

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

**ESTUDO DO TRANSPORTE DE ÍONS METÁLICOS ATRAVÉS DE UMA
MEMBRANA ÍON-SELETIVA CATIÔNICA A PARTIR DA
CRONOPOTENCIOMETRIA**

Luciano Marder
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2007

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

**ESTUDO DO TRANSPORTE DE ÍONS METÁLICOS ATRAVÉS DE UMA
MEMBRANA ÍON-SELETIVA CATIÔNICA A PARTIR DA
CRONOPOTENCIOMETRIA**

Luciano Marder

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2007



TESIS

presentada en co-tutela en vía de obtener el

DOCTORADO

de la Universidad Politécnica de Valencia

y de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul

por

Luciano MARDER

ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE IONES METÁLICOS A TRAVÉS DE UNA MEMBRANA CATIONICA MEDIANTE CRONOPOTENCIOMETRÍA

Evaluadores:

Andréa MOURA BERNARDES Profesora, Departamento de Materiais - Porto Alegre, Brasil

Denise SCHERMANN AZAMBUJA, Profesora, Instituto de Química - Porto Alegre, Brasil

Idalina VIEIRA AOKI, Profesora, Departamento de Ingeniería Química - São Paulo, Brasil

Miembros del Tribunal:

Jane ZOPPAS FERREIRA, Profesora, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, Brasil

Denise SCHERMANN AZAMBUJA, Profesora, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, Brasil

Idalina VIEIRA AOKI, Profesora, Universidade de São Paulo - São Paulo, Brasil

José GARCÍA ANTÓN Profesor, Universidad Politécnica de Valencia – Valencia, España

Valentín PÉREZ HERRANZ, Profesor, Universidad Politécnica de Valencia – Valencia, España

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

Orientadores: Dra. Jane Zoppas Ferreira
Dr. Valentín Pérez Herranz

Banca Examinadora:

Dra. Denise Schermann Azambuja - Instituto de Química - UFRGS

Dra. Idalina Vieira Aoki - Departamento de Engenharia Química - USP

Dra. Jane Zoppas Ferreira - PPGEM - UFRGS

Dr. José García Antón - Universidad Politécnica de Valencia - Valencia - Espanha

Dr. Valentín Pérez Herranz - Universidad Politécnica de Valencia - Valencia - Espanha

Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

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

**ESTUDO DO TRANSPORTE DE ÍONS METÁLICOS ATRAVÉS DE UMA
MEMBRANA ÍON-SELETIVA CATIÔNICA A PARTIR DA
CRONOPOTENCIOMETRIA**

Luciano Marder
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado em co-tutela no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM/UFRGS e no Programa de Doctorado em Tecnología de Membranas, Electroquímica y Medio Ambiente, Seguridad Nuclear da Universidad Politécnica de Valencia (UPV), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais (UFRGS)
Especialidad: Ingeniería Electroquímica y Corrosión (UPV)

Porto Alegre
2007

Dedico à memória de meu pai Nelson Marder e de
minha irmã Elisete Marder Gregory.

AGRADECIMENTOS

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

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado no país e a CAPES pela bolsa de doutorado-sanduíche.

A Professora Jane Zoppas Ferreira, chefe do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), o meu reconhecimento pela orientação, auxílio e dedicação no desenvolvimento desta Tese e apoio ao longo da minha pós-graduação.

Ao Professor Valentín Pérez Herranz, do Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión da Universidad Politécnica de Valencia (UPV) España, pela orientação no desenvolvimento desta Tese, e por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e participado ativamente na elaboração deste trabalho. Muito obrigado por ter apoiado com muito interesse e dedicação a execução do mesmo em todas as suas etapas.

A Professora Emma María Ortega Navarro do Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión da UPV, muito obrigado pelo interesse, pela disponibilidade na execução e discussão de cada etapa deste trabalho. Sua disponibilidade e competência foram de inestimável valor para a realização deste trabalho. Igualmente lhe agradeço pela inestimável amizade.

A Professora Andréa Moura Bernardes do LACOR/UFRGS, pela amizade, incentivo e apoio ao longo da minha pós-graduação. Muito obrigado por tudo!

Aos Professores José Luis Guiñón e José García Anton do Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión da UPV, por igualmente terem me acolhido em seu grupo de pesquisa e disponibilizado a estrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

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

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

Ao amigo Engenheiro Martin Bischoff, pelo auxílio e desenvolvimento de equipamentos importantes para a realização dos estudos realizados durante minha pós-graduação.

Ao aluno bolsista de iniciação científica, meu grande amigo e agora Engenheiro de Materiais, Guilherme Oto Sulzbach, pela amizade e auxílio na realização de muitos experimentos durante minha pós-graduação.

Aos amigos e demais professores do Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión da UPV, Dionízio Miguel García García, Maria Encarnación Blasco Tamarit, Ana María Valero Gómez, José Luis Viera Pavía, Henry Reyes Pineda, Anna Neus Igual Muñoz, Montserrat García Gabaldón, Antonio Eduardo Palomares Gimeno, María Teresa Montañés Sanjuan e Maria José Muñoz Portero. Muito obrigado pela amizade, acolhida, atenção e bem-estar proporcionado durante a minha estada no laboratório.

Aos amigos da Residencia Universitaria de Valencia (REUNIVER), Professor José Manuel, Professora Haidee, Manish, Oscar e Rocio. Muito obrigado por tudo de bom que compartilamos durante este um ano de estudos na Espanha.

Aos colegas e amigos do LACOR, Daniel Assunpção Bertuol, Hugo Marcelo Veit, Célia de Fraga Malfatti, Miriam Cooper, Franco Dani Rico Amado (LAPOL), José Luís Neves Xavier, Vanderlei Rodrigo Bettiol, Tiago Lemos Menezes, Christa Korzenowski, Cláudia Beatriz dos Santos, Evandro Gondran, Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Álvaro Meneguzzi. Obrigado pela parceria, amizade e estímulo.

À minha família e em especial à minha mãe, Ieda Helena Marder, que longe ou perto, sempre soube estar presente.

