

Ministério da Educação
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais

EMPREGO DA TÉCNICA DE ELETRODIÁLISE NO TRATAMENTO DE
SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO CÁDMIO E CIANETO

Luciano Marder
Químico Industrial

Porto Alegre
2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais

EMPREGO DA TÉCNICA DE ELETRODIÁLISE NO TRATAMENTO DE
SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO CÁDMIO E CIANETO

Luciano Marder

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais

EMPREGO DA TÉCNICA DE ELETRODIÁLISE NO TRATAMENTO DE
SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO CÁDMIO E CIANETO

Luciano Marder
Químico Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Deyse Elisabeth Ortiz Suman Carpenter - FURB

Profa. Dra. Denise Azambuja – Instituto de Química - UFRGS

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

Dedico à memória de meu pai.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

A CAPES pelo auxílio financeiro e estímulo à pesquisa.

À Professora Andréa Moura Bernardes pela orientação, auxílio e dedicação.

À Professora Jane Zoppas Ferreira pelas valiosas contribuições prestadas.

Aos demais professores do PPGEM, que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento durante esta caminhada.

À Doutora Emma Maria Ortega da Universidad Politécnica de Valência por conceder o diagrama de distribuição dos complexos de cádmio e cianeto e pelos esclarecimentos prestados.

Aos funcionários do LACOR, Ivone Ana Dadalt, Elis Regina Escuto Beltrame e Virgínia Rodrigues Dihl, pelos auxílios prestados e aos funcionários do PPGEM, Ana Paula Pires Freitas e Beatriz Maria Ferraz, pela boa vontade e competência nos serviços prestados.

Ao Engenheiro Martin, pelo auxílio e desenvolvimento de equipamentos importantes para a realização deste trabalho.

À Engenheira Ana Luiza Sperb e ao Engenheiro Géa, pela disponibilidade, competência, colaboração e auxílio nas medidas de ICP-AES.

Ao aluno bolsista Guilherme Oto Sulzbach pela amizade e auxílio na realização de muitos experimentos.

Ao Químico Marco Antônio Siqueira Rodrigues pela amizade e dicas iniciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do LACOR e LAPOL pela amizade e estímulo.

Ao meu tio Ângelo Braun o meu muito obrigado pelo apoio.

À minha família e em especial à minha mãe, que sempre soube estar presente em todos os momentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XVIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XX
RESUMO	XXII
ABSTRACT	XXIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1 Eletrodeposição de cádmio.....	4
3.1.1 Eletrólitos cianídricos de cádmio.....	5
3.1.2 Eletrólitos ácidos de cádmio.....	7
3.2 Compostos de cianeto.....	8
3.2.1 Complexos de cádmio e cianeto.....	12
3.3 Toxicidade de cádmio e cianeto.....	15
3.4 Tratamento dos efluentes da indústria de galvanoplastia.....	17
3.4.1 Processos convencionais de tratamento.....	17
3.4.2 Processos alternativos de tratamento.....	20
3.5 Eletrodiálise.....	20
3.5.1 Membranas íon-seletivas.....	21
3.5.1.1 Preparação das membranas íon-seletivas.....	22
3.5.1.2 Propriedades das membranas.....	23
3.5.1.3 Propriedades específicas das membranas íon-seletivas.....	24
3.5.2 Montagem de um sistema de eletrodiálise.....	25
3.5.2.1 Reações dos eletrodos.....	27
3.5.3 Características do processo de eletrodiálise.....	28
3.5.4 Limitações do processo de eletrodiálise.....	28
3.5.4.1 Fouling.....	29
3.5.4.2 Scaling.....	29

3.5.4.3 Polarização por concentração e corrente limite.....	30
3.5.5 Parâmetros de controle.....	32
3.5.5.1 Resistência aparente.....	32
3.5.5.2 Extração percentual.....	33
3.5.5.3 Eficiência de corrente.....	34
3.5.5.4 Determinação da corrente limite.....	34
3.6 Emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes.....	36
3.7 Emprego da eletrodialise no tratamento de soluções de cádmio e cianeto.....	38
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	40
4.1 Materiais.....	40
4.1.1 Reagentes.....	40
4.1.2 Soluções.....	40
4.1.3 Membranas íon-seletivas.....	43
4.1.4 Células de eletrodialise.....	44
4.1.4.1 Célula de dois compartimentos.....	44
4.1.4.2 Célula de três compartimentos.....	45
4.1.4.3 Célula de cinco compartimentos.....	46
4.1.5 Equipamentos.....	47
4.2 Métodos.....	48
4.2.1 Caracterização da água de lavagem.....	48
4.2.2 Curvas de polarização.....	49
4.2.3 Ensaio de eletrodialise em célula de cinco compartimentos.....	52
4.2.4 Determinação de cádmio.....	54
4.2.4.1 Princípio da técnica de ICP-AES.....	54
4.2.5 Determinação de cianeto.....	55
4.2.5.1 Cianeto Total – Titulação direta com nitrato de prata.....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1 Caracterização da água de lavagem.....	57
5.1.1 Concentração de metais na água de lavagem.....	57
5.1.2 Concentração de cianeto na água de lavagem.....	59

5.2 Ensaio preliminar em célula de cinco compartimentos.....	60
5.3 Curvas de polarização.....	61
5.3.1 Célula de dois compartimentos.....	61
5.3.2 Célula de três compartimentos.....	65
5.4 Ensaios de eletrodialise em célula de cinco compartimentos.....	76
5.4.1 Ensaios com densidades de corrente de 10, 15 e 20 mA.cm ⁻²	76
5.4.2 Concentrando cádmio e cianeto no compartimento concentrado anódico.....	107
5.4.3 Ensaios com íons metálicos contaminantes.....	110
5.4.4 Influência da concentração total das espécies iônicas.....	118
5.4.5 Soluções equivalentes em três compartimentos da célula.....	118
6. CONCLUSÕES.....	125
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS.....	128
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas do processo de eletrodeposição de cádmio e a origem dos efluentes líquidos contendo cádmio e cianeto.....	7
Figura 2. Espécies de cianeto em solução aquosa em função do pH.....	9
Figura 3. Diagrama de distribuição de complexos de cádmio e cianeto.....	13
Figura 4. Diagrama potencial-pH para o sistema cádmio-água a 25°C.....	14
Figura 5. Estrutura esquemática genérica de uma membrana íon-seletiva catiônica.....	22
Figura 6. Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.....	26
Figura 7. Diagrama esquemático do perfil da concentração de ânions na camada limite em ambas superfícies de uma membrana aniônica durante a eletrodialise. (C é a concentração do ânion, s no seio da solução e m na camada limite da solução e c e d referem-se ao concentrado e o diluído, respectivamente).....	31
Figura 8. Esquema de uma curva corrente-potencial típica de uma membrana íon-seletiva com as três distintas regiões.....	35
Figura 9. Diagrama esquemático ilustrando a determinação da corrente limite plotando a resistência total da célula versus o inverso da corrente (1/I).....	36
Figura 10. Sistema de tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia por eletrodialise.....	37
Figura 11. Estrutura da membrana catiônica Nafion.....	43
Figura 12. Estrutura da membrana aniônica Selemion.....	44
Figura 13. Representação da célula de dois compartimentos.....	45
Figura 14. Representação da célula de três compartimentos.....	46
Figura 15. Representação da célula de cinco compartimentos.....	47
Figura 16. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de dois compartimentos.....	50
Figura 17. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de três compartimentos.....	50

Figura 18. Montagem esquemática do sistema de eletrodialise para os ensaios na célula de cinco compartimentos.....	52
Figura 19. Concentração dos metais presentes na água de lavagem industrial.....	58
Figura 20. Curvas corrente versus potencial total da célula de dois compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento catódico (A): Solução A; (B): Solução B; (C): Solução C. Compartimento anódico (J): Solução J; (K): Solução K; (L): Solução L.....	63
Figura 21. Curvas corrente versus potencial da membrana aniônica da célula de dois compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento catódico (A): Solução A; (B): Solução B; (C): Solução C. Compartimento anódico (J): Solução J; (K): Solução K; (L): Solução L.....	65
Figura 22. Curvas corrente versus potencial total da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.....	66
Figura 23. Curvas corrente versus potencial da membrana aniônica na célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.....	68
Figura 24. Curva resistência total da célula versus o inverso da corrente (1/I) para a solução C no compartimento intermediário e a solução N no compartimento catódico e no compartimento anódico da célula de três compartimentos.....	69
Figura 25. Curvas corrente versus resistência total da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.....	70

Figura 26. Curvas corrente versus resistência da membrana aniônica da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.....	71
Figura 27. Relação ente a resistência da membrana aniônica e a resistência total da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C):Solução C; (D):Solução D; (F):Solução F. Compartimento catódico e anódico (M):Solução M; (N): Solução N; (O):Solução O.....	72
Figura 28. Curva corrente versus resistência da membrana aniônica (MA) e catiônica (MC) da célula de três compartimentos para o sistema CN. Compartimento intermediário (C): Solução C. Compartimentos catódico e anódico (N): Solução N.....	73
Figura 29. Curva corrente versus resistência da membrana aniônica (MA) e catiônica (MC) da célula de três compartimentos para o sistema CN. Compartimento intermediário (C): Solução C. Compartimentos catódico e anódico (N): Solução N.....	74
Figura 30. Relação entre a resistência das membranas aniônica (MA) e catiônica (MC) com a resistência total da célula de três compartimentos para o sistema CN. Compartimento intermediário (C): Solução C. Compartimentos catódico e anódico (N): Solução N.....	75
Figura 31. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos.....	77
Figura 32. Extração percentual de $Cd(CN)_4^{-2}$ e CN^- durante 360 minutos de eletrodiálise aplicando uma densidade de corrente de $10 mA.cm^{-2}$	79
Figura 33. Relação molar entre cádmio e cianeto para a solução do compartimento diluído central da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com densidade de corrente de $10 mA.cm^{-2}$	80

Figura 34. Variação da condutividade das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}	81
Figura 35. Variação do pH das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}	81
Figura 36. Variação do potencial total da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}	82
Figura 37. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ e CN^- durante 240 minutos de eletrodialise aplicando uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}	84
Figura 38. Relação molar entre cádmio e cianeto para a solução do compartimento diluído central da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}	85
Figura 39. Variação da condutividade das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}	85
Figura 40. Variação do pH das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}	86
Figura 41. Variação do potencial total da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}	86
Figura 42. Micrografia obtida no MEV da membrana catiônica Nafion 450 nova e o respectivo espectro de EDS.....	87
Figura 43. Micrografia obtida no MEV da membrana catiônica Nafion 450 com precipitado de cádmio observado após a seqüência de ensaios e o respectivo espectro de EDS.....	87

Figura 44. Variação da condutividade, do pH, da relação molar entre cádmio e cianeto da solução do compartimento diluído central da célula de cinco compartimentos e do potencial total da célula durante 480 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}	89
Figura 45. Extração percentual de CN^- para as seqüências de ensaios 1 e 2 com densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}	90
Figura 46. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ para as seqüências de ensaios 1 e 2 com densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}	90
Figura 47. Extração percentual de CN^- para três diferentes sistemas de equilíbrio entre as membranas e as soluções.....	93
Figura 48. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ para três diferentes sistemas de equilíbrio entre as membranas e as soluções.....	93
Figura 49. Comparação entre os três diferentes sistemas de equilíbrio com a seqüência de ensaios 1 e 2 para a extração de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$	95
Figura 50. Comparação entre três diferentes sistemas de equilíbrio com a seqüência de ensaios 1 e 2 para a extração de CN^-	96
Figura 51. Variação da condutividade, do pH, da relação molar $[\text{CN}]:[\text{Cd}]$ da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}	97
Figura 52. Extração percentual de CN^- e de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ durante 120 minutos de ensaio para uma densidade corrente de 20 mA.cm^{-2}	98
Figura 53. Variação da condutividade, do pH, da relação molar $[\text{CN}]:[\text{Cd}]$ da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} com adição de hidróxido de sódio em 90 minutos de ensaio.....	99
Figura 54. Variação da condutividade, do pH, da relação molar $[\text{CN}]:[\text{Cd}]$ da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} com adição de cianeto de sódio a partir de 90 minutos de ensaio.....	100

Figura 55. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ para ensaio realizado durante 180 minutos de ensaio com densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ com e sem adição de cianeto de sódio e hidróxido de sódio.....	101
Figura 56. Extração percentual de CN^- para ensaio realizado durante 180 minutos de ensaio com densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ com e sem adição de hidróxido de sódio.....	102
Figura 57. Variação da condutividade, do pH, da relação molar $[\text{CN}^-]:[\text{Cd}]$ da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	103
Figura 58. Extração percentual de CN^- e de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ durante 120 minutos de ensaio para uma densidade corrente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	104
Figura 59. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ para densidade de corrente de 10, 15 e $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em função do tempo de ensaio.....	105
Figura 60. Extração percentual de CN^- para densidade de corrente de 10, 15 e $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em função do tempo de ensaio.....	105
Figura 61. Eficiência de corrente de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ para densidade de corrente de 10, 15 e $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em função do tempo de ensaio.....	106
Figura 62. Eficiência de corrente de CN^- para densidade de corrente de 10, 15 e $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em função do tempo de ensaio.....	107
Figura 63. Extração percentual de CN^- e de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ com uma densidade de corrente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 600 minutos de ensaio.....	109
Figura 64. Eficiência de corrente de CN^- e de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ com uma densidade de corrente de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 600 minutos de ensaio.....	109
Figura 65. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos na presença de cobre.....	110
Figura 66. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos na presença de ferro.....	111
Figura 67. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos na presença de cromo.....	111
Figura 68. Extração percentual de CN^- , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e cobre durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	112

Figura 69. Extração percentual de CN^- , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e cromo durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	113
Figura 70. Extração percentual de CN^- , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e ferro durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	113
Figura 71. Variação da extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.....	115
Figura 72. Variação da eficiência de corrente de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.....	115
Figura 73. Variação da extração percentual de CN^- com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.....	116
Figura 74. Variação da eficiência de corrente de CN^- com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.....	117
Figura 75. Transporte das espécies iônicas presentes nas soluções para a célula de cinco compartimentos com a mesma solução nos compartimentos centrais da célula.....	119
Figura 76. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).....	121
Figura 77. Extração percentual de CN^- com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC)....	121
Figura 78. Eficiência de corrente de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).....	122
Figura 79. Eficiência de corrente de CN^- com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC)....	123

Figura 80. Potencial total da célula com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).... 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições e condições de operação de um banho alcalino de cádmio à base de cianeto.....	6
Tabela 2. Composição e condições de operação de um banho de cádmio à base de fluorborato.....	7
Tabela 3. Classificação dos compostos e complexos de cianeto em solução com base na estabilidade.....	9
Tabela 4. Complexos metálicos de cianeto e suas constantes de estabilidade.....	11
Tabela 5. Composição do banho de cádmio.....	40
Tabela 6. Composição e concentração dos efluentes sintéticos de cádmio e cianeto.....	41
Tabela 7. Composição e concentração dos efluentes sintéticos de cádmio e cianeto contaminados com cobre, ferro ou cromo.....	42
Tabela 8. Composição e concentração das soluções de hidróxido de sódio e sulfato de sódio anidro.....	42
Tabela 9. Valores de mínimo, máximo e médios das concentrações dos metais na água de lavagem industrial.....	58
Tabela 10. Concentração teórica de cianeto total estimada para a água de lavagem industrial.....	59
Tabela 11. Concentração média de cádmio e cianeto total e a relação molar entre cianeto e cádmio.....	60
Tabela 12. Condutividade das soluções empregadas nas curvas de polarização da célula de dois compartimentos.....	64
Tabela 13. Concentração de cádmio e cianeto total em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de eletrodialise aplicando uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2}	78
Tabela 14. Concentração de cádmio e cianeto total em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de eletrodialise com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2}	83

Tabela 15. Concentração de cádmio e cianeto nos diferentes compartimentos da célula de cinco compartimentos durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de 15 mA.cm^{-2}	103
Tabela 16. Concentração de cádmio e cianeto nos compartimentos diluído central (3) e concentrado anódico (2) da célula de cinco compartimentos com uma densidade de 15 mA.cm^{-2} durante 600 minutos de ensaio.....	108
Tabela 17. Extração percentual, eficiência de corrente e concentração iônica removida de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e CN^- para as soluções C, E e F em 120 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2}	118
Tabela 18. Concentração de cádmio e cianeto nos diferentes compartimentos da célula durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de 15 mA.cm^{-2} com a mesma solução nos compartimentos centrais da célula.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

δ	=	Espessura da camada limite
Ω	=	Ohm
1/K	=	Constante de dissociação
1/I	=	Inverso da corrente elétrica
Δt	=	Intervalo de tempo do experimento
A	=	Área efetiva da membrana
AA	=	Absorção atômica
C	=	Concentração das espécies iônicas em solução
C_d^s	=	Concentração do íon no seio da solução do compartimento diluído
C_d^m	=	Concentração do íon na camada limite do compartimento diluído
C_c^s	=	Concentração do íon no seio da solução do compartimento concentrado
C_c^m	=	Concentração do íon na camada limite do compartimento concentrado
C_i^0	=	Concentração do íon i no tempo inicial
C_i^t	=	Concentração do íon i no instante t
D	=	Coefficiente de difusão dos íons na solução
E^0	=	Potencial padrão
E_a	=	Potencial aparente
ec	=	Eficiência de corrente
ECS	=	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	=	Energy dispersion spectroscopy
E_M	=	Potencial da membrana
E_{MA}	=	Potencial da membrana aniônica
ep	=	Extração percentual
eq_i^0	=	Número de equivalentes-grama do eletrólito i em solução no tempo inicial
eq_i^t	=	Número de equivalentes-grama do eletrólito i em solução no instante t
E_T	=	Potencial da célula
F	=	Constante de Faraday
I	=	Corrente elétrica
i	=	Densidade de corrente

i_{lim}	=	Densidade de corrente limite
ICP-AES	=	Plasma induzido acoplado a espectroscopia de emissão atômica
K	=	Constante de estabilidade
LC ₅₀	=	Concentração letal para 50% da população de ratos
MA	=	Membrana aniônica
MC	=	Membrana catiônica
MEV	=	Microscopia eletrônica de varredura
n	=	Número de pares de membranas
ppm	=	Parte por milhão
R _a	=	Resistência aparente
R _M	=	Resistência da membrana
R _{MA}	=	Resistência da membrana aniônica
R _T	=	Resistência total
t	=	Número de transporte do íon na solução
t ^m	=	Número de transporte do íon na membrana
TOT	=	Total
V _i ⁰	=	Volume da solução do eletrólito i no tempo inicial
V _i ^t	=	Volume da solução do eletrólito i no instante t
z	=	Valência eletroquímica dos íons

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de empregar a técnica de eletrodialise para remoção e recuperação de cádmio e cianeto a partir de soluções aquosas simulando diluições da composição de um banho alcalino de cádmio à base de cianeto. Para isso, foram utilizadas células de eletrodialise de bancada de diferentes configurações e dois tipos de membranas íon-seletivas, uma catiônica (Nafion[®] 450) e uma aniônica (Selemion[®] AMV).

Foram realizados ensaios em células de dois e três compartimentos para avaliar o comportamento do potencial total da célula e o potencial das membranas em função da corrente aplicada com soluções de diferentes concentrações. Através destes ensaios foi possível definir as concentrações das soluções e as densidades de corrente a serem utilizadas na célula de cinco compartimentos. Os ensaios na célula de cinco compartimentos foram realizados para avaliar a remoção e recuperação de cádmio e cianeto em diferentes tempos de ensaio, diferentes densidades de corrente, diferentes concentrações das soluções e na presença de outros íons metálicos como cobre, cromo e ferro.

Os resultados demonstram que a extração percentual e a eficiência de corrente de cádmio e cianeto dependem da densidade de corrente aplicada, da concentração das soluções e do tempo de ensaio. A remoção total das espécies iônicas é limitada pela precipitação de cádmio sobre a membrana catiônica do compartimento central da célula a partir de uma determinada remoção dos íons. No entanto, através de sucessivas trocas da solução de cádmio e cianeto, antes do momento em que ocorre a precipitação, os resultados demonstram a possibilidade de se obter uma solução concentrada em cádmio e cianeto em outro compartimento da célula, o que demonstra a possibilidade de recuperar cádmio e cianeto no banho de deposição de cádmio. Com a presença de cobre, cromo e ferro esta recuperação é prejudicada, pois estes íons são transportados na mesma direção do cádmio e do cianeto, o que pode representar uma contaminação para o banho de deposição.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the possibility of the employment of the electro dialysis technique in the removal and recovery of cadmium and cyanide of simulated wastewaters of a cadmium cyanide electroplating bath. To accomplish it, different laboratory electro dialysis cells and two ion-exchange membranes, a Nafion 450 cationic membrane and a Selemion AMV anionic membrane, were employed.

Tests in two and three compartments electro dialysis cell were done to evaluate the behaviour of the total cell potential and the membranes potential in function of the applied current with solutions of different concentrations. With these tests it was possible to determine the solutions concentrations and the current densities to use in a five compartments electro dialysis cell. The tests in the five compartments electro dialysis cell were done to evaluate the removal and the recovery of cadmium and cyanide in different times, different current densities, different solutions concentrations and in the presence of other metallic ions such as copper, chromium and iron.

The results showed that the cadmium and cyanide percentual extraction and current efficiency depend on the current density applied, on the solution concentration and on the tests time. The total removal of the ionic species is limited by cadmium precipitation on the cationic membrane of the central compartment of the electro dialysis cell with a determined ion removal. However, by successive changes of the cadmium and cyanide solutions, after the precipitation, the results presented the possibility to obtain a concentrate cadmium and cyanide solution in another cell compartment, showing the possibility of recovery cadmium and cyanide in the cadmium electroplating bath. In presence of copper, chromium and iron the cadmium and cyanide recovery is not effective, because these ions were transported in the same direction of the cadmium and the cyanide and represent a cadmium electroplating bath contamination.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação das águas por substâncias tóxicas como metais pesados e cianeto representam um problema ambiental no mundo inteiro. Por esta razão, a descarga de efluentes industriais contendo estas substâncias aos sistemas de água é estritamente controlada para reduzir os impactos ambientais, exigindo-se das fontes poluidoras o tratamento dos efluentes antes de seu descarte no meio ambiente.

Descargas contendo cádmio e cianeto, em particular, são estritamente controladas devido à natureza altamente tóxica destas substâncias - o cádmio é carcinogênico devido a sua tendência em acumular nos tecidos dos organismos vivos e o cianeto é letal mesmo em baixas concentrações. Segundo a Norma Técnica N° 01/89 da Secretaria de Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul, efluentes líquidos de fontes poluidoras somente poderão ser lançadas nos corpos d'água, direta ou indiretamente, se estiverem abaixo do limite de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de cádmio e de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de cianeto, mantidos evidentemente os respectivos limites para os demais poluentes¹.

Uma das maiores fontes de cádmio e cianeto, as quais contribuem grandemente à carga de poluição dos sistemas de água e conseqüentemente aumentam os riscos ambientais, são as indústrias de galvanoplastia, que utilizam processos de eletrodeposição de cádmio sobre superfícies metálicas a partir de banhos alcalinos à base de cianeto. Os principais problemas associados a este processo, do ponto de vista ambiental, são os descartes de banhos de deposição esgotados, bem como das águas de lavagem geradas no processo de limpeza das peças metálicas após o banho de deposição.

Como as concentrações de cádmio e cianeto presentes nos efluentes gerados por este processo normalmente estão acima dos limites de lançamento exigidos, torna-se necessária à utilização de processos de tratamento para reduzir suas concentrações antes do descarte no meio ambiente.

Os métodos convencionais normalmente utilizados para o tratamento de efluentes caracterizados pela presença de metais e cianeto apresentam algumas

deficiências, principalmente no que diz respeito aos limites residuais no efluente tratado, os quais nem sempre são facilmente alcançados. O tratamento do cianeto pode ainda resultar em problemas ambientais adicionais devido à produção de intermediários altamente tóxicos e resíduos de cloreto, e o processo de tratamento do metal pode ainda gerar um lodo de hidróxidos metálicos, que é classificado como resíduo perigoso pela norma brasileira de classificação de resíduos NBR10004², e sua disposição adequada constitui um sério problema ambiental e econômico para as indústrias envolvidas.

O desenvolvimento de tecnologias mais avançadas para o tratamento de efluentes tem crescido nos últimos anos e novas técnicas têm sido sugeridas como possibilidades promissoras, tanto a nível de eficiência na remoção dos poluentes como a nível de recuperação das substâncias presentes nos efluentes.

Entre estas novas técnicas, pode-se citar a eletrodialise. Por ser uma técnica de separação por membranas capaz de transformar uma solução concentrada em eletrólitos em duas outras soluções, uma mais concentrada e uma mais diluída que a original, apresenta grande aplicação no que diz respeito ao tratamento dos efluentes das indústrias com produção galvânica, pois torna possível o reuso da solução mais diluída como água de lavagem e a solução mais concentrada no banho de deposição.

A proposta deste trabalho é verificar a possibilidade de tratamento de soluções aquosas contendo como contaminantes cádmio e cianeto aplicando a técnica de eletrodialise. Para isto foram realizados ensaios em células de eletrodialise em escala de bancada com efluentes sintéticos simulando diluições da composição do banho alcalino de cádmio à base de cianeto e efluentes sintéticos contaminados com íons metálicos que possam eventualmente ser encontrados nas águas de lavagem, buscando avaliar as características inerentes ao processo que possam ser úteis no uso desta técnica em escala industrial.

2. OBJETIVOS

Dentro da proposta de verificar a possibilidade de tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto aplicando a técnica de eletrodialise, os objetivos principais deste trabalho foram:

- Avaliar o comportamento do potencial e da resistência total de sistemas de eletrodialise e do potencial e da resistência de membranas íon-seletivas em função da corrente elétrica aplicada, bem como a ocorrência de uma polarização por concentração de soluções de diferentes concentrações iônicas com o objetivo de definir as concentrações das soluções e as densidades de corrente a serem utilizadas em um sistema de eletrodialise.
- Verificar as características de um sistema de eletrodialise na remoção e recuperação de cádmio e cianeto em função do tempo de ensaio, da densidade de corrente aplicada, da concentração das soluções e da presença de outros íons metálicos (cobre, cromo e ferro).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Eletrodeposição de cádmio

A eletrodeposição é um dos processos industriais mais utilizados para a obtenção de revestimentos de cádmio sobre superfícies metálicas. Na eletrodeposição o metal usado como revestimento é depositado sobre o metal base pela passagem de uma corrente elétrica contínua através de uma solução eletrolítica, comumente denominada banho, que contém íons do metal que se deseja depositar³. O cádmio pode ser depositado a partir de soluções com diferentes composições. De uma maneira geral, há dois tipos de banhos de cádmio: os que utilizam eletrólitos ácidos e os que usam eletrólitos alcalinos à base de cianeto⁴.

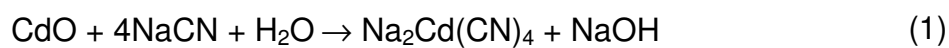
Os revestimentos de cádmio são empregados industrialmente na proteção de ferros fundidos e aços comuns e fornecem uma excelente resistência à corrosão quando expostos aos meios usuais e especialmente em atmosferas marinhas e alcalinas. O cádmio fornece proteção de sacrifício ao substrato metálico por ser preferencialmente corroído quando o revestimento é danificado e pequenas áreas do substrato são expostas - apesar do potencial de equilíbrio padrão do cádmio na série galvânica, ser mais nobre que o do ferro. Em muitos meios como em água do mar ocorre à inversão de polaridade, conferindo, desta maneira, uma proteção catódica ao aço. Os revestimentos de cádmio reduzem também a corrosão galvânica entre o aço e outros metais - particularmente o alumínio. Em adição à proteção à corrosão, os revestimentos de cádmio apresentam boas propriedades lubrificantes - devido ao baixo coeficiente de fricção do cádmio, boa condutividade elétrica, são facilmente soldados e quando afetados formam um pequeno volume de produtos de corrosão^{5,6,7,8}.

Os revestimentos de cádmio, desta maneira, encontram aplicação em vários segmentos industriais⁹. Na indústria elétrica, por ser facilmente soldado e devido a sua baixa resistência em contatos elétricos. Na indústria de aviação e na indústria de estruturas devido às suas boas propriedades lubrificantes¹⁰. Entre os

materiais em que os revestimentos de cádmio encontram grande aplicação podemos destacar materiais como presilhas de aeronaves, cabos conectores para computadores, componentes de navios e componentes do motor de automóveis⁹.

3.1.1 Eletrólitos cianídricos de cádmio

Os revestimentos de cádmio, mesmo podendo ser obtidos por banhos ácidos, são produzidos, quase que exclusivamente, a partir de banhos alcalinos à base de cianeto devido principalmente ao seu alto poder de penetração e a alta qualidade dos depósitos obtidos. Os banhos alcalinos à base de cianeto normalmente são preparados através da dissolução de óxido de cádmio ou cianeto de cádmio em uma solução de cianeto de sódio^{11,12}. Quando é empregado o óxido de cádmio é necessário um excesso de cianeto para converter o óxido a cianeto de acordo com a equação¹⁰:



O excesso de cianeto de sódio necessário para a formação do complexo $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ está sob a forma ionizada em solução, ou seja, na forma de cianeto livre. O hidróxido de sódio que se forma durante a preparação do eletrólito melhora a condutividade elétrica bem como aumenta a polarização anódica da solução, permitindo, conseqüentemente, o uso de densidades de corrente catódicas maiores. Deve-se observar, contudo, a tendência à formação de camadas foscas que surge com o aumento do teor de hidróxido. Decisivo para as condições de trabalho do eletrólito é o teor metálico e, sobretudo, a relação numérica entre o teor metálico e o cianeto de sódio. O teor metálico determina basicamente a densidade de corrente catódica que poderá ser utilizada. O cianeto livre influencia a polarização anódica e teores elevados reduzem o rendimento catódico e aumentam o perigo de fragilização através da maior formação de hidrogênio^{8,10,13}. A tabela 1 apresenta as composições e condições de operação que normalmente são utilizadas neste tipo de banho¹³.

Tabela 1. Composições e condições de operação de um banho alcalino de cádmio à base de cianeto¹³.

Composição/Condições	Banho Parado	Banho Rotativo
Cádmio metálico	20 – 30 g/L	15 – 20 g/L
Cianeto de sódio total	90 – 200 g/L	75 – 150 g/L
Hidróxido de sódio	10 – 20 g/L	10 – 20 g/L
Relação NaCN/Cd	3,5 : 1 a 5 : 1	5: 1 a 7,5 : 1
Temperatura	20 – 30 °C	20 – 35 °C
Densidade de corrente catódica	1 – 5 A/dm ²	0,5 – 1 A/dm ²
Potencial entre ânodo e cátodo	1 – 4 V	8 – 10 V

Para melhorar o aspecto do revestimento de cádmio, é comum realizar um tratamento posterior. Uma rápida imersão em uma solução de ácido nítrico a 0,3-0,5% forma revestimentos branco-prateados brilhantes. São também utilizados, porém mais raramente, oxidantes que eliminam oxigênio, tais como solução a 20% de perborato de sódio, ou solução a 2-3% de água oxigenada. Quando se deseja, além do aspecto, melhorar a resistência à corrosão, faz-se um tratamento em soluções ácidas, que contenham, entre outros, íons de cromo hexavalente. Dependendo da concentração e da composição formam-se camadas de cromato de cor amarela, azul ou verde-oliva, as quais melhoram sensivelmente a resistência à corrosão. Este tratamento é também conhecido como cromatização^{10,13}.

De uma maneira geral, as etapas pelas quais passa uma peça a ser revestida com cádmio e a origem dos efluentes líquidos contendo cádmio e cianeto, gerados por este processo⁹, estão representados na figura 1.

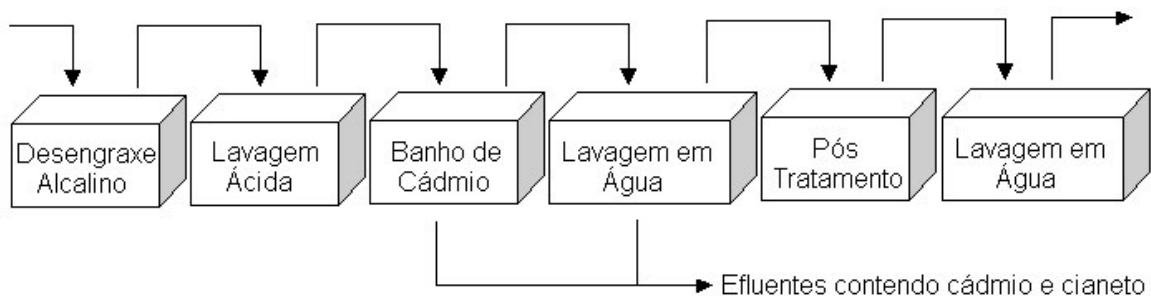


Figura 1. Etapas do processo de eletrodeposição de cádmio e a origem dos efluentes líquidos contendo cádmio e cianeto⁹.

3.1.2. Eletrólitos ácidos de cádmio

O aparecimento da fragilização por hidrogênio e a crescente resistência ao uso do cianeto na cadmiação cianídrica levou ao desenvolvimento de eletrólitos ácidos, que possuem boa aceitação somente em casos especiais, como por exemplo, a cadmiação de aços de alta resistência^{10,13}. As variações conhecidas à base de sulfato, perclorato e sulfamato foram eliminadas pelos eletrólitos à base de fluorborato. Com quase 100% de eficiência catódica, podem ser obtidas altas velocidades de deposição, porém seu alto custo e sua pequena dispersão é desvantajosa, de modo que sua aplicação é restrita ao campo técnico da proteção anticorrosiva¹⁰. A tabela 2 apresenta as composições e condições de operação que normalmente são utilizadas em um banho de cádmio à base de fluorborato¹³.

Tabela 2. Composição e condições de operação de um banho de cádmio à base de fluorborato¹³.

Composição/Condições	
Fluorborato de cádmio $Cd(BF_4)_2$	150 – 240 g/L
Flourborato de amônio NH_4BF_4	60 – 120 g/L
Ácido Bórico	25 – 30 g/L
Temperatura	20 – 40 °C
pH	3,0 – 3,5
Densidade de corrente catódica	1 – 6 A/dm ²

3.2 Compostos de cianeto

O íon cianeto é um ânion que compreende um átomo de carbono e um de nitrogênio. O cianeto tem uma ligação sigma, duas ligações pi e três orbitais vazios. Os dois primeiros orbitais nesta estrutura são preenchidos com o número máximo de elétrons, os outros orbitais estão vazios. Os orbitais anti-ligantes vazios do íon cianeto podem formar ligações com os orbitais “d” (parcialmente ou totalmente preenchidos) dos metais de transição. A contribuição de um par de elétrons (do íon cianeto para o metal ou vice-versa) é conhecido como “*backbonding*” e explica a estabilidade dos complexos metálicos de cianeto. O íon cianeto também tem uma ligação tripla que pode ser quebrada facilmente e, por esta razão podem ser considerados completamente reativos^{14,15}.

Dependendo do pH da solução, o cianeto está presente na forma molecular (HCN) ou na forma iônica (CN⁻). A reação entre o íon cianeto e água é expressa através da seguinte equação:



A um determinado pH e temperatura, o sistema está em equilíbrio e as quantidades relativas de cada um podem ser determinadas a partir da seguinte expressão:

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{CN}^-]/[\text{HCN}] = 2,03 \times 10^{-10}; \text{p}K_a = 9,3 \text{ (a } 20 \text{ }^\circ\text{C)} \quad (3)$$

A um pH de 9,3 o cianeto está 50% na forma de ácido cianídrico (HCN) e 50% na forma iônica (CN⁻). A valores de pH maiores que 11, o cianeto está completamente dissociado na forma de CN⁻. A valores de pH abaixo de 7, a maioria do cianeto presente está na forma de HCN, dissolvido na solução. Esta distribuição pode ser observada na figura 2. Em águas naturais com pH abaixo de 8,3 o cianeto está presente predominantemente sob a forma de HCN¹⁶. A concentração de cianeto livre na solução vai depender além do pH da presença e

concentração de outros cátions metálicos na solução capazes de formar complexos com o íon cianeto.

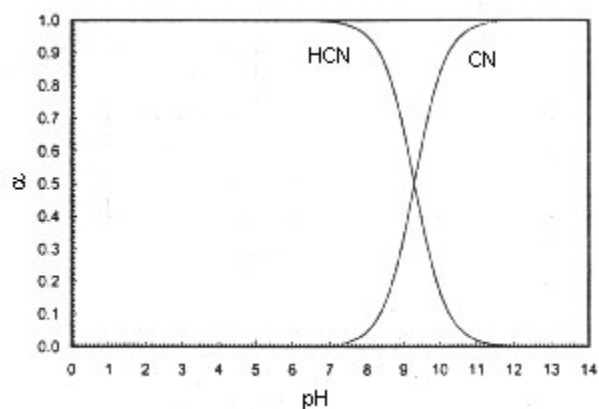


Figura 2. Espécies de cianeto em solução aquosa em função do pH¹⁶.

O cianeto é um bom reagente complexante e reage com quase todos os cátions resultando em compostos e complexos com ampla faixa de valores, como estabilidade, solubilidade e graus de dissociação¹⁷. Os compostos e complexos de cianeto podem ser classificados em cinco categorias gerais, como mostrado na tabela 3¹⁶.

Tabela 3. Classificação dos compostos e complexos de cianeto em solução com base na estabilidade¹⁶.

Classificação	Composto
1. Cianeto livre	CN, HCN
2. Compostos simples	
a) prontamente solúveis	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂
b) sais insolúveis neutros	Zn(CN) ₂ , Cd(CN) ₂ , CuCN, Ni(CN) ₂ , AgCN
3. Complexos fracos	Zn(CN) ₄ ⁻² , Cd(CN) ₃ ⁻¹ , Cd(CN) ₄ ⁻²
4. Complexos moderadamente fortes	Cu(CN) ₂ ⁻¹ , Cu(CN) ₃ ⁻² , Ni(CN) ₄ ⁻² , Ag(CN) ₂ ⁻¹
5. Complexos fortes	Fe(CN) ₆ ⁻⁴ , Co(CN) ₆ ⁻⁴ , Au(CN) ₂ ⁻¹ , Fe(CN) ₆ ⁻³

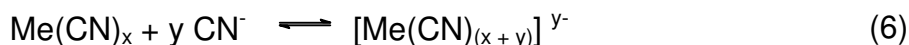
Os compostos de cianeto simples podem ser subdivididos em solúveis e insolúveis. Os compostos simples solúveis de cianeto são na sua maioria os cianetos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos como sódio, potássio e cálcio os

quais dissolvem completamente em solução produzindo cátions alcalinos terrosos livres e ânions cianeto:



Os cianetos simples são eletricamente neutros (as cargas positivas do íon metálico são balanceadas exatamente com as cargas negativas dos íons cianeto) e são capazes de existir em forma sólida. Os compostos simples insolúveis de cianeto são os de zinco $\text{Zn}(\text{CN})_2$, cádmio $\text{Cd}(\text{CN})_2$, cobre CuCN , níquel $\text{Ni}(\text{CN})_2$ e prata AgCN .

Os complexos de cianeto são subdivididos em fracos, moderados e fortes^{16,17}. Estes complexos são formados com o aumento da concentração de cianeto na solução. Estes complexos podem estar carregados positivamente, negativamente ou ainda ser neutros. Geralmente são solúveis somente quando formados com excesso de cianeto:



Estes complexos normalmente tem constantes de estabilidade elevadas. A estabilidade destes complexos varia de acordo com o íon metálico envolvido, com zinco e cádmio formam os complexos mais fracos. As constantes de estabilidade (K) podem ser calculadas de acordo com a equação 7 e sua correspondente, $1/K$ é a constante de dissociação.

$$\frac{C_{[\text{Me}(\text{CN})_{(x+y)}]^{y-}}}{C_{\text{Me}^{z+}} \cdot C_{\text{CN}^-}^{(x+y)}} = k \quad (7)$$

onde: C é a concentração das espécies iônicas em solução.

A tabela 4, apresenta alguns complexos mais comuns e suas constantes de estabilidade¹⁵.

Tabela 4. Complexos metálicos de cianeto e suas constantes de estabilidade¹⁵.

Íon metálico	Complexo	Constante de estabilidade
Zn ²⁺	[Zn(CN) ₄] ⁻²	7.10 ¹⁶
Cd ²⁺	[Cd(CN) ₄] ⁻²	7,7.10 ¹⁶
Ag ⁺	[Ag(CN) ₂] ⁻²	1.10 ²¹
Cu ⁺	[Cu(CN) ₄] ⁻³	10 ²²
Ni ²⁺	[Ni(CN) ₄] ⁻²	1.10 ²²
Fe ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	10 ³⁶

Complexos fracos são os complexos de zinco Zn(CN)₄⁻² e cádmio Cd(CN)₃⁻ e Cd(CN)₄⁻². Estes complexos normalmente decompõe a valores de pH inferiores a 4 com a evolução de HCN. Complexos moderadamente fortes incluem os complexos de cobre Cu(CN)₂⁻ e Cu(CN)₃⁻², níquel Ni(CN)₄⁻² e prata Ag(CN)₂⁻. Complexos fortes incluem os complexos de ferro Fe(CN)₆⁻⁴, ouro Au(CN)₂⁻ e cobalto Co(CN)₆⁻⁴. Estes complexos são estáveis em soluções ácidas a temperatura ambiente mas decompõem parcialmente com o aumento da temperatura^{16,17}.

O grau de dissociação química e liberação de cianeto livre são afetadas por muitos fatores incluindo o cátion metálico com o qual está associado, a intensidade da luz, a temperatura da água, o pH, a concentração de sólidos totais dissolvidos e a concentração do complexo. O zinco e o cádmio são relativamente instáveis, dissociando no cátion metálico e cianeto livre. Outros complexos como os complexos de ferro, ouro e cobalto são muito estáveis. Porém, em alguns casos, como na presença de radiação UV ou ácidos fortes, estes complexos podem dissociar liberando o íon cianeto¹⁵.

