Gavach, C. Identification of the ionic species in anion exchange membranes equilibrated with sulphuric acid solutions by means of Raman spectroscopy and radiotracers *Journal of Membrane Science*, 1993 (78) 25-33
- <sup>145</sup> Pourcelly, G.; Tugas, I.; Gavach, C. Electrotransport of HCl in anion exchange membranes for the recovery of acids. Part II. Kinetics of ion transfer at the membrane-solution interface, *J. Memb. Sci.* 85 (1993) 195–204. doi:10.1016/0376-7388(93)85168-V.
- <sup>146</sup> Jörissen, J., Breiter, S.M., Funk, C. Ion transport in anion exchange membranes in presence of multivalent anions like sulfate and phosphate. *Journal of Membrane Science*, 2003 (213) 247-261.
- <sup>147</sup> Lide, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, <http://www.hbcpnetbase.com>. (2005).
- <sup>148</sup> Sístat, P.; Pourcelly, G. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers, *J. Memb. Sci.* 123 (1997) 121–131. doi:10.1016/S0376-7388(96)00210-4.

- 
- <sup>149</sup> Krol, J.J.; Wessling, M.; Strathmann, H. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes, *J. Memb. Sci.* 162 (1999) 155–164. doi:10.1016/S0376-7388(99)00134-9.
- <sup>150</sup> Chamoulaud, G.; Bélanger, D. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current–voltage curves, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 179–187. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.081.
- <sup>151</sup> Pismenskaya, N., Laktionov, E., Nikonenko, V., El Attar, A., Auclair, B. Pourcelly, G. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids. *Journal of Membrane Science*, 181 (2001) 185-197.
- <sup>152</sup> Kang, M.S., Choi, Y.J., Lee, H.J., Moon, S.H. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004 (273), p. 523
- <sup>153</sup> Rubinstein, I., Zaltzman, B. Electro-convective versus electroosmotic instability in concentration polarization, *Advances in Colloid Interface Science* 2007 (134–135), 135–190.
- <sup>154</sup> Zabolotskii, V.I., Ganych, V.V., Shel'deshov N.V., Effect of copper complexes with the ionogenic groups of the MA-40 anion exchange membrane on the dissociation rate of water molecules in the electric field, *Elektrokhimiya* 27 (1991) 1245 [Sov. Electrochem. 27 (1991) 1098].
- <sup>155</sup> Shel'deshov, N.V., Zabolotskii, V.I., Ganych, V.V. Water dissociation rate at cation-exchange membrane: influence of insoluble metal hydroxides, *Elektrokhimiya* 30 (1986) 1994 [Russ. Electrochem. 30 (1994) 1333].
- <sup>156</sup> Nightingale, E.R. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381–1387.
- <sup>157</sup> Marder, L.; Bittencourt, S.; Zoppas-Ferreira, J. Bernardes, A.M. Treatment of molybdate solutions by electro dialysis: The effect of pH and current density on ions transport behavior. *Separation and Purification Technology* 167 (2016) 32–36.
- <sup>158</sup> Wilhelm, F.G.; van der Vegt, N.F.A.; Wessling, M.; Strathmann, H. Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes, *J. Electroanal. Chem.* 502 (2001) 152–166.
- <sup>159</sup> Belova, E.; Lopatkova, G.; Pismenskaya, N.; Nikonenko, V.; Larchet, C. Role of water splitting in development of electroconvection in ion-exchange membrane systems. *Desalination*, 199 (2006) 59-61.
- <sup>160</sup> Maletzki, F.; Rösler, H.W.; Staude, E. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection. *J. Membr. Sci.*, 71 (1992), pp. 105–116
- <sup>161</sup> Belova, E.I.; Lopatkova, G.Y.; Pismenskaya, N.D.; Nikonenko, V.V.; Larchet, C.; Pourcelly, G. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), pp. 13458–13469
- <sup>162</sup> Maletzki, F.; Rösler, H.W.; Staude, E. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection. *J. Membr. Sci.*, 71 (1992), pp. 105–116
- <sup>163</sup> Belova, E.I.; Lopatkova, G.Y.; Pismenskaya, N.D.; Nikonenko, V.V.; Larchet, C.; Pourcelly, G. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), pp. 13458–13469
- <sup>164</sup> Lindstrand, V.; Sudstrom, G.; Jonsson, A.S. Fouling of electro dialysis membranes by organic substances, *Desalination*, 128 (2000) 91-102.

- 
- <sup>165</sup> Song, L.; Zhao, X.; Fu, X.; Wang, J.; Sheng, Y.; Liu, X. DFT investigation of Ni(II) adsorption onto MA-DTPA/PVDF chelating membrane in the presence of coexistent cations and organic acids. *J. Hazard. Mater.* 199–200 (2012) 433–439.
- <sup>166</sup> Casademont, C.; Farias, M.A.; Pourcelly, G.; Bazinet, G. Impact of electrodynamic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium/calcium ratios. *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 570-579.
- <sup>167</sup> Wang, Q.; Ying, T. Jiang, D. Yang, M.; Jahangir, M. Demineralization of soybean oligosaccharides extract from sweet slurry by conventional electrodynamic, *J. Food Eng.* 95 (2009) 410-415.
- <sup>168</sup> Silverstein, R. M.; Bassler, G. C ; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* John Wiley & Sons, Inc.5.ed. 1991.
- <sup>169</sup> INVESTING.COM – NÍQUEL FUTUROS – Disponível em: <https://br.investing.com/commodities/nickel?cid=959208>. (Acesso em 26 abr. 2017).
- <sup>170</sup> Tanaka, Y. *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, v 12, Elsevier, 2007, pp 1-531.
- <sup>171</sup> Reeve, D.J., 2007. Environmental improvements in the metal finishing industry in Australasia. *J. Clean. Prod.* 15, 756–763. doi:10.1016/j.jclepro.2006.06.013
- <sup>172</sup> Lu, H., Wang, Y., Wang, J., 2015. Recovery of Ni<sup>2+</sup> and pure water from electroplating rinse wastewater by an integrated two-stage electrodeionization process. *J. Clean. Prod.* 92, 257–266.
- <sup>173</sup> SABESP, 2016. COMUNICADO - 03/16 [WWW Document]. Comun. - 03/16. URL [http://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/clientes\\_servicos/comunicado\\_03\\_2016.pdf](http://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/clientes_servicos/comunicado_03_2016.pdf) (Acesso em 26 abr.2017).
- <sup>174</sup> CEEE – Companhia Estadual de Energia Elétrica – Tabela de Tarifas – Grupo A. Disponível em: [http://www.ceee.com.br/pportal/ceee/archives/Tarifas/Tarifas\\_Grupo\\_A\\_2016.pdf](http://www.ceee.com.br/pportal/ceee/archives/Tarifas/Tarifas_Grupo_A_2016.pdf). (Acesso em 26 abr. 2017).