A minha esposa Mónica Lucía Vásquez Garzón, por sua cumplicidade, dedicação e inestimável companheirismo. Igualmente agradeço a compreensão por não lhe ter dedicado a atenção merecida durante o período de intenso trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XXII
RESUMO.....	XXIV
RESUMEN.....	XXV
RESUM.....	XXVI
ABSTRACT.....	XXVII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Eletrodeposição de níquel e suas ligas.....	3
2.1.1 Espécies de níquel em soluções aquosas.....	5
2.1.2 Processo convencional de tratamento de efluentes.....	7
2.2 Eletrodialise.....	8
2.2.1 Membranas íon-seletivas.....	9
2.2.1.1 Propriedades das membranas íon-seletivas.....	13
2.2.1.2 Propriedades específicas.....	14
2.2.2 Montagem de um sistema de eletrodialise.....	15
2.2.3 Parâmetros de controle.....	17
2.2.3.1 Permesseletividade e número de transporte.....	18
2.2.3.2 Polarização por concentração e corrente limite.....	20
2.2.3.3 Fenômenos que acompanham a polarização por concentração..	23
2.2.3.3.1 Dissociação da água e efeitos de exaltação.....	24
2.2.3.3.2 Convecção gravitacional.....	24
2.2.3.3.3 Eletro-convecção.....	26
2.3 Cronopotenciometria.....	27
2.3.1 Princípio da técnica.....	27
2.3.2 Aplicações da cronopotenciometria.....	31
2.3.2.1 Densidade de corrente limite	31
2.3.2.2 Número de transporte através das membranas.....	31

2.3.2.3 Heterogeneidade das membranas – regiões condutoras e não condutoras.....	32
2.3.2.4 Entupimento por moléculas orgânicas e depósitos minerais.....	34
2.3.2.5 Efeitos secundários associados à polarização por concentração	36
2.3.2.6 Propriedades de transporte em membranas bipolares.....	38
3 EXPERIMENTAL.....	40
3.1 Material.....	40
3.1.1 Soluções.....	40
3.1.2 Membrana íon-seletiva.....	42
3.1.3 Células eletroquímicas.....	42
3.2 Metodologia.....	46
3.2.1 Cronopotenciometria.....	46
3.2.1.1 Montagem experimental.....	46
3.2.1.2 Método de ensaio.....	47
3.2.2 Método de HITTORF.....	49
3.2.2.1 Montagem experimental.....	49
3.2.2.2 Método de ensaio.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 Célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite.....	54
4.1.1 Determinação da região condutora da membrana.....	56
4.1.2 Estudo com uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹	62
4.2 Célula de três compartimentos com eletrodos de grafite.....	65
4.2.1 Estudo com uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹	65
4.3 Célula de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl.....	70
4.3.1 Ensaio com uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹	70
4.3.2 Ensaio com uma solução de NaCl 0,025 mol.L ⁻¹	73
4.3.3 Ensaio com diferentes soluções de NiSO ₄	77
4.3.3.1 Efeito da concentração.....	77
4.3.3.2 Efeito do pH.....	81
4.3.4 Estudo com outros íons metálicos (cobre, cobalto, zinco e manganês).....	86
4.3.5 Comparação entre os métodos de determinação do tempo de transição.....	103

4.3.6 Ensaaios com misturas.....	109
4.3.6.1 Soluções binárias de Ni – H ₃ BO ₃ e Ni – NH ₄ Cl (pH 4).....	109
4.3.6.1.1 Determinação do número de transporte a partir do método de HITTORF.....	120
4.3.6.2 Soluções com base na composição do banho Ni – Zn – P.....	128
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	140
6 CONCLUSÕES.....	145
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	148
8 PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA TESE.....	149
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição iônica em uma membrana íon-seletiva catiônica.....	10
Figura 2. Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon-seletiva catiônica homogênea.....	11
Figura 3. Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon-seletiva catiônica heterogênea.....	12
Figura 4. Movimento de contra-íons através de membranas íon-seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas.....	12
Figura 5. Função e estrutura de uma membrana bipolar.....	15
Figura 6. Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.....	16
Figura 7. Tratamento de efluentes gerados em processo de eletrodeposição através da eletrodialise.....	17
Figura 8. Diagrama esquemático ilustrando a polarização por concentração: gradientes de concentração e camadas limites de difusão em uma membrana catiônica.....	21
Figura 9. Típica curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva.....	22
Figura 10. Representação esquemática da polarização por concentração em uma membrana íon-seletiva.....	26
Figura 11. Curva cronopotenciométrica característica para densidades de corrente abaixo da densidade de corrente limite.....	28
Figura 12. Secções e pontos característicos de uma curva cronopotenciométrica a densidades de corrente superiores a limite.....	29
Figura 13. Curva cronopotenciométrica indicando o aumento do potencial depois do período de estabilização (secção d).....	35
Figura 14. Curva cronopotenciométrica indicando a passagem do potencial por um valor máximo antes de alcançar um estado de equilíbrio (secção d).....	36
Figura 15. Curva cronopotenciométrica indicando a presença de oscilações na região onde o potencial atinge seu estado de equilíbrio (secção d).....	37
Figura 16. Curva cronopotenciométrica indicando o crescimento do potencial na região onde o estado de equilíbrio deveria ser estabelecido (secção d)...	38

Figura 17. Curva cronopotenciométrica típica de uma membrana bipolar, obtida a densidades de correntes superiores a limite. O potencial máximo (curva tracejada) é observado somente a densidades de corrente elevadas.....	39
Figura 18. Célula eletroquímica de dois compartimentos confeccionada em vidro.....	43
Figura 19. Micrografias e respectivos espectros de EDS, antes (a) e depois (b) da oxidação anódica, indicando a formação da camada de AgCl sobre o eletrodo de prata (obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura JEOL-5200).....	44
Figura 20. Célula eletroquímica de três compartimentos confeccionada em vidro.....	45
Figura 21. Célula eletroquímica de dois compartimentos confeccionada em acrílico transparente.....	45
Figura 22. Montagem experimental utilizada para a realização dos ensaios de cronopotenciometria.....	46
Figura 23. Interface do programa de aquisição de dados utilizado nos ensaios de cronopotenciometria.....	47
Figura 24. Montagem experimental utilizada para realização dos ensaios segundo o método de HITTORF.....	49
Figura 25. Espectro de absorção de níquel a 394 nm para diferentes concentrações de NiCl ₂	51
Figura 26. Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de níquel (obtida a um comprimento de onda igual a 394 nm empregando uma solução de NiCl ₂).....	52
Figura 27. Espectro de absorção a 394 nm para a solução de NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ (linha sólida) e para a solução de 0,025 NiCl ₂ - 0,007 ZnCl ₂ - 0,006 NH ₄ Cl - 0,012 NaH ₂ PO ₂ (linha tracejada).....	53
Figura 28. Micrografia da superfície da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 obtida em microscópio óptico (200x).....	54
Figura 29. Número de transporte do íon sódio através da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 em função da concentração de NaCl.....	55

Figura 30. Curva corrente-potencial para uma solução de NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).....	56
Figura 31. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ sob correntes inferiores e superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).....	57
Figura 32. Tempos de transição em função de (C ₀ /l) ² para uma solução de NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).....	58
Figura 33. Comparação entre as representações de τ x (C ₀ /l) ² obtidas experimentalmente e calculadas teoricamente considerando números de transporte na membrana igual a 1 e a 0,970.....	59
Figura 34. Tempos de transição em função de (C ₀ /l) ² para uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).....	62
Figura 35. Curva corrente-potencial para uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).....	63
Figura 36. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).....	64
Figura 37. Representação esquemática do transporte de níquel em uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite (MC = membrana catiônica; MA = membrana aniônica).....	65
Figura 38. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).....	66
Figura 39. Curva corrente-potencial para uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).....	67
Figura 40. Tempos de transição em função de (C ₀ /l) ² para uma solução de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹ (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).....	68