3.2.1 Complexos de cádmio e cianeto

Prytz e Osterud¹⁸ investigaram o sistema $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$ e sugerem que aumentando a concentração de cianeto os complexos $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Cd}(\text{CN})_6^{-3}$ são formados. A presença do íon Cd^{2+} somente ocorre a uma relação molar menor que $\text{Cd}^{2+}:\text{CN} = 1:4$ e com um excesso de cianeto maior que $\text{Cd}^{2+}:\text{CN} = 1:4$ não existe mais a forma Cd^{2+} , predominando a formação de complexos. No intervalo $\text{Cd}^{2+}:\text{CN} = 1:4$ e $\text{Cd}^{2+}:\text{CN} = 1:20$ o complexo $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ predomina. A um excesso maior $\text{Cd}^{2+}:\text{CN} = 1:30$ o complexo $\text{Cd}(\text{CN})_6^{-3}$ prevalece. Em soluções com uma quantidade relativamente pequena de cianeto entretanto um outro complexo é evidente, eles sugerem que o íon deve ser $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$.

Flengas¹⁹ investigou o sistema $\text{CdSO}_4 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$ e demonstrou a existência da formação de quatro complexos mononucleares de acordo com a relação molar entre CN e Cd. Este autor sugere que os complexos são formados passo a passo a partir dos componentes mais simples e que entre o complexo $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, os complexos $\text{Cd}(\text{CN})^+$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$ e $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ devem ser formados quando cianeto é adicionado a solução de sal de cádmio. Os complexos $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ e $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ devem ser estáveis, enquanto $\text{Cd}(\text{CN})^+$ e $\text{Cd}(\text{CN})_2$ são relativamente instáveis e em soluções contendo grande excesso de cianeto todo o cádmio está complexado como $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. Persson²⁰ também assume a existência destes quatro complexos mononucleares no sistema.

Ortega e colaboradores²¹ sugerem que cádmio e cianeto, em diferentes proporções, levam a formação de quatro complexos em meio alcalino. A distribuição da concentração dos complexos em função do pCN pode ser observada na figura 3. Este diagrama foi construído a partir das constantes de formação dos distintos complexos de cádmio e cianeto de forma teórica, não a partir de dados experimentais. É válido quando o cianeto se encontra na forma de íon cianeto e não como ácido cianídrico, ou seja, a pH superior a 10. Sendo um diagrama de distribuição serve para qualquer concentração de cádmio, no entanto para a sua construção foi utilizada uma concentração de 0,001 M.

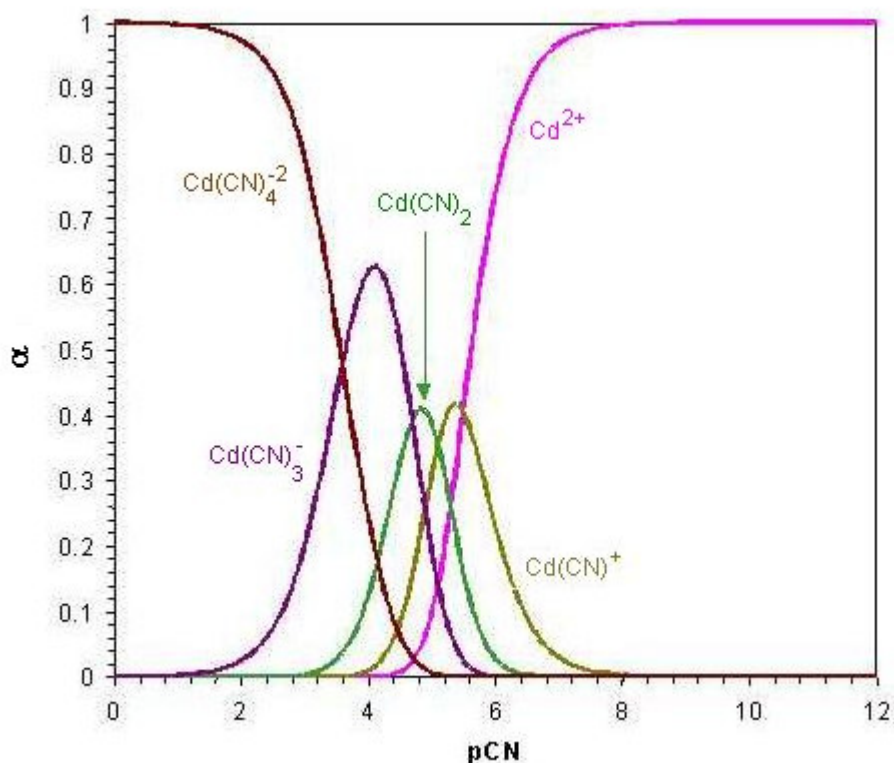


Figura 3. Diagrama de distribuição de complexos de cádmio e cianeto²¹.

A partir deste diagrama concluem que $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ é formado com excesso de cianeto e quando a concentração de cianeto livre diminui ou a concentração de cádmio aumenta, para uma dada concentração de cádmio, os complexos com cargas menos negativas são formados. A relação $\text{Cd}^{2+}:\text{CN}^-$ deve ser mantida tal que a concentração de cianeto livre seja superior a 10^{-3} M para prevenir a formação de $\text{Cd}(\text{CN})_2$, o qual pode precipitar. Koivula²² e colaboradores demonstram que para o sistema 1mM CdO + 10 mM NaCN, 95% de cádmio está na forma $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ e os outros 5% $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$.

Na ausência de substâncias com as quais o cádmio pode formar complexos solúveis ou sais insolúveis, as espécies presentes em solução aquosa foram determinadas por Deltombe, Pourbaix e Zoubov²³ que construíram um diagrama potencial-pH para o sistema cádmio-água a 25°C, representado na figura 4.

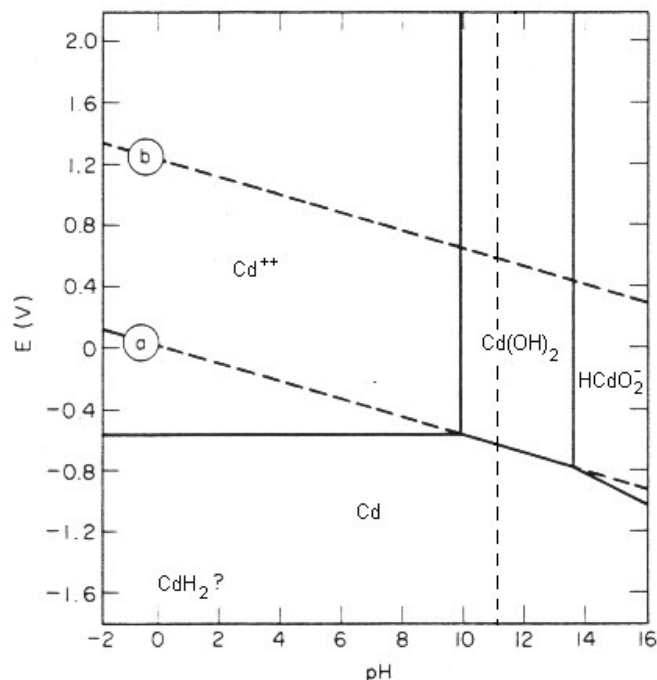


Figura 4. Diagrama potencial-pH para o sistema cádmio-água a 25 °C²³.

Através deste diagrama sugerem que o limite da região na qual o íon cádmio (Cd^{2+}) existe como um íon simples dissolvido é em $\text{pH} = 11,1$. O íon bivalente incolor Cd^{2+} é convertido no hidróxido branco $\text{Cd}(\text{OH})_2$ aumentando o pH da solução ou através da oxidação de cádmio em solução ácida ou neutra. O hidróxido deve formar-se prontamente em valores de pH aproximadamente entre 10-13. A região de estabilidade do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ é relativamente estreita. O hidróxido de cádmio dissolve em soluções com pH elevados resultando no íon incolor HCdO_2^- que é a forma dissolvida predominante de cádmio a um pH acima de 11,1, e é aproximadamente neste pH que $\text{Cd}(\text{OH})_2$ tem sua mínima solubilidade.²⁴ Com bases muito concentradas forma hidroxocadmiatos como $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$, no entanto não apresenta propriedades anfóteras como ocorre com o zinco e o alumínio que com a adição de álcalis formam zincatos $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e aluminatos $\text{Al}(\text{OH})_4^{2-}$ solúveis^{25,26}.

3.3 Toxicidade de cádmio e cianeto

De uma maneira geral, os complexos de cianetos metálicos são menos tóxicos que o cianeto livre e a toxicidade do metal complexado é menor que a forma iônica livre do metal. Os complexos de cianeto e ferro normalmente não são tóxicos. No entanto, estes complexos são suscetíveis a se decomporem fotoliticamente, produzindo níveis tóxicos de cianeto livre. Sob condições normais em águas naturais (temperatura ambiente e pH próximo a neutro ou levemente básico) os complexos de cianeto de ferro estão sujeitos a mínima dissociação química não liberando cianeto livre.

Os complexos de cianeto de zinco e cádmio são complexos fracos por natureza e dissociam-se quase completamente a baixas concentrações em águas naturais. Os resultados dos testes de toxicidade comparando cianeto livre e estes dois complexos metálicos de cianeto indicam que não há uma relação definitiva com respeito ao sinergismo ou antagonismo entre o metal e o cianeto. A importância da estabilidade tanto do cianeto de zinco ou cádmio deve ser ignorada quando estabelecemos normas e critérios de efluentes para o metal ou cianeto. Neste caso, os critérios devem ser derivados ou selecionados assumindo metal livre e cianeto livre e a toxicidade destes complexos devem ser ignorados assumindo a toxicidade do metal livre e do cianeto livre em solução¹⁶.

O cianeto livre é rapidamente absorvido através de ingestão ou inalação e conduzido no plasma. Ele liga-se fortemente ao ferro, cobre e enxofre, constituintes chave de muitas enzimas e proteínas importantes para os processos vitais. O principal composto afetado é a oxidase citocrômica, uma enzima contida no interior das células do corpo e essencial para a utilização de oxigênio. A sua inativação leva a asfixia celular e morte do tecido^{16,27}. Uma vez que o sistema nervoso central tem a maior necessidade de oxigênio, ele é o mais fortemente afetado. Sua supressão leva a suspensão de todas as funções vitais e a morte do organismo.

A dose letal média de cianeto livre para humanos varia de 5 a 200 mg (1 - 3 mg/Kg), com a morte ocorrendo dentro de uma hora. Ingestão de 10 mg ou menos

de cianeto livre por dia não é tóxico e ingestão a longo prazo de 5 mg por dia não tem demonstrado efeitos adversos. Em exposição respiratória ao gás HCN, a morte ocorre em 10 a 60 minutos a concentrações de 100 – 300 ppm. A 2.000 ppm a morte ocorre dentro de aproximadamente um minuto. A LC₅₀ para absorção de cianeto livre é aproximadamente 100 mg/Kg de peso de corpo. O cianeto não é acumulado e é rapidamente metabolizado. Não há evidência que a exposição crônica ao cianeto livre resulta em efeitos teratogênicos, mutagênicos ou carcinogênicos. A concentração crônica do cianeto livre para várias espécies de peixes varia de 0,01 - 0,05 mg/L.

Geralmente, a toxicidade do cianeto aumenta com o aumento da concentração de oxigênio e da temperatura, sendo que os efeitos variam de organismo para organismo. Outro fator importante é o pH do efluente e do sistema de água receptor. A um pH abaixo de 8,0 aproximadamente 95 % do cianeto presente está na forma HCN. A toxicidade do íon cianeto é aproximadamente 0,4 vezes a toxicidade do ácido cianídrico (HCN). O pH também afeta a solubilidade e a dissociação dos complexos metálicos de cianeto. Outros parâmetros que afetam a toxicidade de cianeto incluindo o metal com o qual está complexado são a presença de amônia, cianato e tiocianato, e a concentração de sólidos suspensos e dissolvidos¹⁶.

O cádmio é um elemento de elevado potencial tóxico apresentando efeito cumulativo nos organismos aquáticos e não-aquáticos com meia-vida da ordem de 10 anos, podendo, portanto integrar-se às cadeias alimentares apresentando uma ampla variedade de efeitos adversos. Dados demonstram que não há tratamento efetivo para intoxicações crônicas com cádmio e sua ação tóxica é incrementada na presença de zinco, cobre e selênio. O cádmio acumula primeiramente no fígado e nos rins onde ele se liga com a metalotioneína, uma proteína de baixo peso molecular. O cádmio é um potente carcinogênico multi-tecidos. A exposição ocupacional ao cádmio está associada com câncer de pulmão, próstata, fígado, rins e estômago²⁸. Em pequenas doses afeta os órgãos reprodutores de alguns animais. No homem, provoca irritação gastrointestinal com a ocorrência de vômitos, ataca a medula óssea com conseqüente redução dos glóbulos vermelhos

gerando anemia, causa hipertensão, doenças cardiovasculares, diminuição da massa óssea, retardo de crescimento em crianças, prejudica a capacidade excretora dos rins²⁹.

3.4 Tratamento dos efluentes da indústria de galvanoplastia

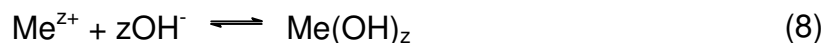
A indústria de galvanoplastia, dependendo do tipo e da quantidade de processos usados, pode gerar uma quantidade grande de poluentes que devem ser eliminados do efluente antes deste ser lançado ao corpo receptor.

O primeiro requisito quando se quer tratar efluentes é caracterizar a solução a ser tratada, ou seja, conhecer a sua composição química e o seu estado físico.

Os efluentes líquidos são provenientes principalmente das águas de lavagem ou do descarte de soluções mais concentradas cuja eficiência já tenha sido esgotada, havendo a necessidade de serem trocadas por soluções novas. Em ambos os casos, os efluentes estarão na forma de soluções mais ou menos concentradas, contendo os poluentes na forma de compostos químicos de composição mais ou menos complexa. A caracterização deve permitir também o conhecimento, sempre que possível, da concentração e a forma química como se apresentam os elementos presentes nos efluentes. O procedimento a ser adotado para tratar o efluente depende do conhecimento destas características¹³.

3.4.1 Processos convencionais de tratamento

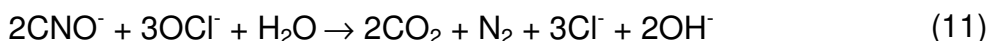
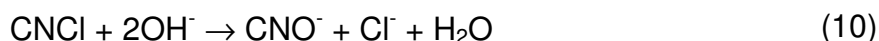
Quando os metais se apresentam no efluente na forma de cátions, a forma mais simples de tratamento é transformá-los em hidróxidos, conforme expressão:



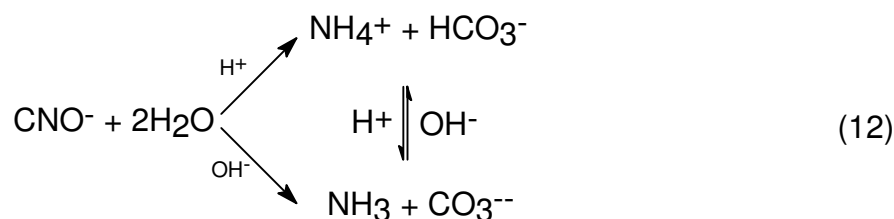
A maioria dos metais se separa como compostos insolúveis quando submetidos a um ajuste de pH por meio da adição de substâncias alcalinas como soda cáustica^{13,15}. Os metais apresentam faixas de pH diferentes para a sua

precipitação, o que muitas vezes dificulta a sua sedimentação total. Desta forma, mais de um íon metálico coexistindo em um efluente torna seu tratamento dificultado¹⁵. De acordo com o diagrama de *Pourbaix* (figura 4) o cádmio precipita sob a forma de hidróxido de cádmio entre pH 10 e 13 enquanto a maioria dos metais precipita em pH 8,5. Segundo a Norma Técnica N° 01/89 da Secretaria de Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul, efluentes líquidos de fontes poluidoras somente poderão ser lançadas nos corpos d'água, direta ou indiretamente, se o pH estiver abaixo do limite de 8,5.

Caso os metais estejam presentes na forma de complexos com cianeto deve-se destruir o complexo com reagentes adequados para posteriormente serem precipitados. Em geral, a destruição de cianetos é realizada pela oxidação de cianetos a cianatos através de uma cloração alcalina. Normalmente emprega-se hipoclorito de sódio (NaOCl) como reagente¹⁵. A oxidação de cianeto usando NaOCl ocorre através das seguintes equações:



O cianeto é primeiramente oxidado a cloreto cianogênico, então é hidrolisado a cianato. O cianato pode ser oxidado ou decomposto através da hidrólise de acordo com a equação:



O processo é rápido e eficiente para a destruição de cianetos livres. No entanto, há severas desvantagens com este tipo de tratamento:

(1) é caro especialmente no caso de soluções concentradas devido a grande quantidade de hipoclorito necessária.

(2) não é efetivo para efluentes contendo complexos de cianeto muito estáveis^{30,31,32,33}. Os complexos de cobre, cádmio e zinco podem ser destruídos rapidamente através da oxidação. Complexos de níquel e prata são muito estáveis e difíceis de destruir e a oxidação somente é satisfatória sob períodos prolongados e sob condições controladas. Ferrocianetos não são oxidados por este método e permanecem no efluente tratado¹⁵.

(3) produz uma grande quantidade de lodo que contém hidróxidos metálicos após a decomposição química e subsequente processo de precipitação³² que é classificado como resíduo perigoso pela norma brasileira de classificação de resíduos NBR10004².

(4) o excesso de cloreto adicionado aumenta o conteúdo de sólidos totais da água, tornando a água indesejável para a reciclagem e reuso e produz um resíduo com alta concentração de cloreto que é tóxico a vida aquática. Em adição, vários produtos organoclorados podem ser produzidos se o efluente contém substâncias orgânicas³³.

(5) pode gerar amônia (NH_3^+), pela hidrólise do cianato (CNO^-), que é um composto potencialmente tóxico³⁴.

Outros métodos de oxidação de cianeto podem ser menos problemáticos, tais como:

(1) oxidação de cianeto com peróxido de hidrogênio - é um processo eficaz para a oxidação de cianetos livres sem risco de formação de compostos organoclorados, porém para altas concentrações de metal a decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser mais rápida que a oxidação de cianeto.

(2) oxidação de cianeto com ozônio - processo eficaz na oxidação de cianetos livres e complexos, com exceção de ferrocianetos, não há a formação de organoclorados, porém o ozônio é um gás muito tóxico e o processo deve ocorrer em reatores adequados que podem encarecer o processo³³.

3.4.2 Processos alternativos de tratamento

Devido aos problemas associados aos processos de tratamento convencionais, citados anteriormente, e com o aumento dos níveis de controle sobre os resíduos produzidos pelas indústrias, o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas para a substituição dos processos convencionais no tratamento de efluentes tem crescido nos últimos anos.

Processos como a eletrólise^{32,35,36,37,38}, a troca-iônica^{22,39,40}, adsorção em carvão ativado^{41,42} e os processos de separação por membranas (osmose reversa⁴³, ultrafiltração e eletrodialise^{44,45,46,47,48,49,50}) são citados por muitos autores para o tratamento dos efluentes industriais, com especial destaque para os efluentes das indústrias de galvanoplastia. Estas técnicas são sugeridas como possibilidades promissoras, tanto a nível de eficiência de remoção dos poluentes, como ao nível de recuperação e reciclagem das substâncias presentes nos efluentes.

3.5 Eletrodialise

A eletrodialise é um processo de separação por membranas no qual espécies iônicas em solução são transportadas, através de membranas íon-seletivas, sob influência de um campo elétrico de uma solução para outra. Neste processo somente sólidos dissolvidos movem-se através das membranas e não o solvente, permitindo transformar uma solução eletrolítica em duas outras, uma mais concentrada e uma mais diluída que a original^{51,52}. A direção do transporte e a razão de transporte para cada íon dependem da sua carga e da sua mobilidade, da condutividade da solução, da concentração relativa e do campo elétrico aplicado e a separação dos íons está relacionada as características das membranas íon-seletivas, especialmente sua permeseletividade⁵³.

O princípio da eletrodialise é conhecido há mais de 100 anos e teve seu início com o trabalho de Ostwald em 1890, que descobriu a existência de um potencial de membrana entre uma membrana semipermeável e uma solução

como uma consequência da diferença na concentração. O primeiro uso da eletrodialise em separação de massa antecede a 1903, quando Morse e Pierce introduziram eletrodos em duas soluções separadas por uma membrana de diálise e encontraram que os eletrólitos podem ser removidos mais rapidamente da solução de alimentação com a aplicação de um potencial elétrico. Com o advento das membranas íon-seletivas de baixa resistência elétrica no início dos anos 40 a eletrodialise rapidamente se desenvolveu como um processo industrial.

Hoje em dia, representa um dos mais importantes métodos de separação por membranas para dessalinização de água salobra e água do mar, produção de água ultra-pura, concentração de soluções diluídas, separação de eletrólitos de não-eletrólitos, produção de ácidos e bases dos seus sais e tratamento de efluentes industriais. É uma tecnologia aprovada com inúmeros sistemas operando no mundo inteiro. Na Europa a eletrodialise domina os processos de dessalinização com plantas com capacidade excedentes a osmose reversa e destilação. É também aplicada na desmineralização de ácidos orgânicos e açúcares, separação de proteínas e aminoácidos, concentração de ácidos minerais, preparação de soluções isotônicas e estabilização do vinho⁵⁴.

3.5.1 Membranas íon-seletivas

As membranas empregadas em eletrodialise são basicamente resinas de troca-iônica em formas de filmes. São polímeros com ligações cruzadas que apresentam poros de tamanho de nível molecular, de modo que não permitem um fluxo significativo de água, e no interior dos poros apresentam grupos funcionais positivos ou negativos ligados quimicamente à matriz polimérica. Estes grupos fazem com que as paredes internas dos poros da membrana apresentem cargas elétricas, de modo que ocorre uma interação eletrostática entre estas cargas fixas e os íons que estão na solução. Dependendo do íon ligado à membrana esta pode ser seletiva a cátions (catiônicas), que contém grupos funcionais carregados negativamente como SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , HPO_2^- , AsO_3^{2-} e SeO_3^- , ou seletiva a

ânions (aniônicas) que contêm grupos funcionais carregados positivamente como NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ , R_3P^+ e R_2S^+ .

Numa membrana catiônica, os ânions fixos estão em equilíbrio elétrico com os cátions móveis (contra-íons) nos interstícios do polímero, como indicado na figura 5. Em contraste, os ânions móveis (co-íons), são excluídos da matriz polimérica devido à sua carga elétrica, que é idêntica a dos íons fixos. Devido à exclusão dos co-íons, a membrana catiônica permite a transferência apenas de cátions. A membrana aniônica ao contrário exclui os cátions e é permeável somente aos ânions.

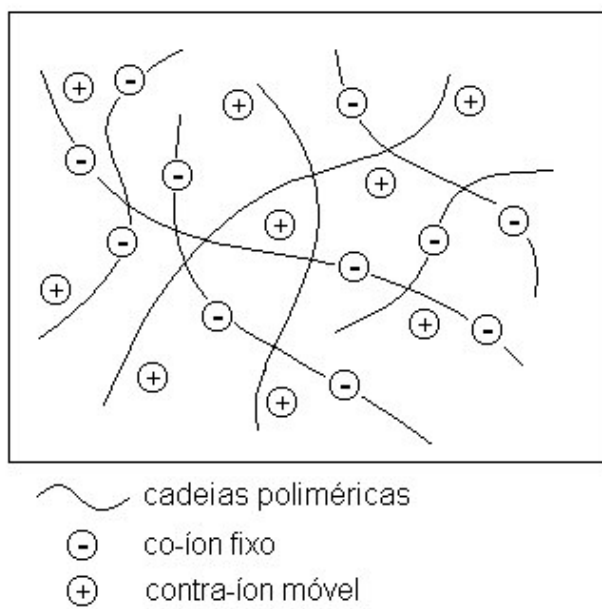


Figura 5. Estrutura esquemática genérica de uma membrana íon-seletiva catiônica⁵⁵.

3.5.1.1 Preparação das membranas íon-seletivas

Os métodos de preparação das membranas íon-seletivas dividem-se basicamente em duas classes. Na primeira, a membrana é obtida pela incorporação de uma resina de troca iônica em uma matriz polimérica adequada,

como por exemplo polipropileno ou poliestireno. Nesse caso se obtém uma membrana heterogênea.

Uma segunda classe baseia-se na produção de uma lâmina contínua de membrana, de modo a se obter um produto com estrutura mais homogênea. Para isso pode-se empregar a polimerização e condensação de polieletrólitos, fusão e polimerização de misturas de estireno-divinilbenzeno com posterior aminação ou sulfonação, reação direta de materiais em forma laminar (como polietileno ou PVC plastificado) com reagentes líquidos ou gasosos.

Em geral, as membranas empregadas em eletrodialise recebem, em sua fabricação, um reforço de material inerte como teflon ou nylon na forma de uma tela ou rede. Isto confere maior estabilidade dimensional e resistência mecânica à membrana.

3.5.1.2 Propriedades das membranas

As propriedades das membranas íon-seletivas dependem da matriz polimérica e do tipo e da concentração das cargas fixas. A matriz polimérica determina a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana e o tipo e a concentração das cargas fixas determinam a permeseletividade e a resistência elétrica, mas podem também afetar significativamente as propriedades mecânicas da membrana.

Normalmente a matriz de uma membrana íon-seletiva consiste de polímeros hidrofóbicos e com um baixo grau de inchamento; no entanto com a introdução de cargas fixas podem tornar-se solúveis em água. Portanto, as ligações da matriz polimérica geralmente são cruzadas. O grau de ligações cruzadas e a concentração das cargas fixas afetam as propriedades das membranas de maneira contrária. Um grande número de ligações cruzadas melhora a seletividade e a estabilidade das membranas reduzindo o inchamento, mas aumenta a resistência elétrica. Uma alta concentração de carga reduz a resistência e aumenta a seletividade, mas promove inchamento e assim necessita um número elevado de ligações cruzadas. A otimização entre seletividade,

resistência elétrica, e estabilidade dimensional é conseguida pelo ajuste apropriado do cruzamento das ligações e da concentração das cargas fixas.

As propriedades mais desejadas para as membranas íon-seletivas são:

(1) Alta permeseletividade: o termo permeseletividade refere-se à capacidade da membrana em apresentar-se ao mesmo tempo permeável aos contra-íons e impermeável aos co-íons.

(2) Baixa resistência elétrica: uma vez que a diferença de potencial elétrico é o responsável pelo transporte de íons através das membranas íon-seletivas na técnica de eletrodialise, haverá um menor consumo de energia se o sistema apresentar uma baixa resistência elétrica. Idealmente, a contribuição das membranas deve ser a menor possível, e a resistência total do sistema deve ser dada principalmente pela contribuição do fluxo de solução diluída no interior do sistema de eletrodialise.

(3) Boa estabilidade mecânica e dimensional: em um sistema de eletrodialise as membranas são normalmente submetidas a gradientes de pressão ao longo de sua extensão devido ao bombeamento das soluções. A fim de resistirem a estas condições de operação, é necessário que a membrana apresente suficiente resistência mecânica. Além disso, o inchamento e as deformações devido a absorção de água e a transição de uma solução diluída para uma concentrada devem ser suficientemente pequenas.

(4) Alta estabilidade química: as membranas íon-seletivas devem ser suficientemente inertes para que possam ser utilizadas em condições agressivas de operação sem sofrerem alterações químicas ou decomposição que levem a uma perda das demais propriedades^{55,56,57}.

3.5.1.3 Propriedades específicas das membranas íon-seletivas

Além das propriedades gerais citadas anteriormente, alguns tipos de membranas íon-seletivas apresentam propriedades especiais para aplicações específicas. É o caso das membranas monosseletivas, as quais possuem uma seletividade adicional em relação à carga do íon. Estas membranas, tanto

aniônicas como catiônicas, são seletivas a íons monovalentes apenas, impedindo o transporte de íons de valência superiores.

Além da monosseletividade, algumas outras propriedades especiais foram desenvolvidas para as membranas íon-seletivas. Assim, tem-se membranas próton-seletivas, as quais, devido ao seu caráter anfótero, são permeáveis preferencialmente aos íons H^+ , membranas aniônicas com alta retenção de prótons, as quais foram desenvolvidas a fim de possibilitar a concentração de ácidos por eletrodialise, membranas *anti-fouling* e membranas bipolares⁵⁷. Membranas bipolares podem ser consideradas como a união de duas membranas, uma aniônica e uma catiônica. Na verdade as membranas bipolares consistem em uma membrana com uma face catiônica e a outra aniônica^{57,58}. Este tipo de membrana possibilita a dissociação da água, produzindo H^+ e OH^- , e por isso é empregada em algumas aplicações específicas de eletrodialise, como na produção de ácidos e bases a partir de um sal⁵⁷.

3.5.2 Montagem de um sistema de eletrodialise

Na eletrodialise as membranas são dispostas alternadamente entre dois eletrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), posicionados nas extremidades do sistema. As membranas são separadas uma das outras por espaçadores que formam compartimentos através dos quais as soluções podem circular. A este conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos denomina-se de *stack*. Se uma solução contendo espécies iônicas é introduzida nestes compartimentos e um campo elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions carregados positivamente migram em direção ao cátodo e os ânions carregados negativamente em direção ao ânodo. Como as membranas possuem a capacidade de serem permeáveis a um tipo de íon e excluírem outro, os cátions passam pelas membranas catiônicas mas são retidos pelas membranas aniônicas. Do mesmo modo, os ânions passam pelas membranas aniônicas, e são retidos pelas membranas catiônicas. Assim haverá um aumento na concentração dos íons em alguns compartimentos enquanto em outros haverá uma diminuição na

concentração, conforme figura 6^{51,52}. Um *stack* de eletrodialise é constituído de quatro compartimentos hidráulicos distintos.^{59,60}

- (1) o diluído: onde a concentração diminui
- (2) o concentrado: onde a concentração aumenta
- (3) o anólito: onde a reação anódica ocorre
- (4) o católito: onde a reação catódica ocorre

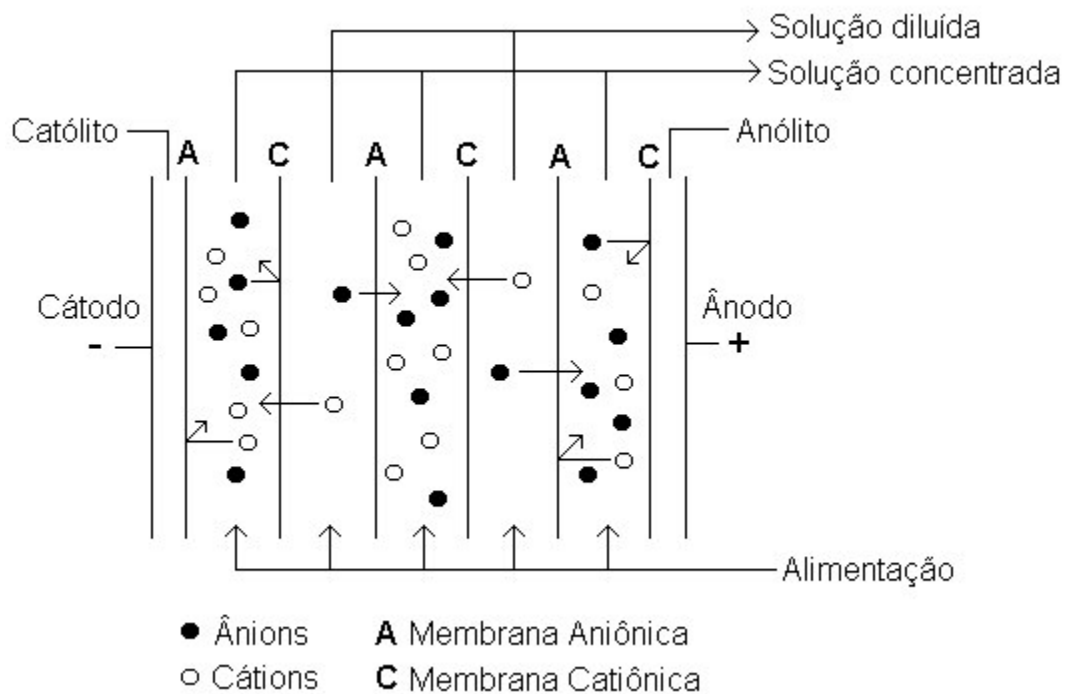


Figura 6. Representação esquemática de uma célula de eletrodialise⁵⁹.

Teoricamente, um *Faraday* passando através de um par de membranas é capaz de transportar um equivalente grama de eletrólito de um compartimento diluído para um concentrado. Assim sendo, a inserção de n pares de membranas irá aumentar o rendimento do processo n vezes. Do ponto de vista elétrico, tal sistema assemelha-se a um conjunto de resistores em série. A resistência elétrica total resultante compreende as contribuições dos eletrodos, das membranas e das soluções. A limitação quanto ao número máximo de pares de membranas possíveis de serem montados em um *stack* está relacionada com o aumento da

resistência elétrica total entre os dois eletrodos. Idealmente a resistência das membranas deve ser extremamente baixa, de modo que a principal contribuição para a resistência total seja da solução diluída produzida entre as membranas⁶¹.

Como o consumo de energia do processo está intimamente relacionado com a resistência elétrica total do *stack*, esta deve ser mantida tão baixa quanto possível.

3.5.2.1 Reações dos eletrodos

As reações que ocorrem sobre o cátodo e o ânodo dependem da solução de enxágüe com a qual os eletrodos estão em contato. No cátodo, a reação mais comum é a de formação de H₂:



Na presença de íons metálicos dissolvidos pode ocorrer a eletrodeposição do metal:



No ânodo normalmente ocorre a reação de formação de O₂:



Se o meio contiver íons cloreto dissolvidos pode ocorrer a reação de formação de Cl₂:



Também podem ocorrer reações de dissolução do metal do eletrodo:



As soluções normalmente utilizadas são Na₂SO₄, NaOH e H₂SO₄ que apresentam boa condutividade elétrica e não formam nenhum produto de reação nocivo. Soluções contendo cloretos devem ser evitadas devido à formação de Cl₂ conforme pode ser observado na equação 18. O ânodo deve resistir a dissolução do metal conforme pode ser observado na equação 19, portanto devem ser utilizados metais resistentes como a platina ou titânio. O cátodo não é tão

problemático, normalmente aço inoxidável é utilizado, uma vez que não ocorrem reações de dissolução do metal.

As reações que ocorrem sobre os eletrodos tendem a acidificar ou alcalinizar as soluções de enxágüe pela formação de H^+ ou OH^- , conforme pode ser observado nas equações 14 e 16. A alcalinização da solução de enxágüe do cátodo pode levar à precipitação indesejada de sais ou hidróxidos como $CaCO_3$ ou $Mg(OH)_2$, se estas substâncias estiverem presentes. Para a minimização do efeito de alcalinização ou acidificação das soluções de enxágüe pode-se utilizar a mesma solução nos dois eletrodos, a qual é continuamente misturada e recirculada em um circuito fechado⁶².

3.5.3 Características do processo de eletrodialise

A eletrodialise apresenta características próprias que podem ser extremamente vantajosas em relação as demais técnicas de separação, dependendo do caso em que se apliquem. São apontadas como principais características da eletrodialise: (a) a solução concentrada pode alcançar uma concentração de 20% ou mais, em peso, se as condições necessárias forem satisfeitas; (b) a concentração da solução diluída pode ser reduzida abaixo de 100 – 200 mg.L, mas deve ser alta o suficiente para permitir uma condutividade elétrica adequada; (c) a relação entre as concentrações das soluções concentrada e diluída pode chegar a 100; (d) a técnica é normalmente utilizada na dessalinização ou concentração de eletrólitos concentrados neutros, no entanto pode ser também aplicada na concentração de ácidos fortes com concentrações de até 2 a 6 N, desde que se use membranas adequadas^{63,64}.

3.5.4 Limitações do processo de eletrodialise

O emprego da eletrodialise deve atender a algumas condições: (a) devem ser usadas soluções aquosas, entretanto, contaminação com pequenas quantidades de solventes orgânicos são toleráveis; (b) deve haver cuidado com a

precipitação e acúmulo de hidróxidos ou sais insolúveis; (c) pH das soluções próximo ao neutro assegura maior vida útil as membranas; (d) oxidantes fortes devem ser evitados, uma vez que podem danificar as membranas ou diminuir a sua vida útil; (e) a quantidade de sólidos suspensos deve, preferentemente, ser menor que 1 ppm e o tamanho das partículas não deve exceder 5 μm ; (f) eletrólitos orgânicos de alto peso molecular devem ser controlados pois podem causar *fouling* nas membranas; (g) a temperatura deve ser menor que 60 °C^{63,64}.

O desenvolvimento de novas membranas, mais resistentes a soluções agressivas e com propriedades melhoradas, tem possibilitado a aplicação da eletrodialise mesmo em situações que não satisfaçam totalmente a estes critérios, porém alguns aspectos técnicos próprios da eletrodialise são responsáveis pela limitação de rendimento e utilização da técnica, como, *fouling*, *scaling* e polarização por concentração⁶⁵.

3.5.4.1 *Fouling*

O *fouling* é uma das mais importantes limitações no *design* e operação de um processo de eletrodialise. É causado através da deposição de macromoléculas orgânicas ou bactérias (*biofouling*) sobre a superfície da membrana, causando deterioração da membrana, declínio no fluxo de transporte dos eletrólitos e um aumento da resistência^{65,66}. Isto normalmente ocorre para as membranas aniônicas uma vez que a maioria dos materiais orgânicos estão carregados negativamente. Para evitar o *fouling* pode-se empregar uma pré-filtração, lavagem com ácidos, operação com eletrodo reverso e o uso de membranas especiais *anti-fouling*⁶⁵.

3.5.4.2 *Scaling*

O *scaling* indica a precipitação de eletrólitos sólidos sobre ou dentro da superfície da membrana devido a um excesso local no produto de solubilidade. O *scaling* resulta numa diminuição na área efetiva da membrana. Se o *scaling* ocorre

dentro da membrana o material pode ser destruído. Pode ser resultado de operações acima da corrente limite, o qual causa dissociação da água e conseqüentemente mudanças no pH. Uma vez que a solubilidade é função do pH o *scaling* pode ocorrer⁶⁵.

3.5.4.3 Polarização por concentração e corrente limite

A polarização em eletrodialise descreve o conjunto de fenômenos que ocorrem quando uma corrente elétrica passa através de uma interface a uma densidade de corrente maior do que a interface pode prontamente transmitir. Em um processo de eletrodialise, a polarização na interface da membrana ocorre quando a migração de íons através da membrana é mais rápida que o transporte dos íons do seio da solução até a membrana. Como a eletrodialise normalmente apresenta sistemas com fluxos de solução, a polarização não ocorre no seio da solução, onde seria destruída pelo fluxo turbulento, mas sim na camada limite formada na interface junto à membrana. Se uma corrente elétrica excessivamente alta for aplicada, a concentração de íons na camada limite próxima à membrana cai a zero. Isto ocorre porque o transporte de um íon no interior da membrana é maior do que na solução. Da mesma forma, no outro lado da membrana, vai ocorrer um acúmulo de íons, uma vez que estes chegarão a uma taxa maior do que conseguem difundir para o seio da solução^{67,68,69,70,71,72,73}. Esta situação está esquematizada na figura 7⁶⁸.

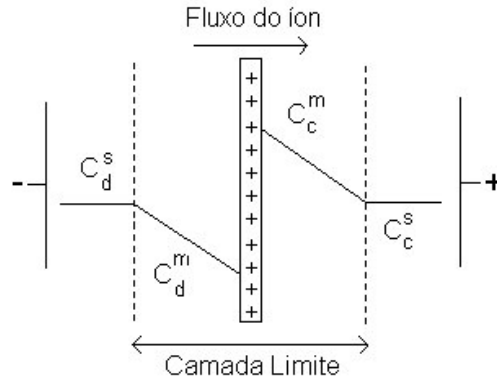


Figura 7. Diagrama esquemático do perfil da concentração de ânions na camada limite em ambas superfícies de uma membrana aniônica durante a eletrodialise. (C é a concentração do ânion, s no seio da solução e m na camada limite da solução e c e d referem-se ao concentrado e o diluído, respectivamente)⁶⁸.

O valor de corrente em que isto ocorre é denominado de densidade de corrente limite. A densidade de corrente limite é, portanto a corrente máxima que pode passar através de uma dada área de membrana.

A corrente limite é alcançada no ponto crítico quando a concentração do diluído na superfície da membrana cai a zero. Teoricamente, a densidade de corrente limite pode ser calculada através da equação^{72,74}:

$$i_{\text{lim}} = \frac{zC_d^sFD}{\delta(t^m - t)} \quad (20)$$

onde i_{lim} é a densidade de corrente limite, C_d^s é a concentração no seio da solução solução, D e z são o coeficiente de difusão e a valência eletroquímica dos íons na solução, F a constante de Faraday, δ a espessura da camada limite, t^m e t o número de transporte do íon na membrana e na solução, respectivamente.

De acordo com a equação 20, a densidade de corrente limite é proporcional a concentração iônica no diluído e o coeficiente de transporte de massa. Se na

eletrodiálise a densidade de corrente limite é excedida, a eficiência do processo diminuirá drasticamente devido a um aumento na resistência elétrica da solução e devido a dissociação da água, a qual leva a um aumento de consumo de energia assim como à mudança no pH das soluções na superfície das membranas, causando problemas operacionais adicionais como *fouling* e *scaling* nas membranas^{69,70,72,75}. Para evitar a polarização por concentração, costuma-se utilizar espaçadores entre as membranas com formato que promova um fluxo turbulento na solução. As principais variáveis relacionadas à polarização por concentração são: (1) o potencial elétrico ou densidade de corrente aplicada. (2) a concentração de eletrólito na solução diluída. (3) a velocidade de fluxo (agitação) da solução (4) a forma e orientação dos espaçadores (5) o tipo de contra-íon na membrana. (6) as propriedades das membranas como a concentração das cargas fixas, a sua permeabilidade e sua resistência elétrica⁷⁵.