Figura 41. Comparação entre as representações dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$, obtidas com uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite e com uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite empregando uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	69
Figura 42. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	70
Figura 43. Curva corrente-potencial para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	71
Figura 44. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	72
Figura 45. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para uma solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	73
Figura 46. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para diferentes regiões condutoras da membrana. Ensaios realizados com soluções de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	74
Figura 47. Variação das inclinações das linhas retas obtidas a partir de $\tau \times (C_0/l)^2$ com a área condutora da membrana. Ensaios realizados com uma solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	75
Figura 48. Curvas corrente-potencial como uma função da área condutora da membrana obtidas em soluções de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e contruídas a partir dos dados cronopotenciométricos.....	76
Figura 49. Tendência da extensão da região 2 da curva corrente-potencial e da corrente limite como uma função da área condutora da membrana em soluções de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. (■) corrente limite e (♦) extensão da região 2.....	76
Figura 50. Curvas corrente-potencial para diferentes concentrações de NiSO_4 , construídas a partir dos dados cronopotenciométricos.....	77

Figura 51. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para diferentes concentrações de NiSO_4	78
Figura 52. Curvas cronopotenciométricas obtidas a aproximadamente uma mesma relação C_0/l ($C_0/l = 0,6$) para diferentes concentrações de NiSO_4	79
Figura 53. Correntes limites para diferentes concentrações de NiSO_4 obtidas a partir dos dados cronopotenciométricos.....	80
Figura 54. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 3 sob correntes superiores a limite.....	81
Figura 55. Curvas corrente-potencial para soluções de NiSO_4 com diferentes valores de pH, construídas a partir dos dados cronopotenciométricos.....	82
Figura 56. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para soluções de NiSO_4 com diferentes valores de pH.....	82
Figura 57. Comparação entre as curva corrente-potencial obtidas para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 6,5) em uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite e para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2) em uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl	84
Figura 58. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2) sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	85
Figura 59. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de ZnSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	86
Figura 60. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de ZnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	87
Figura 61. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de CoSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	88
Figura 62. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	88

Figura 63. Curvas cronopotenciométricas completas correspondentes uma corrente de 60 mA (região 3 da curva corrente-potencial) para diferentes íons metálicos em meio sulfato (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	90
Figura 64. Curvas cronopotenciométricas completas correspondentes uma corrente de 64 mA (região 3 da curva corrente-potencial) para diferentes íons metálicos em meio cloreto (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	90
Figura 65. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de CoSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	91
Figura 66. Estrutura da camada de dissociação da água formada sobre uma membrana catiônica durante a eletrodialise de uma solução de NiCl_2 com base no modelo proposto por Tanaka.....	92
Figura 67. Possível mecanismo da precipitação do hidróxido metálico e a mudança estrutural da superfície da membrana íon-seletiva catiônica com base no modelo de Park e colaboradores.....	93
Figura 68. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de MnSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).....	95
Figura 69. Curva corrente-potencial para soluções de diferentes íons metálicos em meio sulfato construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl)....	96
Figura 70. Curva corrente-potencial para soluções de diferentes íons metálicos em meio cloreto construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl)....	96
Figura 71. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para diferentes íons metálicos em meio sulfato (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).....	97
Figura 72. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para diferentes íons metálicos em meio cloreto (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).....	98

Figura 73. Diagrama de distribuição das espécies iônicas em uma solução de CoCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	100
Figura 74. Diagrama de distribuição das espécies iônicas em uma solução de CoSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	100
Figura 75. Comparação entre os dois métodos de determinação do tempo de transição (τ_1 = intersecção das tangentes; τ_2 = ponto de inflexão). Dados obtidos para a solução de MnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ a 50 mA.....	104
Figura 76. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ obtidos a partir dos dois métodos de determinação dos tempos de transição para a solução de MnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	105
Figura 77. Diferenças entre os tempos de transição obtidos a partir do ponto de inflexão (τ_2) e da intersecção das tangentes (τ_1) para a solução de MnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	106
Figura 78. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ obtidos a partir dos dois métodos de determinação dos tempos de transição para a solução de ZnSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	107
Figura 79. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ obtidos a partir dos dois métodos de determinação dos tempos de transição para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	108
Figura 80. Curvas corrente-potencial obtidas para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de H_3BO_3 (0,01 – 0,025 mol.L^{-1}).....	110
Figura 81. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ obtidos para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de H_3BO_3 (0,01 – 0,025 mol.L^{-1}).....	111
Figura 82. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite.....	112
Figura 83. Curvas corrente-potencial obtidas para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de NH_4Cl (0,006 – 0,025 mol.L^{-1}).....	113
Figura 84. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ obtidos para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de NH_4Cl (0,006 – 0,025 mol.L^{-1}).....	114

Figura 85. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ + NH_4Cl 0,015 mol.L ⁻¹ sob correntes superiores a limite.....	115
Figura 86. Diagrama de distribuição das espécies iônicas em uma solução de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ + H_3BO_3 0,015 mol.L ⁻¹	116
Figura 87. Diagrama de distribuição das espécies iônicas em uma solução de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ + NH_4Cl 0,015 mol.L ⁻¹	117
Figura 88. Curvas cronopotenciométricas obtidas para soluções de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ com diferentes concentrações de H_3BO_3 a uma corrente de 62 mA..	118
Figura 89. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a solução de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ e para a solução de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ + NH_4Cl 0,006 mol.L ⁻¹ a uma corrente de 52 mA.....	119
Figura 90. Curvas cronopotenciométricas obtidas para soluções de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ com diferentes concentrações de NH_4Cl a uma corrente de 80 mA...	119
Figura 91. Números de transporte de níquel na membrana obtidos a partir da cronopotenciometria e do método de HITTORF (desvio padrão médio \pm 0,03) em função da concentração de H_3BO_3	121
Figura 92. Números de transporte de níquel na membrana obtidos a partir da cronopotenciometria e do método de HITTORF (desvio padrão médio \pm 0,03) em função da concentração de NH_4Cl	121
Figura 93. Representação de $I\tau^{1/2}$ em função de I para soluções de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ com diferentes concentrações de H_3BO_3 (0,01 – 0,025 mol.L ⁻¹).....	123
Figura 94. Representação de $I\tau^{1/2}$ em função de I para soluções de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ com diferentes concentrações de NH_4Cl (0,006 – 0,025 mol.L ⁻¹).....	124
Figura 95. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ obtidos para soluções de NiCl_2 0,025 mol.L ⁻¹ (pH 4) com diferentes concentrações de NH_4Cl (0,006 – 0,025 mol.L ⁻¹), assumindo como C_0 a concentração das misturas.....	126
Figura 96. Números de transporte de níquel e amônio na membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 em função da concentração de NH_4Cl na solução.....	128
Figura 97. Curvas corrente-potencial obtidas para soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH ₄ e Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂	129
Figura 98. Representações de $I\tau^{1/2}$ em função de I para as soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH ₄ e Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂	131

Figura 99. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a mistura Ni-Zn sob correntes superiores a limite.....	132
Figura 100. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a mistura Ni-Zn-NH ₄ sob correntes superiores a limite.....	132
Figura 101. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a mistura Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂ sob correntes superiores a limite.....	133
Figura 102. Tempos de transição em função de (C ₀ /I) ² obtidos para soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH ₄ e Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂ , assumindo como C ₀ a concentração das misturas.....	134
Figura 103. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ (pH 4).....	136
Figura 104. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de NiCl ₂ 0,025 + H ₃ BO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹ (pH 4).....	137
Figura 105. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a uma corrente de 110 mA (correspondente a região 3 da curva corrente-potencial) para soluções de NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ (pH 4) com diferentes concentrações de H ₃ BO ₃ (0,015 – 0,025 mol.L ⁻¹).....	137
Figura 106. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de NiCl ₂ 0,025 + NH ₄ Cl 0,015 mol.L ⁻¹ (pH 4).....	139
Figura 107. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂ (pH 4).....	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Soluções utilizadas na eletrodeposição de níquel.....	3
Tabela 2. Soluções utilizadas na eletrodeposição de Ni-Zn e Ni-Zn-P.....	4
Tabela 3. Limites para o lançamento de alguns poluentes que podem estar presentes juntamente com níquel nos efluentes gerados nos processos de eletrodeposição de níquel e suas ligas.....	5
Tabela 4. Soluções preparadas com base na composição do banho de Ni-Zn-P, apresentado na Tabela 2.....	41
Tabela 5. Propriedades e características principais da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412.....	42
Tabela 6. Números de transporte e regiões condutoras de membranas íon-seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas (obtidos com soluções de NaCl 0,025 mol.L ⁻¹).....	61
Tabela 7. Número de transporte do níquel através da membrana íon-seletiva IONICS 67-HMR-412 em função da concentração da solução de NiSO ₄	79
Tabela 8. Correntes limites e número de transporte do níquel a través da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 em função do pH das soluções de NiSO ₄ 0,025 mol.L ⁻¹	83
Tabela 9. Correntes limites e números de transporte dos diferentes íons metálicos através da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412.....	99
Tabela 10. Espessuras das camadas limites de difusão e a densidade de corrente limite calculada para os diferentes íons metálicos em meio cloreto.....	103
Tabela 11. Inclinação das retas e números de transporte do manganês na membrana de acordo com o método de determinação do tempo de transição.....	106
Tabela 12. Inclinação das retas e números de transporte do zinco na membrana de acordo com o método de determinação do tempo de transição.....	107

Tabela 13. Números de transporte de níquel na membrana obtidos para soluções de NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ (pH 4) com diferentes concentrações de H ₃ BO ₃ (0,01 – 0,025 mol.L ⁻¹).....	110
Tabela 14. Números de transporte de níquel na membrana obtidos para soluções de NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ (pH 4) com diferentes concentrações de NH ₄ Cl (0,006 – 0,025 mol.L ⁻¹).....	113
Tabela 15. Valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ obtidos para os diferentes sistemas de Ni + H ₃ BO ₃	124
Tabela 16. Valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ obtidos para os diferentes sistemas de Ni + NH ₄ Cl.....	125
Tabela 17. Números de transporte da membrana íon-seletiva catiônica em contato com as misturas de Ni-NH ₄ Cl.....	127
Tabela 18. Soluções empregadas na avaliação do comportamento da membrana em contato com soluções de Ni-Zn, N-Zn-NH ₄ e Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂ , preparadas com base na composição do banho de Ni-Zn-P (Tabela 2).....	129
Tabela 19. Valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ obtidos para misturas de Ni-Zn, Ni-Zn-NH ₄ e Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂ , adotando a relação $\Delta(I\tau^{1/2}) = I\tau^{1/2} - (I\tau^{1/2})_{MISTURA}$	130
Tabela 20. Números de transporte da membrana íon-seletiva catiônica em contato com as misturas de Ni-Zn, Ni-Zn-NH ₄ e Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂	134
Tabela 21. Números de transporte de Ni, Zn, Zn-NH ₄ e Zn-NH ₄ -Na através da membrana IONICS 67-MR-412 em contato com soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH ₄ e Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

t_j^m = número de transporte do contra-íon através da membrana

F = constante de Faraday

z_j = carga do contra-íon

i = densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

J_j = fluxo do contra-íon ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

V = volume da solução (L)

C_j^f = concentração do contra-íon no tempo t' ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

C_j^0 = concentração inicial do contra-íon ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

A = área aparente da membrana (cm^2)

t' = tempo do ensaio (s)

P = permesseltividade da membrana

t_j^s = número de transporte do contra-íon na solução

φ^m = queda de potencial através da membrana

φ^s = potencial elétrico na solução

φ_{Don} = potencial de Donnan

C_j^m = concentração do cátion ou do ânion na membrana

C_j^s = concentração do cátion ou do ânion na solução

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

i_{lim} = densidade de corrente limite

C_0 = concentração do sal no seio da solução

D = coeficiente de difusão do sal na solução

δ = espessura da camada limite de difusão

S_0 = espessura da região de cargas espaciais

D_C = coeficiente de difusão do cátion na solução

D_A = coeficiente de difusão do ânion na solução

D_j = coeficiente de difusão do cátion ou do ânion na solução

λ_j = condutividade equivalente do cátion ou do ânion em solução

λ_C = condutividade equivalente do cátion na solução

λ_A = condutividade equivalente do ânion na solução

τ = tempo de transição

ε = fração da região condutora da membrana

I = corrente (mA)

I_{lim} = corrente limite (mA)

L = altura da membrana

G = aceleração da gravidade

Sc = o número de Schmidt

ν = viscosidade da solução

ΔC_g = queda de concentração na camada limite de difusão (g/cm^3)

ED = eletrodialise

FEM = força eletromotriz

PVC = cloreto de polivinila

HJC = Hanguk Jungsoo Corporation (Coréia)

S-PES = poli-arileno-éter-sulfona

BSA = albumina de soro bovino

REF = eletrodo de referência de Ag/AgCl

HQC = Hangzhou Qianqiu Chemical (China)

MC = membrana catiônica

MA = membrana aniônica

Gly⁺ = glicina

RESUMO

O objetivo principal da presente Tese de Doutorado é o estudo das propriedades de transporte de diferentes íons metálicos (níquel, cobre, zinco, cobalto e manganês), empregados em processos de eletrodeposição de níquel e suas ligas, através de uma membrana íon-seletiva catiônica comercial (IONICS 67-HMR-412).