3.5.5 Parâmetros de controle

3.5.5.1 Resistência Aparente

Um parâmetro importante para a avaliação da resistência elétrica em um sistema de eletrodiálise é a sua resistência aparente (R_a), definida como:

$$R_a = \frac{E_a A}{nI} \quad (21)$$

onde: E_a é o potencial aparente ou observado do *stack*, A é a área efetiva da membrana, e n é o número de membranas e I é a corrente. R_a é uma resistência específica de área de unidade ohm.cm².

A resistência em um *stack* de eletrodiálise é a soma total de todas as resistências elétricas presentes dentro do *stack* a qualquer dado momento. Estas resistências elétricas surgem das contribuições das membranas e da solução, e podem ser vistas como uma coleção de resistores em série. A resistência

aparente de um *stack* é calculada a partir do potencial total observado entre os eletrodos do *stack*, no entanto, estão incluídas as resistências dos potenciais de eletrodos e sobretensões das reações que ocorrem nos eletrodos. No cálculo da resistência verdadeira de um *stack* seria necessário desconsiderar estas contribuições. Isto, entretanto, implica em considerações mais complexas, que incluam as reações eletroquímicas que ocorrem sobre o cátodo e ânodo. Por esse motivo, a resistência aparente é usualmente empregada com o objetivo de tornar os cálculos mais simplificados.

As resistências elétricas das membranas íon-seletivas vão depender das espécies de eletrólitos presentes, da concentração das espécies, temperatura da membrana, e da espessura da membrana. As resistências das soluções dependem do tipo e concentração dos eletrólitos, temperatura da solução, e espessura dos compartimentos da solução. As resistências das membranas são normalmente a menor contribuição da resistência total do *stack*, mas podem aumentar em significância se a resistência do diluído e do concentrado são baixas devido a alta concentração de espécies iônicas. No caso da produção de sal através da água do mar aproximadamente 40% da resistência total do *stack* pode ser atribuída a resistência das membranas⁵⁹.

3.5.5.2 Extração Percentual

A extração de um determinado íon em solução é função da corrente aplicada durante o processo de eletrodialise e pode ser obtida através do cálculo da extração percentual⁵³ definida pela equação:

$$ep = \frac{(C_i^0 - C_i^t)}{C_i^0} \times 100 \quad (22)$$

onde: C_i é a concentração do íon i em solução, os índices 0 e t correspondem ao tempo inicial e no instante t do experimento.

3.5.5.3 Eficiência de corrente

Um outro parâmetro muito importante para o desempenho total do processo de eletrodialise é a eficiência de corrente. A eficiência de corrente determina a porção da corrente total que passa através de um *stack* de eletrodialise que é usada para transferir íons de uma solução de alimentação. O aumento da extração de íons no processo de eletrodialise pode ser conseguido pelo simples aumento da densidade de corrente, desde que não se atinja a densidade de corrente limite. Entretanto o consumo de energia também vai aumentar. Dessa forma, não se pode garantir que um aumento da densidade de corrente traga um aumento de rendimento do processo, considerando a extração efetuada e a energia consumida.

A quantidade de corrente que realmente é utilizada para extrair o eletrólito pode ser calculada através da eficiência de corrente^{59,65} definida pela equação:

$$ec = \frac{F(V_i^0 eq_i^0 - V_i^t eq_i^t)}{nI\Delta t} \quad (23)$$

onde: F é a constante de *Faraday*, V é o volume da solução do eletrólito i , eq é o número de equivalentes-grama do eletrólito i em solução, os índices 0 e t correspondem ao tempo inicial e no instante t do experimento, n é o número de pares de membranas, I é a corrente aplicada no sistema e Δt é o intervalo de tempo do experimento.

3.5.5.4 Determinação da corrente limite

Para a determinação da densidade de corrente limite a queda do potencial através da membrana a uma dada densidade de corrente aplicada é medida. Quando uma membrana íon-seletiva é colocada entre duas soluções de eletrólitos, a resposta da densidade de corrente versus potencial, a qual é mostrada

esquemáticamente na figura 8⁷⁷, é composta de três seções distintas que permitem identificar a densidade de corrente limite e a ocorrência de polarização por concentração^{70,76,77,78}.

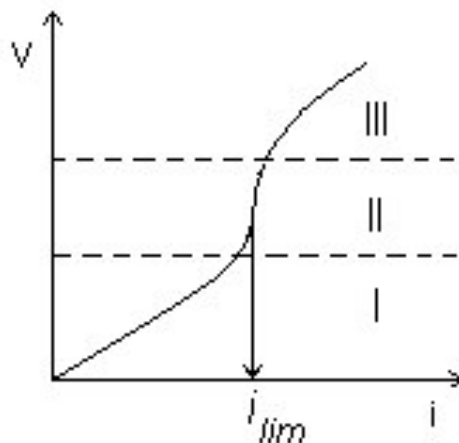


Figura 8. Esquema de uma curva corrente-potencial típica de uma membrana íon-seletiva com as três distintas regiões⁷⁷.

Região I – caracterizada por uma variação quase ôhmica da densidade de corrente versus o potencial. Este comportamento pode ser analisado sob a suposição que um estado de quase equilíbrio é mantido na interface membrana/solução.

Região II – caracterizada por um platô do qual o valor da corrente limite é definido. Há a estabilidade da corrente na interface membrana/solução, enquanto o potencial aumenta. Isto é uma conseqüência da polarização por transferência de massa: a concentração das espécies iônicas cruzando a membrana tende a zero na camada limite.

Região III – caracterizada pelo aumento da densidade de corrente que pode ser atribuída a condução da corrente pelas espécies iônicas H^+ e OH^- , formadas pela dissociação da água.

A determinação da i_{lim} a partir de uma curva potencial versus densidade de corrente porém nem sempre é clara⁷⁶. Conseqüentemente, Cowan e Brow⁷⁹ recomendam traçar a resistência total da célula versus o inverso da corrente ($1/i$)

em seu lugar. Nesta projeção i_{lim} corresponde ao ponto de inflexão da curva⁵⁷ conforme esquematizado na figura 9.

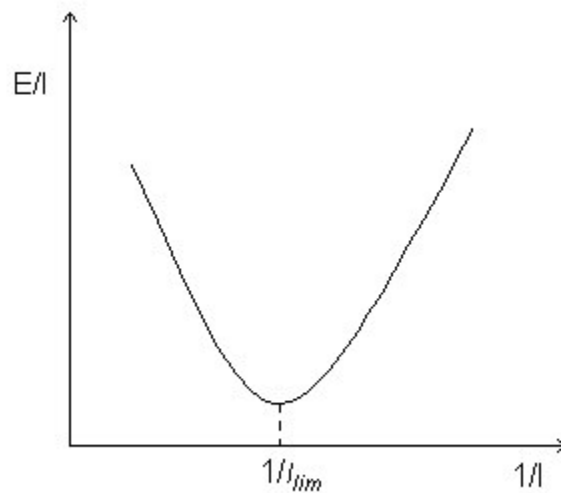


Figura 9. Diagrama esquemático ilustrando a determinação da corrente limite plotando a resistência total da célula versus o inverso da corrente ($1/i$)⁵⁷.

3.6. Emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes

A eletrodialise, por ser uma técnica de separação por membranas capaz de transformar uma solução concentrada em eletrólitos em duas outras soluções, uma mais concentrada e uma mais diluída que a original, apresenta grande aplicação no que diz respeito ao tratamento dos efluentes das indústrias de galvanoplastia, pois torna possível o reuso da solução mais diluída como água de lavagem e a solução mais concentrada no banho de deposição. A recuperação de metais da primeira água de lavagem, após a eletrodeposição do metal, é possível mediante a passagem da mesma por um sistema de eletrodialise. A solução do metal recuperada poderá ser utilizada para repor o mesmo no banho de eletrodeposição original, e a água tratada poderá ser reutilizada nos tanques de lavagem^{61,80}. Este sistema pode ser observado na figura 10⁸⁰.

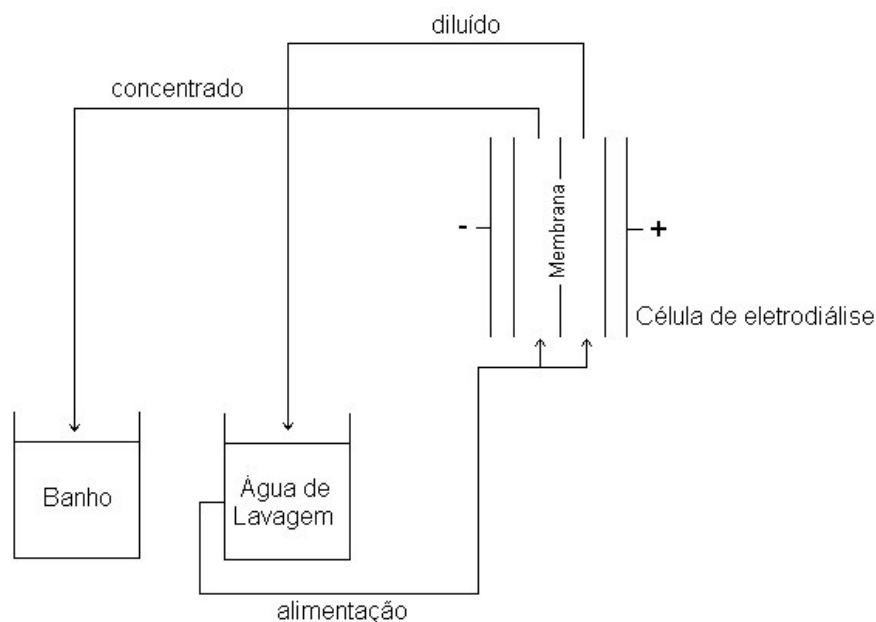


Figura 10. Sistema de tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia por eletrodialise⁸⁰.

A técnica pode ser também empregada para aumentar o tempo de vida útil dos banhos de eletrodeposição. Os banhos de eletrodeposição normalmente precisam ser recompostos após um certo período de utilização. Quando isto é feito através da adição de sais dos metais que compõe o banho, ocorre um acúmulo de sais inertes. A eletrodialise pode ser então utilizada para remover estes sais, com o que se consegue prolongar o período de utilização dos banhos. Além disso, durante a operação dos banhos pode ocorrer um acúmulo de contaminantes, normalmente íon metálicos diferentes dos que se deseja depositar. Também nestes casos, a eletrodialise pode ser utilizada para eliminar os contaminantes, permitindo um melhor desempenho dos banhos⁶¹.

Os estudos da eletrodialise no tratamento de efluentes provenientes das indústrias de galvanoplastia tem sido conduzidos quase que exclusivamente em soluções ácidas contendo os metais na forma de cátions^{44,45,46,47,48,49,50,59}. Há poucos estudos realizados em soluções alcalinas e especialmente em soluções alcalinas contendo complexos metálicos de cianeto^{21,80,81,82,83}. Geralmente, no

caso do efluente ser fortemente alcalino, há o perigo de ocorrer rápida degradação das membranas aniônicas, devido a interações com os grupos amônio quaternários normalmente presentes nas membranas⁸⁴. É claro que com o desenvolvimento crescente de novas membranas estes efeitos podem ser contornados. Na presença de complexos metálicos de cianeto a resistência das membranas aumenta e o transporte dos complexos pelas membranas é dificultado^{21,80}.

3.7 Emprego da eletrodialise no tratamento de soluções de cádmio e cianeto

Gering e Scamehorn⁵⁹ estudaram a remoção de cádmio de soluções aquosas de CdCl_2 e CdSO_4 de pH inicial 3,2 em uma célula de eletrodialise contendo dois pares de membranas (duas catiônicas e duas aniônicas) com uma área efetiva de 220 cm^2 . Demonstraram que a remoção de cádmio exhibe excelentes eficiências de corrente e razoáveis resistências aparentes para uma ampla faixa de concentrações de CdCl_2 e CdSO_4 . Demonstraram também que a concentração das soluções do compartimento diluído e do concentrado influenciam no grau de remoção do cádmio, sendo que a eficiência de corrente para uma solução com 0,005 M de cádmio é menor que empregando soluções mais concentradas com 0,4 M e 1,1 M de cádmio. Através de diferentes experimentos verificaram que a resistência e a eficiência de corrente estão intimamente relacionadas com a concentração e o tipo do eletrólito do compartimento diluído. Em uma dada concentração a eficiência de corrente tende a aumentar na seguinte ordem $\text{CdSO}_4 < \text{CdCl}_2$ enquanto a resistência do stack aumenta nesta ordem: $\text{CdCl}_2 < \text{CdSO}_4$. Um aumento na temperatura e uma redução no pH diminuem a eficiência de corrente e resistência do stack na remoção de íons Cd^{2+} . Não foram observadas degradações nas membranas na remoção dos sais de cádmio. Não apareceu polarização por concentração significativa nas condições de operação utilizadas exceto para concentrações muito baixas (0,005M).

Com relação ao trabalho empregando soluções contendo complexos de cádmio e cianeto, Ortega e colaboradores²¹ sugerem a recuperação de cádmio e cianeto utilizando uma célula de eletrodialise de dois compartimentos separadas por uma membrana aniônica. Com este tipo de célula a concentração de cádmio pode ser reduzida através da deposição de cádmio na superfície do cátodo ao mesmo tempo que a concentração de cianeto pode ser aumentada no compartimento anódico. Estes autores verificaram que a resistência da membrana aumenta com o aumento da concentração de cádmio na solução. Este aumento na resistência da membrana é atribuído à formação dos complexos de cianeto de cádmio que, por serem mais volumosos, dificultam o seu transporte pela membrana. Para garantir uma boa eletrodeposição de cádmio sobre o cátodo a voltagem da célula deve ser mantida constante entre 2,5 e 3,5V, evitando a evolução de hidrogênio no mesmo eletrodo melhorando o campo elétrico para a reação de redução de cádmio. Este estudo basicamente demonstra o comportamento do potencial versus a corrente aplicada para soluções com diferentes concentrações não especificando a extração de cádmio nem a extração de cianeto que pode ser obtida.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram:

- (1) Óxido de cádmio (CdO) P. A. Nuclear
- (2) Cianeto de sódio (NaCN) P. A. Teor Min. 95% Nuclear
- (3) Hidróxido de sódio (NaOH) P. A. Teor Min. 95,0 – 100,5% Nuclear
- (4) Óxido de cobre II (CuO) P. A. Nuclear
- (5) Ferrocianeto de potássio [K₄Fe(CN)₆] Teor Mín. 99,0% Dinâmica
- (6) Anidrido crômico (CrO₃) Teor Min. 98,0% Synth
- (7) Sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) P. A. pH sol. 5% 25° C 5,2- 9,2 Nuclear
- (8) Padrão de cádmio Titrisol Merck, 1,000 ± 0,002 g/1000 mL

4.1.2 Soluções

Todos os experimentos desenvolvidos neste estudo foram realizados com soluções simulando prováveis composições dos efluentes gerados em um processo de eletrodeposição de cádmio utilizando banho alcalino à base de cianeto. Foram preparadas soluções com base na composição do banho alcalino de cádmio à base de cianeto, representado na tabela 5, com diferentes concentrações mantendo a relação dos componentes do banho. Estas soluções foram preparadas dissolvendo o óxido de cádmio, o cianeto de sódio e o hidróxido de sódio em água destilada e deionizada.

Tabela 5. Composição do banho de cádmio.

Componente	Concentração
CdO	30 g.L ⁻¹
NaCN	105 g.L ⁻¹
NaOH	18,8 g.L ⁻¹

Também foram preparadas soluções de cádmio e cianeto contaminadas com outros íons metálicos (cobre, ferro ou cromo) encontrados na água de lavagem. Estas soluções foram preparadas dissolvendo óxido de cobre, ferrocianeto de potássio ou óxido de cromo separadamente em uma solução que simula a composição do banho de cádmio. Estas soluções, denominadas de efluentes sintéticos, representam as soluções a serem tratadas nas células de eletrodiálise. Para os demais compartimentos das células foram preparadas soluções de hidróxido de sódio e de sulfato de sódio anidro. As composições e as concentrações das soluções utilizadas estão apresentadas nas tabelas 6, 7 e 8.

Tabela 6. Composição e concentração dos efluentes sintéticos de cádmio e cianeto.

Solução	Componentes	Concentração (g.L ⁻¹)	Concentração iônica (mg.L ⁻¹)	
A	CdO	0,0114	Cd	10
	NaCN	0,0399	CN	21
	NaOH	0,0071 (0,00018 M)		
B	CdO	0,114	Cd	100
	NaCN	0,399	CN	210
	NaOH	0,071 (0,0018 M)		
C	CdO	1,14	Cd	1000
	NaCN	3,99	CN	2100
	NaOH	0,71 (0,018 M)		
D	CdO	1,14	Cd	1000
	NaCN	3,99	CN	2100
	NaOH	2,13 (0,054 M)		
E	CdO	2,28	Cd	2000
	NaCN	7,98	CN	4200
	NaOH	1,42 (0,036 M)		
F	CdO	3,42	Cd	3000
	NaCN	11,97	CN	6300
	NaOH	2,13 (0,054 M)		

Tabela 7. Composição e concentração dos efluentes sintéticos de cádmio e cianeto contaminados com cobre, ferro ou cromo.

Solução	Componentes	Concentração (g.L ⁻¹)	Concentração iônica (mg.L ⁻¹)	
G	CdO	1,14	Cd	1000
	NaCN	3,99	CN	2100
	NaOH	0,71 (0,018 M)		
	CuO	0,063	Cu	50
H	CdO	1,14	Cd	1000
	NaCN	3,99	CN	2100
	NaOH	0,71 (0,018 M)		
	K ₄ Fe(CN) ₆	0,072	Fe	50
I	CdO	1,14	Cd	1000
	NaCN	3,99	CN	2100
	NaOH	0,71 (0,018 M)		
	CrO ₃	0,192	Cr	100

Tabela 8. Composição e concentração das soluções de hidróxido de sódio e sulfato de sódio anidro.

Solução	Componentes	Concentração (g.L ⁻¹)
J	NaOH	0,4 (0,01 M)
K	NaOH	4 (0,1 M)
L	NaOH	40 (1 M)
M	NaOH	0,71 (0,018 M)
N	NaOH	2,13 (0,054 M)
O	NaOH	4,26 (0,108 M)
P	Na ₂ SO ₄	50 (5%)

4.1.3 Membranas íon-seletivas

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de membranas comerciais, sendo uma catiônica e uma aniônica. A membrana catiônica utilizada foi a Nafion[®] 450 (Du Pont) e a aniônica foi a Selemion[®] AMV (Asahi Glass Co.).

A membrana Nafion[®] é uma membrana trocadora de íons perfluorada, preparada a partir de politetrafluoretileno e monômeros perfluorinados contendo grupo sulfônicos ácidos. As membranas da série 450 apresentam um reforço mecânico estrutural na forma de rede de Teflon. Estas membranas apresentam uma espessura de 0,43 mm, uma resistência de 3,0 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ e SO_3^- como grupo funcional⁸⁵. A estrutura da membrana catiônica Nafion[®] está representada na figura 11.

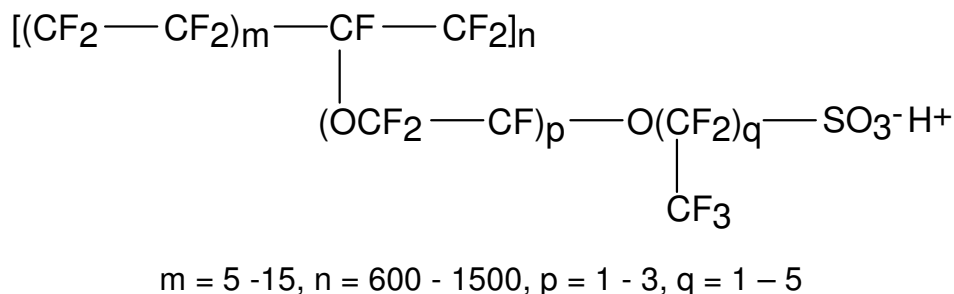


Figura 11. Estrutura da membrana catiônica Nafion[®].

As membranas Selemion AMV são membranas tipo estireno-divinilbenzeno. Estas membranas são feitas de polímeros (poliestireno) contendo grupos aromáticos quaternários com ligações cruzadas com butadieno. Os grupos aromáticos são então nitrogenados com posterior clorometilação e quartenização do nitrogênio para se obter a membrana aniônica. Estas membranas apresentam uma espessura de 0,14 mm, uma resistência de 2,5 a 5,5 $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ e $\text{N}(\text{R}_3)^+$ como grupo funcional⁸⁶. A estrutura da membrana aniônica Selemion[®] está representada na figura 12.

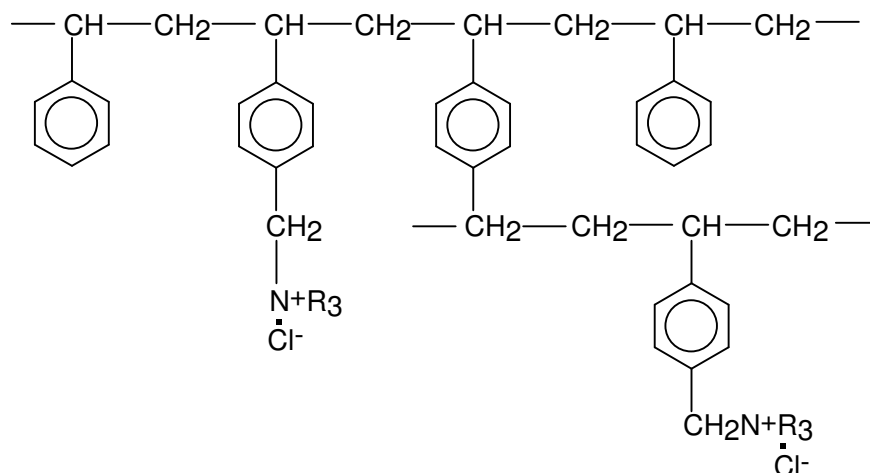


Figura 12. Estrutura da membrana aniônica Selemion[®].

4.1.4 Células de eletrodialise

Todas as células utilizadas nos experimentos foram confeccionadas em acrílico transparente. Foram utilizadas células de dois e três compartimentos sem fluxo de solução e uma célula de cinco compartimentos com fluxo de solução.

4.1.4.1 Célula de dois compartimentos

Esta configuração de célula, representada na figura 13, é composta de dois compartimentos simétricos de 180 cm³, separados por uma membrana aniônica com área efetiva de 12,6 cm². Nas extremidades de cada compartimento são colocados os eletrodos. O cátodo é de aço inoxidável e o ânodo de platina, ambos com 20 cm² de área. Este tipo de célula permite a colocação de agitadores mecânicos e capilares *Luggin* em cada compartimento.

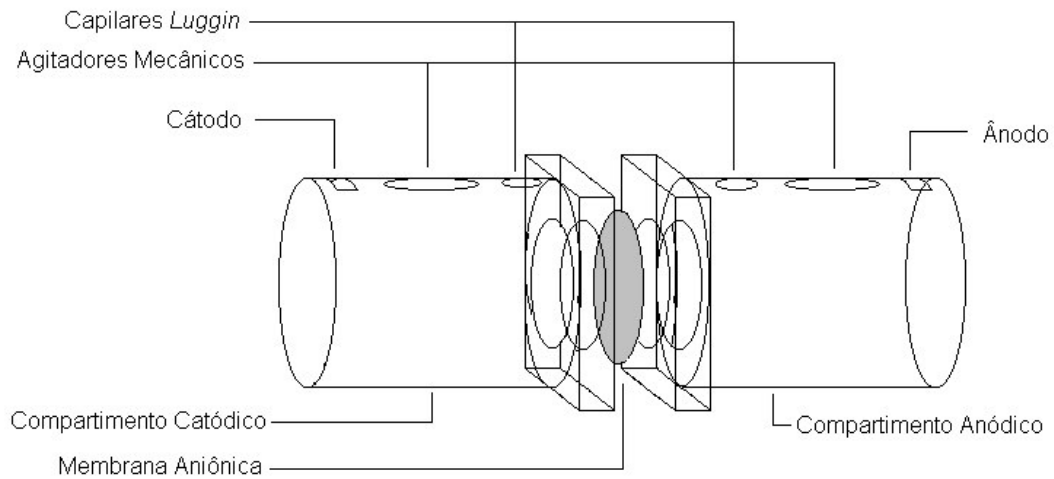


Figura 13. Representação da célula de dois compartimentos.

4.1.4.2 Célula de três compartimentos

Esta configuração de célula, representada na figura 14, apresenta um compartimento intermediário de 220 cm³ entre os dois compartimentos simétricos da célula de dois compartimentos. Entre o compartimento catódico e o compartimento intermediário é colocada a membrana catiônica e entre o compartimento anódico e o compartimento intermediário é colocada a membrana aniônica. As demais características são semelhantes às características da célula de dois compartimentos.

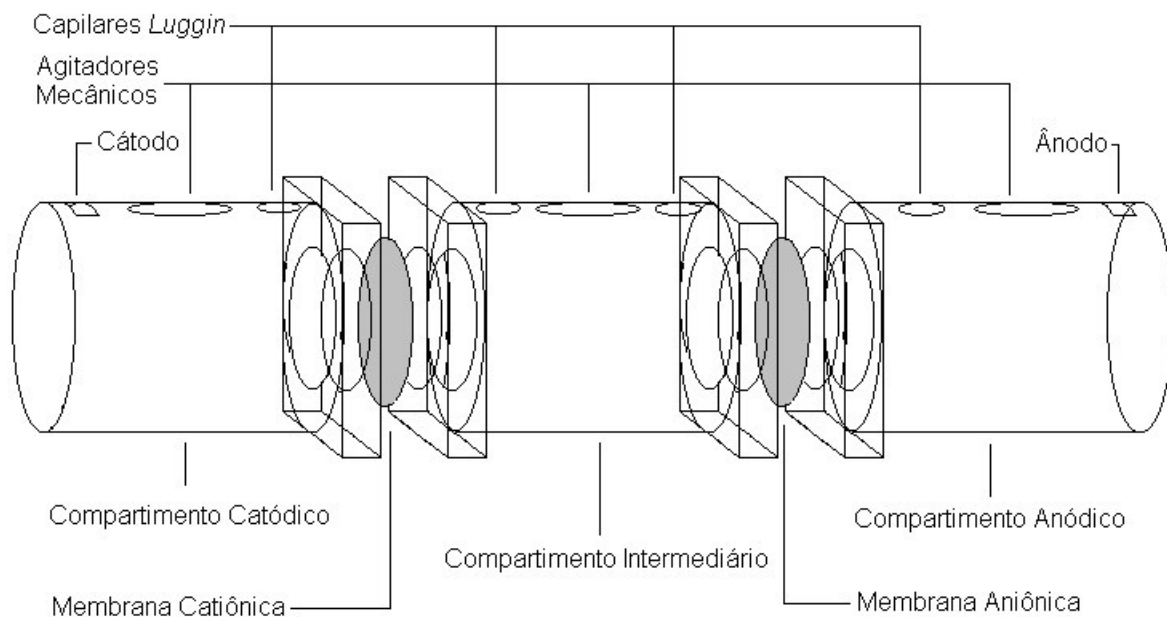


Figura 14. Representação da célula de três compartimentos.

4.1.4.3 Célula de cinco compartimentos

Esta configuração de célula, representada na figura 15, é composta de cinco compartimentos separados alternadamente por membranas catiônicas e aniônicas com área efetiva de 16 cm^2 . Nos compartimentos dispostos nas extremidades da célula são colocados os eletrodos. O cátodo e o ânodo são de platina e apresentam uma área de 16 cm^2 . Neste tipo de célula as soluções são circuladas através dos compartimentos com o auxílio de bombas centrífugas. No interior de cada compartimento foram colocadas prolongações perfuradas que promovem um fluxo turbulento das soluções.

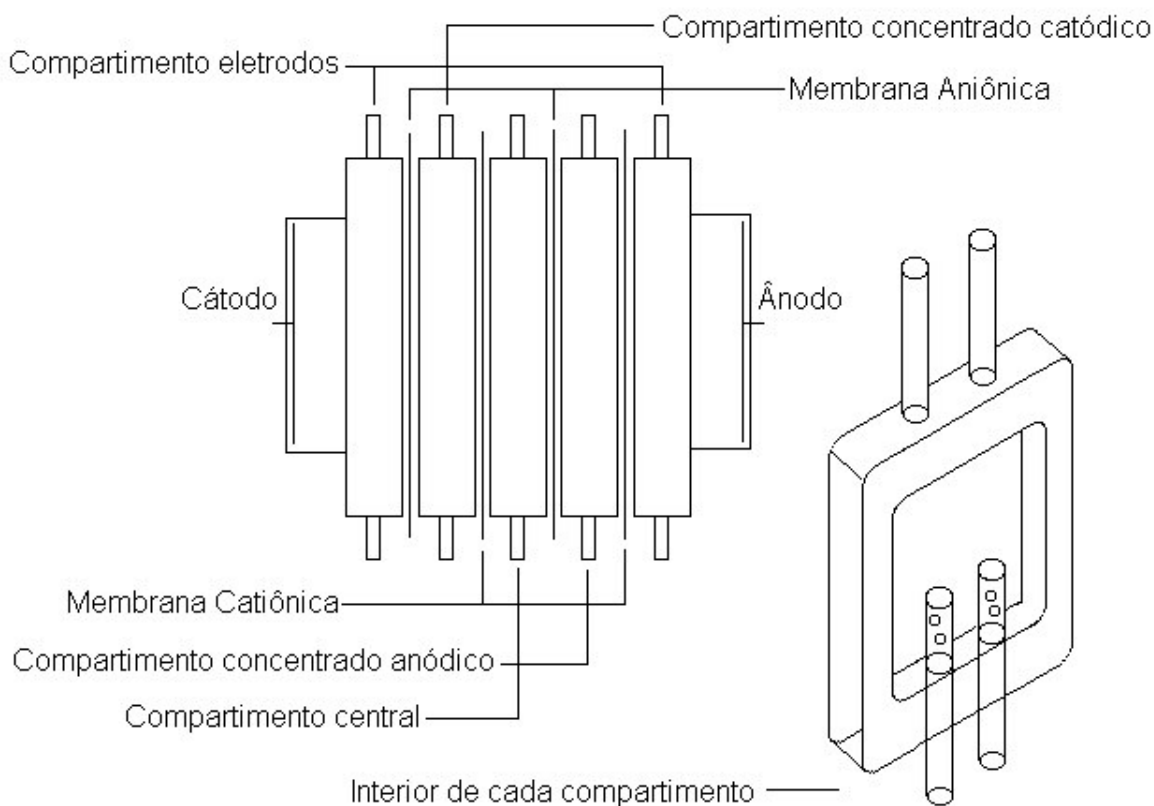


Figura 15. Representação da célula de cinco compartimentos.

4.1.5 Equipamentos

Diferentes equipamentos foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho:

- Fonte de corrente 2,5 A – 80V (LACOR)
- Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente ARL Modelo 3520
- Agitador magnético FISATOM Modelo 752-A
- Balança Analítica CHYO Modelo JK 200
- Agitador mecânico (LACOR)
- Multivôltemetro digital de 3 ½ dígitos (METEX M-4650)
- pH-metro ANALION Modelo PM 608
- Condutivímetro ANALION Modelo C-701
- Bomba centrífuga (LACOR)

- Microscópio eletrônico de varredura PHILIPS Modelo XL20
- Eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) R-692-C ANALION

4.2 Métodos

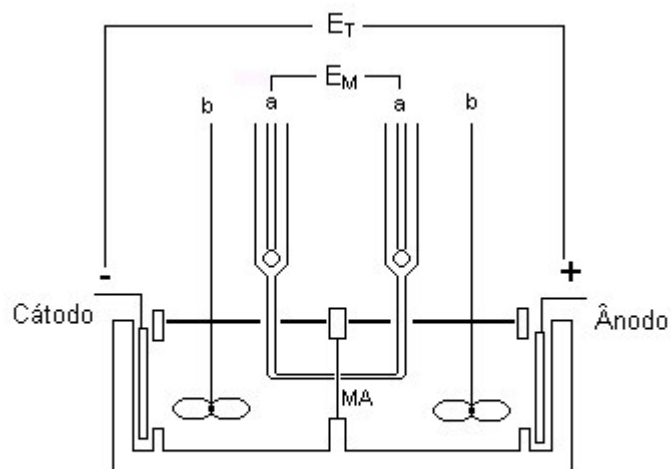
De acordo com a literatura, já discutida no item 3.2.1, dependendo da concentração de cádmio e cianeto em solução há formação de diferentes complexos de cianeto de cádmio. Neste trabalho, com as concentrações usadas no preparo das soluções, o cádmio e o cianeto estão presentes preferencialmente sob as formas de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ e de CN^- , uma vez que a relação molar $[\text{CN}]:[\text{Cd}]$ é de 9,2:1, o que, de acordo com os autores Prytz e Osterud¹⁸, Flengas¹⁹, Ortega e colaboradores²¹ e Koivula²² caracteriza a presença preferencial destas duas espécies em solução. Como o transporte esperado destas espécies iônicas deve ocorrer através da membrana aniônica em direção ao cátodo, todos os experimentos foram desenvolvidos com base nestas características. Todos os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata e em temperatura ambiente.

4.2.1 Caracterização da água de lavagem

Para um melhor conhecimento da composição e concentração dos efluentes gerados em um processo de eletrodeposição de cádmio utilizando banho alcalino à base de cianeto, foram coletadas 15 amostras de um tanque de água de lavagem industrial de 3300 litros com fluxo contínuo de água, para a sua caracterização química. Foram coletadas amostras em 5 dias consecutivos, sendo que as coletadas realizaram-se em três períodos diferentes do dia, tendo início no período da manhã. Os intervalos entre uma coleta e outra foram de 3 a 4 horas, totalizando um período de 120 horas de coleta.

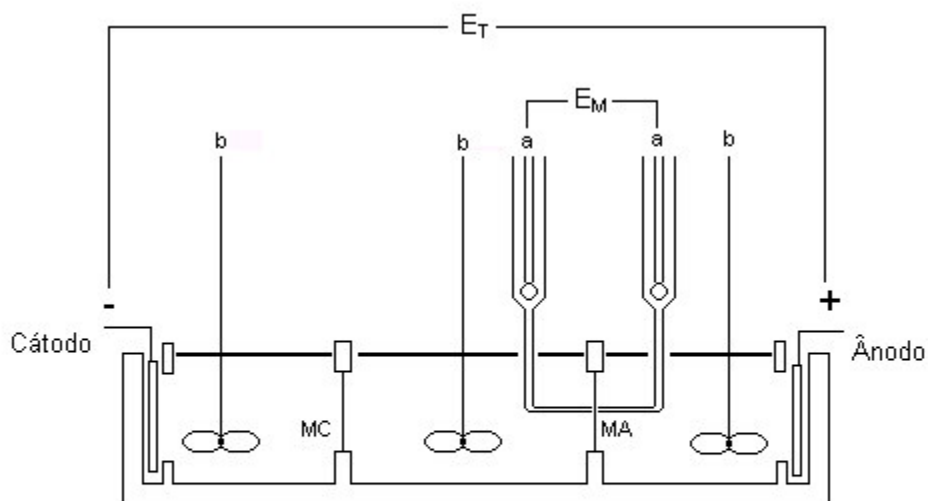
4.2.2 Curvas de polarização

Com o objetivo de definir as concentrações das soluções e as densidades de corrente a serem utilizadas nos ensaios de eletrodialise em célula de cinco compartimentos foram realizadas curvas de polarização em células de dois e três compartimentos. O ensaio consistiu em aplicar valores crescentes de densidades de corrente entre o ânodo (platina) e o cátodo (aço inoxidável), de maneira a se obter as curvas, ponto a ponto. A corrente foi aplicada por um período de 2 minutos, ao final do qual os valores dos potenciais correspondentes eram registrados. Foram medidos dois potenciais: o potencial na interface da membrana com a solução, E_M , que é o valor lido entre os eletrodos de referência (ECS) colocados em capilares *Luggin* próximos à interface da membrana com a solução, e o potencial total do sistema, E_T , que é o valor lido entre os eletrodos colocados nas extremidades da célula. É importante que as soluções na célula tenham uma agitação eficiente, para que não ocorram desvios devido a limitações difusionais na solução. Em cada compartimento, portanto, foram colocados agitadores mecânicos para manter as características hidrodinâmicas constantes. A partir destas curvas pode-se verificar ainda o comportamento da resistência total do sistema e da membrana em função da corrente aplicada e a ocorrência de polarização por concentração. A resistência foi obtida através do cálculo de resistência aparente definida no item 3.5.5.1 e a ocorrência de polarização por concentração e a densidade de corrente limite foram determinadas conforme item 3.5.5.4. Os ensaios foram montados conforme representação das figuras 16 e 17, respectivamente para a células de dois e três compartimentos.



MA - Membrana aniônica
 a - ECS imerso em capilar *Luggin*
 b - agitador mecânico

Figura 16. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de dois compartimentos.



MA - Membrana aniônica
 MC - Membrana catiônica
 a - ECS imerso em capilar *Luggin*
 b - agitador mecânico

Figura 17. Montagem esquemática dos ensaios de curvas de polarização na célula de três compartimentos.

Diferentes soluções foram utilizadas nos experimentos dependendo do tipo de célula empregada. Na célula de dois compartimentos foram utilizadas as seguintes soluções:

Compartimento catódico

Solução A: 10 mg.L⁻¹ Cd, 21 mg.L⁻¹ CN e 0,00018 M NaOH

Solução B: 100 mg.L⁻¹ Cd, 210 mg.L⁻¹ CN e 0,0018 M NaOH

Solução C: 1000 mg.L⁻¹ Cd, 2100 mg.L⁻¹ CN e 0,018 M NaOH

Compartimento anódico

Solução J: NaOH 0,01 M

Solução K: NaOH 0,1 M

Solução L: NaOH 1 M

Na célula de três compartimentos foram utilizadas as seguintes soluções:

Compartimentos catódico e anódico

Solução M: NaOH 0,018 M

Solução N: NaOH 0,054 M

Solução O: NaOH 0,108 M

Compartimento intermediário

Solução C: 1000 mg.L⁻¹ Cd, 2100 mg.L⁻¹ CN e 0,018 M NaOH

Solução D: 1000 mg.L⁻¹ Cd, 2100 mg.L⁻¹ CN e 0,054 M NaOH

Solução F: 3000 mg.L⁻¹ Cd, 6300 mg.L⁻¹ CN e 0,054 M NaOH

Antes da realização de cada ensaio as soluções eram colocadas nos compartimentos das células e permaneciam em equilíbrio com as membranas por 24 horas. Entre os ensaios com as mesmas soluções o sistema permanecia em equilíbrio por 30 minutos. Quando não eram realizados ensaios as membranas permaneciam em equilíbrio com uma solução de 0,1 M de NaOH.

4.2.3 Ensaios de eletrodialise em célula de cinco compartimentos

Os ensaios na célula de cinco compartimentos foram realizados para conhecimento das características de um sistema de eletrodialise na remoção e recuperação de cádmio e cianeto e dos outros íons metálicos (cobre, cromo e ferro) presentes nas soluções em função do tempo de ensaio, da densidade de corrente aplicada e da concentração iônica das soluções. Estas características podem fornecer informações valiosas para o desenvolvimento de um sistema de eletrodialise em escala industrial. Esta configuração de célula permite avaliar a passagem das espécies iônicas do compartimento diluído central para os compartimentos concentrado catódico ou anódico. Os ensaios foram realizados de acordo com o sistema apresentado na figura 18.

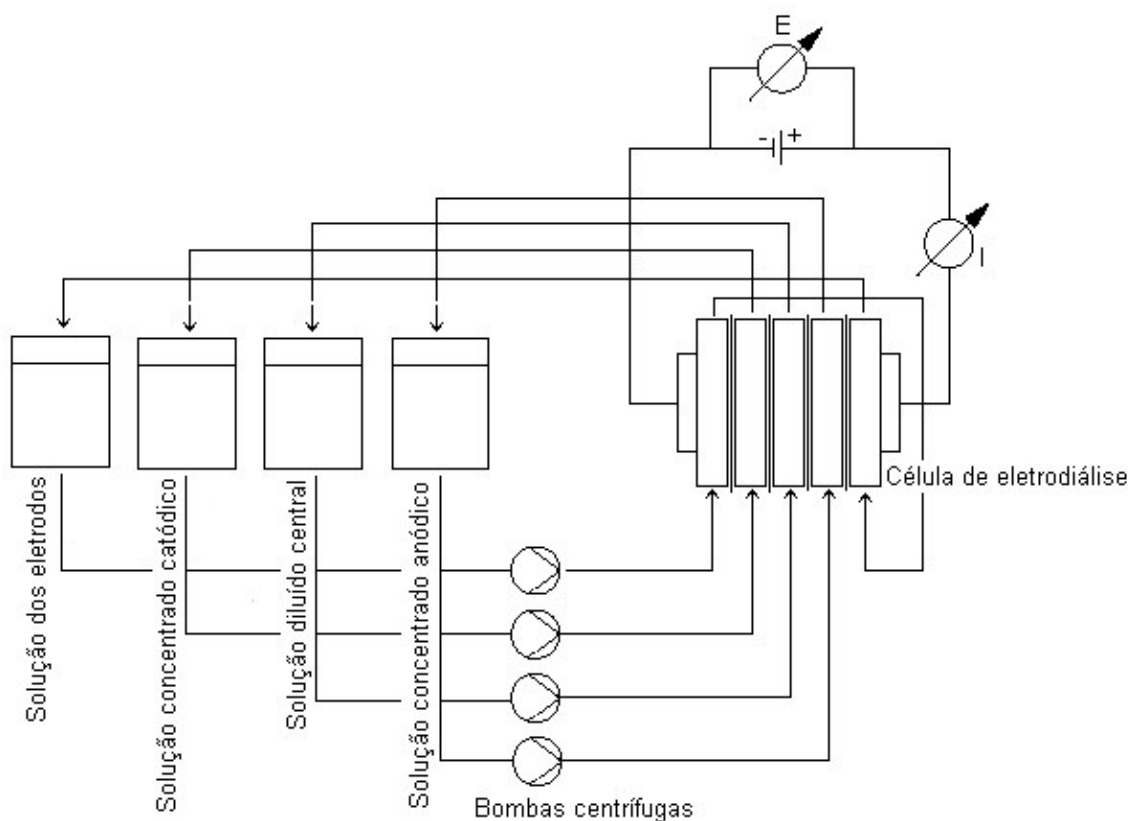


Figura 18. Montagem esquemática do sistema de eletrodialise para os ensaios na célula de cinco compartimentos.