Para a obtenção das propriedades de transporte destes metais foi utilizado o método de caracterização eletroquímico denominado cronopotenciometria, onde um pulso de corrente é aplicado entre dois eletrodos dispostos nas extremidades de uma célula eletroquímica e a queda de potencial através da membrana, em regime não-estacionário, é medida. O estudo foi realizado em distintas etapas, de acordo com a configuração da célula eletroquímica e das soluções empregadas. Foram utilizadas células eletroquímicas de dois e três compartimentos e eletrodos de grafite ou de Ag/AgCl. Em primeiro lugar foram realizados ensaios com soluções de cloreto de sódio, normalmente utilizadas em estudos cronopotenciométricos e para as quais se dispõe de dados relativos às propriedades de transporte através da membrana. Posteriormente foram realizados ensaios com os íons metálicos em meio sulfato e cloreto, e com soluções de cloreto de níquel, às quais se adicionaram ácido bórico, cloreto de amônio e hipofosfito de sódio, que são aditivos que acompanham o níquel nos processos de eletrodeposição deste metal.

Os dados de potencial-tempo obtidos foram empregados para obter os valores da corrente limite e do número de transporte dos diferentes metais através da membrana íon-seletiva. Além disso, estes dados proporcionaram informação adicional com relação ao sistema de medida adotado, assim como informação relacionada com a heterogeneidade da membrana, com os efeitos secundários causados pela polarização por concentração (dissociação da água, convecção gravitacional e eletro-convecção), ou com a deposição de hidróxidos metálicos sobre a superfície da membrana. Da mesma maneira, foi obtida informação sobre o transporte de níquel na presença de outros compostos, como ácido bórico, cloreto de amônio e hipofosfito de sódio.

RESUMEN

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es el estudio de las propiedades de transporte de diferentes iones metálicos (níquel, cobre, cinc, cobalto y manganeso), empleados en procesos de electrodeposición de níquel y sus aleaciones, a través de una membrana de intercambio catiónico comercial (IONICS 67-HMR-412).

Para la obtención de las propiedades de transporte de estos metales se utilizó la cronopotenciometría, que es un método de caracterización electroquímico, mediante el cual se aplica un pulso de intensidad entre dos electrodos dispuestos en los extremos de un reactor electroquímico, y se mide la caída del potencial a través de la membrana en régimen no estacionario. El estudio se llevó a cabo en distintas etapas, de acuerdo con la configuración del reactor electroquímico y de las disoluciones empleadas. Se utilizaron reactores electroquímicos de dos y tres compartimientos y electrodos de grafito o de Ag/AgCl, dependiendo de la configuración del reactor electroquímico utilizado. En primer lugar se trabajó con disoluciones de cloruro de sodio, que son las que se utilizan normalmente en estudios cronopotenciométricos, y para las cuales se dispone de datos relativos a las propiedades de transporte a través de la membrana. Posteriormente se trabajó con los demás iones metálicos en medio sulfato y cloruro, y con disoluciones de cloruro de níquel a las que se añadió ácido bórico, cloruro de amonio o hipofosfito sódico, que son los aditivos que acompañan al níquel en los procesos de electrodeposición de este metal.

Los datos de potencial-tiempo obtenidos se emplearon para obtener los valores de la corriente límite y del número de transporte de los distintos metales a través de la membrana de intercambio iónico. Además, estos datos proporcionaron información adicional relativa al sistema de medida adoptado, como información relacionada con la heterogeneidad de la membrana, con los efectos secundarios causados por la polarización por concentración (disociación del agua, convección gravitacional y electro-convección), o con el ensuciamiento de la membrana por hidróxidos metálicos. Asimismo, se obtuvo información sobre las propiedades de transporte del níquel en presencia de otros compuestos, como el ácido bórico, el cloruro de amonio y el hipofosfito sódico.

RESUM

L'objectiu principal d'aquesta Tesi Doctoral és l'estudi de les propietats de transport de diferents ions metàl·lics a través d'una membrana d'intercanvi catiònic comercial (IONICS 67-HMR-412). Els metalls estudiats són el níquel, el coure, el zinc, el cobalt i el manganès, i són normalment utilitzats en els processos d'electrodeposició del níquel i dels seus aliatges.

Per a obtenir aquestes dades es va utilitzar un mètode de caracterització electroquímica anomenat cronopotenciometria. Aquest mètode consisteix en aplicar un pols d'intensitat entre dos elèctrodes situats en els extrems d'un reactor electroquímic i mesurar la caiguda de potencial a través de la membrana, en un règim no estacionari. L'estudi es desenvolupà en distintes etapes basades en la configuració del reactor electroquímic i en les dissolucions utilitzades. Els reactors que es varen fer servir eren de dos o tres compartiments i els elèctrodes emprats eren de grafit o de Ag/AgCl, depenent de la configuració del reactor electroquímic. Inicialment es va treballar en dissolucions de clorur de sodi, que són les normalment utilitzades en els estudis de cronopotenciometria, i de les que es disposa de dades relatives a les propietats de transport a través de la membrana. Després s'estudiaren la resta dels ions metàl·lics en medi sulfat i clorur, així mateix es varen utilitzar dissolucions de clorur de níquel a les que es va afegir àcid bòric, clorur d'amoni o hipofosfit sòdic, que són els additius que normalment acompanyen al níquel en els processos d'electrodeposició d'aquest metall.

Les dades obtingudes de potencial front a temps, foren utilitzades per a calcular els valors del corrent límit i del nombre de transport dels ions metàl·lics a través de la membrana d'intercanvi utilitzada. A més, aquestes dades varen proporcionar informació addicional relativa tant al sistema de mesura utilitzat, com a la heterogeneïtat de la membrana, amb els efectes secundaris produïts per la polarització per concentració (dissociació de l'aigua, convecció gravitacional i electroconvecció), o referida a l'embrutiment de la membrana pels hidròxids metàl·lics formats. Finalment es va obtenir informació sobre les propietats de transport del níquel en presència d'altres compostos, com l'àcid bòric, el clorur d'amoni i l'hipofosfit de sodi.

ABSTRACT

The main objective of the present Thesis is the study of the transport properties of different metallic ions (nickel, copper, zinc, cobalt and manganese), which are employed in nickel and nickel alloys electroplating processes, through a commercial cation-exchange membrane (IONICS 67-HMR-412).

To obtain the transport properties of these metals, the electrochemical characterization method called chronopotentiometry was employed. This method consists on applying a current pulse among two electrodes arranged in both sides of an electrochemical cell and measuring the membrane potential drop, in a non – stationary state. The study was carried on in different steps according to the electrochemical cell configuration and the solutions used. Two- and three- compartments electrochemical cells and graphite or Ag/AgCl electrodes were used. At the beginning, experiments with sodium chloride solutions, usually used in chronopotentiometric studies, were accomplished, since for these solutions data of transport properties through the membrane are already known. Later on, experiments were carried on with the metallic ions in sulphate and chloride medium and with nickel chloride solutions, to which were added boric acid, ammonium chloride or sodium hypophosphite because these chemicals are usually used with nickel on electroplating processes.

The obtained potential-time data were used to obtain the limiting current and the transport number values of the different metallic ions through the membrane. Besides, these data provided additional information regarding to the adopted measure system, as well as information related to the membrane heterogeneity, to the secondary effects caused by polarization by concentration (water splitting, gravitational convection and electro-convection), or to the membrane scaling phenomena. Information on the transport properties of nickel in presence of other compounds, as boric acid, ammonium chloride and sodium hypophosphite, was also obtained.

1 INTRODUÇÃO

Os processos de eletrodeposição de metais e de ligas metálicas têm gerado uma crescente preocupação ambiental com respeito à contaminação dos sistemas de água por metais pesados e outros compostos inorgânicos tóxicos, fomentando a necessidade do emprego de processos de tratamento de seus efluentes para reduzir a concentração dos poluentes antes do seu descarte no meio ambiente.

O método físico-químico convencional normalmente utilizado para o tratamento destes efluentes apresentam algumas deficiências, principalmente em relação a concentração dos poluentes obtidos no final do processo de tratamento, os quais nem sempre estão dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental. Além disso, o processo gera um lodo de hidróxidos metálicos, que é classificado como resíduo perigoso pela norma brasileira de classificação de resíduos NBR 10004, e sua disposição adequada constitui um sério problema ambiental e econômico para as indústrias envolvidas. Conseqüentemente, há uma crescente necessidade de desenvolver métodos mais avançados para o tratamento de efluentes caracterizados pela presença destes compostos.

Nos últimos anos, os processos eletroquímicos de separação por membranas, como por exemplo, a eletrodialise (ED), a qual emprega membranas íon-seletivas, têm ocupado um espaço bastante significativo no que diz respeito ao tratamento de efluentes contendo íons metálicos. A importância tecnológica destes processos conduz a inúmeros estudos como uma alternativa atrativa às unidades convencionais de operação para o transporte, separação e concentração destes íons. No entanto, vários aspectos devem ser estudados para estabelecer as melhores condições de uso deste processo antes de sua aplicação a nível industrial.

Um dos aspectos mais importantes a ser estudado é o transporte dos íons através das membranas e todos os fenômenos associados, como por exemplo, a polarização por concentração e a densidade de corrente limite. Se em um processo de eletrodialise a densidade de corrente aplicada exceder a densidade de corrente limite, problemas operacionais como a precipitação de sais inorgânicos, destruição das membranas e um aumento no consumo de energia podem ocorrer, diminuindo a eficiência do processo.

Entre as distintas técnicas de caracterização eletroquímica, a cronopotenciometria, inicialmente usada para investigar os efeitos cinéticos, como adsorção e fenômenos de transporte próximos à superfície de eletrodos, tem recebido um interesse especial de muitos pesquisadores nos últimos anos para obter informações a respeito dos processos de transporte de íons através de membranas íon-seletivas. No entanto, a maioria destes estudos tem sido realizada com soluções de cloreto de sódio e poucos com soluções contendo outros íons. Desta maneira, o objetivo deste trabalho se centra no emprego da cronopotenciometria para obtenção de informações relativas ao transporte de níquel e outros íons metálicos (manganês, cobalto, zinco e cobre), utilizados em processos de eletrodeposição de níquel e suas ligas, através de uma membrana íon-seletiva catiônica comercial.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Eletrodeposição de níquel e suas ligas

Eletrodeposição é um dos processos industriais mais utilizados para a obtenção de revestimentos de níquel e suas ligas 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 depositar. Este processo tem como objetivo modificar ou melhorar propriedades como a resistência à corrosão, dureza, desgaste e comportamento magnético dos materiais eletrodepositados. Dependendo das características desejadas ao revestimento, diferentes soluções com diferentes composições podem ser empregadas. Na eletrodeposição de níquel, dois tipos de eletrólitos normalmente são utilizados: níquel Watts e níquel sulfamato, com ou sem aditivos¹. A Tabela 1 apresenta a composição típica destes dois tipos de eletrólitos.

Tabela 1. Soluções utilizadas na eletrodeposição de níquel.

	Composição eletrolítica (g.L ⁻¹)	
	Níquel Watts	Níquel Sulfamato
Sulfato de Níquel, NiSO ₄ ·6H ₂ O	225 - 400	–
Sulfamato de Níquel, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂	–	300 – 450
Cloreto de Níquel, NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 – 60	0 – 30
Ácido Bórico, H ₃ BO ₃	30 – 45	30 – 45
pH	2 – 4,5	3,5 – 5,0

Na eletrodeposição de ligas de níquel, uma grande variedade de metais e outros compostos inorgânicos são utilizados, entre os quais se destacam as ligas de níquel formadas com cobalto, cobre, ouro, ferro, manganês, molibdênio, paládio, fósforo, enxofre, estanho, tungstênio e zinco. Nestes processos, os eletrólitos normalmente não se diferenciam muito daqueles tradicionais onde somente níquel é eletrodepositado. Na eletrodeposição de ligas de níquel-cobalto, por exemplo, soluções ácidas simples (soluções que não contém agentes complexantes ou agentes quelantes) preparadas a

partir de sulfatos², cloretos³, sulfamatos ou ainda, a simples adição de sulfato de cobalto a um típico banho de níquel Watts, produzem revestimentos de liga satisfatórios. Níquel-cobre podem ser eletrodepositados a partir de uma solução de sulfato de cobre, sulfato de níquel e citrato de sódio⁴. Ligas de níquel-manganês, a partir da adição de sulfato de manganês a soluções ácidas de sulfato ou sulfamato de níquel. Soluções em meio amoniacal também podem ser utilizadas⁵. Níquel-Zinco podem ser co-eletrodepositados a partir de uma mistura de sulfato de zinco e sulfato de níquel (ou cloreto de zinco e cloreto de níquel). O uso de agentes tamponantes e complexantes como acetato de sódio, citrato de sódio, ácido bórico, ou ainda a incorporação de um terceiro componente de liga, como por exemplo, fósforo⁶, podem ser benéficos ao revestimento. Em todos os processos de co-eletrodeposição, o níquel pode ocorrer tanto como maior ou menor constituinte. A Tabela 2 apresenta um exemplo de soluções empregadas na eletrodeposição de ligas Ni-Zn e Ni-Zn-P.