Em cada compartimento da célula circulam independentemente 500 mL de solução, com exceção da solução dos eletrodos onde a solução é circulada em circuito fechado para evitar variações de pH devido as reações dos eletrodos, de acordo com as equações 14 e 16 (secção 3.5.2.1). O fluxo medido com o qual circulam as soluções são: 950 mL/min (compartimento dos eletrodos), 1600 mL/min (compartimento concentrado catódico), 1500 mL/min (compartimento diluído central) e 1750 mL/min (compartimento concentrado anódico). Durante os ensaios foram determinados o potencial total da célula - medido entre os dois eletrodos de platina, o pH e a condutividade - medidos diretamente nos recipientes que contem as soluções que circulam nos compartimentos e a concentração das espécies iônicas em cada compartimento - para a determinação da concentração dos íons nas soluções foram coletadas alíquotas de 25 mL em intervalos de tempo pré-estabelecidos.

Diferentes ensaios foram realizados, variando a composição e a concentração das soluções nos compartimentos da célula, assim como a densidade de corrente aplicada e o tempo de eletrodiálise. As soluções empregadas em cada compartimento da célula foram:

Compartimento dos eletrodos

Solução P: Na_2SO_4 5 %

Compartimentos concentrado catódico e anódico

Solução N: NaOH 0,054 M

Solução C: 1000 mg.L^{-1} Cd, 2100 mg.L^{-1} CN e 0,018 M NaOH

Compartimento diluído central

Solução C: 1000 mg.L^{-1} Cd, 2100 mg.L^{-1} CN e 0,018 M NaOH

Solução E: 2000 mg.L^{-1} Cd, 4200 mg.L^{-1} CN e 0,036 M NaOH

Solução F: 3000 mg.L^{-1} Cd, 6300 mg.L^{-1} CN e 0,054 M NaOH

Solução G: 1000 mg.L^{-1} Cd, 2100 mg.L^{-1} CN, 0,018 M NaOH e 50 mg.L^{-1} de Cu

Solução H: 1000 mg.L^{-1} Cd, 2100 mg.L^{-1} CN, 0,018 M NaOH e 50 mg.L^{-1} de Fe

Solução I: 1000 mg.L^{-1} Cd, 2100 mg.L^{-1} CN, 0,018 M NaOH e 100 mg.L^{-1} de Cr

4.2.4 Determinação de cádmio

As concentrações de cádmio nas soluções foram determinadas através da técnica de plasma induzido acoplado à espectroscopia de emissão atômica – ICP-AES. Foi construída uma curva de calibração de 0 – 100 mg.L⁻¹ de cádmio utilizando um padrão de cádmio Titrisol Merck, 1,000 ± 0,002 g/1000 mL. As amostras cuja concentração excedem a concentração de cádmio da curva de calibração foram apropriadamente diluídas.

4.2.4.1 Princípio da técnica de ICP-AES

ICP-AES é uma técnica que se baseia na medida de emissão proveniente do decaimento de átomos e íons excitados. A excitação ocorre em uma chama elétrica sob uma temperatura de até 10000 K (plasma de argônio). A medida do comprimento de onda emitido possibilita a obtenção de dados qualitativos e a intensidade da radiação emitida permite a quantificação dos elementos químicos de interesse.

A alta temperatura do plasma de gás argônio produz uma emissão atômica eficiente e permite limites de detecção baixos para a maioria dos elementos - sensível a níveis de ppb. Assim como a técnica de absorção atômica - AA, a ICP não distingue entre os estados de oxidação do mesmo elemento – é determinada a concentração total do elemento. As vantagens da técnica de ICP incluem a completa ionização e a não interferência da matriz como em AA. ICP permite ainda a análise simultânea de muitos elementos em um curto período de tempo. As desvantagens da ICP incluem seu alto custo e sua intolerância a amostras com sólidos dissolvidos superior a 3%. Interferências físicas, devido à viscosidade ou tensão superficial, podem causar erros significantes. Estes erros são reduzidos através da diluição das amostras. No entanto interferências químicas são insignificantes no método de ICP, elas podem ser grandemente minimizadas através da cuidadosa seleção das condições de operação do instrumento⁸⁷.

4.2.5 Determinação de cianeto

Soluções compostas por metais e cianeto contém complexos de cianeto com o metal e cianeto livre, que é definido como o excesso de cianeto necessário para formar o complexo solúvel em solução. O cianeto livre pode ser determinado através da titulação com solução de nitrato de prata (AgNO_3) para formar o complexo solúvel de cianeto de prata AgCN_2^- . Quando um pequeno excesso de prata é adicionado, este é detectado pelo indicador sensível à prata, p-dimetilaminobenzalrodamina, o qual imediatamente passa da cor amarelo canário para a salmão. O cianeto livre em soluções de ouro, cobre e níquel (complexos moderadamente fortes e fortes) geralmente é determinado desta forma, porém em soluções de complexos fracos como de zinco e de cádmio este procedimento produz resultados insatisfatórios, sendo de costume determinar a concentração total de cianeto e calcular a concentração de cianeto livre assumindo a presença do complexo $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ou $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. O cianeto total em soluções contendo complexos de zinco e de cádmio pode ser determinado através da titulação direta com a solução de nitrato de prata. Quando a solução contém complexos moderadamente fortes e complexos fortes, a determinação de cianeto total necessita de uma etapa de destilação antes da titulação. A destilação é um método de separação do cianeto, muito importante, pois além de isolar o cianeto de muitos interferentes, converte os complexos de cianeto em cianeto simples (CN^-) que é facilmente medido pelo método de titulação com nitrato de prata. Este método consiste na simples destilação da amostra em presença de ácido sulfúrico, o qual converte o cianeto simples (CN^-) em HCN. O HCN obtido pela destilação com refluxo é absorvido em solução de NaOH e titulado com AgNO_3 .

4.2.5.1 Cianeto Total – Titulação direta com nitrato de prata.

Para titular o cianeto total com nitrato de prata é necessário fazer algumas adições para formar compostos solúveis com o metal presente e liberar o cianeto originalmente combinado com o metal. Em uma solução de zinco, uma adição de

excesso de hidróxido de sódio (NaOH) forma zincatos solúveis e libera todo o cianeto, o qual pode ser titulado na presença de iodeto de potássio. Em soluções de cádmio, a adição de um excesso de hidróxido de amônio (NH₄OH) mantém o cádmio em solução e permite a titulação de cianeto total⁸⁸.

Reagentes:

- Solução indicadora rodamina: dissolver 20 mg de p-dimetilaminobenzalrodamina C₁₂H₁₂N₂OS₂, em 100mL de acetona.
- Solução de nitrato de prata padrão (≈ 0,02N): dissolver 3,27g de AgNO₃ em 1 litro de água destilada. Padronizar contra uma solução de NaCl, usando o método argentométrico com indicador de K₂CrO₄.
- Solução de diluição de NaOH: dissolver 1,6g de NaOH em 1 litro de água deionizada e destilada.
- Solução de hidróxido de amônio concentrado (NH₄OH).

Procedimento:

Transferir uma alíquota de amostra para um erlenmeyer. Adicionar aproximadamente 10 mL da solução de diluição de NaOH e 10 mL da solução concentrada de hidróxido de amônio. Diluir a 100 mL com água destilada e deionizada. Adicionar aproximadamente 0,5 mL da solução indicadora rodamina e titular com solução padrão de AgNO₃ até a primeira mudança na cor de amarelo canário para salmão. Titular um branco com água usando a mesma quantidade de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e o indicador como na amostra⁸⁷.

Cálculo:

$$CN_{(mg/L)}^- = \frac{(A - B)}{C} \times D \times 5,2 \times 10^3 \quad (24)$$

A = mL de AgNO₃ usado para titular a amostra

B = mL de AgNO₃ usado para titular o branco

C = mL de amostra titulada

D = normalidade do AgNO₃

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da água de lavagem

Em um processo de eletrodeposição de cádmio a partir de banhos alcalinos a base de cianeto é de se esperar que a água de lavagem seja caracterizada pela presença de cádmio e cianeto, constituintes do banho de deposição que são arrastados para a água de lavagem após a deposição do metal sobre as peças metálicas. No entanto, muitos processos galvânicos possuem em sua linha de produção outros banhos cujas peças podem também ser enxaguadas nesta mesma água de lavagem. Desta maneira, além de cádmio e cianeto outros metais podem estar eventualmente presentes nesta água de lavagem.

5.1.1 Concentração de metais na água de lavagem

Na análise de metais realizada na água de lavagem industrial foram encontrados, além de cádmio, outros íons metálicos em menor concentração como cromo, alumínio, prata, ferro, níquel, cobre, chumbo e zinco. Pode-se observar, a partir da figura 19, que a concentração de cada metal varia de acordo com a amostra analisada. Como cada amostra representa uma determinada hora e um determinado dia de coleta essa diferença de concentração pode surgir de possíveis variações no processo como o número de peças lavadas por unidade de tempo, o volume de água limpa na alimentação do sistema, a geometria das peças que podem levar a um maior ou menor arraste do banho de deposição e a composição do banho.

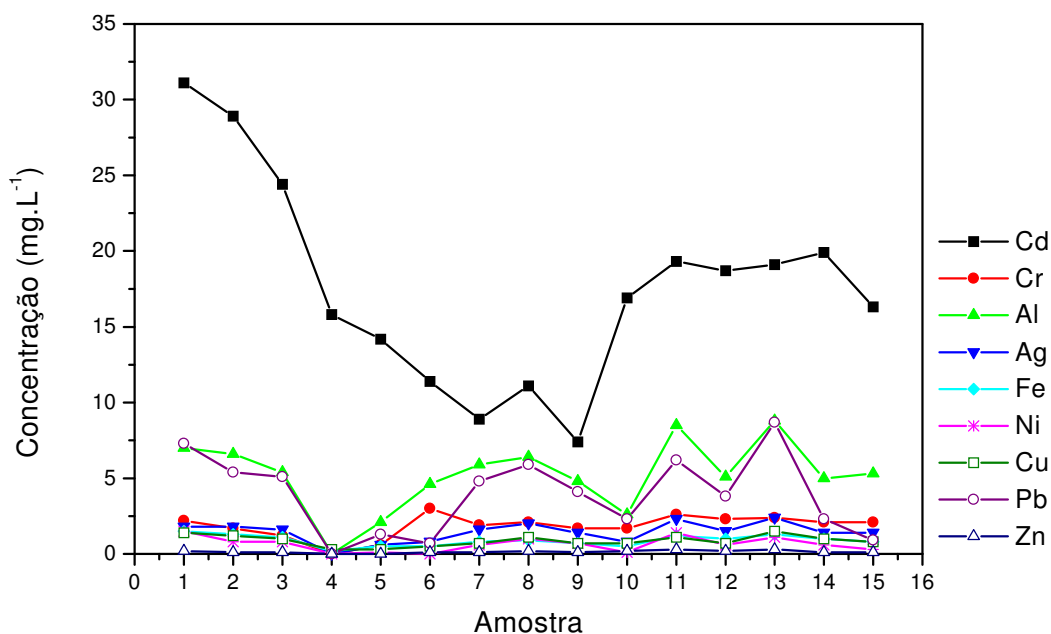


Figura 19. Concentração dos metais presentes na água de lavagem industrial.

O cádmio é o metal em maior concentração, o que pode ser atribuído ao maior enxágüe de peças do banho de cádmio, seguido do alumínio e de chumbo. Os demais metais (cromo, prata, ferro, níquel, cobre e zinco) são encontrados em menor concentração. A média das concentrações dos metais e os valores de mínimos e máximos encontrados estão expressos na tabela 9.

Tabela 9. Valores de mínimo, máximo e médios das concentrações dos metais na água de lavagem industrial.

Parâmetro	Concentração (mg.L ⁻¹)								
	Cd	Cr	Al	Ag	Fe	Ni	Cu	Pb	Zn
Máximo	31,1	3,0	8,8	2,4	1,5	1,5	1,5	8,7	0,3
Mínimo	7,4	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,0
Média	17,6	1,8	5,2	1,4	0,8	0,6	0,8	3,9	0,1

5.1.2 Concentração de cianeto na água de lavagem

Como o banho de cádmio é um banho alcalino à base de cianeto é de se esperar que o cianeto também esteja presente na água de lavagem causado pelo arraste do banho. Para todas as amostras foi determinada a concentração de cianeto livre através de titulação com nitrato de prata, que permite determinar também o cianeto que está complexado com o cádmio e com o zinco. Como para os metais a concentração de cianeto livre varia de acordo com a amostra analisada e conseqüentemente da hora e do dia da coleta. Os valores de mínimo e de máximo obtidos foram respectivamente 7,3 mg.L⁻¹ e 34,8 mg.L⁻¹. A concentração média foi de 16,3 mg.L⁻¹.

A concentração de cianeto total presente na água de lavagem foi primeiramente calculada teoricamente supondo-se que todos os metais presentes, exceto o alumínio e o chumbo, estivessem complexados com cianeto. Para isso utilizou-se o valor médio de concentração para cada metal expresso na tabela, baseado nas suas formas mais estáveis em solução. Para essas concentrações médias, obteve-se um valor de 28,07 mg.L⁻¹, conforme tabela 10. Contudo esta é só uma aproximação, pois existem outras formas que o cianeto pode ser encontrado em solução, como por exemplo os tiocianatos (SCN).

Tabela 10. Concentração teórica de cianeto total estimada para a água de lavagem.

Complexo	CN Total (mg.L ⁻¹)
Cr(CN) ₆ ⁻³	5,52
Fe(CN) ₆ ⁻⁴	2,49
Ni(CN) ₄ ⁻²	1,13
Cu(CN) ₄ ⁻³	1,42
Ag(CN) ₃ ⁻²	1,03
Zn(CN) ₄ ⁻²	0,22
Cd(CN) ₄ ⁻²	16,25
	28,07

Para avaliar a aproximação teórica realizada, outra amostra foi coletada e determinada a concentração de cianeto total através de prévia destilação, cianeto livre e cádmio. Os valores obtidos foram 19,2 mg.L⁻¹; 9,8 mg.L⁻¹ e 13,6 mg.L⁻¹, respectivamente. Considerando os dados médios obtidos para cádmio e a aproximação para cianeto total anterior, podemos observar que a aproximação não foge muito dos dados reais obtidos. Teoricamente, considerando somente a concentração de cádmio, para uma concentração de 13,6 mg.L⁻¹ de cádmio a água deveria ter 21,8 mg.L⁻¹ de cianeto total. Comparando com o valor real de cianeto total obtido de 19,2 mg.L⁻¹ há aproximadamente 12% de erro em relação a aproximação realizada. Estas concentrações de cádmio e cianeto na água de lavagem levam a uma relação molar de Cd:CN conforme a tabela 11.

Tabela 11. Concentração média de cádmio e cianeto total e a relação molar entre cianeto e cádmio.

	Cd (mg.L ⁻¹)	CN Total (mg.L ⁻¹)	[CN]:[Cd]
Teórico	17,6	28,1	6,9
Real	13,6	19,2	6,1
Banho	26,3	55,7	9,2

Considerando a possível variação na composição da água de lavagem em relação à concentração de metais e de cianeto os ensaios foram conduzidos utilizando diluições a partir da composição do banho de cádmio mantendo a relação molar de CN:Cd de 9,2.

5.2 Ensaio preliminar em célula de cinco compartimentos

Como a concentração de cádmio encontrada na água de lavagem variou aproximadamente entre 10 e 30 mg.L⁻¹ realizou-se um ensaio preliminar na célula de eletrodialise de cinco compartimentos com uma solução de 10 mg.L⁻¹ de cádmio mantendo a relação para os demais componentes do banho, ou seja, 21 mg.L⁻¹ de cianeto e 0,00018 M de NaOH (solução A). Este ensaio foi realizado para verificar a possibilidade de utilizar uma solução com uma concentração aproximada a uma possível composição real da água de lavagem de um processo

industrial. Esta solução era circulada no compartimento diluído central da célula de eletrodiálise enquanto no compartimento concentrado anódico e concentrado catódico circulavam soluções de 0,1 M de NaOH e nos compartimentos dos eletrodos uma solução de Na₂SO₄ 5%.

Os resultados obtidos para este sistema demonstraram condições desfavoráveis para o desenvolvimento do estudo uma vez que o potencial gerado pelo sistema atinge o limite máximo da fonte de corrente usada (aproximadamente 80 V) ao aplicar o mínimo de corrente elétrica (aproximadamente 47 mA). Esta condição desfavorável apresentada para este sistema pode ocorrer também, por exemplo, em uma planta piloto de eletrodiálise. Uma planta piloto de eletrodiálise da marca Tecnoimpiantl Modelo TI-1624 apresenta como sistema elétrico a capacidade máxima de corrente de 15 A e máxima de potencial de 40 V o que tornaria técnica e economicamente inviável a utilização de uma solução com estas concentrações. Desta maneira, inicialmente procurou-se encontrar soluções com concentrações favoráveis para o desenvolvimento do estudo. Para isto, foram desenvolvidas células de dois e três compartimentos para a realização de curvas de polarização que são capazes de oferecer um conhecimento prévio do comportamento do potencial em função da corrente elétrica aplicada do sistema.

5.3 Curvas de Polarização

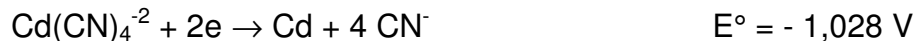
As curvas de polarização foram realizadas de acordo com a metodologia apresentada na secção 4.2.2.

5.3.1 Célula de dois compartimentos

Esta célula representa o compartimento diluído central e o compartimento concentrado anódico da célula de cinco compartimentos separados pela membrana aniônica Selemion AMV. Foram realizadas curvas variando a concentração no compartimento anódico e catódico da célula. No compartimento catódico foram utilizadas as soluções A (10 mg.L⁻¹ Cd, 21 mg.L⁻¹ CN e 0,00018 M

NaOH), B (100 mg.L⁻¹ Cd, 210 mg.L⁻¹ CN e 0,0018 M NaOH) e C (1000 mg.L⁻¹ Cd, 2100 mg.L⁻¹ CN e 0,018 M NaOH). No compartimento anódico foram utilizadas as soluções J (NaOH 0,01 M), K (NaOH 0,1 M) e L (NaOH 1 M).

Em todos os ensaios realizados com este tipo de célula ocorreu deposição de cádmio sobre o cátodo, exceto para os estudos realizados com a solução A que pode ser atribuído ao fato do potencial atingir o limite máximo da fonte de corrente ao aplicar o mínimo de corrente. Para o sistema CK ocorreu aproximadamente uma deposição de 30% do cádmio inicialmente presente na solução. Esta deposição ocorre uma vez que a solução de cádmio está em contato com o cátodo, onde ocorre a redução de cádmio segundo a equação:



Devido à ocorrência de deposição de cádmio sobre o cátodo colocou-se um compartimento intermediário entre os dois compartimentos, onde o compartimento catódico é separado do compartimento intermediário por uma membrana catiônica (célula de três compartimentos). Como a solução contendo cádmio é colocada no compartimento intermediário, evita-se o contato de cádmio com o cátodo e conseqüentemente a deposição.

No entanto as características apresentadas pelo potencial total da célula em função da densidade de corrente aplicada nos experimentos realizados com a célula de dois compartimentos ofereceram informações valiosas para o estudo mais cuidadoso na célula de três compartimentos. O comportamento do potencial total da célula de dois compartimentos em função da corrente aplicada, onde estão incluídas as contribuições dos eletrodos, da membrana aniônica e das soluções pode ser observado na figura 20.

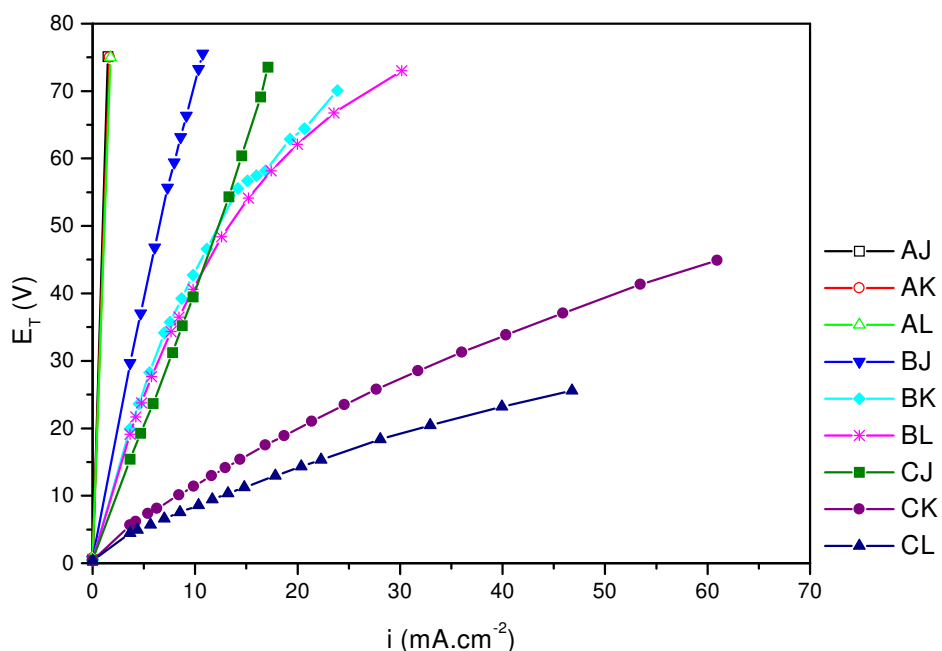


Figura 20. Curvas corrente versus potencial total da célula de dois compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento catódico (A): Solução A; (B): Solução B; (C): Solução C. Compartimento anódico (J): Solução J; (K): Solução K; (L): Solução L.

Pode-se observar que a concentração total das espécies iônicas nas soluções em ambos os compartimentos da célula influencia no potencial total da célula. O potencial da célula aumenta quase que linearmente com o aumento da densidade de corrente para todos os sistemas estudados e quanto mais concentrada as soluções em ambos os compartimentos mais baixos os valores de potencial obtidos. Mesmo aumentando a concentração de hidróxido de sódio no compartimento anódico de 0,1 M (solução K) para 1 M (solução L) o potencial da célula se mantém elevado para a solução A. No entanto, aumentando a concentração da solução no compartimento catódico (soluções B e C) a concentração de hidróxido de sódio no compartimento anódico influencia no potencial da célula. Soluções de 0,01 M apresentam potenciais elevados em relação às soluções de 0,1 M e 1 M, no entanto o potencial observado entre as soluções de 0,1 M e 1 M não apresenta diferenças significativas.

Pode-se observar também que o potencial da célula para uma mesma concentração de hidróxido de sódio diminui com o aumento da concentração da solução no compartimento catódico e dependendo da relação entre as soluções nos dois compartimentos obtemos valores de potenciais equivalentes, com é o caso dos sistemas CJ e BK, onde temos para o sistema CJ uma solução 10 vezes mais concentrada no compartimento catódico que o sistema BK porém 10 vezes mais diluída no compartimento anódico que o sistema BK.

Este comportamento está relacionado diretamente com a condutividade das soluções, uma vez que soluções mais concentradas apresentam uma condutividade maior e conseqüentemente carregam mais corrente devido a presença de mais íons dissolvidos na solução. A tabela 12 apresenta a respectiva condutividade apresentada pelas soluções.

Tabela 12. Condutividade das soluções empregadas nas curvas de polarização da célula de dois compartimentos.

Solução	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
A	0,11
B	1,4
C	13,7
J	2,0
K	21,1
L	117,1

Isto pode ser usado para explicar a equivalência do comportamento do potencial versus a densidade corrente para os sistemas CJ e BK.

O comportamento do potencial da membrana apresenta a mesma tendência do potencial total da célula, ou seja, diminui com o aumento da concentração das soluções e aumenta com o aumento da densidade de corrente como pode ser observado na figura 21. Pode-se observar que o potencial atribuído à membrana é bem inferior ao potencial total da célula, o que indica que a contribuição das soluções no potencial total da célula é superior a contribuição da membrana.

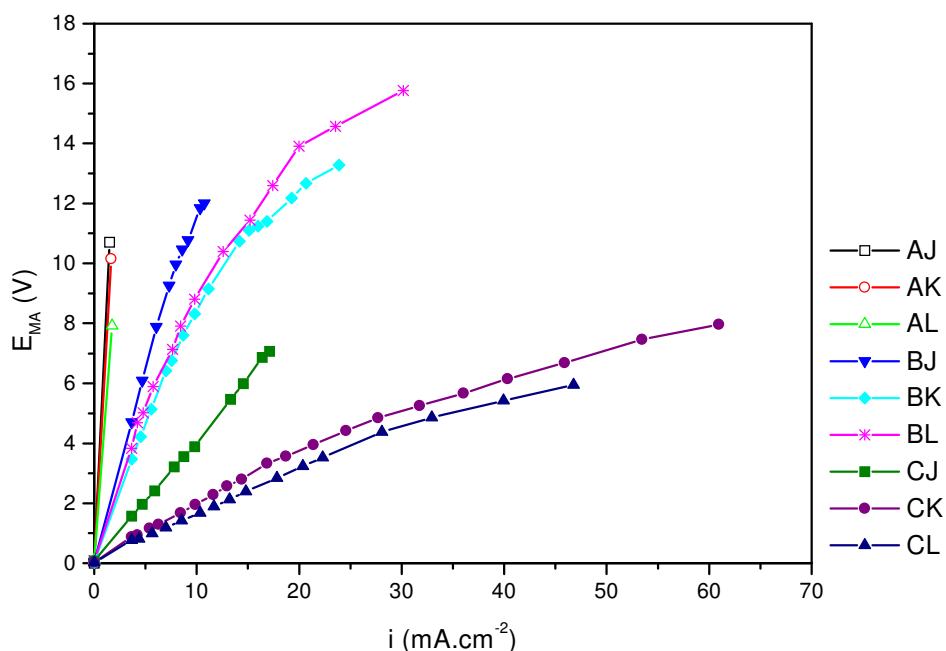


Figura 21. Curvas corrente versus potencial da membrana aniônica da célula de dois compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento catódico (A): Solução A; (B): Solução B; (C): Solução C. Compartimento anódico (J): Solução J; (K): Solução K; (L): Solução L.

5.3.2 Célula de três compartimentos

Esta célula representa o compartimento diluído central e os compartimentos concentrado anódico e catódico da célula de cinco compartimentos separados pela membrana aniônica Selemion AMV e catiônica Nafion 450.

Como os ensaios na célula de dois compartimentos ofereceram informações importantes estas foram consideradas para o planejamento dos estudos na célula de três compartimentos. Foram descartadas as soluções A, B e J, as quais apresentaram potenciais elevados. Foi descartada também a solução L, pois a diferença de potencial observado em relação à solução K não é significativa além do que, com o emprego de soluções fortemente alcalinas, há o perigo de ocorrer rápida degradação das membranas aniônicas, conforme discutido na secção 3.6. Portanto é preferível trabalhar com soluções alcalinas

menos concentradas. Em relação a um possível reaproveitamento desta solução no banho de cádmio, devemos considerar também que o teor de hidróxido de sódio não pode estar presente em grande excesso, pois resulta em um campo de brilho muito estreito no eletrodepósito obtido.

Desta maneira, foram realizadas curvas variando a concentração no compartimento intermediário e nos compartimentos anódico e catódico da célula. No compartimento central foram utilizadas as soluções C (1000 mg.L⁻¹ Cd, 2100 mg.L⁻¹ CN e 0,018 M NaOH), D (1000 mg.L⁻¹ Cd, 2100 mg.L⁻¹ CN e 0,054 M NaOH) e F (3000 mg.L⁻¹ Cd, 6300 mg.L⁻¹ CN e 0,054 M NaOH). Nos compartimentos anódico e catódico sempre foram usadas soluções com as mesmas concentrações, as quais foram: solução M (NaOH 0,018 M), N (NaOH 0,054 M) e O (NaOH 0,108 M). O comportamento do potencial total da célula de três compartimentos em função da densidade corrente aplicada pode ser observado na figura 22.

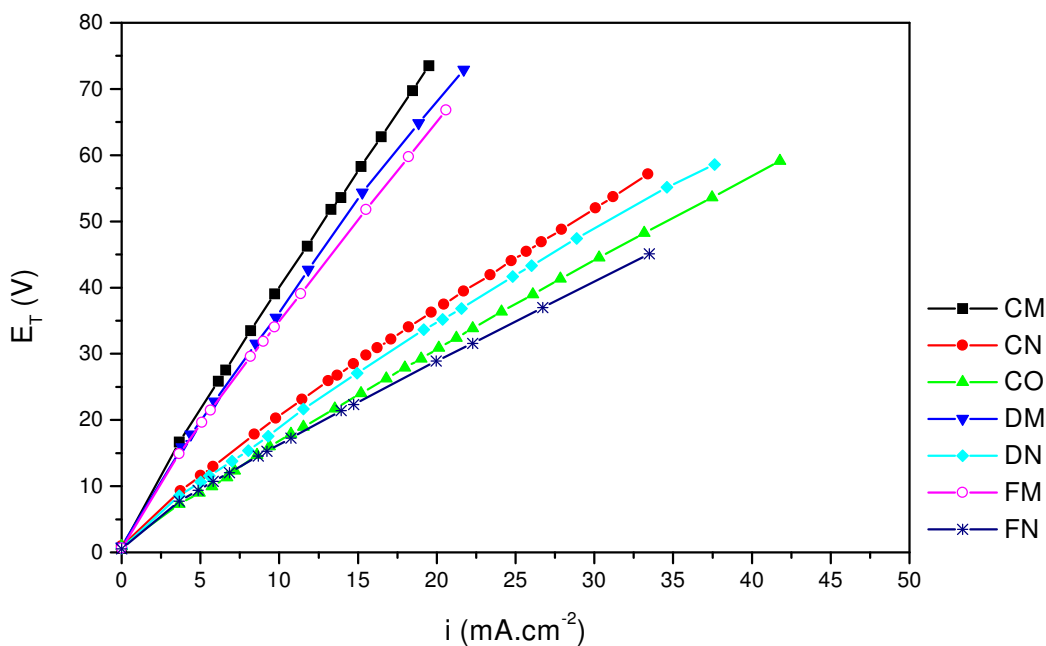


Figura 22. Curvas corrente versus potencial total da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.

Pode-se observar que o comportamento é semelhante ao observado na célula de dois compartimentos. Quanto maior for a concentração total das espécies iônicas nas soluções menores os valores de potencial obtidos. Quando aumentamos a concentração de hidróxido de sódio e mantemos a concentração de cádmio e cianeto (curvas DM e DN comparadas as curvas CM e CN) há uma diminuição adicional no potencial da célula, o mesmo ocorre se aumentarmos a concentração de cádmio e cianeto e mantivermos a concentração de hidróxido de sódio (curvas FM e FN comparadas as curvas DM e DN).

O comportamento do potencial na interface da membrana, representado na figura 23, apresenta a mesma tendência que o potencial total da célula em relação às soluções onde ocorre um aumento da concentração total das espécies iônicas nas soluções ou então aumentamos a concentração de hidróxido de sódio. Porém pode-se observar que o potencial da membrana se inverte em relação ao potencial total da célula quando mantemos a mesma concentração de hidróxido de sódio e aumentamos a concentração de cádmio e cianeto (curvas FM e FN comparadas as curvas DM e DN). Neste caso o potencial da membrana é maior para uma concentração maior de cádmio e cianeto.

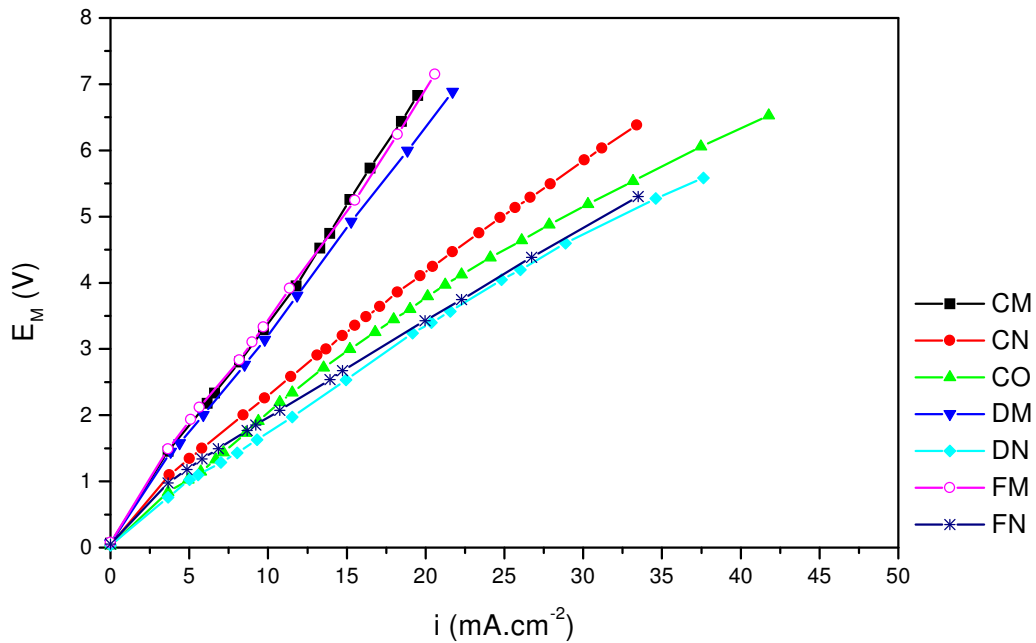


Figura 23. Curvas corrente versus potencial da membrana aniônica na célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.

O aumento na densidade de corrente causa um aumento quase que linear no potencial da membrana e esta linearidade indica que provavelmente não há ocorrência de polarização por concentração e não se atinge a densidade de corrente limite de acordo com a figura 8 (secção 3.5.5.4), o que é confirmado plotando-se a resistência total da célula em função do inverso da corrente ($1/i$). Para todos os sistemas, as curvas permanecem praticamente lineares em toda a sua extensão, como, por exemplo, a curva do sistema CN, apresentada na figura 24, que indica a não ocorrência de polarização por concentração.

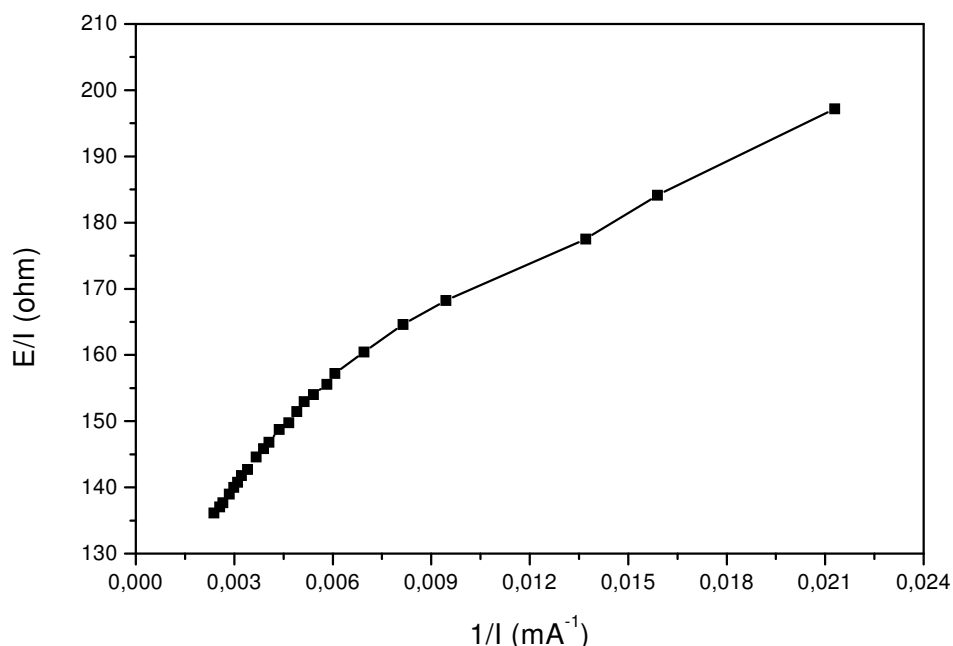


Figura 24. Curva resistência total da célula versus o inverso da corrente (1/l) para a solução C no compartimento intermediário e a solução N no compartimento catódico e no compartimento anódico da célula de três compartimentos.

Conforme discutido na secção 3.5.5.1, a resistência aparente em um sistema de eletrodialise inclui as contribuições devidas aos potenciais dos eletrodos e das sobrevoltagens das reações que ocorrem nos eletrodos. Além destas contribuições, a resistência em um sistema de eletrodialise é determinada pela resistência da membrana e pela queda ôhmica nas soluções. Nestes ensaios, a diferença entre o potencial total da célula é igual à queda de potencial observada entre os dois eletrodos. Nesta queda de potencial estão incluídas as contribuições da resistividade das soluções, da resistência da membrana, e de uma eventual polarização por concentração. A diferença entre o potencial observado entre os eletrodos (ECS) colocados nos capilares *Luggin* próximos à interface da membrana e a solução incluem somente a contribuição da resistência da membrana. Pode-se observar, a partir da figura 25, que a resistência total da

célula diminui com o aumento da concentração das soluções e diminui com o aumento da densidade de corrente.

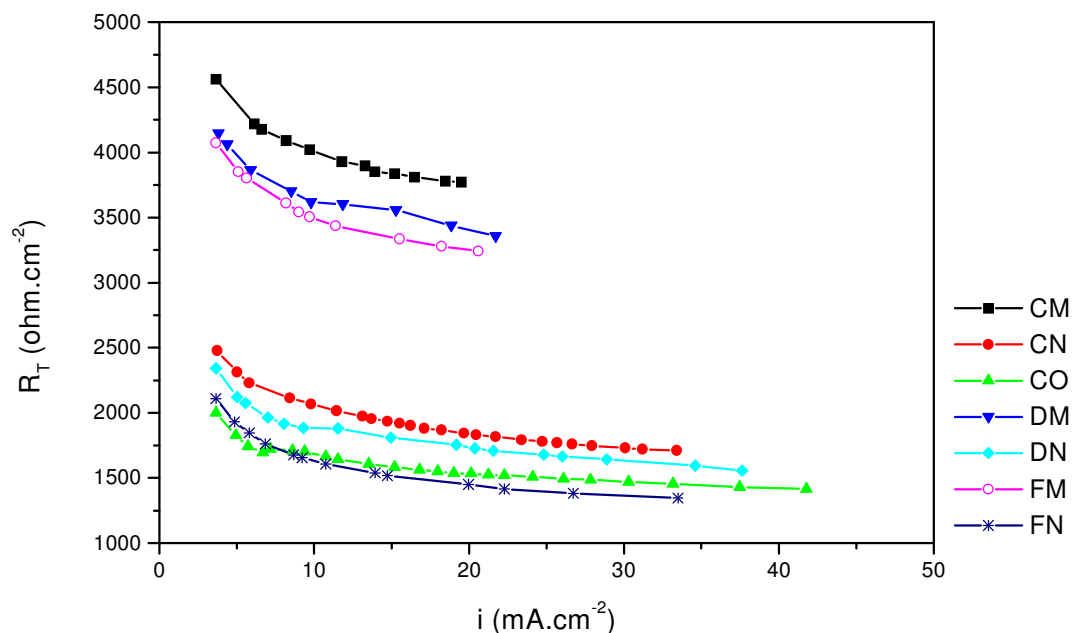


Figura 25. Curvas corrente versus resistência total da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.

Quando consideramos a diferença de concentração total das espécies iônicas a resistência da membrana, apresentada na figura 26, também é menor com o aumento da concentração das soluções. No entanto quando aumentamos a concentração de cádmio e cianeto e mantemos a concentração de hidróxido de sódio (curvas FM e FN comparadas às curvas DM e DN) a resistência da membrana aumenta com o aumento da concentração. Isto pode ser atribuído aos complexos formados na solução. Chiapello e Gal⁸⁰ em estudo realizado em soluções contendo complexos de cianeto de cobre e de zinco demonstram que a resistência da membrana aniônica aumenta com a presença dos complexos. Ortega e colaboradores²¹ demonstram que a resistência da membrana aniônica aumenta devido a formação do complexo $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$.

Quando tem-se maior concentração de hidróxido de sódio e uma mesma concentração de cádmio e cianeto a resistência da membrana diminui, que pode ser atribuído a maior mobilidade do íon OH^- pela membrana aniônica (curvas DM e DN comparadas as curvas CM e CN).