Tabela 2. Soluções utilizadas na eletrodeposição de Ni-Zn e Ni-Zn-P.

	Composição eletrolítica (g.L ⁻¹)	
	Ni-Zn	Ni-Zn-P
Cloreto de Níquel, NiCl ₂ ·6H ₂ O	214	214
Cloreto de Zinco, ZnCl ₂	34	12,3 – 34
Cloreto de Amônio, NH ₄ Cl	21,4	21,4
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	–	24
pH	4,0	4,0

Estes processos, dependendo do tipo e da quantidade de etapas empregadas, podem gerar uma grande quantidade de poluentes que devem ser eliminados dos efluentes antes do seu descarte ao meio ambiente⁷.

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 1,0 mg.L⁻¹ de níquel, mantido evidentemente os respectivos limites para os demais poluentes (Tabela 3)⁸.

Tabela 3. Limites para o lançamento de alguns poluentes que podem estar presentes juntamente com níquel nos efluentes gerados nos processos de eletrodeposição de níquel e suas ligas.

Poluente	Concentração (mg.L ⁻¹)
Boro	5,0
Cobalto	0,5
Cobre	0,5
Fósforo	1,0
Manganês	2,0
Nitrogênio Total	10,0
Zinco	1,0

Os efluentes 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 complexa⁹.

2.1.1 Espécies de níquel em soluções aquosas

Quando sais de cloreto ou sulfato de níquel são dissolvidos em água, diferentes complexos podem ser formados entre o íon metálico e as moléculas de água, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$, Ni_2OH_3^+ , $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$, NiCl^+ , NiSO_4 e $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$, embora somente um ou dois deles existam em quantidades significantes em um determinado pH e a uma determinada concentração. Por convenção, todas as moléculas de água coordenadas com os íons níquel normalmente são omitidas. Desta maneira, Ni^{2+} e NiCl^+ por exemplo, devem ser entendidos como uma versão simplificada para $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^+$.^{10,11}

Em soluções contendo somente NiCl_2 , quando a concentração deste sal é menor ou igual a 10^{-7} mol.L⁻¹, as espécies predominantes de níquel são: Ni^{2+} na região ácida e NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ na região alcalina. Quando se aumenta a concentração de NiCl_2 a 10^{-6} mol.L⁻¹, é formado o hidróxido de níquel insolúvel, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, a um pH entre 9,5 e 11. As outras espécies predominantes são as mesmas

que para uma concentração de NiCl_2 menor ou igual a $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Se a concentração de NiCl_2 aumenta de 10^{-6} a $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, a situação é a mesma na região ácida, isto é, Ni^{2+} é a espécie predominante. No entanto, na região alcalina, a quantidade de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ aumenta continuamente assim como as quantidades de NiOH^+ , $\text{Ni(OH)}_{2(aq)}$, Ni(OH)^{3-} e Ni(OH)_4^{2-} diminuem. Quando a concentração de NiCl_2 é maior que $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, o cloro-complexo de níquel, NiCl^+ , começa a aparecer como uma das espécies predominantes de níquel na região ácida. A proporção de NiCl^+ e Ni^{2+} na região ácida aumenta com o aumento de NiCl_2 na solução, enquanto $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ predomina na região alcalina. Para soluções de níquel com concentrações entre 0,937 e 3,92 mol.L^{-1} , as espécies predominantes são Ni^{2+} e NiCl^+ na região ácida e $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ na região alcalina, podendo co-existir em uma determinada região de transição. As quantidades das outras espécies NiOH^+ , $\text{Ni(OH)}_{2(aq)}$, Ni(OH)_3^- , Ni(OH)_4^{2-} , Ni_2OH_3^+ e $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ são negligenciáveis. Com isso pode ser observado que o hidróxido de níquel insolúvel $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ é formado tanto em soluções concentradas (3,92 mol.L^{-1}) como em soluções diluídas ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), podendo ser ignorado somente quando a concentração de níquel é menor ou igual a $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. As espécies NiOH^+ não existem em quantidades significantes para uma concentração de 1 mol.L^{-1} de níquel. NiOH^+ torna-se importante somente a soluções menos concentradas ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e a um pH acima de 7,5.

Quando sulfato de níquel está presente na solução, o par iônico NiSO_4 , um complexo sem carga, passa a co-existir com espécies de Ni^{2+} e NiCl^+ na região ácida. Sua concentração aumenta de acordo com o aumento da concentração de NiSO_4 na solução.

Em soluções diluídas contendo ácido bórico ($10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$), além dos compostos de níquel, passam a existir em solução o ácido bórico, H_3BO_3 , e o ânion monoborato, B(OH)_4^- , respectivamente na região ácida e na região alcalina, de acordo com o equilíbrio:



Em soluções mais concentradas ($0,1 \sim 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$), ânions poliboratos $\text{B}_2\text{O(OH)}_5^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ e $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ podem ser formados^{11,12}.

Os demais metais que formam ligas com níquel, como por exemplo, cobre, zinco, cobalto e manganês, de uma maneira geral, possuem características semelhantes ao níquel. Em soluções de cloreto, na região ácida, as formas

predominantes são Me^+ e MeCl^+ . Na região alcalina, hidróxidos metálicos insolúveis, $\text{Me}(\text{OH})_{2(s)}$ são formados. Em soluções de sulfato a presença do par iônico, MeSO_4 , também deve ser considerada.

Na presença de outros compostos, como sais de cloreto ou sulfato de amônio, pode ocorrer um processo de substituição parcial ou total das moléculas de água (ligantes) do complexo aquoso pelos ligantes NH_3 , dependendo da concentração de amônia adicionada a solução. Desta maneira, complexos do tipo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ podem ser formados na solução, como pode ser observado no exemplo para o íon cobre:



O conhecimento da composição química e sempre que possível, da concentração e a forma química como se apresentam os elementos presentes nos efluentes, é de fundamental importância para a escolha do procedimento a ser adotado para o seu tratamento.

2.1.2 Processo convencional de tratamento dos efluentes

Quando os metais se apresentam no efluente na forma de cátions metálicos, Me^{z+} , a forma mais simples e convencional de tratamento é transformá-los em hidróxidos, $\text{Me}(\text{OH})_z$, conforme expressão:



No entanto, há severas desvantagens com este tipo de tratamento:

(1) os metais se separam como compostos insolúveis quando submetidos a um ajuste de pH por meio da adição de substâncias alcalinas como hidróxido de sódio, no entanto 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 dificultado.

(2) necessita de uma grande quantidade de reagentes químicos para reduzir a concentração dos metais a um nível aceitável.

(3) produz uma grande quantidade de lodo que contém hidróxidos metálicos que é classificado como resíduo perigoso pela norma brasileira de classificação de resíduos

NBR10004¹³, e sua disposição adequada constitui um sério problema ambiental e econômico para as indústrias envolvidas¹⁴.