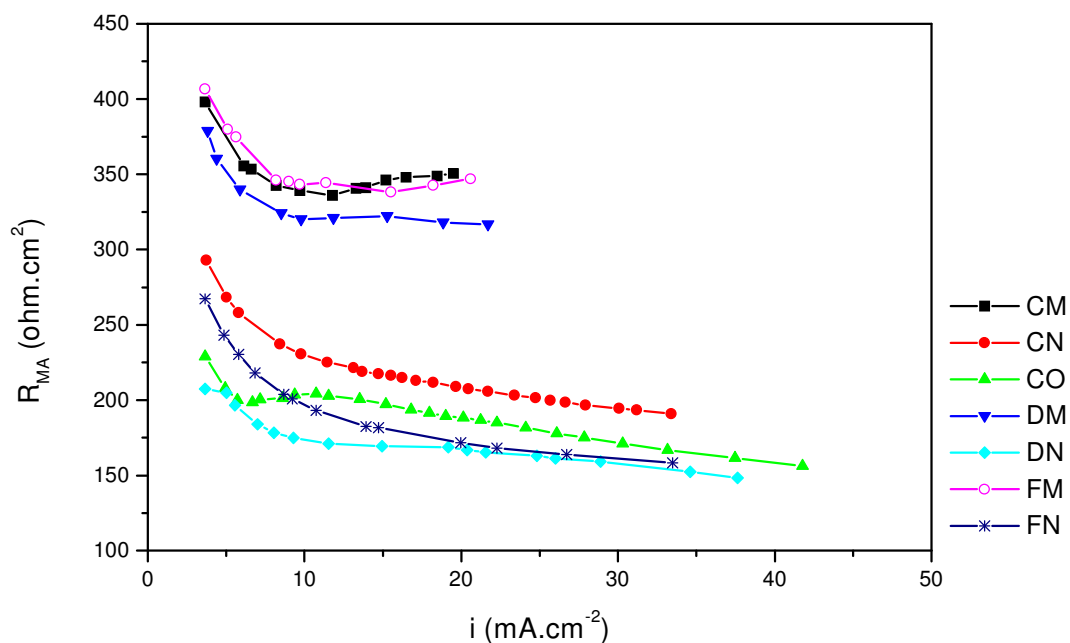


Figura 26. Curvas corrente versus resistência da membrana aniônica da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimentos catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.

A partir da figura 27, podemos observar que a resistência da membrana aniônica representa 8,5 a 12,5 % da resistência total da célula e depende da concentração das soluções. Para soluções mais concentradas a contribuição das membranas é maior que para soluções mais diluídas, uma vez que a resistência das soluções diminui.

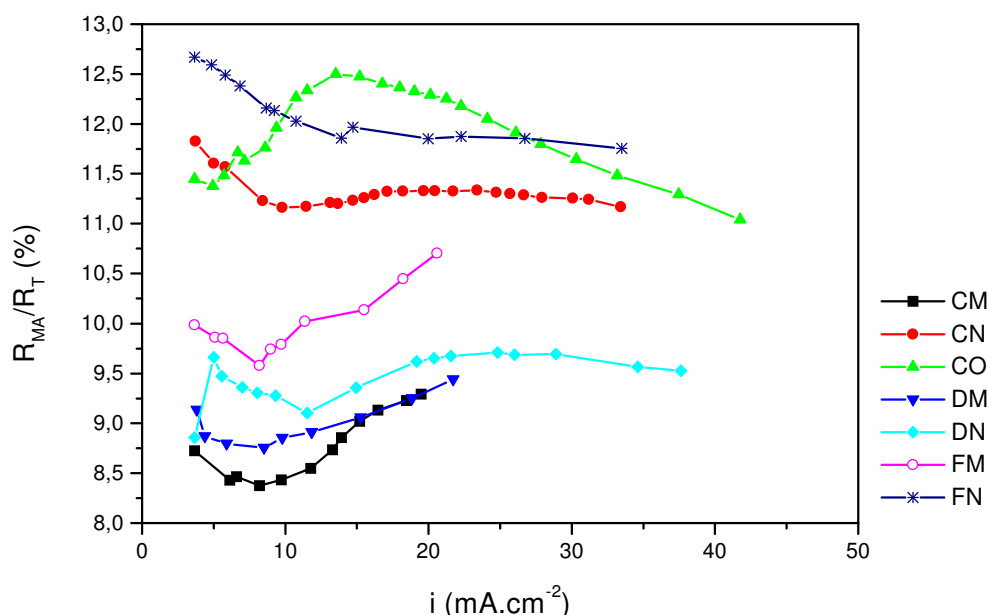


Figura 27. Relação entre a resistência da membrana aniônica e a resistência total da célula de três compartimentos para soluções de diferentes concentrações. Compartimento intermediário (C): Solução C; (D): Solução D; (F): Solução F. Compartimento catódico e anódico (M): Solução M; (N): Solução N; (O): Solução O.

Segundo Gering e Scamehorn⁵⁹ as resistências das membranas são normalmente a menor contribuição da resistência total, mas podem aumentar significativamente se as resistências das soluções forem baixas devido a alta concentração de eletrólitos. No caso da produção de sal a partir da água do mar 40 % da resistência total pode ser atribuída a resistência das membranas.

De acordo com os dados obtidos, pode-se observar que o comportamento do sistema, composto pelas soluções C no compartimento intermediário e a solução N no compartimento catódico e no compartimento anódico da célula, satisfaz as condições necessárias para o desenvolvimento do estudo. Desta maneira, para este sistema verificou-se também o comportamento da membrana catiônica. A partir da figura 28, pode-se observar o comportamento do potencial da membrana aniônica e catiônica em função da densidade de corrente para este sistema.

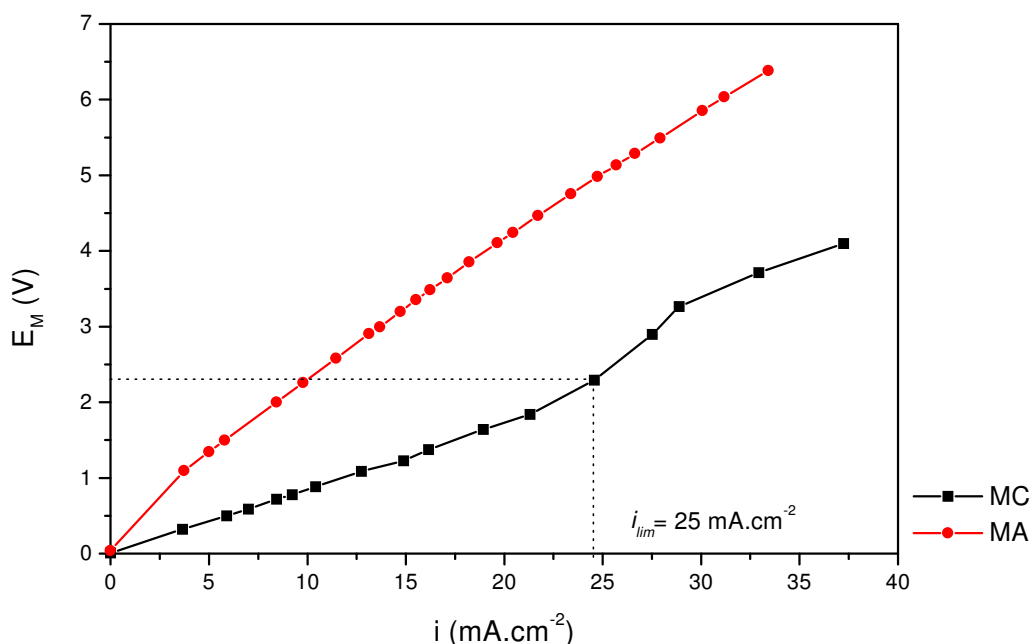


Figura 28. Curva corrente versus potencial da membrana aniônica (MA) e catiônica (MC) da célula de três compartimentos para o sistema CN. Compartimento intermediário (C): Solução C. Compartimentos catódico e anódico (N): Solução N.

Pode-se observar que, ao contrário da membrana aniônica, a membrana catiônica apresenta um patamar característico da ocorrência de polarização por concentração em uma densidade de corrente de aproximadamente $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, de acordo com a figura 8 (secção 3.5.5.4), que caracteriza esta densidade de corrente como densidade de corrente limite.

Segundo Tanaka⁶⁹, a polarização por concentração ocorre mais facilmente sobre a membrana catiônica que sobre uma membrana aniônica. Isto é devido ao número de transporte dos contra-íons na camada limite em contato com a membrana catiônica geralmente ser menor que o número em contato com uma membrana aniônica. É o que acontece no nosso caso, como somente o Na^+ é transportado pela membrana catiônica e sua concentração é menor que a concentração das espécies iônicas que são transportadas pela membrana

aniônica a tendência de ocorrer polarização por concentração sobre a membrana catiônica se torna bem mais evidente.

Pode-se observar, na figura 29, que a resistência da membrana catiônica é praticamente constante aumentando a partir do momento em que se atinge a densidade de corrente limite e é inferior a resistência da membrana aniônica. Conseqüentemente sua contribuição para a resistência total da célula é menor, como pode ser observado na figura 30. Representa aproximadamente 3 - 5% da resistência total da célula enquanto a resistência da membrana aniônica representa 11 – 12%.

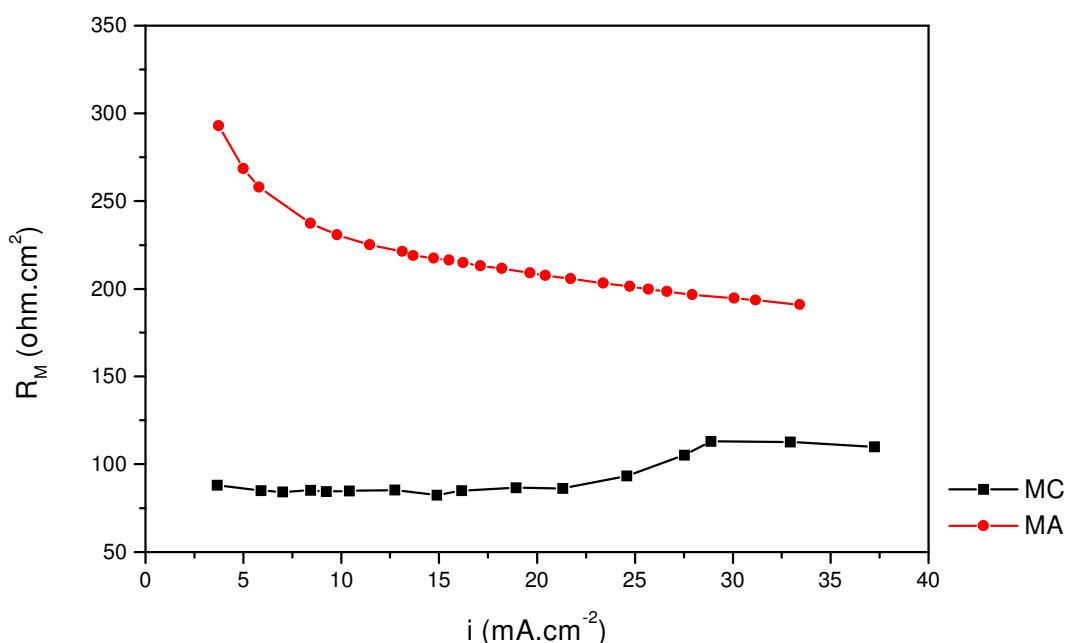


Figura 29. Curva corrente versus resistência da membrana aniônica (MA) e catiônica (MC) da célula de três compartimentos para o sistema CN. Compartimento intermediário (C): Solução C. Compartimentos catódico e anódico (N): Solução N.

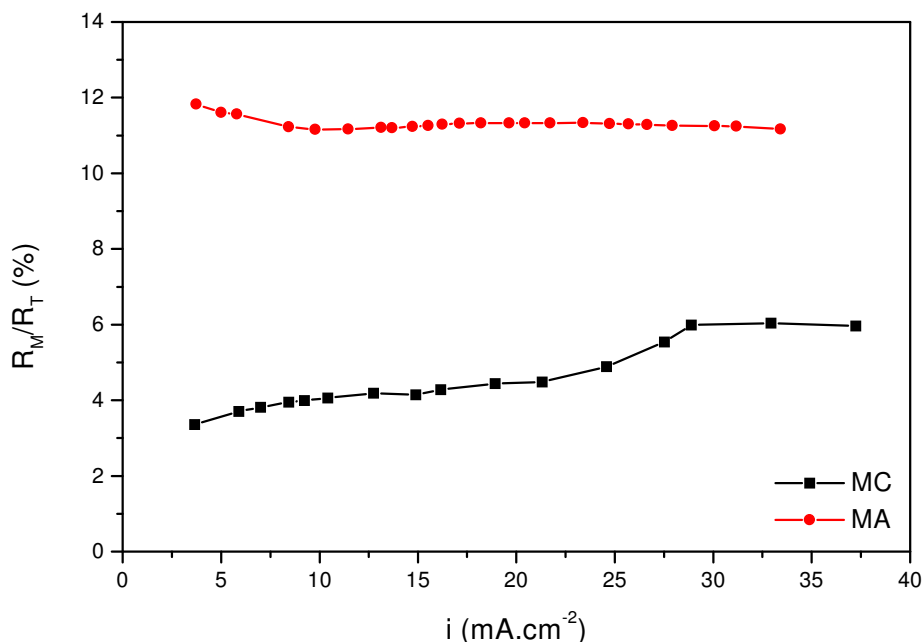


Figura 30. Relação entre a resistência das membranas aniônica (MA) e catiônica (MC) com a resistência total da célula de três compartimentos para o sistema CN. Compartimento intermediário (C): Solução C. Compartimentos catódico e anódico (N): Solução N.

Estes ensaios demonstraram a possibilidade de poder usar o método de curvas de polarização para se obter um conhecimento prévio do comportamento das membranas separando soluções de várias composições e concentrações podendo ser assim uma valiosa ferramenta de pesquisa para o desenvolvimento dos processos de eletrodialise. O estudo cuidadoso destas curvas oferecem um melhor entendimento do que acontece em um sistema de eletrodialise e as características do potencial versus a corrente de um sistema de eletrodialise podem assim ser previstas a partir das características das membranas catiônicas e aniônicas a serem usadas assim como das soluções empregadas.

Na água de lavagem industrial com 10 a 30 mg.L⁻¹ de cádmio, a lavagem das peças deveria minimizar o consumo de água. Portanto, um tanque de recuperação anterior à lavagem das peças deveria ser usado para obter uma concentração maior de cádmio para uma recuperação mais fácil, uma vez que, de

acordo com os resultados obtidos, uma água de lavagem muito diluída (baixa concentração iônica) representa um problema para o tratamento por eletrodiálise.

5.4 Ensaio de eletrodiálise em célula de cinco compartimentos

De acordo com os dados obtidos nas curvas de polarização foram definidas as concentrações das soluções a serem utilizadas em cada compartimento da célula de cinco compartimentos, bem como as densidades de corrente a serem aplicadas. Para o compartimento diluído central utilizaram-se soluções com concentrações mínimas de 1000 mg.L^{-1} de cádmio, 2100 mg.L^{-1} de cianeto e $0,018 \text{ M}$ de NaOH (solução C). Para os compartimentos concentrado catódico e concentrado anódico soluções com concentrações mínimas de $0,054 \text{ M}$ de NaOH (solução N) e para os compartimentos dos eletrodos soluções de Na_2SO_4 5% (apresentam uma alta condutividade elétrica $\approx 37,0 \text{ mS.cm}^{-2}$). Como ocorre a polarização na membrana catiônica em aproximadamente 25 mA.cm^{-2} limitou-se a densidade de corrente máxima em 20 mA.cm^{-2} e como a resistência da célula diminui bruscamente até 10 mA.cm^{-2} mantendo-se praticamente constante a partir desta limitou-se a densidade de corrente mínima em 10 mA.cm^{-2} . Os ensaios de eletrodiálise foram realizados de acordo com a metodologia apresentada na seção 4.2.3. Os resultados foram expressos em termos de extração percentual, ep, conforme definido pela equação 22 (seção 3.5.5.2), e em termos de eficiência de corrente, ec, definida na equação 23 (seção 3.5.5.3).

5.4.1 Ensaio com densidades de corrente de 10, 15 e 20 mA.cm^{-2}

Nos ensaios iniciais realizados na célula de cinco compartimentos foram utilizadas como solução dos eletrodos a solução P (Na_2SO_4 5%), como solução do compartimento diluído central a solução C (1000 mg.L^{-1} de cádmio, 2100 mg.L^{-1} de cianeto e $0,018 \text{ M}$ de NaOH), como solução do compartimento catódico e anódico a solução N (NaOH $0,054 \text{ M}$). Os ensaios foram realizados até quase a extração total das espécies iônicas. Foram aplicadas densidades de corrente de 10 e 20

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Foram avaliados o transporte das espécies iônicas, o pH, a condutividade e o potencial do sistema (medido entre os dois eletrodos de platina) durante 360 minutos para a densidade de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 240 minutos para a densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cada parâmetro foi avaliado em intervalos de tempo pré-definidos durante o ensaio em cada compartimento da célula. O transporte esperado das espécies iônicas presentes nas soluções neste tipo de célula está representado na figura 31.

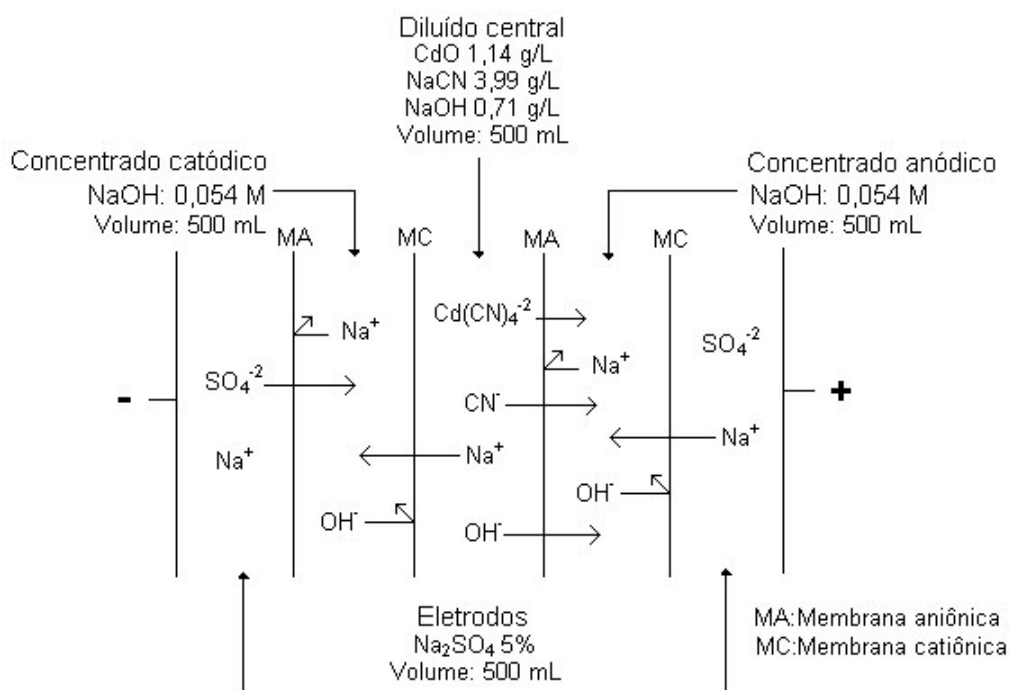


Figura 31. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos.

Para análise de cádmio e cianeto foram coletadas alíquotas a cada hora do compartimento diluído central e dos demais compartimentos foram coletadas alíquotas no início e no final do ensaio.

A tabela 13 apresenta os valores das concentrações em cada compartimento da célula durante o ensaio de 360 minutos aplicando uma densidade de corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabela 13. Concentração de cádmio e cianeto total em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de eletrodialise aplicando uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻².

Tempo (minutos)	Compartimentos/Concentração (mg.L ⁻¹)							
	Catódico		Central		Anódico		Eletrodos	
	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}
0	0,0	0,0	891,0	1948,3	0,0	0,0	0,0	0,0
60			788,0	1648,7				
120			716,4	1376,2				
180			661,1	1161,7				
240			605,8	876,7				
300			498,9	657,5				
360	0,0	0,0	372,5	453,4	512,5	1519,8	0,0	0,0

Pode-se observar que o transporte de cádmio e cianeto ocorre unicamente através da membrana aniônica em direção ao ânodo, confirmando o caráter negativo das espécies iônicas em solução. Estas espécies iônicas são barradas pela membrana catiônica do compartimento concentrado anódico ocorrendo um enriquecimento de cádmio e cianeto neste compartimento.

A possibilidade de se ter mais de uma forma de complexos de cádmio em solução faz com que seja necessária uma análise cuidadosa das condições de ensaio no cálculo da extração percentual e principalmente da eficiência de corrente. Segundo os estudos realizados por diferentes pesquisadores (secção 3.2.1), as formas de complexos de cádmio mais prováveis a serem encontradas em solução podem ser: Cd(CN)⁺, CdCN₂, Cd(CN)₃⁻¹, Cd(CN)₄⁻² e Cd(CN)₆⁻³. Estes complexos não apresentam um único valor de equivalente grama, sendo assim, é importante saber qual das espécies iônicas será predominante na solução, para que seja tomada como referência para os cálculos. De acordo com Prytz e Osterud¹⁸ no intervalo Cd:CN 1:4 e Cd:CN 1:20 o complexo Cd(CN)₄⁻² deve predominar. Flengas¹⁹ sugere que com excesso de cianeto todo o cádmio está complexado na forma de Cd(CN)₄⁻². Ortega e colaboradores²¹ sugerem que o Cd(CN)₄⁻² se forma em grande excesso de cianeto a um pH da solução superior a

10. Koivula²² demonstra que para um sistema Cd:CN 1:10 95% de cádmio está sob a forma de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$. Como em nosso estudo o pH da solução de cádmio e cianeto sempre esteve acima de 10 e a relação molar entre o cádmio e o cianeto sempre esteve acima de 1:4 o complexo $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ foi tomado como a única espécie presente, para fins de cálculo. O cianeto presente em excesso deve estar presente na forma de CN^- , a qual foi calculada a partir da concentração de cádmio e cianeto excedente para formação do complexo $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$. O cádmio também não forma compostos solúveis com o hidróxido, como é o caso do zinco e do alumínio.

A figura 32 apresenta os respectivos valores de extração percentual para $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e CN^- durante 360 minutos de eletrodialise aplicando uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

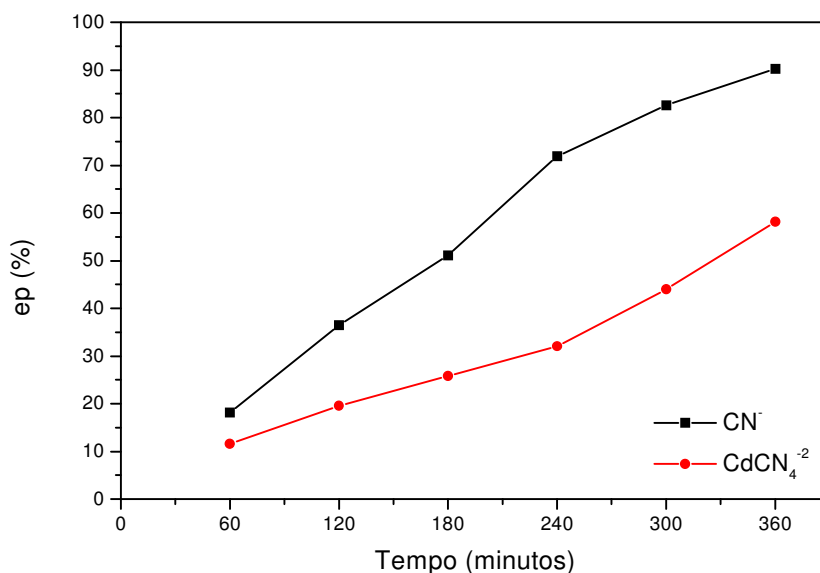


Figura 32. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e CN^- durante 360 minutos de eletrodialise aplicando uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

Pode-se observar que a extração percentual das espécies iônicas aumenta com o aumento do tempo de ensaio e que a extração do íon CN^- é superior a do íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$. Como o íon complexo é mais volumoso que o íon cianeto é de se esperar que o seu transporte através da membrana aniônica seja dificultado.

Esta característica no transporte destas duas espécies causa uma diminuição na relação molar entre cádmio e cianeto, como pode ser observado na figura 33.

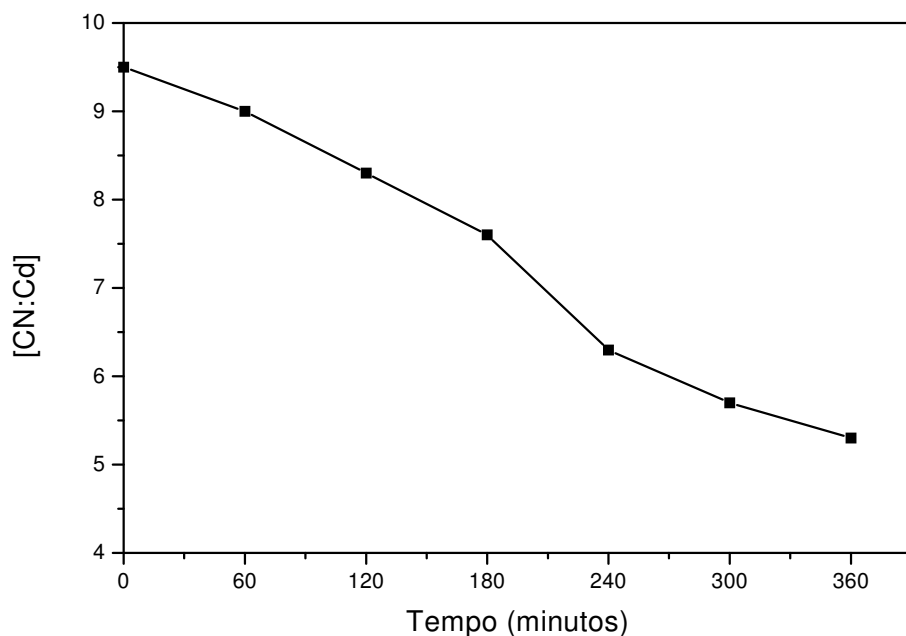


Figura 33. Relação molar entre cádmio e cianeto para a solução do compartimento diluído central da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

Com a eliminação das espécies iônicas no decorrer do ensaio ocorre também uma variação do pH e da condutividade das soluções nos diferentes compartimentos da célula assim como um aumento no potencial total da célula, como mostra as figuras 34, 35 e 36.

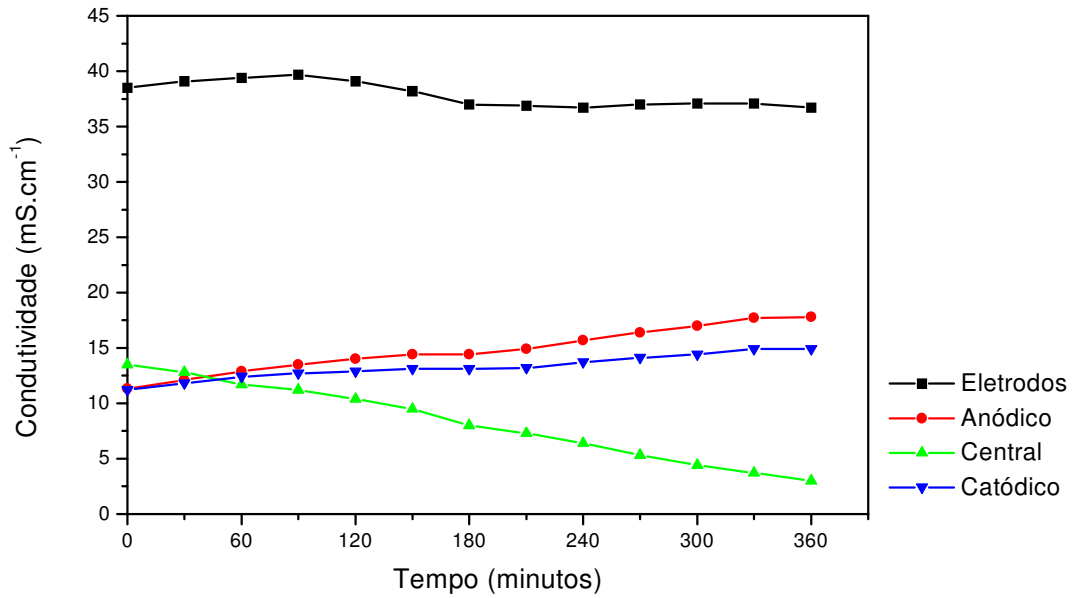


Figura 34. Variação da condutividade das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

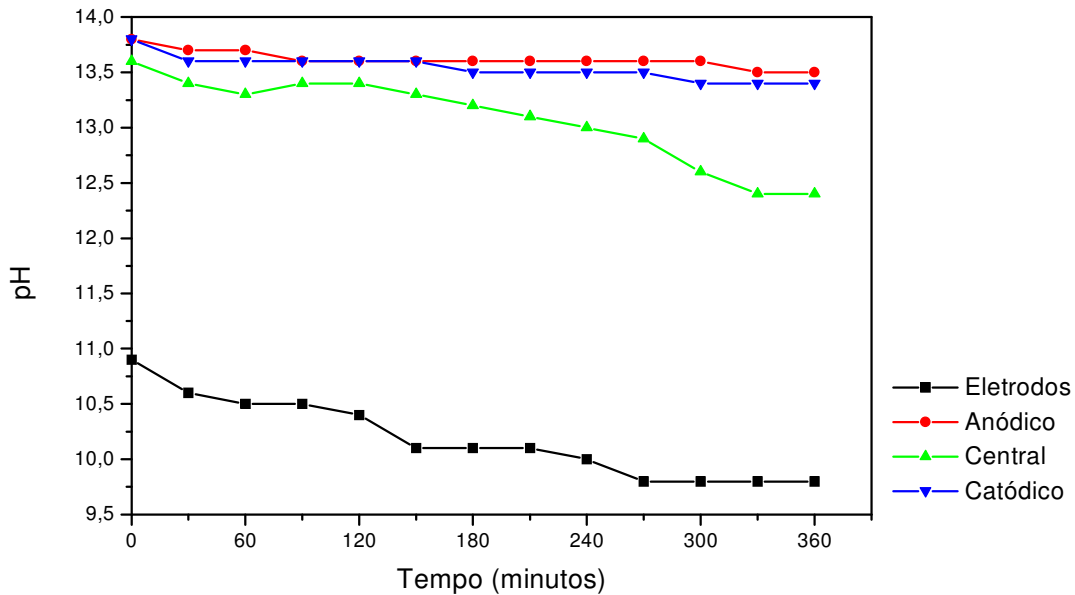


Figura 35. Variação do pH das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

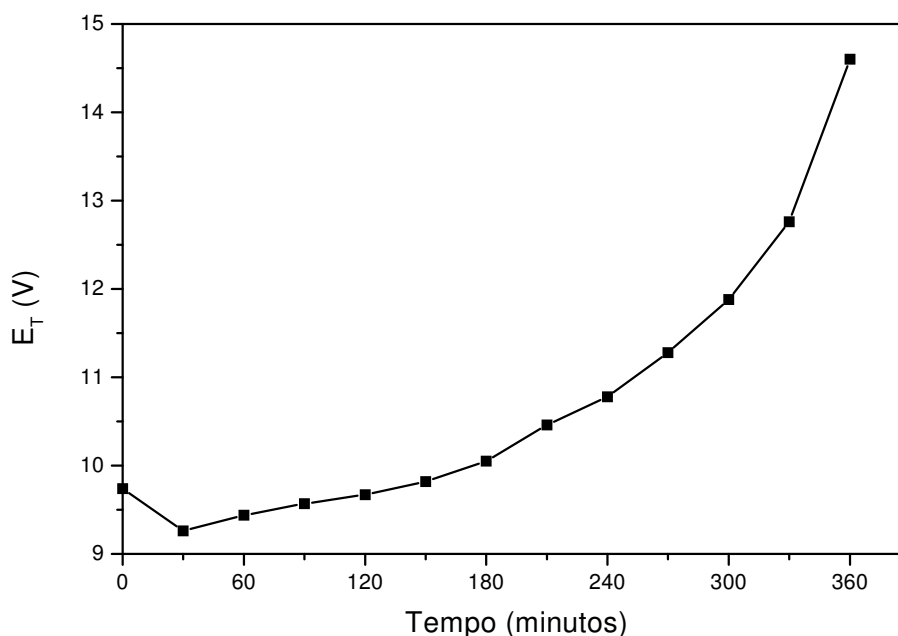


Figura 36. Variação do potencial total da célula de cinco compartimentos durante 360 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

O decréscimo da condutividade no compartimento diluído central da célula indica a remoção de Cd(CN)_4^{-2} , CN^- , Na^+ e OH^- . O aumento da condutividade no compartimento concentrado anódico pode ser atribuído ao transporte de Na^+ do compartimento dos eletrodos e de Cd(CN)_4^{-2} , CN^- e OH^- do compartimento diluído central. O aumento da condutividade do compartimento concentrado catódico pode ser atribuído ao transporte de SO_4^{-2} do compartimento dos eletrodos e de Na^+ do compartimento diluído central. O potencial da célula tem menor taxa de aumento até aproximadamente 180 minutos e a partir deste tempo começa a apresentar uma taxa de aumento maior o que pode ser atribuído a um aumento na resistência da solução do compartimento diluído uma vez que com o decorrer do ensaio ocorre uma diminuição das espécies iônicas na solução e conseqüentemente da condutividade da solução. O pH da solução dos compartimentos concentrado catódico e anódico não apresentam variação significativa enquanto o pH da solução do compartimento diluído central e dos eletrodos apresenta uma pequena diminuição com o decorrer do ensaio. Devido

às reações que ocorrem nos eletrodos e com o eventual decréscimo do pH da solução dos eletrodos este era eventualmente ajustado acima de 10 com a adição de hidróxido de sódio para evitar, em qualquer problema que possa eventualmente ocorrer na célula, a formação de HCN que é altamente volátil e letal. O decréscimo do pH para os compartimentos dos eletrodos pode estar associado às reações 14 e 17 apresentadas no item 3.5.2. que ocorrem sobre o cátodo e o ânodo.

A tabela 14 apresenta os valores das concentrações em cada compartimento da célula durante o ensaio de 240 minutos aplicando uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} .

Tabela 14. Concentração de cádmio e cianeto total em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de eletrodiálise com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} .

Tempo (minutos)	Concentração (mg.L^{-1})							
	Catódico		Central		Anódico		Eletrodos	
	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}
0	0,0	0,0	922,8	1971,9	0,0	0,0	0,0	0,0
60			768,4	1474,9				
120			649,7	1035,9				
180			440,5	599,0				
240	0,0	0,0	134,6	138,4	730,3	1858,4	0,0	0,0

Com o aumento da densidade de corrente aumenta a extração percentual das espécies iônicas, como pode ser observado na figura 37.

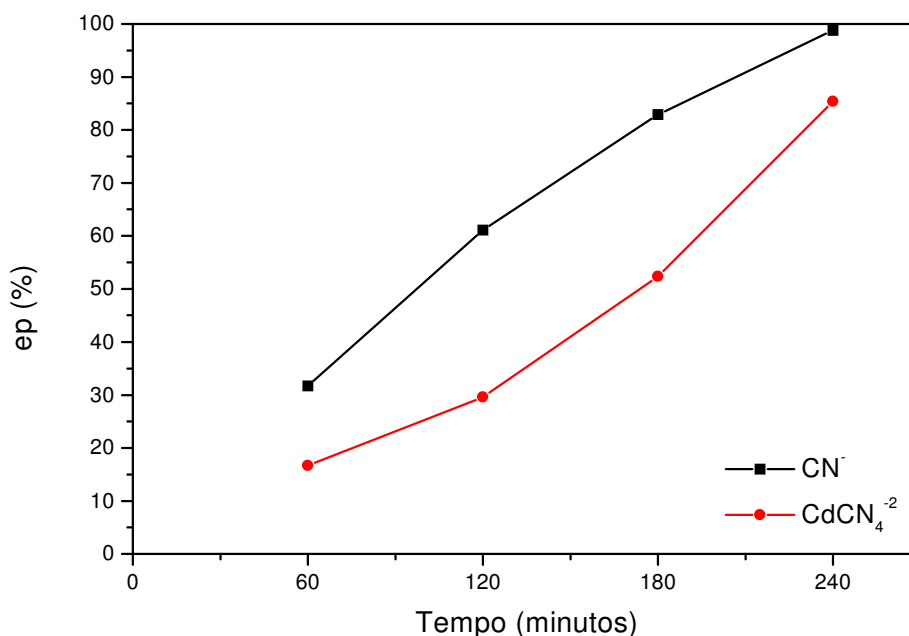


Figura 37. Extração percentual de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e CN^- durante 240 minutos de eletrodialise aplicando uma densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Em 240 minutos de ensaio com uma densidade corrente de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ temos uma extração percentual de 71,9 % de CN^- e 32% de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ enquanto que com uma densidade corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ temos uma extração percentual de 98,8% de CN^- e 85,4% de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$. Este aumento na extração percentual das espécies iônicas causa conseqüentemente uma variação mais acentuada na condutividade, no pH, na relação molar entre cádmio e cianeto e no potencial total da célula, como pode-se ser observado nas figuras 38, 39, 40 e 41.

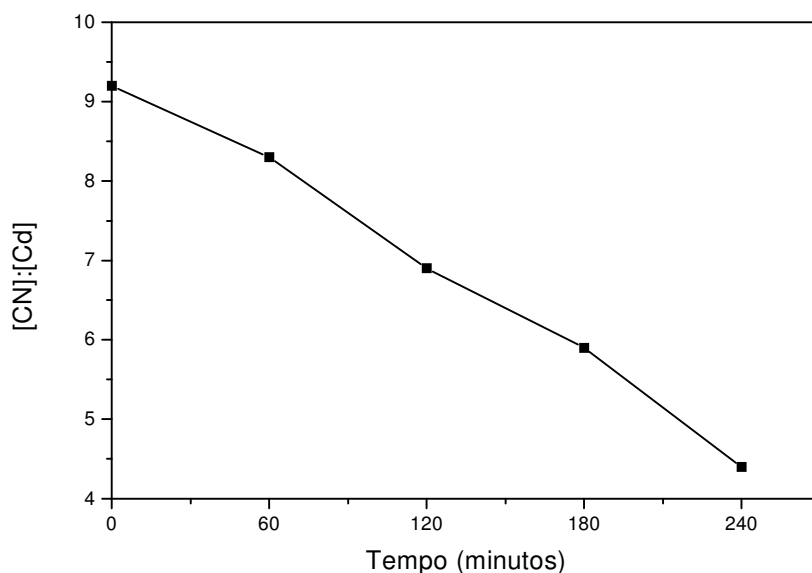


Figura 38. Relação molar entre cádmio e cianeto para a solução do compartimento diluído central da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} .

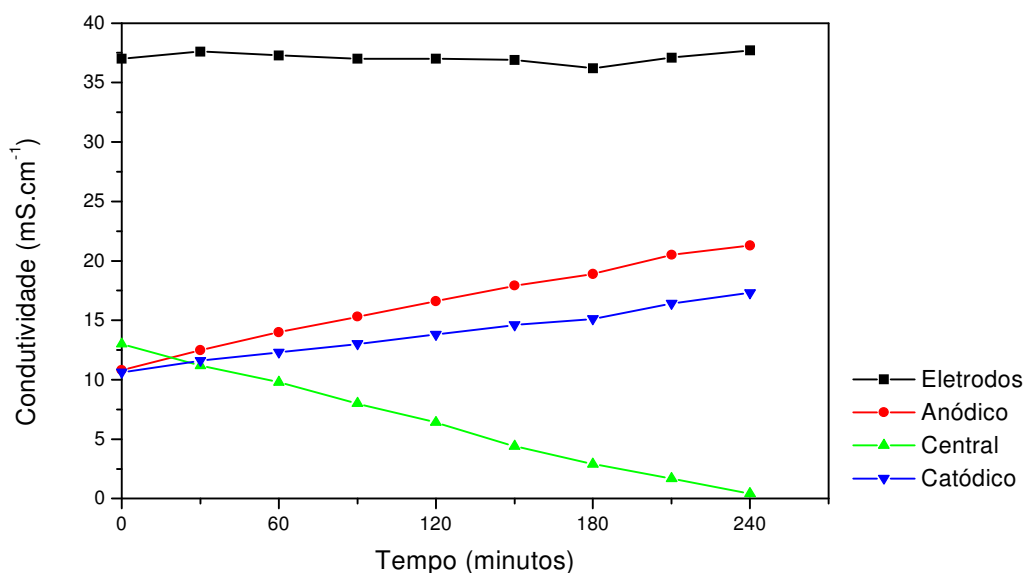


Figura 39. Variação da condutividade das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} .

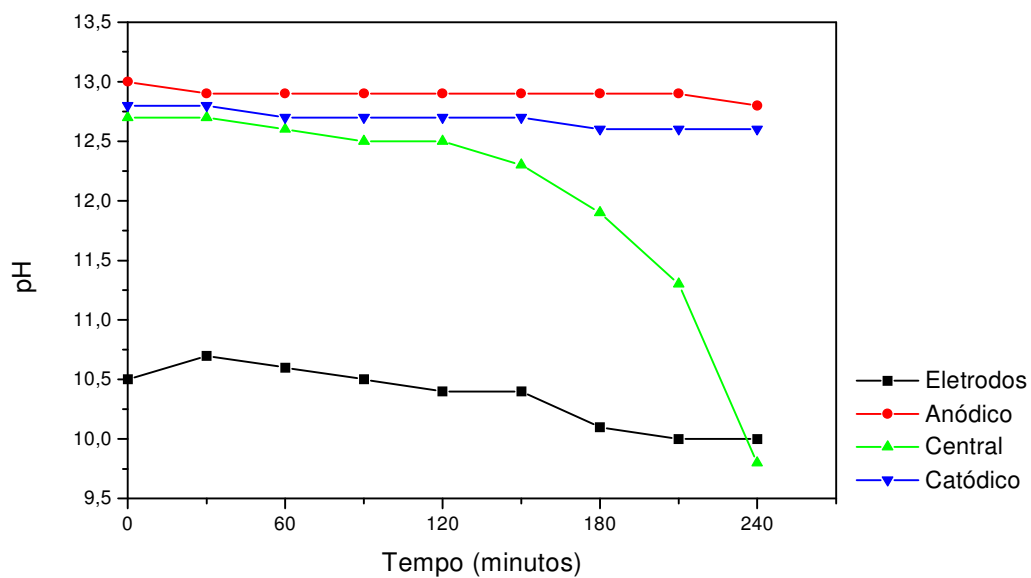


Figura 40. Variação do pH das soluções em cada compartimento da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} .

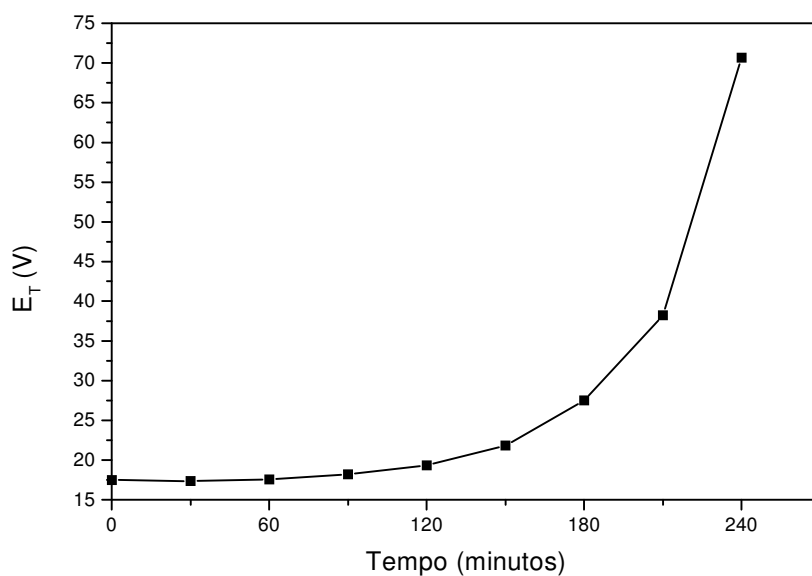


Figura 41. Variação do potencial total da célula de cinco compartimentos durante 240 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} .

Após esta seqüência de ensaios (seqüência 1) observou-se um precipitado de cádmio sobre a membrana catiônica do compartimento diluído central da célula. Nas figuras 42 e 43 são apresentadas às micrografias da membrana catiônica obtidas por microscopia eletrônica de varredura e os espectros de EDS (*energy dispersion spectroscopy*), que permitem a identificação dos diferentes elementos químicos presentes, correspondentes para uma membrana nova e da membrana usada nesta seqüência de ensaios.

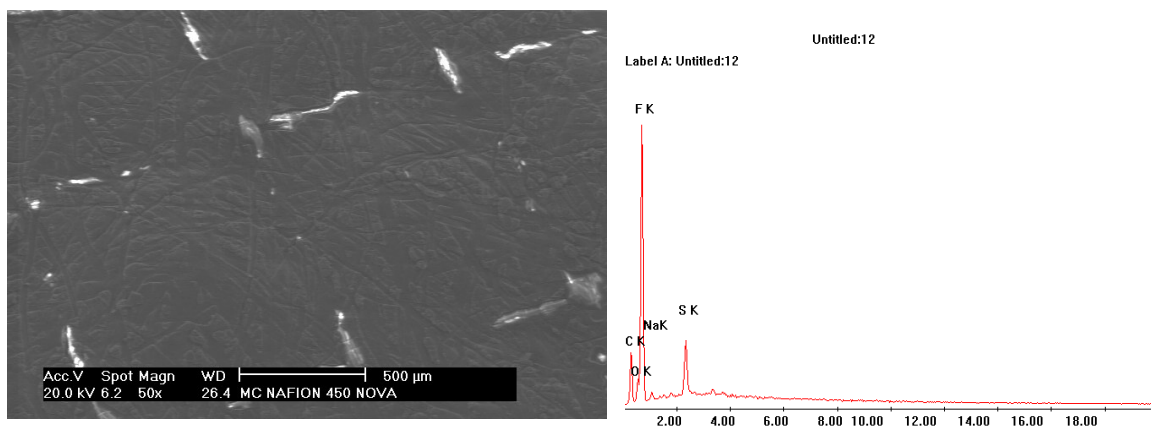


Figura 42. Micrografia obtida no MEV da membrana catiônica Nafion 450 nova e o respectivo espectro de EDS.

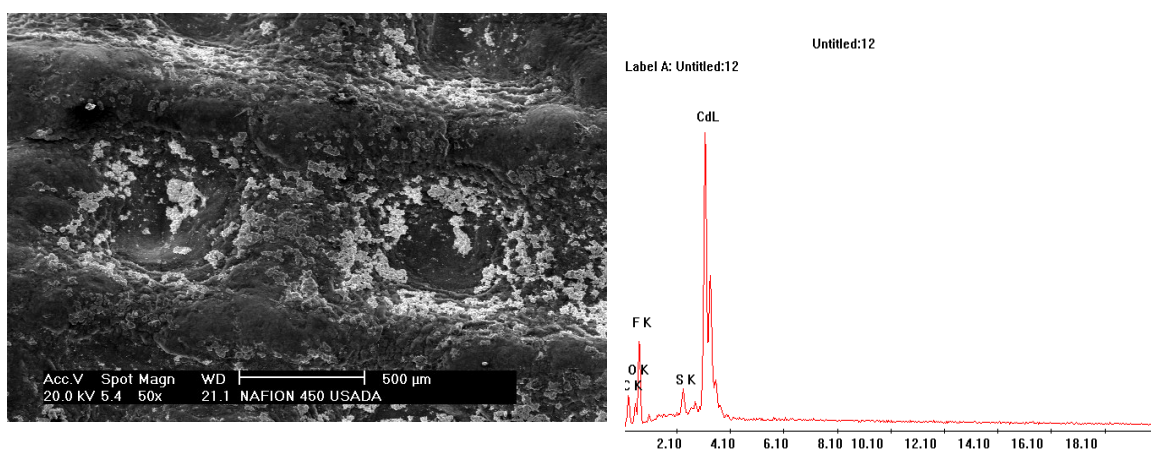


Figura 43. Micrografia obtida no MEV da membrana catiônica Nafion 450 com precipitado de cádmio observado após a seqüência de ensaios e o respectivo espectro de EDS.

Esta deposição pode estar relacionada com o aumento do potencial da célula que pode definir uma polarização por concentração. Como discutido anteriormente, a ocorrência de polarização pode causar a dissociação da água em íons H^+ e OH^- que pode alterar o pH na camada limite da membrana. Como nos ensaios das curvas de polarização observamos a ocorrência de polarização por concentração para membrana catiônica, com a diminuição da concentração das espécies iônicas e com o aumento do potencial da célula indicando uma possível ocorrência de polarização por concentração, esta pode estar relacionada com a precipitação uma vez que com a mudança local de pH pode estar ocorrendo a dissociação do complexo na camada limite da membrana e o cádmio pode estar precipitando na forma de $Cd(OH)_2$.

Esta precipitação pode causar danos irreversíveis na membrana e representar um aumento nos custos devido a necessidade de substituição das mesmas. Desta maneira foram realizados ensaios com densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} até 180 minutos quando o potencial da célula tem menor taxa de aumento e até 480 minutos onde tem-se uma elevação do potencial. O comportamento da condutividade, do pH e da relação molar de cádmio e cianeto do compartimento diluído central da célula, bem como o potencial total da célula para esta seqüência de ensaios estão representados na figura 44.

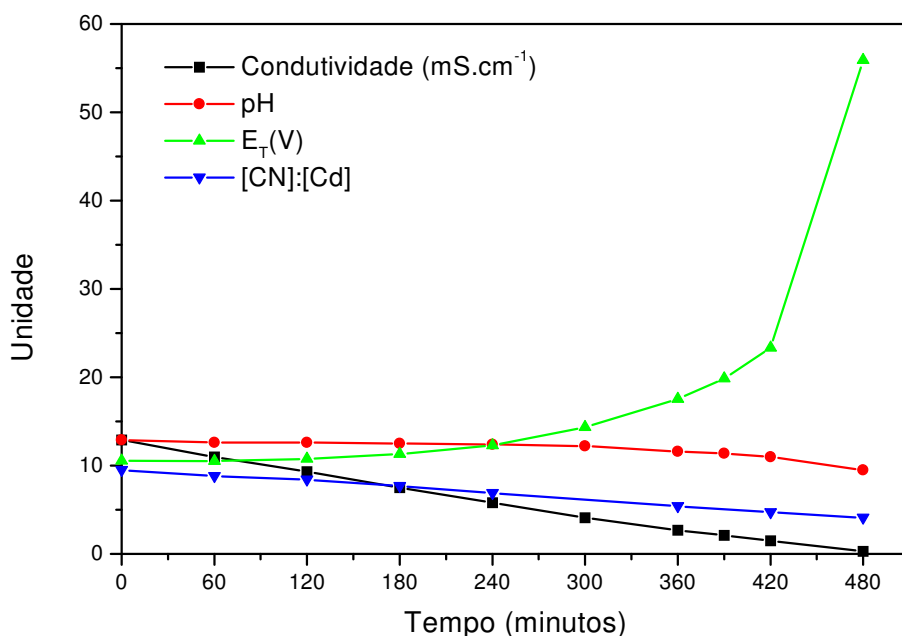


Figura 44. Variação da condutividade, do pH, da relação molar entre cádmio e cianeto da solução do compartimento diluído central da célula de cinco compartimentos e do potencial total da célula durante 480 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

Com estes ensaios foi possível observar que em 180 minutos de ensaio não ocorre precipitação, porém em 480 minutos a precipitação ocorre. Isto indica que a mudança nas características do sistema em função do tempo de ensaio pode ser responsável por esta precipitação. No entanto, após esta seqüência de ensaios (seqüência 2), observou-se uma redução na extração percentual de CN^- e de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ comparando com os ensaios realizados na primeira seqüência de ensaios, como pode ser observado nas figuras 45 e 46.

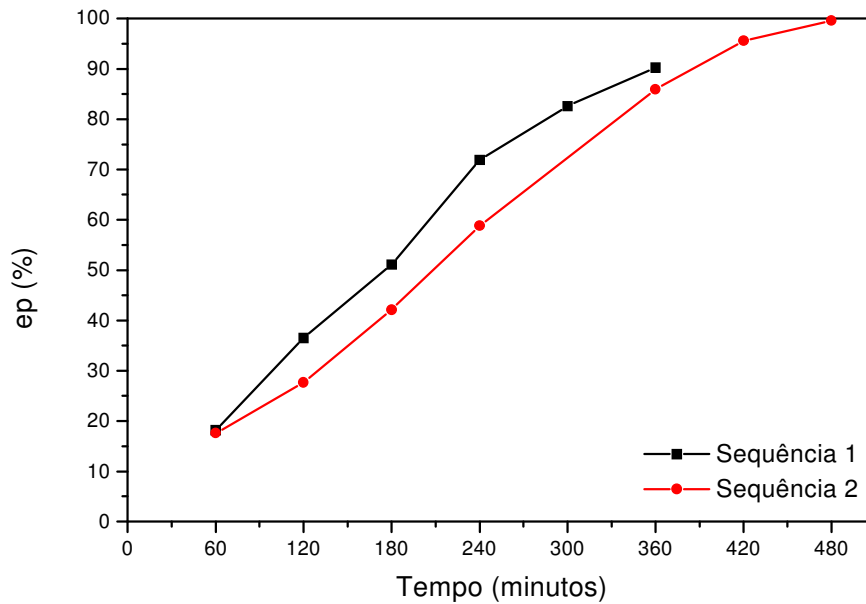


Figura 45. Extração percentual de CN para as seqüências de ensaios 1 e 2 com densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

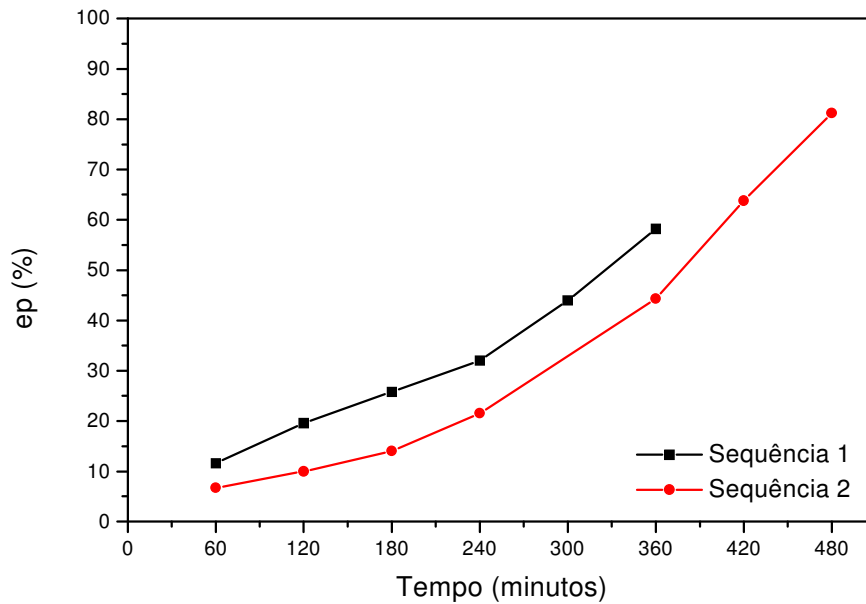


Figura 46. Extração percentual de Cd(CN)_4^{2-} para as seqüências de ensaios 1 e 2 com densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

Esta diferença na extração percentual pode estar relacionada ao equilíbrio das membranas com as soluções. Na primeira seqüência de ensaios as soluções foram colocadas em cada compartimento da célula onde estas permaneceram em equilíbrio com as membranas por 24 horas. No primeiro ensaio realizado na célula apenas foram observados possíveis vazamentos na célula aplicando uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} por 2 horas, sendo que nenhum outro parâmetro foi avaliado. O sistema permaneceu em equilíbrio por mais 24 horas então lavou-se os compartimentos circulando água destilada e deionizada. Foram colocadas soluções novas, circuladas por 1 hora sem aplicar corrente e então aplicou-se a respectiva corrente. Este sistema foi adotado entre um ensaio e outro, sendo realizados no mínimo dois ensaios para cada densidade corrente. Na segunda seqüência de ensaios foi trocada a membrana catiônica do compartimento diluído central que apresentava precipitado e também a membrana aniônica. Os compartimentos da célula foram lavados circulando água destilada e deionizada, colocadas soluções novas, circuladas por uma hora sem corrente e então foi aplicada corrente. Observando precipitado trocou-se novamente a membrana catiônica do compartimento diluído central e o ensaio seguinte seguiu o descrito para o ensaio anterior.

Como na primeira seqüência de ensaios a célula permaneceu fechada durante a execução dos ensaios e as membranas estavam equilibradas com soluções de cádmio e cianeto no compartimento diluído central e no compartimento concentrado anódico e na segunda etapa a célula era eventualmente aberta para verificar a precipitação de cádmio e eventualmente trocada não estabelecendo o mesmo sistema de equilíbrio (membranas novas sempre estavam em equilíbrio com hidróxido de sódio) imaginou-se que a diferença na extração percentual pode ser atribuída ao equilíbrio das membranas com as soluções. Desta maneira, foram estabelecidos três sistemas de equilíbrio diferentes e novos ensaios foram realizados. Os sistemas de equilíbrio foram determinados de acordo com as situações de equilíbrio anteriormente estabelecidas:

(1) Sistema de equilíbrio 1

Foram colocadas as soluções em cada compartimento onde permaneceram 24 horas em equilíbrio com as membranas. Circulou-se as soluções por 1 hora e então aplicou-se a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

(2) Sistema de equilíbrio 2

Foram colocadas as soluções em cada compartimento onde permaneceram 24 horas em equilíbrio com as membranas. Aplicou-se uma densidade de corrente de $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ por 1 hora. Lavou-se os compartimentos com água destilada e deionizada. Novas soluções foram colocadas, circuladas por 1 hora e então aplicou-se a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

(3) Sistema de equilíbrio 3

Deixou-se o sistema em equilíbrio com as soluções do ensaio anterior por 24 horas. Lavou-se os compartimentos com água destilada e deionizada. Novas soluções foram colocadas, circuladas por 1 hora e aplicada a densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} .

Todos os ensaios foram realizados durante 180 minutos, que evita a precipitação de cádmio sobre a membrana catiônica. De acordo com as figuras 47 e 48 pode-se observar que há uma relação entre a extração percentual e o sistema de equilíbrio adotado.

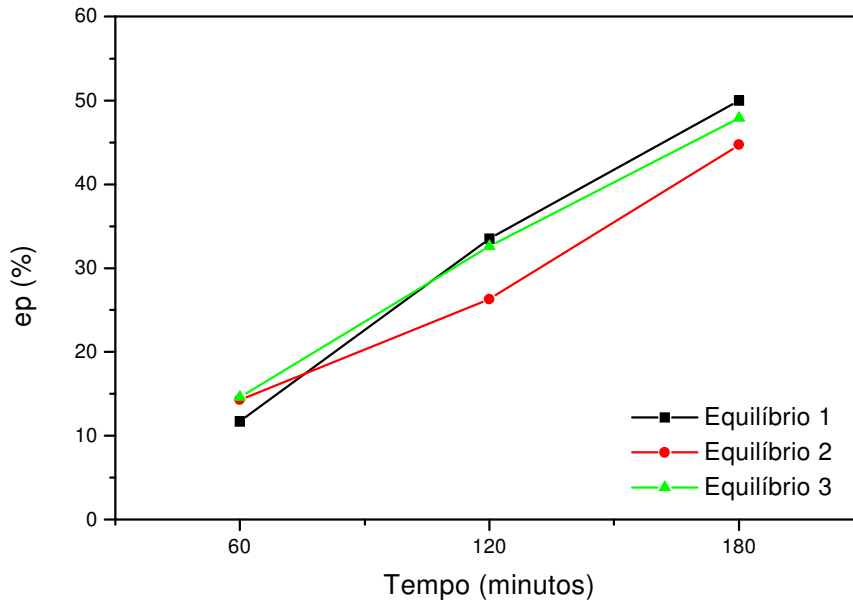


Figura 47. Extração percentual de CN para três diferentes sistemas de equilíbrio entre as membranas e as soluções.

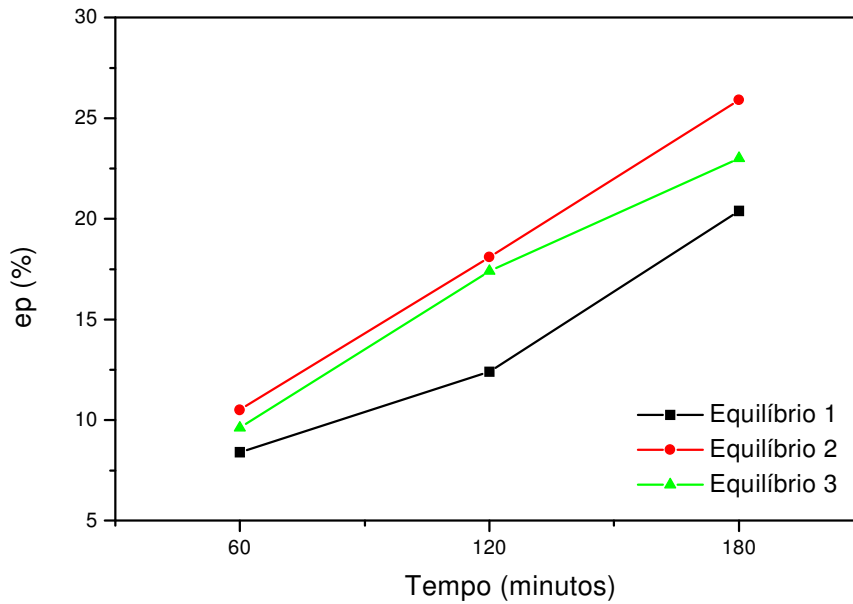
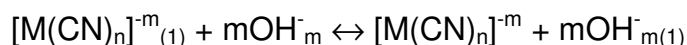


Figura 48. Extração percentual de $Cd(CN)_4^{2-}$ para três diferentes sistemas de equilíbrio entre as membranas e as soluções.

Pode-se observar que há uma inversão na extração das espécies iônicas, ou seja, um sistema (equilíbrio 1) favorece a extração de CN^- e outro (equilíbrio 2) de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$. O sistema de equilíbrio 3 demonstra um certo equilíbrio se comparado aos dois outros sistemas é este sistema que melhor representa o sistema de equilíbrio da seqüência de ensaios 1. Como a membrana aniônica fica em equilíbrio somente com o complexo de um lado no sistema 1 e no sistema 3 ela fica em equilíbrio com o complexo nos dois lados pode-se imaginar que a interação dos complexos na membrana para o sistema 3 é mais evidente favorecendo o transporte do complexo. No sistema 1 a membrana deve possuir maior equilíbrio com íons OH^- favorecendo assim a passagem do CN^- . Segundo Chapiello e Gal⁸⁰ a presença de complexos de cianeto na membrana causam a rejeição de outras espécies iônicas como OH^- . Segundo Djamel-Eddine Akretche⁸⁹ e colaboradores, que estudaram o transporte de complexos através da diálise – sem aplicação de um campo elétrico externo baseada na diferença de potencial entre dois compartimentos separados por uma membrana de troca iônica, o transporte das espécies da solução concentrada para a solução diluída ocorre através dos seguintes estágios:

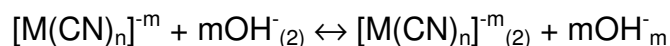
(1) Transporte de $[\text{M}(\text{CN})_n]^{-m}$ (ou CN^-) até a camada limite localizada na solução concentrada.

(2) Troca de $[\text{M}(\text{CN})_n]^{-m}$ (ou CN^-) com os íons OH^- fixos dentro da membrana de acordo com o equilíbrio:



onde $_{(1)}$ e $_m$, são respectivamente o compartimento concentrado e a membrana.

(3) Troca de $[\text{M}(\text{CN})_n]^{-m}$ (ou CN^-) com os íons OH^- localizados na solução diluída de acordo com o equilíbrio:



onde $_{(2)}$ é o compartimento diluído. O equilíbrio é atingido quando:

$$\frac{[\text{M}(\text{CN})_n]^{-m}_{(2)}}{[\text{M}(\text{CN})_n]^{-m}_{(1)}} = \frac{\text{OH}^-_{(1)}}{\text{OH}^-_{(2)}}$$

Esta condição de equilíbrio depende da atividade iônica em uma parte ou outra da membrana.

Comparando os três sistemas de equilíbrio com as seqüências de ensaios anteriores, é possível observar, a partir das figuras 49 e 50, que há relação na suposição realizada anteriormente, em relação à extração percentual das espécies iônicas.

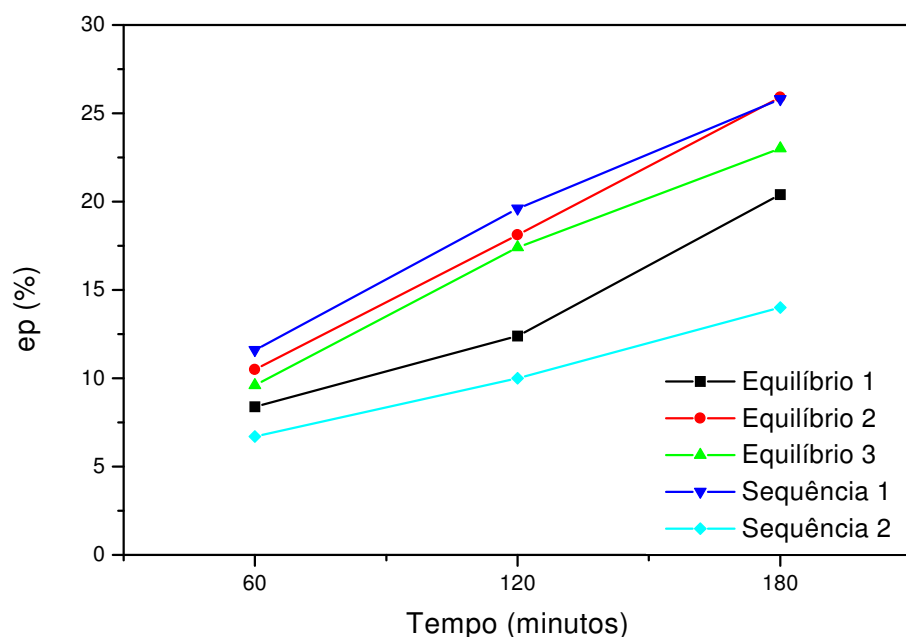


Figura 49. Comparação entre os três diferentes sistemas de equilíbrio com a seqüência de ensaios 1 e 2 para a extração de $Cd(CN)_4^{-2}$.

Pode-se observar que realmente a diferença na extração percentual das espécies iônicas pode estar relacionada ao sistema de equilíbrio. Os sistemas de equilíbrio 2 e 3 que favorecem a extração do $Cd(CN)_4^{-2}$, segundo o resultado observado na figura 49, correspondem a extração percentual observada na primeira seqüência de ensaios e o sistema de equilíbrio 1 se assemelha a extração percentual observada na seqüência 2.

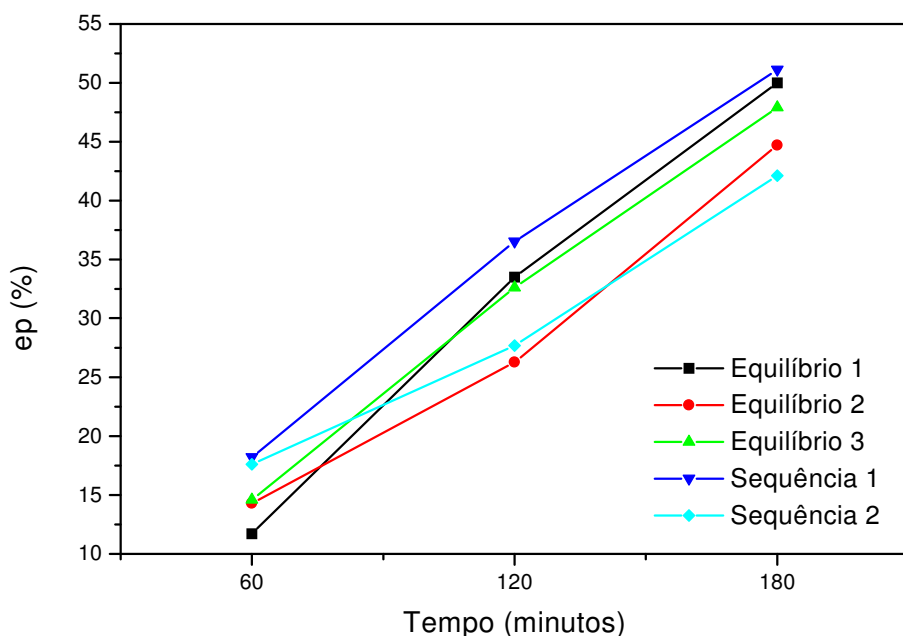


Figura 50. Comparação entre três diferentes sistemas de equilíbrio com a seqüência de ensaios 1 e 2 para a extração de CN^- .

Para a extração de CN^- pode-se observar que o sistema de equilíbrio 3 apresenta a tendência da seqüência de ensaios 1. No entanto era de se esperar que o sistema de equilíbrio 1 deveria corresponder a seqüência de ensaios 2, porém, com exceção da primeira hora de ensaio, esta apresenta a tendência da seqüência 1. De qualquer forma, os resultados apresentados demonstram que o sistema de equilíbrio 3, que é semelhante ao sistema de equilíbrio imposto nos ensaios iniciais apresenta um equilíbrio entre a extração percentual de CN^- e $Cd(CN)_4^{-2}$ quando comparada aos outros sistemas de equilíbrio. Desta maneira, este sistema de equilíbrio foi utilizado em todos os ensaios seguintes.

Da mesma maneira que para os ensaios com densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} realizaram-se ensaios com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} , no entanto foram realizados ensaios em intervalos de tempos de ensaio mais reduzidos para tentar definir mais precisamente o momento da ocorrência e da não ocorrência de precipitação de cádmio. Como para uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} a precipitação de cádmio ocorre em determinado tempo de ensaio.

Nos ensaios com 20 mA.cm^{-2} esta precipitação ocorre em duas horas de ensaio porém em 90 minutos esta precipitação não ocorre. Portanto, nas condições de estudo, o comportamento da condutividade, do pH, da relação molar entre cádmio e cianeto da solução do compartimento diluído central da célula e o potencial total da célula podem ser tomados como base para se remover as espécies iônicas sem ocorrência de precipitação. A variação destes parâmetros para uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} pode ser observada na figura 51.

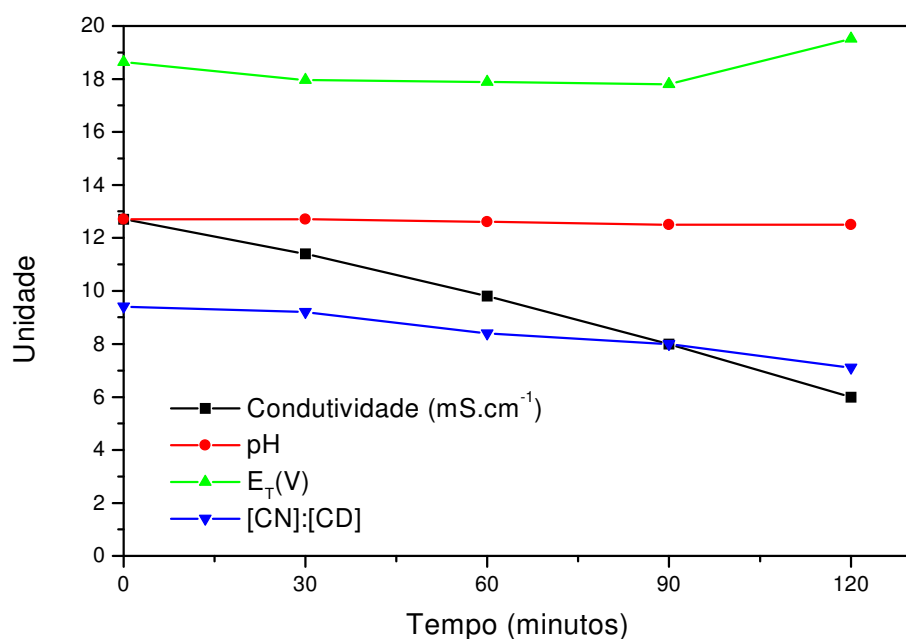


Figura 51. Variação da condutividade, do pH, da relação molar [CN]:[Cd] da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} .

Em 90 minutos a extração percentual é de 43% de CN^- e 23% de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, como pode ser observado na figura 52.

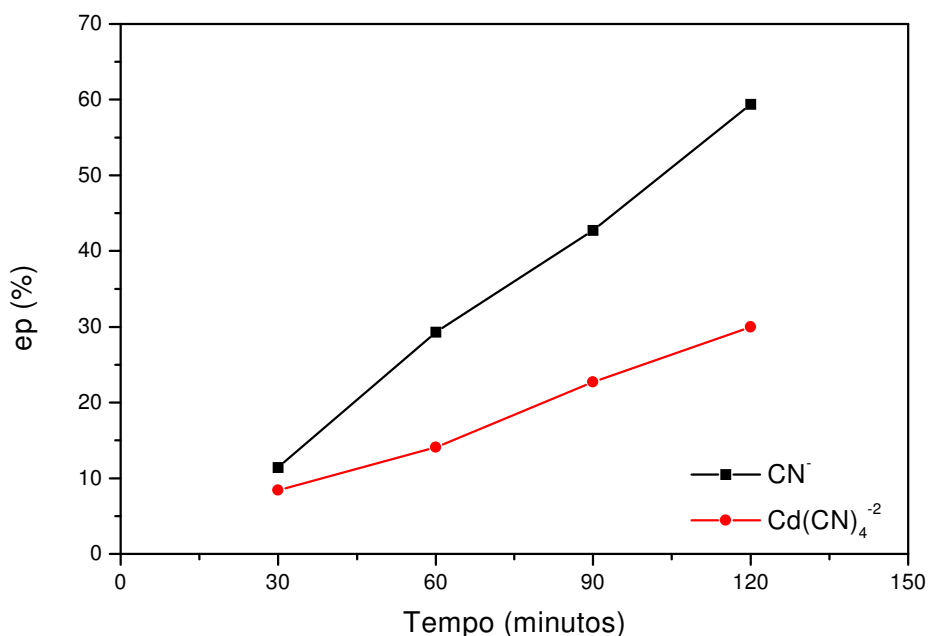


Figura 52. Extração percentual de CN^- e de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ durante 120 minutos de ensaio para uma densidade corrente de 20 mA.cm^{-2} .

Em muitos trabalhos realizados, o potencial é controlado pela adição de uma solução alcalina ou ácida, dependendo da solução de trabalho. Como as soluções de trabalho são alcalinas, adicionou-se hidróxido de sódio em 90 minutos de ensaio para aumentar a condutividade da solução e conseqüentemente manter o potencial do sistema constante. Com a adição de hidróxido de sódio em 90 minutos de ensaio o potencial se manteve constante até 180 minutos de ensaio, como é observado na figura 53, onde podemos observar também o comportamento dos demais parâmetros avaliados.

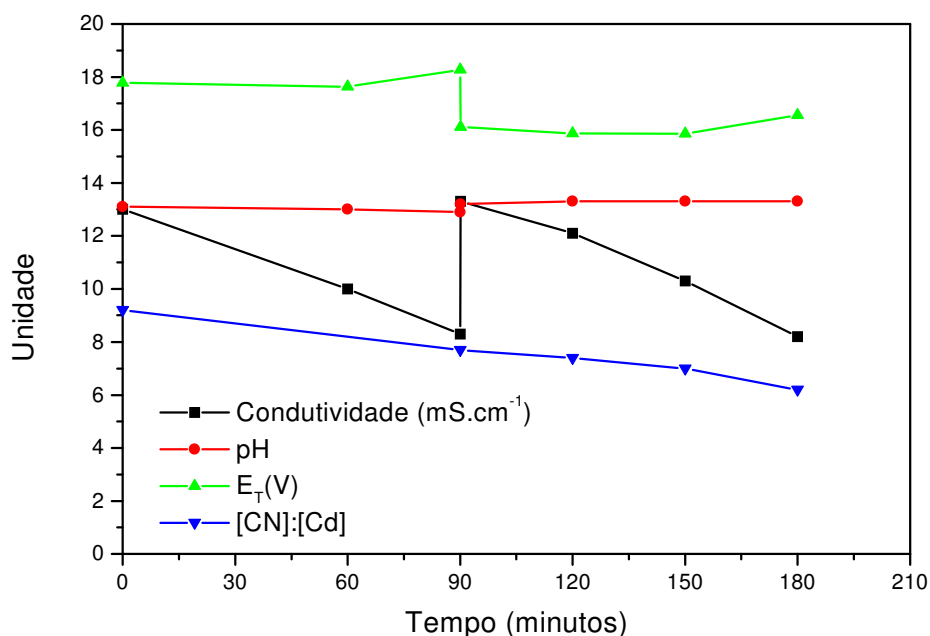


Figura 53. Variação da condutividade, do pH, da relação molar [CN]:[Cd] da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} com adição de hidróxido de sódio em 90 minutos de ensaio.

Apesar de manter o potencial constante e até mesmo abaixo do potencial inicial do ensaio, a precipitação de cádmio sobre a membrana catiônica ocorreu.

Chiapello e Gal⁸⁰ sugerem a adição de cianeto a partir de uma determinada extração dos íons para manter a relação de cádmio e cianeto suficiente para manter um excesso de cianeto livre na solução e evitar a formação de $\text{Cd}(\text{CN})_2$, que é um complexo insolúvel e portanto pode precipitar. Desta maneira, adicionou-se uma quantidade de cianeto de sódio em 90 minutos de ensaio suficiente para manter a relação de cádmio e cianeto equivalente a do início do ensaio. Este ensaio foi conduzido também por 180 minutos, sendo que a adição de cianeto de sódio era realizada a cada 30 minutos após a primeira adição em 90 minutos para manter o potencial da célula constante e também assegurar uma relação molar entre cádmio e cianeto equivalente ou superior a do início do ensaio, como pode ser observado na figura 54.

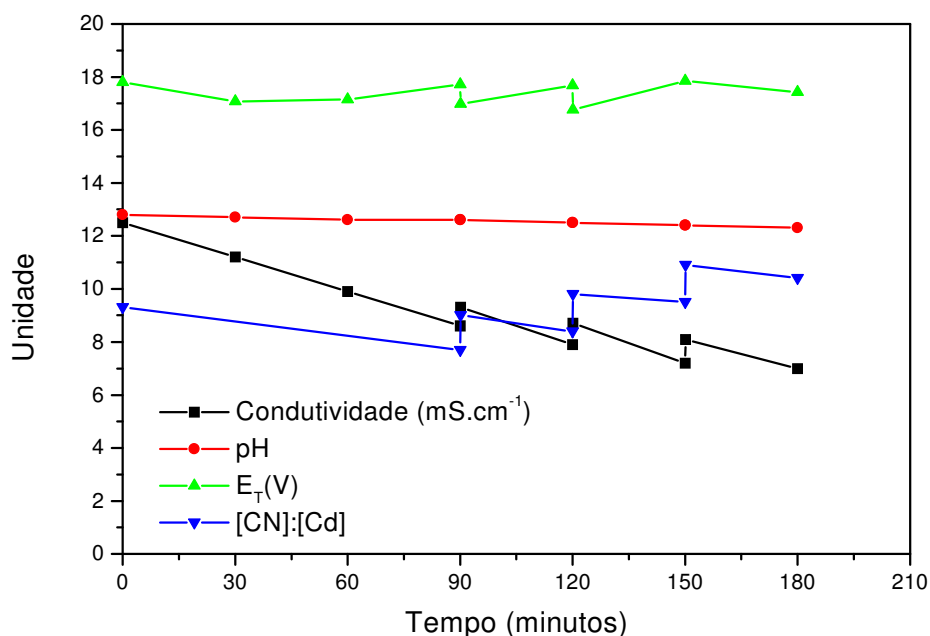


Figura 54. Variação da condutividade, do pH, da relação molar [CN]:[Cd] da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} com adição de cianeto de sódio a partir de 90 minutos de ensaio.

Desta maneira mantém-se o potencial constante assim como o pH do sistema. No entanto em 180 minutos de ensaio observa-se novamente a formação de precipitado, porém desta vez a formação de precipitado aparentemente é reduzida em relação aos ensaios de adição de hidróxido de sódio e até mesmo dos ensaios de 120 minutos sem adição de hidróxido ou cianeto de sódio.

Comparando os resultados obtidos inicialmente, adicionando cianeto de sódio ou hidróxido de sódio a extração do complexo diminui, o que pode estar relacionado com a competição entre os íons OH^- ou CN^- na solução. Estes íons devem possuir maior mobilidade que o íon complexo e conseqüentemente estando em maiores concentrações devem prejudicar o transporte do íon complexo, como pode ser observado na figura 55.

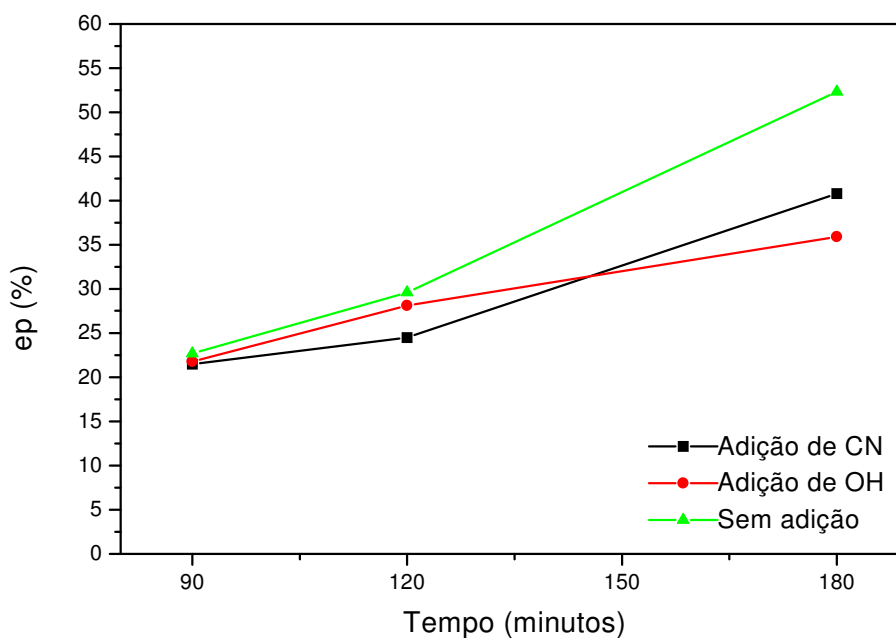


Figura 55. Extração percentual de $Cd(CN)_4^{2-}$ para ensaio realizado durante 180 minutos de ensaio com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} com e sem adição de cianeto de sódio e hidróxido de sódio.

Pode-se observar também, na figura 56, que com a adição de hidróxido de sódio a extração percentual de CN^- diminui, o que pode ser atribuído a competição com os íons OH^- e um eventual favorecimento no transporte de OH^- pela membrana aniônica.

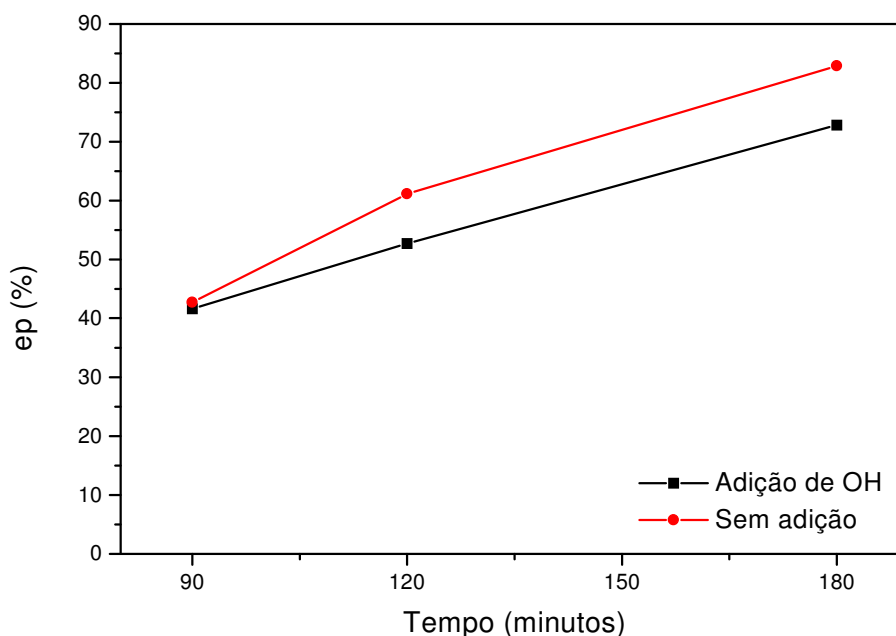


Figura 56. Extração percentual de CN para ensaio realizado durante 180 minutos de ensaio com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} com e sem adição de hidróxido de sódio.

Nas mesmas condições realizadas para os ensaios com densidade de corrente de 10 e 20 mA.cm^{-2} , foram realizados ensaios com densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2} . Estes ensaios foram realizados durante 120 minutos, pois, considerando os parâmetros dos ensaios anteriores não deve apresentar precipitação de cádmio. A variação da condutividade, do pH e da relação molar entre cádmio e cianeto da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2} durante 120 minutos de ensaio está representada na figura 57.

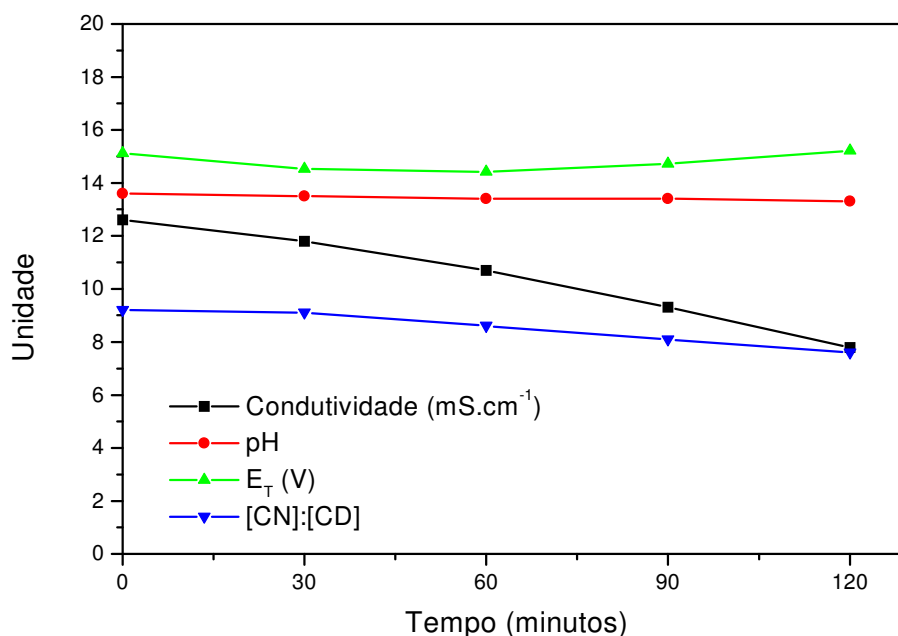


Figura 57. Variação da condutividade, do pH, da relação molar [CN]:[Cd] da solução do compartimento diluído central da célula e a variação do potencial total da célula para uma densidade de corrente de 15 mA.cm⁻².

A tabela 15 demonstra a concentração de cádmio e cianeto durante estes ensaios em cada compartimento da célula.

Tabela 15. Concentração de cádmio e cianeto nos diferentes compartimentos da célula de cinco compartimentos durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de 15 mA.cm⁻².

Tempo (minutos)	Compartimentos/Concentração (mg.L ⁻¹)							
	Catódico		Central		Anódico		Eletrodos	
	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}
0	0,0	0,0	901,2	1911,8	0,0	0,0	0,0	0,0
60			823,5	1723,9				
120			792,0	1568,7				
180			737,6	1379,1				
240	0,0	0,0	706,6	1234,5	192,5	628,3	0,0	0,0

A extração percentual de CN^- e $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ é respectivamente de 46,1% e 21,6%, como pode ser observado na figura 58.

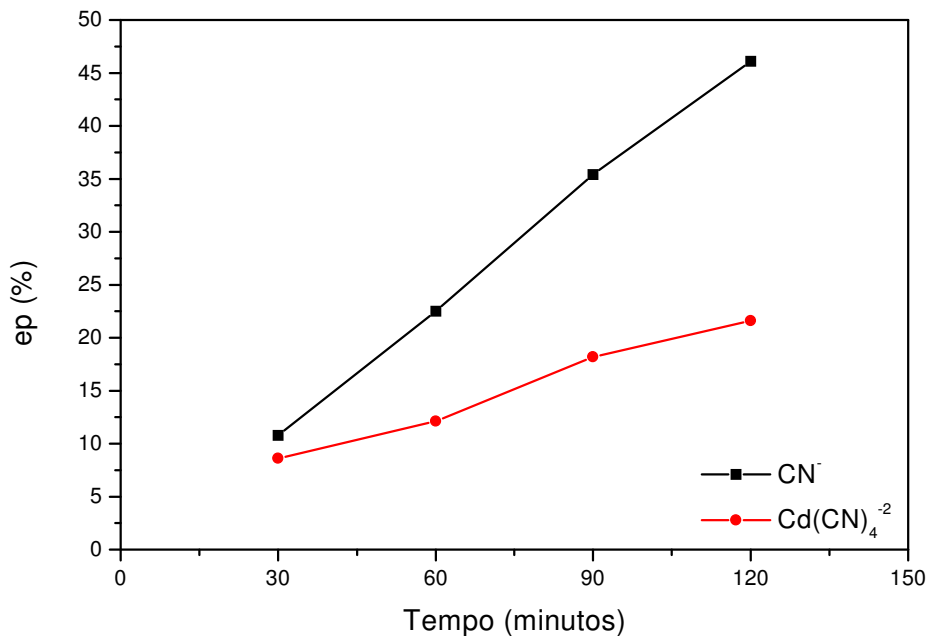


Figura 58. Extração percentual de CN^- e de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ durante 120 minutos de ensaio para uma densidade corrente de 15 mA.cm^{-2} .

Comparando a extração percentual com densidades de corrente de 10, 15 e 20 mA.cm^{-2} , nas figuras 59 e 60, podemos observar que tanto para o íon CN^- como para o íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ a extração percentual aumenta com o aumento da densidade de corrente.

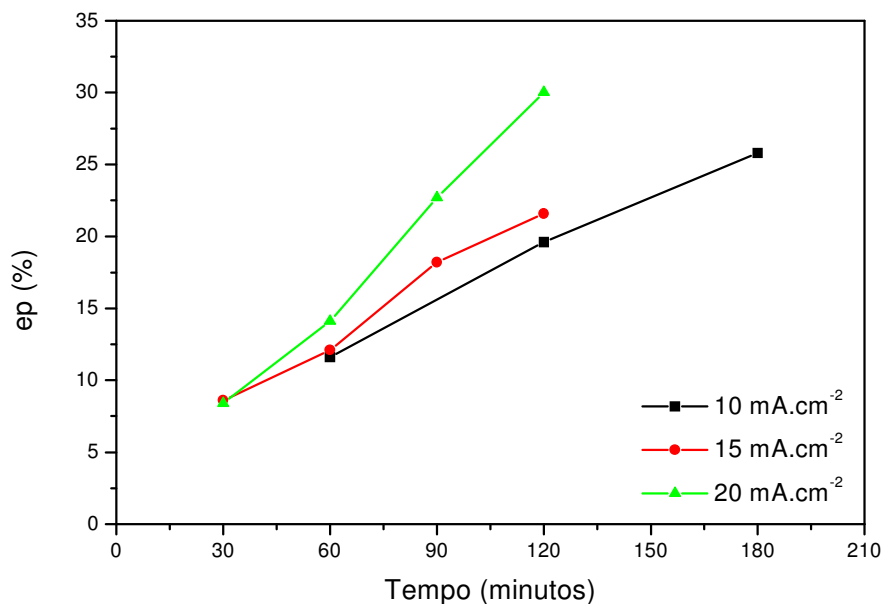


Figura 59. Extração percentual de $Cd(CN)_4^{2-}$ para densidade de corrente de 10, 15 e 20 mA.cm⁻² em função do tempo de ensaio.

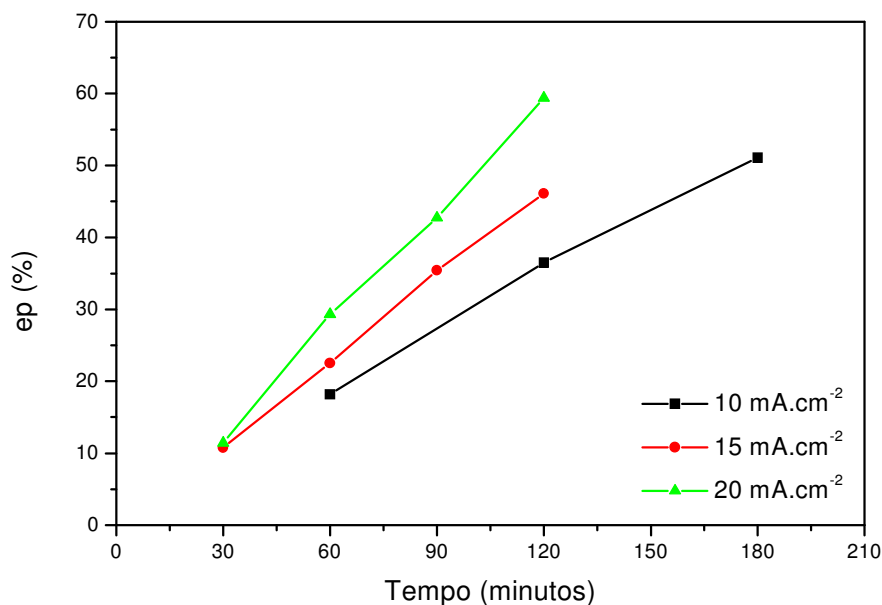


Figura 60. Extração percentual de CN para densidade de corrente de 10, 15 e 20 mA.cm⁻² em função do tempo de ensaio.

Considerando os tempos de ensaio para as três densidades de corrente onde não ocorre precipitação de cádmio pode-se observar para 10 mA.cm^{-2} uma extração percentual de $25,8\%$ de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e $51,1\%$ de CN^- em 180 minutos de ensaio, para 15 mA.cm^{-2} uma extração percentual de $21,6\%$ de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e $46,1\%$ de CN^- em 120 minutos de ensaio e para 20 mA.cm^{-2} uma extração percentual de 23% de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e 43% de CN^- em 90 minutos de ensaio. No entanto, pode-se observar, através das figuras 61 e 62, que em tempos equivalentes de ensaio, a eficiência de corrente diminui com o aumento da densidade de corrente aplicada e a eficiência de corrente para CN^- é superior a do $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ para todas as densidades de corrente.

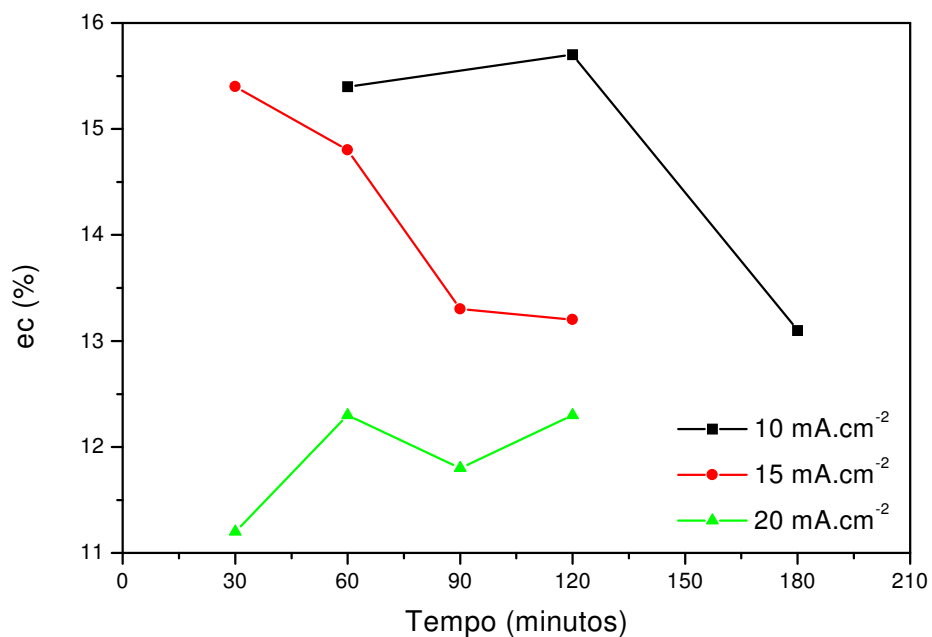


Figura 61. Eficiência de corrente de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ para densidade de corrente de 10, 15 e 20 mA.cm^{-2} em função do tempo de ensaio.

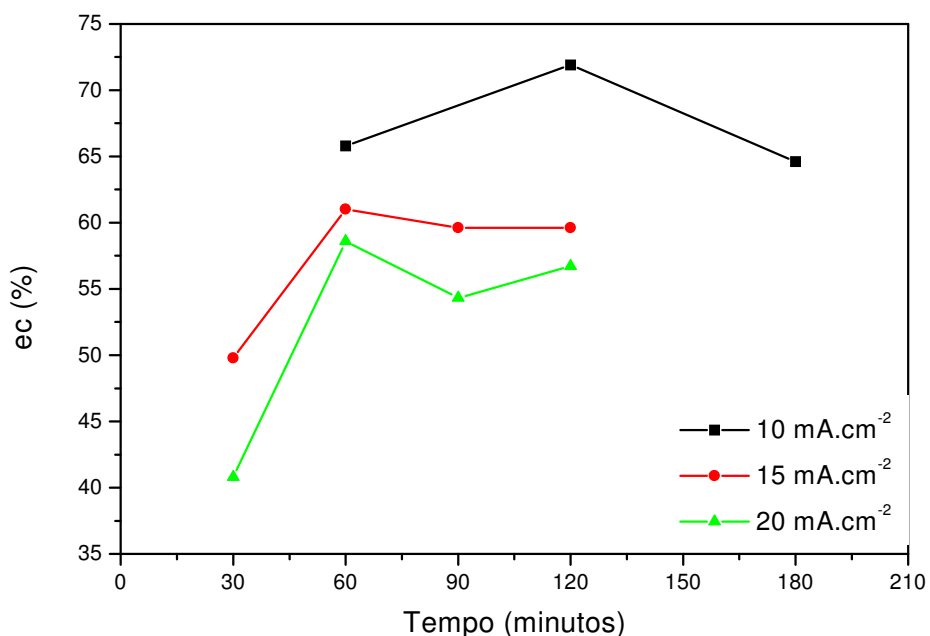


Figura 62. Eficiência de corrente de CN para densidade de corrente de 10, 15 e 20 mA.cm⁻² em função do tempo de ensaio.

5.4.2. Concentrando cádmio e cianeto no compartimento concentrado anódico

De acordo com os dados obtidos anteriormente, pode-se verificar que a extração total das espécies iônicas é prejudicada pela precipitação de cádmio sobre a membrana catiônica, que pode causar danos irreversíveis na membrana, sendo interessante trabalhar em condições em que esta precipitação não ocorra.

Trabalhando nas condições em que a precipitação não ocorre a extração das espécies iônicas não atinge os limites de emissão no meio ambiente exigidos pelos órgãos ambientais. Desta maneira, foram realizados ensaios com a finalidade de avaliar a possibilidade de concentrar e reaproveitar as espécies iônicas no banho de deposição. Foram realizados ensaios onde a solução do compartimento diluído central era trocada após 120 minutos de ensaio aplicando 15 mA.cm⁻² mantendo as demais soluções dos outros compartimentos da célula. Repetiu-se este procedimento quatro vezes totalizando 600 minutos de ensaio. A tabela 16 demonstra a concentração de cádmio e cianeto no compartimento

diluído central e no compartimento concentrado anódico da célula após 600 minutos de ensaio.

Tabela 16. Concentração de cádmio e cianeto nos compartimentos diluído central (3) e concentrado anódico (2) da célula de cinco compartimentos com uma densidade de 15 mA.cm⁻² durante 600 minutos de ensaio.

Tempo (minutos)	Compartimentos/Concentração (mg.L ⁻¹)			
	Central		Anódico	
	Cd	CN	Cd	CN
0	906,7	1939,4		
120	647,1	836,2	262,7	1179,3
120'	875,5	1860,8		
240	644,0	910,5	528,1	2396,6
240'	836,2	1808,4		
360	626,5	856,4	785,6	3652,0
360'	816,1	1677,3		
480	627,5	878,6	1078,5	5059,5
480'	828,6	1729,7		
600	625,0	816,9	1414,9	6771,4

Pode-se observar que é possível recuperar cádmio e cianeto no compartimento concentrado anódico sem que ocorra precipitação de cádmio sobre a membrana catiônica. Esta solução pode ser então reaproveitada no banho de cádmio. A extração percentual e a eficiência de corrente dos íons CN⁻ e de Cd(CN)₄⁻² não são afetadas significativamente durante os 600 minutos de ensaio, como pode ser observado nas figuras 63 e 64.

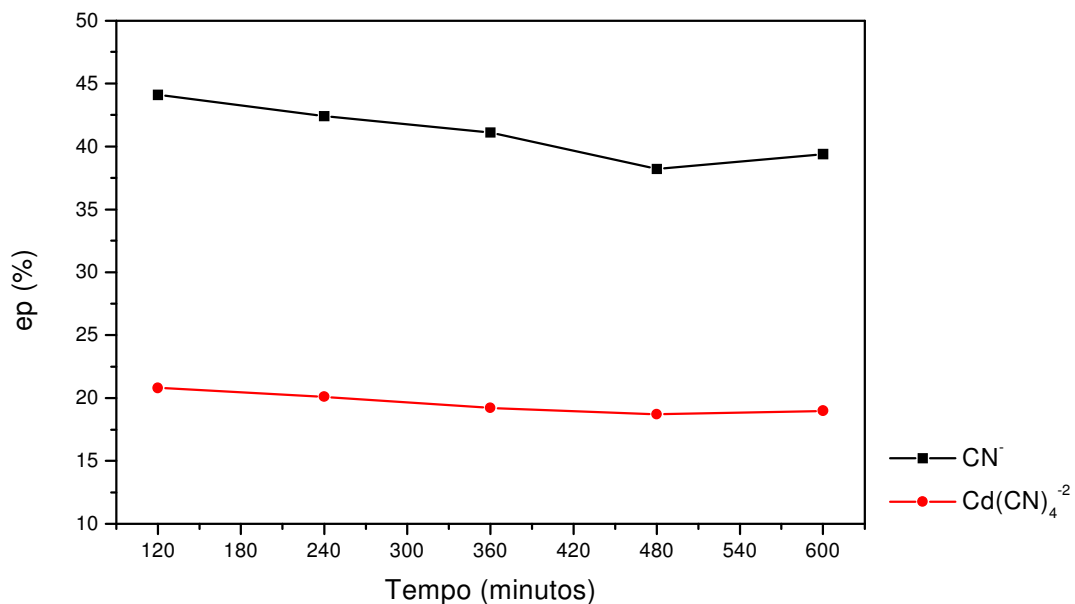


Figura 63. Extração percentual de CN^- e de $Cd(CN)_4^{2-}$ com uma densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2} durante 600 minutos de ensaio.

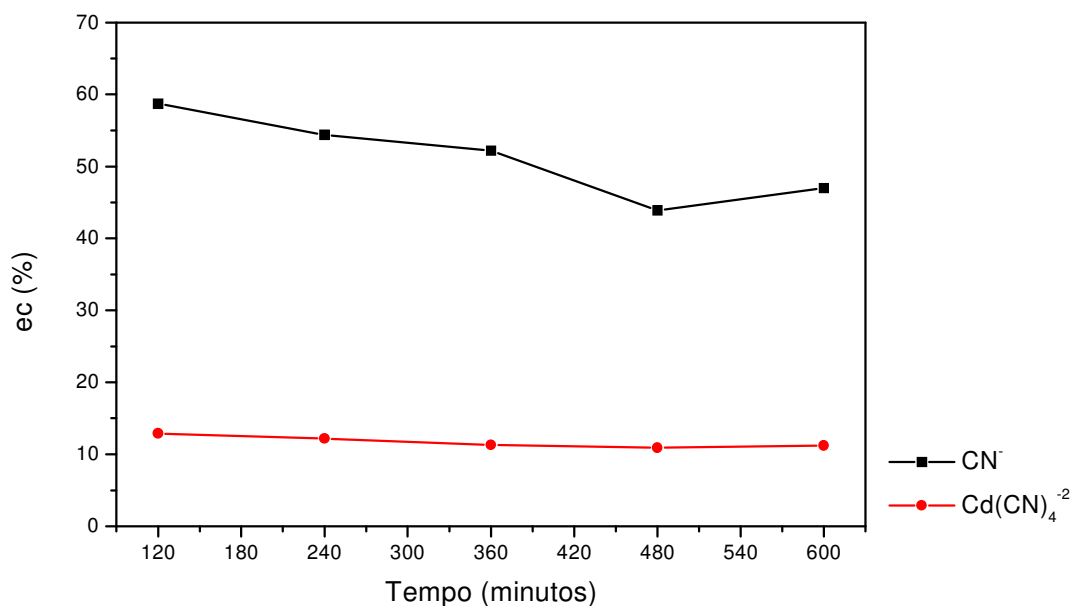


Figura 64. Eficiência de corrente de CN^- e de $Cd(CN)_4^{2-}$ com uma densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2} durante 600 minutos de ensaio.

5.4.3. Ensaio com íons metálicos contaminantes

Como a água de lavagem é caracterizada pela presença de outros íons metálicos, de acordo com a caracterização química apresentada na secção 5.1.1, realizaram-se ensaios com a presença de cobre, ferro e cromo adicionados à solução C. Foram preparadas soluções onde cada íon metálico foi adicionado independentemente à solução C. As concentrações foram definidas de acordo com as concentrações médias destes íons em relação com a concentração média de cádmio da água de lavagem apresentada na tabela 9 da secção 5.1.1. Desta maneira foram preparadas três soluções: solução G (solução C com 50 mg.L⁻¹ de cobre), solução H (solução C com 50 mg.L⁻¹ de ferro) e solução I (solução C com 100 mg.L⁻¹ de cromo). Nos demais compartimentos da célula foram utilizadas as mesmas soluções que nos ensaios anteriores. O transporte esperado das espécies iônicas nas soluções dos compartimentos da célula com a adição dos íons metálicos estão representados nas figuras 65, 66 e 67.

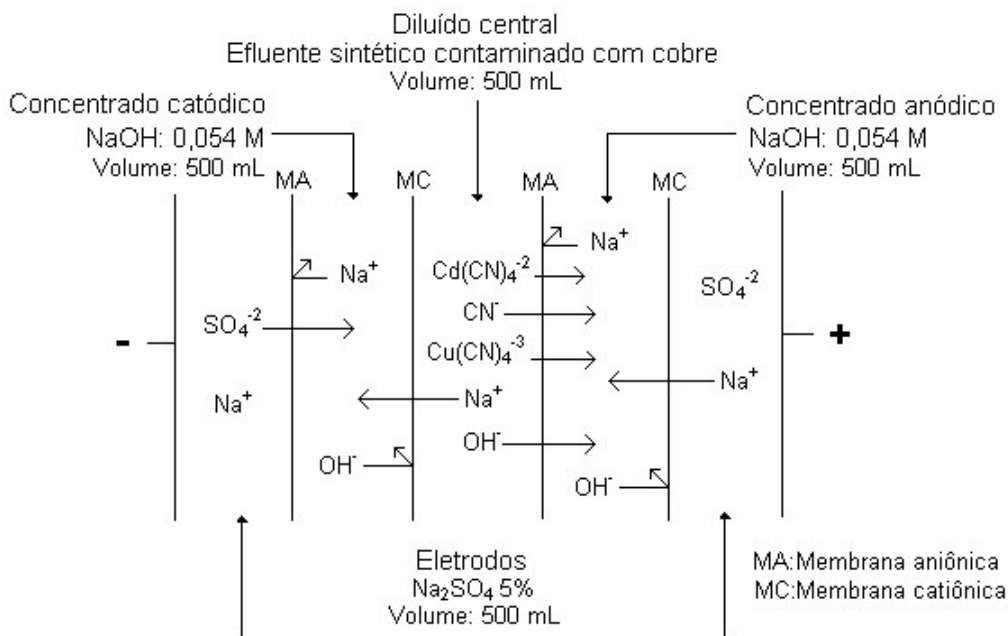


Figura 65. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos na presença de cobre.

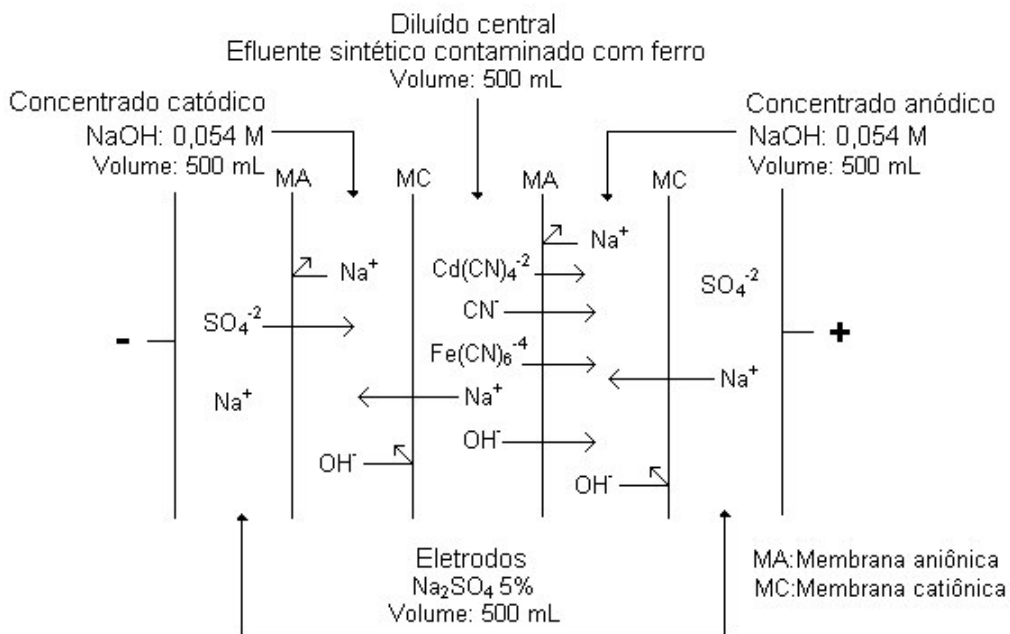


Figura 66. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos na presença de ferro.

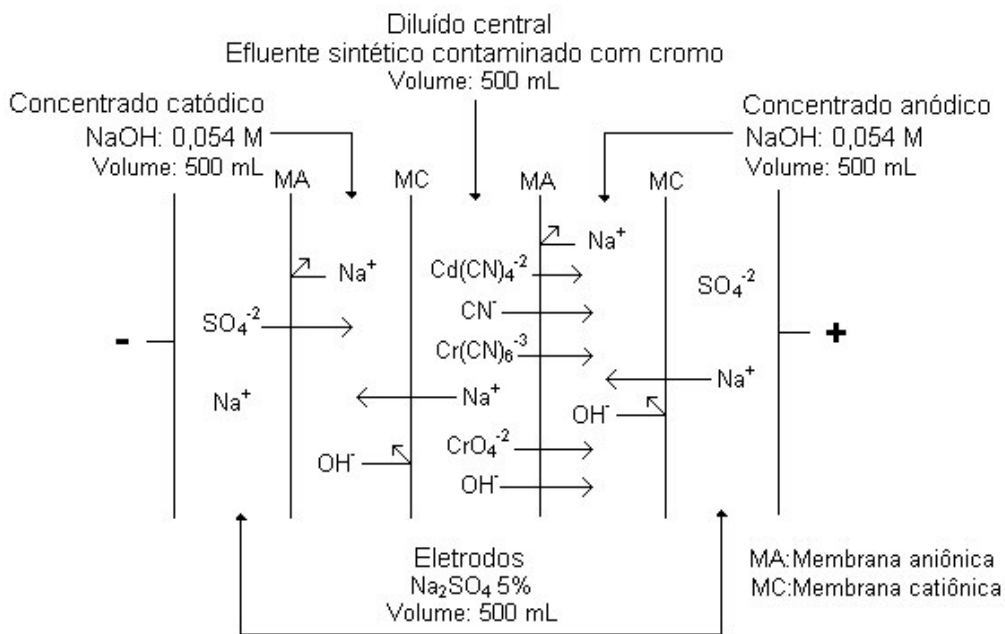


Figura 67. Transporte esperado das espécies iônicas em solução na célula de cinco compartimentos na presença de cromo.

O transporte dos três íon metálicos ocorre na mesma direção do CN^- e do $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$, o que confirma o caráter negativo das espécies iônicas em solução, podendo estarem sob as formas apresentadas nas figuras 65, 66 e 67 que representam o transporte esperado das espécies iônicas. Desta maneira o cobre deve estar sob a forma de $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$, o ferro sob a forma de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ e o cromo sob as formas de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{-3}$ e/ou CrO_4^{-2} . Isto representa um fator negativo na recuperação de cádmio e cianeto pois estes íons podem portanto representar contaminações para o banho de deposição.

O transporte do cromo em direção ao ânodo pela membrana aniônica evidencia a presença de cromo VI em solução, apesar da determinação de cromo obtida por ICP-AES determinar a concentração de cromo total na solução. Na presença de cromo III, o transporte deste íon ocorreria em direção ao cátodo pela membrana catiônica.

As figuras 68, 69 e 70 apresentam a extração percentual de CN^- , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e de cada íon metálico adicionado.

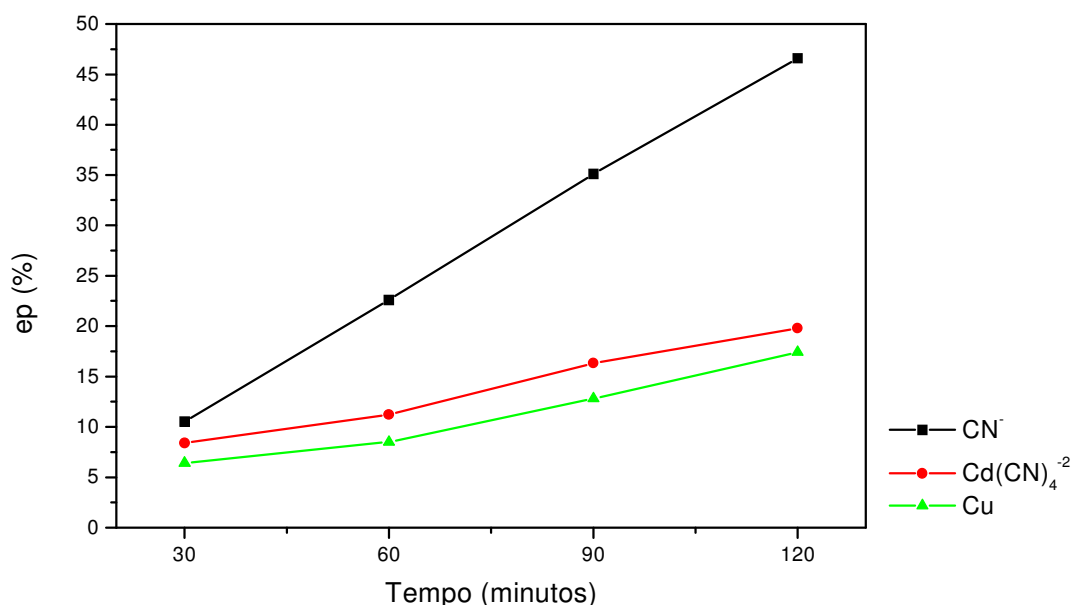


Figura 68. Extração percentual de CN^- , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e cobre durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de 15 mA.cm^{-2} .

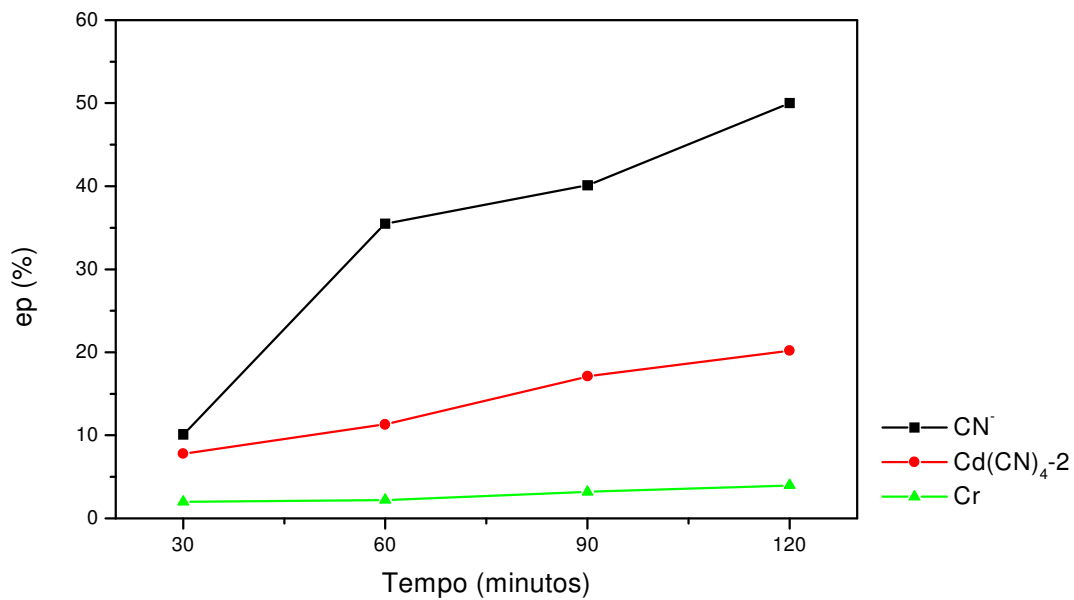


Figura 69. Extração percentual de CN^- , $Cd(CN)_4^{-2}$ e cromo durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de 15 mA.cm^{-2} .

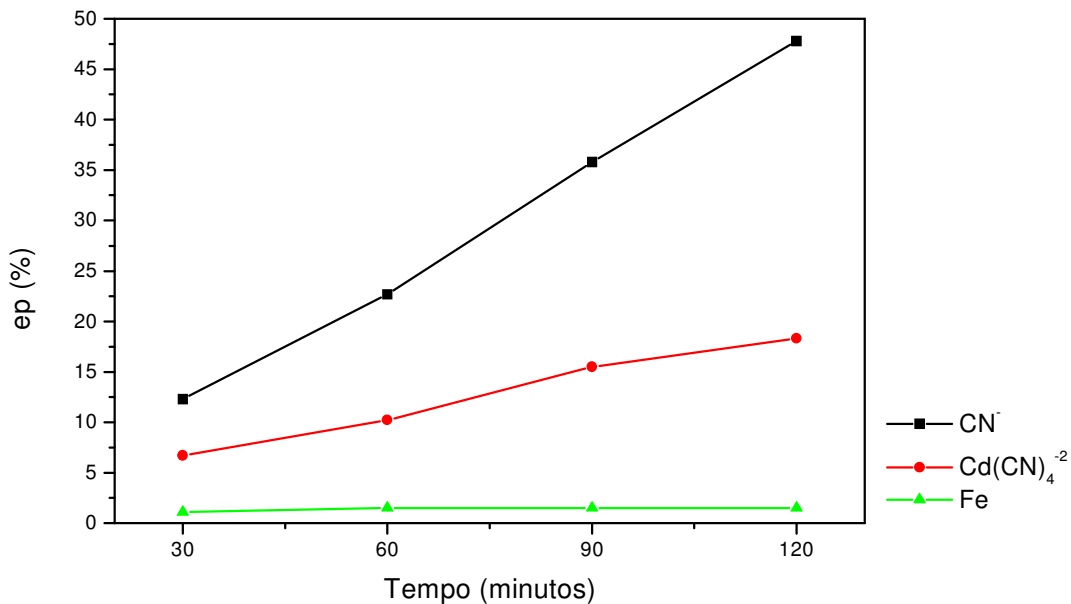


Figura 70. Extração percentual de CN^- , $Cd(CN)_4^{-2}$ e ferro durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de 15 mA.cm^{-2} .

A partir das figuras 68, 69 e 70 pode-se observar que dos três metais adicionados à solução o cobre apresenta maior extração percentual, seguido do cromo e do ferro. O cobre apresenta uma extração percentual bastante próxima do íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$, aumentando com o aumento do tempo de ensaio, em 30 minutos tem-se uma extração de 6,4% e em 120 minutos 17,4%. O cromo, apesar de apresentar uma extração percentual bem inferior à do íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ também apresenta uma aumento na extração percentual com o aumento do tempo de ensaio, em 30 minutos apresenta uma extração percentual de 2% e em 120 minutos de ensaio 4%. O ferro, ao contrário dos outros íons metálicos, apresenta uma extração percentual de 1,1% nos 30 minutos iniciais tendo um aumento para 1,5 em 60 minutos de ensaio e a partir deste momento mantendo-se estável e em 120 minutos apresenta a mesma extração percentual de 1,5%, ou seja, somente ocorre extração de ferro no início do ensaio.

Em adição, a extração do íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ apresenta ainda uma redução na extração percentual e na eficiência de corrente na presença dos íons metálicos, o que deve ser consequência da competição entre os íons metálicos e o $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$, com pode ser observado nas figuras 71 e 72.

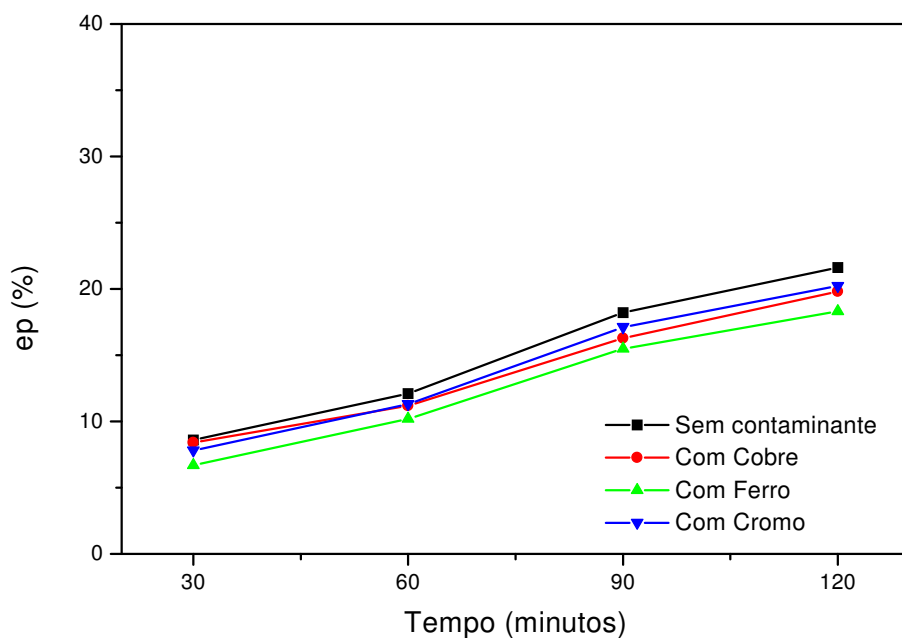


Figura 71. Variação da extração percentual de $Cd(CN)_4^{2-}$ com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.

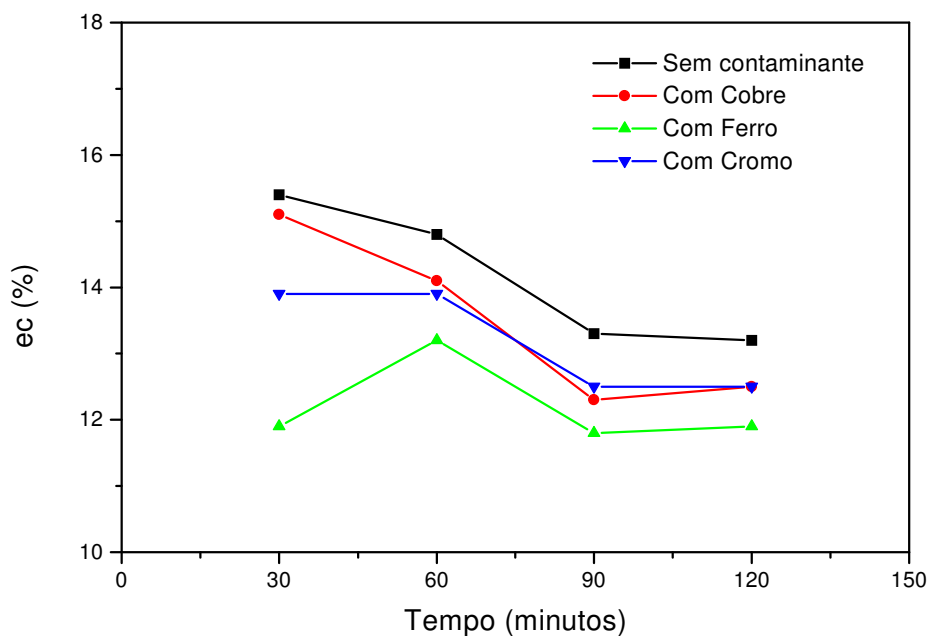


Figura 72. Variação da eficiência de corrente de $Cd(CN)_4^{2-}$ com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.

A extração percentual do íon CN^- mantêm-se praticamente estável com a presença de cobre e ferro, no entanto, na presença de cromo apresenta uma extração percentual maior principalmente em 60 minutos de ensaio, com pode ser observado na figura 73.

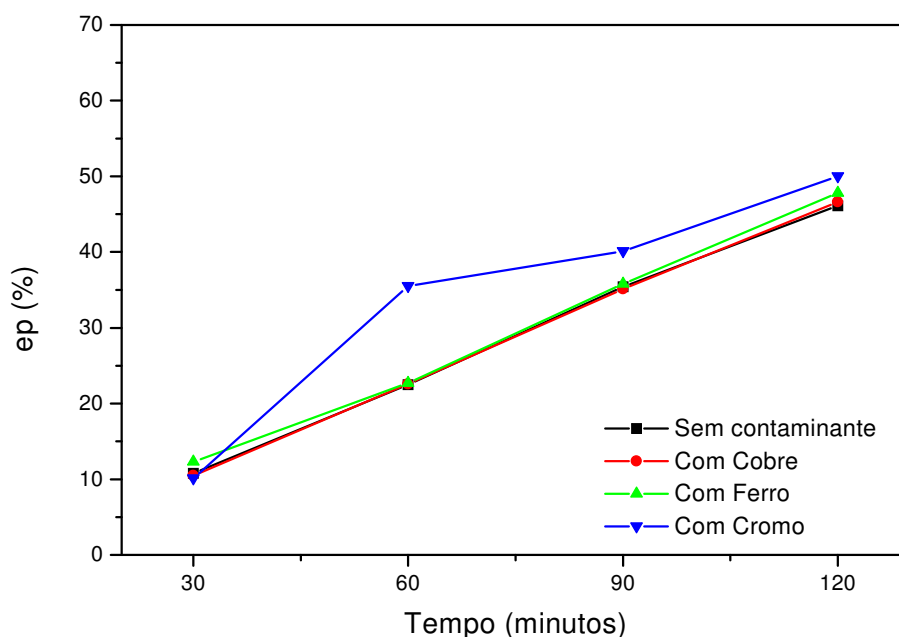


Figura 73. Variação da extração percentual de CN^- com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.

A eficiência de corrente para o íon CN^- na presença de cromo e ferro é superior a eficiência de corrente sem adição destes íon metálicos e novamente em 60 minutos de ensaio com a presença de cromo há um significativo aumento como ocorre para a extração percentual. Com a adição de cobre a eficiência de corrente é inferior, com pode ser observado na figura 74.

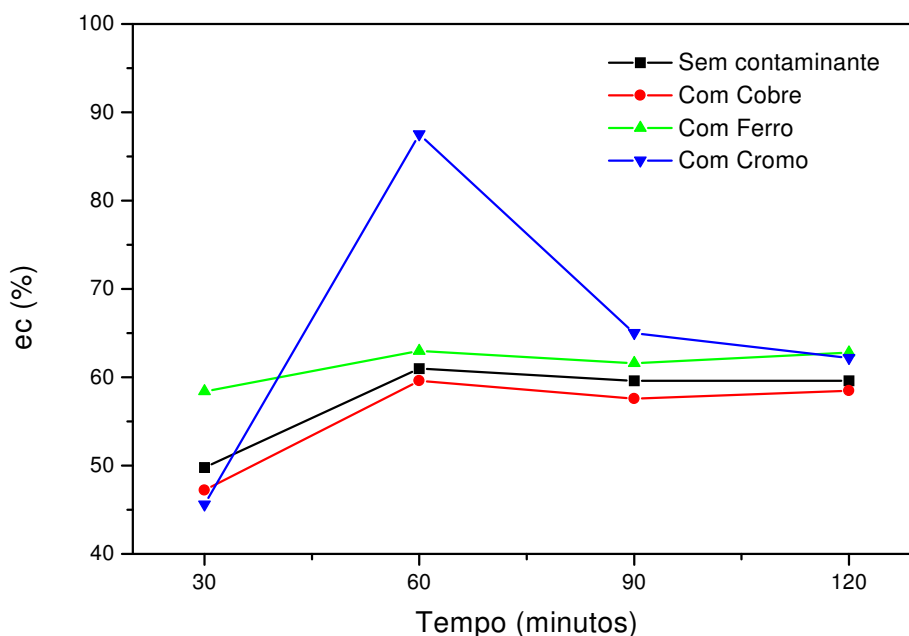
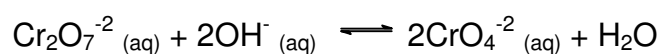


Figura 74. Variação da eficiência de corrente de CN⁻ com e sem adição de íons metálicos cobre, cromo e ferro.

O comportamento diferenciado apresentado com a adição de cromo para a extração percentual e para a eficiência de corrente de CN⁻ pode estar relacionado à formação do íon cromato CrO₄⁻² na solução, como pode ser observado na reação abaixo:



O cromo (VI) pode ocorrer como Cr₂O₇⁻² e CrO₄⁻² em solução, no entanto em solução alcalina somente o íon cromato é estável⁹⁰. Pode-se observar que há um consumo de íons OH⁻ na solução para formar o íon CrO₄⁻² e, se considerarmos que há uma competição direta entre os íons OH⁻ e CN⁻ em relação ao seu transporte pela membrana aniônica, com a diminuição de OH⁻ na solução pode ocorrer conseqüentemente uma maior extração de íons CN⁻.

5.4.4 Influência da concentração total das espécies iônicas

Para verificar a influência do aumento da concentração total das espécies iônicas do compartimento diluído central foram realizados ensaios com soluções de 2000 mg.L⁻¹ Cd, 4200 mg.L⁻¹ CN e 0,036 M NaOH (solução E) e 3000 mg.L⁻¹ Cd, 6300 mg.L⁻¹ CN e 0,054 M NaOH (solução F), mantendo as demais soluções dos outros compartimentos. A tabela 17 apresenta as respectivas extrações percentuais e eficiências de corrente de Cd(CN)₄⁻² e CN⁻ bem como as concentrações iônicas removidas para as soluções C, E e F em 120 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 15 mA.cm⁻².

Tabela 17. Extração percentual, eficiência de corrente e concentração iônica removida de Cd(CN)₄⁻² e CN⁻ para as soluções C, E e F em 120 minutos de ensaio com uma densidade de corrente de 15 mA.cm⁻².

Solução	Extração percentual (%)		Concentração iônica removida (mg.L ⁻¹)		Eficiência de corrente (%)	
	Cd(CN) ₄ ⁻²	CN ⁻	Cd(CN) ₄ ⁻²	CN ⁻	Cd(CN) ₄ ⁻²	CN ⁻
C	21,6	46,1	374,6	497,3	13,2	59,6
E	8,3	23,2	263,3	552,2	13,4	73,1
F	4,9	17,4	227,2	584,6	13,8	82,9

Pode-se observar que para o íon Cd(CN)₄⁻² a extração percentual e a concentração iônica removida diminuem com o aumento da concentração total das espécies iônicas e a eficiência de corrente é praticamente a mesma. Para o íon CN⁻, a extração percentual também diminui com o aumento da concentração total das espécies iônicas, no entanto, a concentração iônica removida e a eficiência de corrente aumentam.

4.4.5 Soluções equivalentes em três compartimentos da célula

Todos ensaios realizados anteriormente utilizaram soluções de hidróxido de sódio nos compartimentos concentrados da célula. No entanto é comum em

eletrodiálise utilizar a mesma solução em todos os compartimentos da célula, com exceção dos compartimentos dos eletrodos. Portanto, foram realizados ensaios utilizando a solução C em todos os compartimentos da célula (sistema CC) com exceção dos compartimentos dos eletrodos, nos quais manteve-se a mesma solução utilizada nos ensaios anteriores (Na_2SO_4 5%).

Na figura 75 pode-se observar o transporte esperado das espécies iônicas presentes nas soluções.

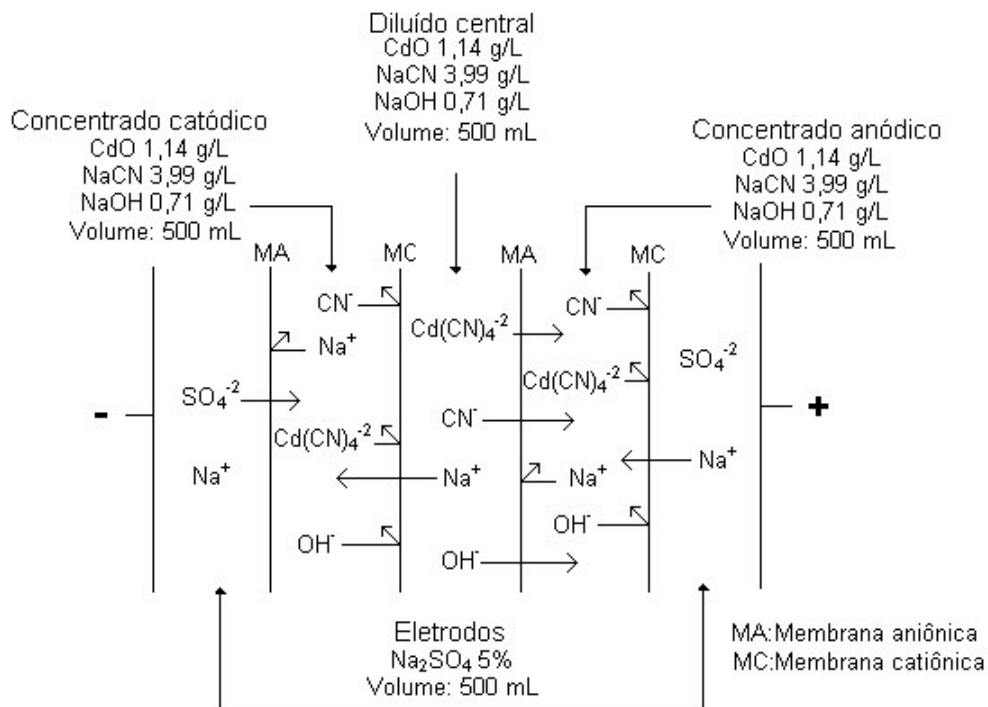


Figura 75. Transporte das espécies iônicas presentes nas soluções para a célula de cinco compartimentos com a mesma solução nos compartimentos centrais da célula.

A tabela 18 demonstra a concentração de cádmio e cianeto, durante estes ensaios, em cada compartimento da célula.

Tabela 18. Concentração de cádmio e cianeto nos diferentes compartimentos da célula durante 120 minutos de ensaio para uma densidade de 15 mA.cm⁻² com a mesma solução nos compartimentos centrais da célula.

Tempo (minutos)	Concentração (mg.L ⁻¹)							
	Catódico		Central		Anódico		Eletrodos	
	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}	Cd	CN _{TOT}
0	899,4	1937,7	915,8	1913,2	894,8	1937,7	0,0	0,0
60			832,5	1742,3				
120			808,1	1590,1				
180			753,1	1395,5				
240	876,8	1937,7	720,2	1260,9	1079,3	2590,0	0,0	0,0

Pode ser observado que a concentração das soluções no compartimento concentrado catódico não se altera e no compartimento concentrado anódico ocorre um enriquecimento de cádmio e cianeto, como nos ensaios anteriores. A extração percentual das espécies iônicas no compartimento diluído central não apresenta diferenças do ensaio realizado com solução de hidróxido de sódio nos compartimentos concentrados (sistema CN), como pode ser observado nas figuras 76 e 77.

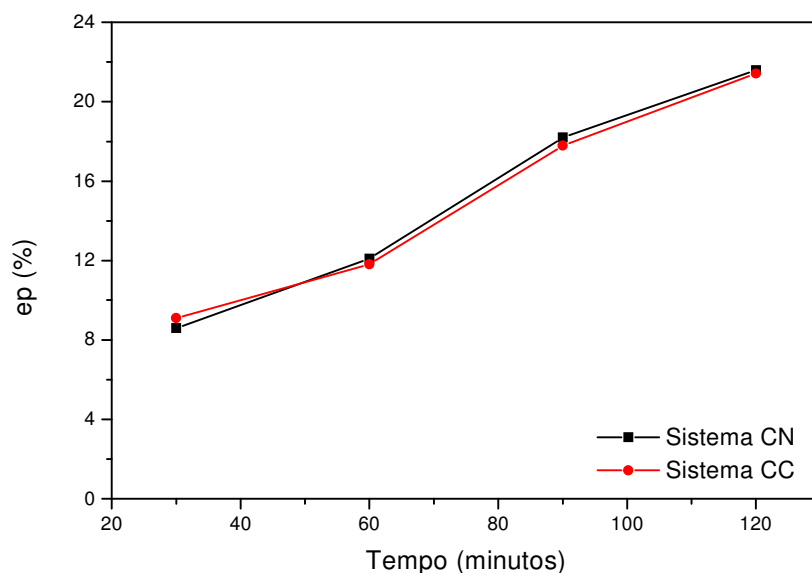


Figura 76. Extração percentual de $Cd(CN)_4^{2-}$ com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).

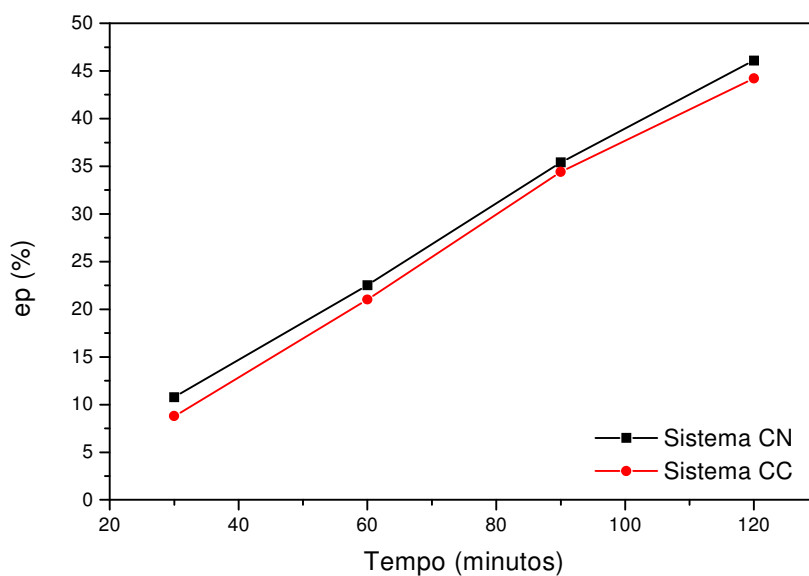


Figura 77. Extração percentual de CN com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).

No entanto a eficiência de corrente para o íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ apresenta uma diminuição para o sistema composto de solução de hidróxido de sódio nos compartimentos concentrado da célula nos 30 minutos iniciais de ensaio, mantendo-se equivalente ao sistema com soluções contendo cádmio e cianeto nos compartimentos concentrados da célula a partir deste ponto até o final do ensaio, como pode ser observado na figura 78.

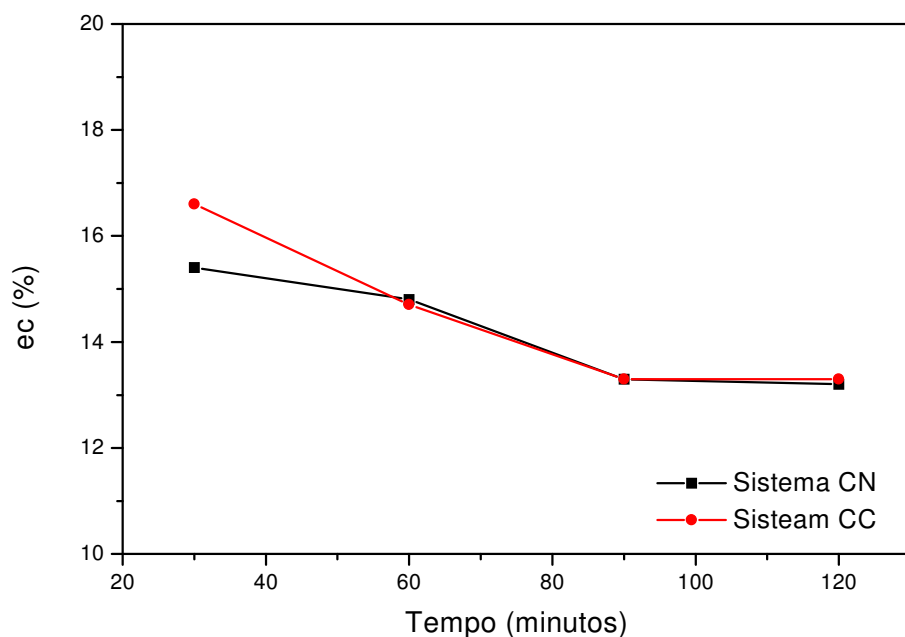


Figura 78. Eficiência de corrente de $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).

Para o íon CN^- , há uma diminuição, porém não significativa, durante o decorrer dos 120 minutos de ensaio para o sistema composto com soluções contendo cádmio e cianeto nos compartimentos concentrados da célula, como pode ser observado na figura 79.

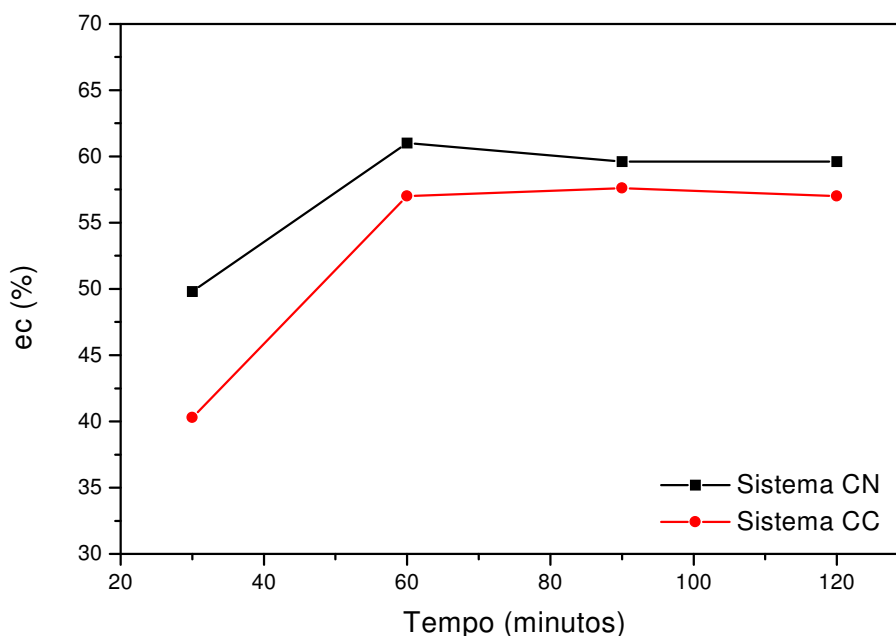


Figura 79. Eficiência de corrente de CN com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).

Desta maneira podemos estimar que é possível utilizar como alimentação da célula a mesma solução nos três compartimentos, o que facilitaria sob o aspecto de não precisar incorporar outras soluções ao sistema podendo utilizar, por exemplo, uma água de lavagem que apresentasse concentrações favoráveis diretamente em todos os compartimentos da célula, ao contrário dos ensaios com hidróxido, onde esta água seria utilizada somente no compartimento diluído central. Em adição, o alcance de uma solução com concentração necessária para poder ser reaproveitada no banho de deposição seria favorecida por esta solução inicialmente conter uma quantidade de cádmio e cianeto presente, podendo ser diminuído o tempo de eletrodialise. Pode-se observar ainda, na figura 80, que o potencial total da célula para o sistema composto com soluções contendo cádmio e cianeto nos compartimentos concentrados da célula apresenta uma pequena diminuição em relação ao ensaio com soluções de hidróxido de sódio, o que pode representar ainda um consumo de energia menor para o processo.

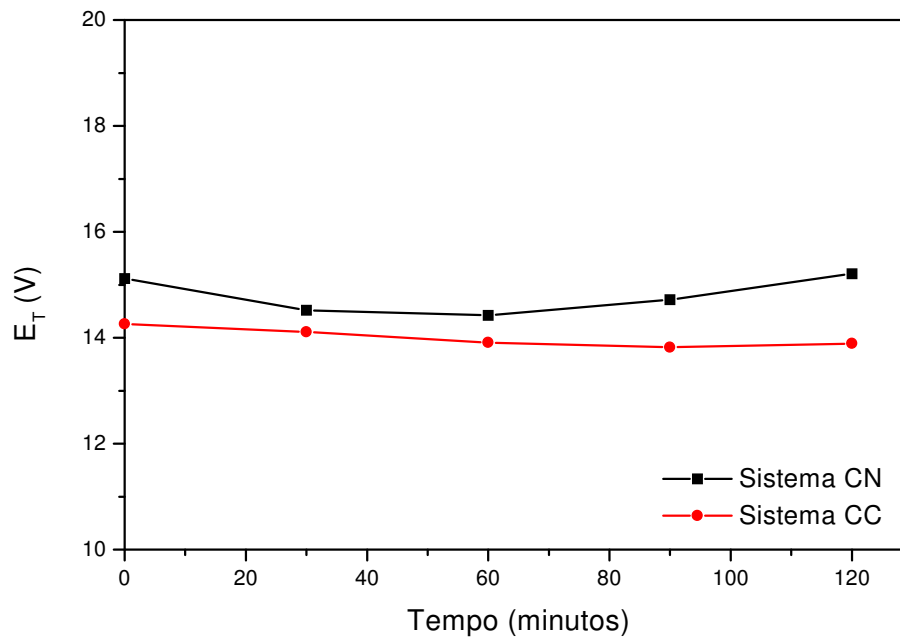


Figura 80. Potencial total da célula com a solução C no compartimento diluído central da célula (sistema CN) e com a solução C no compartimento diluído central e nos compartimentos concentrados da célula (sistema CC).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, dentro das condições de estudo deste trabalho, pode-se concluir que:

- Para o desenvolvimento de estudos para avaliar o comportamento do potencial e da resistência total da célula e das membranas bem como a ocorrência de polarização por concentração de soluções alcalinas contendo espécies iônicas carregadas negativamente, o uso de uma célula de três compartimentos é mais eficiente, uma vez que evita o contato da solução com o cátodo e conseqüentemente a deposição de cádmio como ocorre com o uso de uma célula de dois compartimentos.
- O potencial total da célula aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada e quanto mais concentrada as soluções nos compartimentos da célula, mais baixos os valores de potencial obtidos. Soluções com baixas concentrações iônicas são muito resistivas e o potencial total da célula é elevado desfavorecendo o desenvolvimento da técnica. No entanto, com o aumento da concentração iônica a resistência e o potencial total da célula diminuem e as condições para o uso da técnica são favorecidas.
- O comportamento do potencial da membrana aniônica apresenta a mesma tendência do potencial total da célula, ou seja, diminui com o aumento da concentração das soluções e aumenta com o aumento da densidade de corrente. No entanto quando mantemos a mesma concentração de hidróxido de sódio e aumentamos a concentração de cádmio e cianeto o potencial da membrana aumenta, o que pode ser atribuído ao aumento da resistência da membrana devido aos complexos formados na solução.
- As resistências das membranas catiônica e aniônica são a menor contribuição da resistência total da célula e dependem da concentração iônica das soluções, sendo que a resistência da membrana catiônica é

inferior à resistência da membrana aniônica e ocorre polarização por concentração somente sobre a membrana catiônica.

- Os ensaios na célula de cinco compartimentos demonstraram que o transporte de cádmio e cianeto ocorre unicamente através da membrana aniônica em direção ao ânodo.
- A extração percentual das espécies iônicas depende do sistema de equilíbrio imposto entre as membranas e as soluções. Quando a membrana aniônica do compartimento central da célula é equilibrada com soluções contendo as espécies iônicas $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e CN^- em ambos os lados da membrana há um favorecimento na extração do íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e um desfavorecimento na extração do íon CN^- . Quando a membrana é equilibrada com soluções contendo as espécies iônicas $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e CN^- apenas em um dos lados da membrana e no lado oposto apenas íons Na^+ e OH^- há um favorecimento na extração do íon CN^- .
- A extração percentual e a eficiência de corrente do íon CN^- é superior a do íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ e ambas dependem do tempo de ensaio, da densidade de corrente aplicada e da concentração da solução. Densidades de corrente maiores levam a uma maior extração percentual das espécies iônicas, no entanto a eficiência de corrente é menor. Soluções mais concentradas levam a uma menor extração percentual das espécies iônicas e a uma maior eficiência de corrente para o íon CN^- .
- A extração total das espécies iônicas é limitada pela precipitação de cádmio sobre a membrana catiônica do compartimento diluído central da célula a partir de um determinado tempo de eletrodialise e conseqüentemente de uma determinada extração dos íons. Nas condições em que a precipitação não ocorre, a extração percentual das espécies iônicas não atinge os limites de emissão no meio ambiente exigidos pelos órgãos ambientais, no entanto, com a troca sucessiva das soluções, antes do momento em que ocorre a precipitação, os resultados demonstram a possibilidade de se obter uma solução concentrada no compartimento concentrado anódico da

célula que pode ser reutilizada no banho de deposição sem que ocorra precipitação de cádmio sobre a membrana.

- Na presença de íons metálicos como cobre, cromo e ferro a recuperação de cádmio e cianeto é prejudicada, pois o transporte destes íons ocorre na mesma direção dos íons CN^- e $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, representando assim um fator negativo, uma vez que estes íons podem representar contaminações para o banho de deposição. Em adição, a extração do íon $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ apresenta ainda uma redução na extração percentual e na eficiência de corrente na presença dos íons metálicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outros tipos de membranas no processo de tratamento de soluções contendo cádmio e cianeto.
- Estudar o comportamento do transporte de cádmio e cianeto variando a concentração dos componentes do banho alcalino de cádmio.
- Estudar o comportamento do transporte dos íons Na^+ e OH^- .
- Realizar ensaios com águas de lavagem industriais.
- Empregar as condições deste estudo em um sistema piloto de eletrodialise comercial.
- Estudar o comportamento e a influência dos outros contaminantes presentes na água de lavagem industrial (chumbo, alumínio, zinco, níquel e prata).
- Realizar estudos mais detalhados com a presença de cromo, principalmente em relação à extração percentual e a eficiência de corrente do cianeto livre (CN^-).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ RIO GRANDE DO SUL. **Norma Técnica – SSMA n° 01/89** de 16 de março de 1989. Diário Oficial do Estado, Rio Grande do Sul, 29 mar. 1989. Referente a critérios para emissão de efluentes líquidos.
- ² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação de Resíduos Sólidos**: NBR 10004. Brasil, 1987.
- ³ FURTADO, P. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFMG, 1981. 355p.
- ⁴ PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, 1993. 636p.
- ⁵ BURNS, R.M.; BRADLEY, W. W. **Protective Coatings for Metals**. 3ed. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1967. 967p.
- ⁶ BALDWIN, K. R.; SMITH, C. J. E. Advances in replacements for cadmium plating in aerospace applications. In: 14 TH WORLD CONGRESS, 1996, Birmingham UK. **Proceedings** Interfinishing 96. p. 109-128.
- ⁷ SILMAN, H. **Chemical and Electro-Plated Finishes – The Protective Treatment of Metals**. 2ed. Londres: Chapman and Hall LTD, 1952. 479p.
- ⁸ LOWENHEIM, F. A. **Modern Electroplating**. 2ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1968. 769p.
- ⁹ ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Locating and estimating air emissions from sources of cadmium and cadmium compounds**: EPA-454/R-93-040. USA, 1993.
- ¹⁰ FÖLDES, P. A. **Galvanotécnica Prática**. São Paulo: Polígono, 1973. 355p.
- ¹¹ MORROW, H. Cadmium Electroplating. **Metal Finishing**, v. 98, p. 210-214, 2000.
- ¹² SAFRANEK, W. H. **The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys**. New York: American Elsevier Publishing Company, Inc. 1974. 517p.
- ¹³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE. **Curso de Galvanoplastia**. São Paulo, 1995.
- ¹⁴ LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999. 527p.

-
- ¹⁵ HARTINGER, L. **Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry**. 2ed. UK: Finishing Publications LTD, 1994.
- ¹⁶ SMITH, A.; MUDDER, T. **The chemistry and treatment of cyanidation wastes**. London: Mining Journal Books Ltd, 1991. 345p.
- ¹⁷ BARNES, D. E.; WRIGHT, P. J.; GRAHAM, S. M.; JONES-WATSON, E. A. Techniques for the determination of cyanide in a process environment: a review. **Geostandards Newsletter**, v. 2, n. 2, p. 183 – 195, 2000.
- ¹⁸ PRYTZ, M.; OSTERUD, TH. Polarographic Investigation of Dilute Solutions of Cadmium Cyanide Complexes. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 6, p. 1534-1544, 1952.
- ¹⁹ FLENGAS, S. N. Polarographic and Potenciometric Titration of the Cadmium cyanide complexes. **Transactions of the Faraday Society**, v. 52, n. 1, p. 62-70, 1955.
- ²⁰ PERSSON, H. The complex formation in the zinc cyanide and the cadmium cyanide systems. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 25, p. 543-550, 1971.
- ²¹ ORTEGA, E.; PÉREZ-HERRANZ, V.; GUIÑÓN, J. L.; GARCÍA-ANTÓN, J. Effect of cadmium content on cyanide transport through anionic membranes. In: INTERNATIONAL WATER CONFERENCE – IWC, 2001, Porto, Portugal. **Proceedings** Porto, Portugal: IWC 2001, p 439 – 445.
- ²² KOIVULA, R.; LEHTO, J.; PAJO, L.; GALE, T.; LEINONEN, H. Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers. **Hydrometallurgy**, v. 56, p. 93-108, 2000.
- ²³ DELTOMBE, E.; POURBAIX, M.; ZOUBOV, N. **Atlas D'équilibres Electrochimiques**. Paris: Gauthier-Vollars, 1963. 644p.
- ²⁴ BARD, A. J. **Encyclopedia of electrochemistry of the elements**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1973. 495p.
- ²⁵ COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. 1355p.
- ²⁶ GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1997. 1341p.

-
- ²⁷ GIJZEN, H. J. Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment. **Water Research**, v. 34, n. 9, p. 2447-2454, 2000.
- ²⁸ WAALKES, M. P. Cadmium carcinogenesis in review. **Journal of inorganic biochemistry**, v. 79, p. 241-244, 2000.
- ²⁹ MACIEL, P. **Zoneamento das Águas**. Belo Horizonte: RC editora gráfica Ltda, 2000. 103p.
- ³⁰ CHIN, D. T.; ECKERT, B. Destruction of cyanide wastes with a packed-bed electrode. **Plating Surface Finishing**, p. 38-41, 1976.
- ³¹ HO, S. P.; WANG, Y. Y.; WAN, C. C. Electrolytic decomposition of cyanide effluent with an electrochemical reactor packed with stainless steel fiber. **Water Research**, v. 24, p. 1317-1321, 1990.
- ³² OGUTVEREN, U. B.; TORU, E.; KOPARAL, S. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. **Water Research**, v. 33, n. 8, p. 1851-1856, 1999.
- ³³ PATIL, Y. B.; PAKNIKAR, K. M. Development of a process for biodegradation of metal cyanides from waste waters. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 1139-1151, 2000.
- ³⁴ MILTZAREK, G. L.; SAMPAIO, C. H.; CORTINA, J. L. Cyanide recovery in hydrometallurgical plants: use of synthetic solutions constituted by metallic cyanide complexes. **Minerals Engineering**, v. 15, p. 75-82, 2002.
- ³⁵ DZIEWINSKI, J.; MARCZAK, S.; NUTTALL, E.; PURDY, G.; SMITH, W.; TAYLOR, J.; ZHOU, C. Developing and testing electrochemical methods for treating metal salts, cyanides and organic compounds in waste streams. **Waste Management**, v. 18, p. 257 – 263, 1998.
- ³⁶ SOUSA, N. R.; BRITO, P. S. D.; SEQUEIRA, C. A. C. Cadmium Recovery from process solutions containing mixed metal ions. In: RECYCLING AND WASTE TREATMENT IN MINERAL AND METAL PROCESSING: TECHNICAL AND ECONOMICS ASPECTS. **Proceedings** Luléa, Sweden. 16-20 Junho. 2002.
- ³⁷ TRAMONTINA, J.; AZAMBUJA, D. S.; PIATINICKI, C. M. S. Removal of Cd²⁺ Ion from Diluted Aqueous Solutions by Electrodeposition on Reticulated Vitreous

Carbon Electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 04, p. 469 – 473, 2002.

³⁸ JANSSEN, L. J. J.; KOENE, L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 137 – 146, 2002.

³⁹ RILEY, C. T.; SEMMENS, M. J. Recovery of cadmium and cyanide using a combination of ion-exchange and membrane extraction. **Plating and Surface Finishing**, p. 46 – 50, 1994.

⁴⁰ KURAMA, H.; ÇATALSARIK, T. Removal of zinc cyanide from a leach solution by anionic ion-exchange resin. **Desalination**, v. 129, p. 1 – 6, 2000.

⁴¹ WILLIAMS, N. C.; PETERSEN, F. W. The optimisation of an impregnated carbon system to selectively recover cyanide from dilute solutions. **Minerals Engineering**, v. 10, n. 5, p. 483-490, 1997.

⁴² MONSER, L.; ADHOM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 137 – 146, 2002.

⁴³ GOEL, M.; AGRAWAL, V.; KULKARNI, A. K.; CRAMER, S. M.; GILL, W. N. Stability and transport characteristics of reverse osmosis membranes using cyanide rinse waters. **Journal of Membrane Science**, v. 141, p. 245 – 254, 1998.

⁴⁴ BERNARDES, A. M.; DALLA COSTA, R. F.; FALLAVENA, V. L. V.; RODRIGUES, M. A. S.; TREVISAN, M. D.; ZOPPAS FERREIRA, J. Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electrodialysis. **Metal Finishing**, 2000.

⁴⁵ KLISHENKO, R.; KORNILOVICH, B.; CHEBOTARYOVA, R.; LINKOV, V. Purification of galvanic sewage from metals by electrodialysis. **Desalination**, v. 126, p. 159 – 162, 1999.

⁴⁶ SAPARI, N.; IDRIS, A.; HAMID, N. H. A. Total removal of heavy metals from mixed plating rinse wastewaters. **Desalination**, v.106, p. 419-422, 1996.

⁴⁷ RODRIGUES, M. A. S. **Recuperação de Soluções de Cromo do Processo de Galvanoplastia por Eletrodialise**. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado em

Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. 1999.

⁴⁸ DALLA COSTA, R. F. **Emprego da Técnica de Eletrodialise na Remoção e Concentração de Cromo em Solução Aquosa Ácida**. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. 1996.

⁴⁹ TREVISAN, M. D. F. G. **Estudo da Recuperação de Níquel de Efluentes de Galvanoplastia por Eletrodialise**. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. 1999.

⁵⁰ ARSAND, D. R. **Recuperação de águas de lavagem do processo de fosfatização por eletrodialise**. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. 2001.

⁵¹ ROWE, D. R.; ABDEL-MAGID, I. M. **Handbook of wastewater reclamation and reuse**. New York: CRC Press, Inc., 1995, 550 p.

⁵² GENDERS, J. D.; WEINBERG, N. L. **Electrochemistry for a cleaner environment**. New York: The electrosynthesis Company Inc., 1992, 422 p.

⁵³ VALERDI-PÉREZ, R.; LÓPEZ-RODRIGUES, M.; IBANEZ-MENGUAL, J. A. Characterizing an electro dialysis reversal pilot plant. **Desalination**, v. 137, p. 199-206, 2001.

⁵⁴ SHAPOSHNIK, V. A.; KESORE, K. An early history of electro dialysis with permeselective membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 136, p. 35-39, 1997.

⁵⁵ NOBEL, R. D.; STERN, S. A. **Membrane Separations Technology – Principles and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 1995, 718p.

⁵⁶ RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. **Membrane Processes**. John Willey e Sons. Cap. 11: Electro dialysis, p.333-362, 1988.

⁵⁷ SEQUEIRA, C. A. C. **Environmental oriented electrochemistry**. New York: Elsevier Science B. V. 1994. 718p.

-
- ⁵⁸ ALCARAZ, A.; WILHELM, F. G.; WESSLING, M.; RAMÍREZ, P. The role of the salt electrolyte on the electrical conductive properties of a polymeric bipolar membrane. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 513, p. 36-44, 2001.
- ⁵⁹ GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Use of electrodialysis to remove heavy metals from water. **Separation science and technology**, v. 23, p. 2231 - 2267, 1988.
- ⁶⁰ BOUCHER, M.; TURCOTTE, N.; GUILLEMETTE, V.; LANTAGNE, G.; CHAPOTOT, A.; POURCELLY, G.; SANDEAUX, R.; GAVACH, C. Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes. **Hydrometallurgy**, v. 45, p. 137 – 160, 1997.
- ⁶¹ AUDINOS, R. Optimization of solution concentration by electrodialysis. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 3, p 431-439, 1983.
- ⁶² APPLGATE, L. E. Membrane Separation processes. **Chemical Engineering**, v. 9, n.12, p.64-89, 1984.
- ⁶³ AUDINOS, R. Improvement of metal recovery by electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 27, p. 143-154, 1986.
- ⁶⁴ AUDINOS, R. Liquid waste concentration by electrodialysis. In: LI, N.N.; CALO, J. M. **Separation and purification technology**. Marcel Dekker. Cap. 8, p. 229-301. 1992.
- ⁶⁵ SCOTT. K. **Handbook of industrial membranes**. UK: Elsevier Science Publishers Ltda, 1995. 912p.
- ⁶⁶ LEE, H-J. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 203, p. 115-126, 2002.
- ⁶⁷ KROL, J. J.; WESSLING, M.; STRAHMANN, H. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. **Journal of Membranes Science**, v. 162, p. 145-154, 1999.
- ⁶⁸ PISMENSKAYA, N.; NIKONENKO, V.; AUCLAIR, B.; POURCELLY, G. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes Current-voltage characteristics. **Journal of Membrane Science**, v. 189, p. 129 – 140, 2001.

-
- ⁶⁹ TANAKA, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 203, p. 227 – 244, 2002.
- ⁷⁰ TANAKA, Y. Concentration polarization in ion exchange membrane electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 57, p. 217 – 235, 1991.
- ⁷¹ BOUHIDEL, K. E.; OULMI, K. Concentration polarization in electro dialysis: Buffer solutions experimental method. **Desalination**, v. 132, p. 199 – 204, 2000.
- ⁷² WEN, T.; SOLT, G. S.; GAO, D. W. Electrical resistance and coulomb efficiency of electro dialysis (ED) apparatus in polarization. **Journal of Membrane Science**, v. 114, p. 255 – 262, 1996.
- ⁷³ MISHCHUK, N. A. Perspectives of the electro dialysis intensification. **Desalination**, v. 117, p. 283 – 296, 1998.
- ⁷⁴ ELLATAR, A.; ELMIDA OUI, A.; PISMENSKAIA, N.; GAVACH, C.; POURCELLY, G. Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 143, p. 249 – 261, 1998.
- ⁷⁵ MAVROV, V.; PUSCH, W.; KOMINEK, O.; WHEELWRIGHT, S. Concentration polarization and water splitting at electro dialysis membranes. **Desalination**, v. 91, p. 225 – 252, 1993.
- ⁷⁶ MANZANARES, J. A.; KONTTURI, K.; MAFE, S.; AGUILELLA, V. M.; PELLICER, J. Polarization effects at the cation-exchange membrane – solution interface. **Acta Chemica Scandinava**, v. 45, p. 115 – 121, 1991.
- ⁷⁷ TAKY, M.; POURCELLY, G.; LEBON, F.; GAVACH, C. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and na ion exchange membrane. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 336, p. 171 – 194, 1992.
- ⁷⁸ KOOISTRA, W. Characterization of ion exchange membranes by polarization curve. **Desalination**, v. 2, p. 139 – 147, 1967.
- ⁷⁹ COWAN, D. A., BROWN, J. H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. **Industrial and engineering chemistry**, v. 51, n. 12, p. 1445 – 1448, 1959.

-
- ⁸⁰ CHIAPLELLO, J. M.; GAL, J. Y. Recovery by electro dialysis of cyanide electroplating rinse waters. **Journal of Membrane Science**, v. 68, p. 283 – 291, 1992.
- ⁸¹ KORSENOWSKI, C. **Tratamento de Efluentes Ácidos e Alcalinos de Zincagem Eletrolítica por Eletrodialise**. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS. 1996.
- ⁸² DALLA COSTA, R. F.; KLEIN, C. W.; BERNARDES, A. M.; ZOPPAS FERREIRA, J. Evaluation of the electro dialysis process for the treatment of metal finishing wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 04, p. 540 – 547, 2002.
- ⁸³ ARRUDA, M. E.; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J. Z. Study for the recycling of cyanide-containing wastewater by electro dialysis. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 4, p. 16- 22, Special Issue 4/2001.
- ⁸⁴ BERKOWITZ, J. B. **Unit operations for treatment of hazardous industrial wastes**. New Jersey: Noyes Data Co., 1978.
- ⁸⁵ ALDRICHIMICA ACTA. **Nafion Resins – Versatile heterogeneous catalysis**, v. 19, n. 3, p.76, 1986.
- ⁸⁶ ASAHI GLASS COMPANY. **Selemion Ion-exchange Membranes**. Nota Técnica. 2002, 14p.
- ⁸⁷ ROSENSTEIN, C.; HIRSCH, S. **Control Analysis and Testing – Chemical Analysis of plating solutions**. p. 506 – 564. New York: Metal Finishing.
- ⁸⁸ BLUM, G., HOGABOOM, G. B. **Principles of electroplating and electroforming**. 3ed. USA: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1949, 455p.
- ⁸⁹ AKRETICHE, D-E.; KERDJOU DJ, H. Donnan dialysis of copper, gold and silver cyanides with various anion exchange membranes. **Talanta**, v. 51, p. 281 – 289, 2000.
- ⁹⁰ HUTCHINSON, E. **Química – Los elementos y sus reacciones**. 2ed. Barcelona: Reverté, S.A., 1968, 895p.