Devido aos problemas associados ao processo de tratamento convencional, citado anteriormente, e com o aumento dos níveis de controle sobre os resíduos produzidos pelas indústrias, o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas para a substituição deste processo tem crescido nos últimos anos.

Processos como a eletrólise¹⁵⁻¹⁷, a troca-iônica¹⁸⁻²⁰, adsorção em carvão ativado^{21,22} e os processos de separação por membranas (osmose reversa^{23,24}, ultrafiltração²⁵⁻²⁷, nanofiltração²⁸ e eletrodialise²⁹⁻³⁹) são citados por muitos autores para o tratamento dos efluentes industriais, com especial destaque para os efluentes das indústrias de eletrodeposição de metais. Estas técnicas são sugeridas como possibilidades promissoras, tanto em nível de eficiência de remoção dos poluentes, como em nível de recuperação e reciclagem das substâncias presentes nos efluentes. Por se tratar do escopo desta tese, será apresentado a seguir o processo de eletrodialise (ED).

2.2 Eletrodialise

Eletrodialise é um processo de separação por membranas no qual espécies iônicas em solução são transportadas, através de membranas íon-seletivas e sob influência de um campo elétrico, de uma solução para outra, permitindo transformar uma solução eletrolítica em duas outras, uma mais concentrada e outra mais diluída que a original^{40,41}. Embora seu princípio seja conhecido há mais de 100 anos, seu desenvolvimento como processo industrial ocorreu somente a partir dos anos 50, com o desenvolvimento de membranas íon-seletivas estáveis, de baixa resistência elétrica e com uma alta seletividade. Hoje em dia, representa um dos mais importantes métodos de separação por membranas para dessalinização de água salobra e água do mar. 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, estabilização do vinho e tratamento de efluentes industriais⁴²⁻⁴⁴.

2.2.1 Membranas íon-seletivas

Um dos componentes principais de um sistema de eletrodialise são as membranas íon-seletivas. Estas membranas 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 destes poros apresentam grupos funcionais positivos ou negativos ligados 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 contém 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 1. 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. Este efeito “exclusão dos co-íons”, ou “exclusão Donnan” – em homenagem ao trabalho pioneiro de F. J. Donnan - é amplamente responsável pela seletividade das membranas. Além disso, esta exclusão, leva ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico entre a membrana e a solução adjacente, denominado de potencial de Donnan, φ_{Don} . Este potencial não pode ser medido diretamente, no entanto, pode ser calculado assumindo um equilíbrio dos potenciais eletroquímicos entre a membrana e a solução adjacente, de acordo com a equação: ^{42,43}

$$\varphi_{\text{Don}} = \varphi^m - \varphi^s = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{C_j^s}{C_j^m} \quad (2.1)$$

onde: φ^m e φ^s são os potenciais elétricos na membrana e na solução, z_j é a carga do íon j (cátion ou ânion), F a constante de Faraday, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta, C_j^m e C_j^s a concentração do cátion ou do ânion na membrana e na solução.

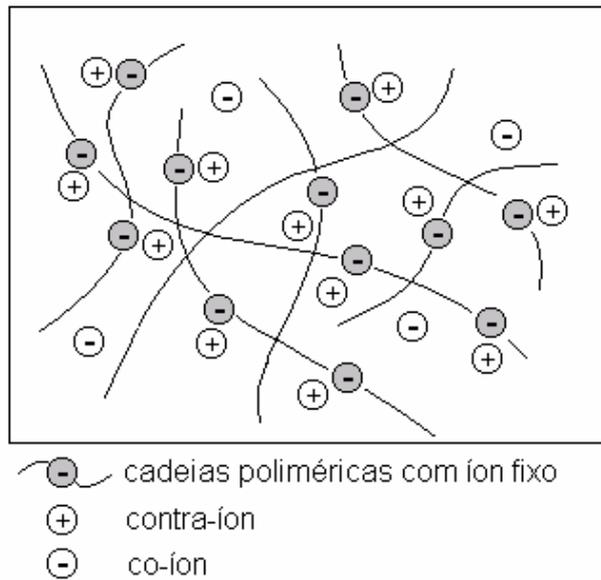
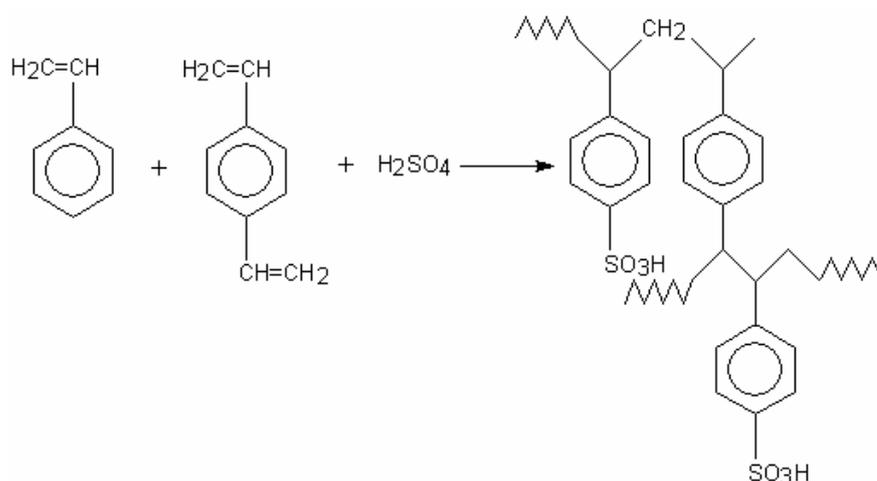


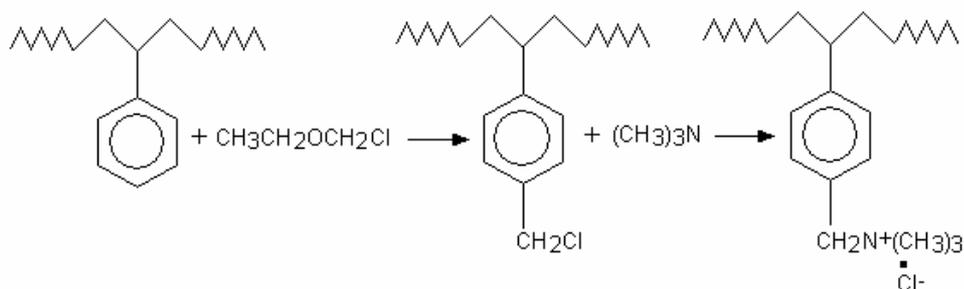
Figura 1. Distribuição iônica em uma membrana íon-seletiva catiônica.

As membranas íon-seletivas podem ser classificadas ainda em homogêneas e heterogêneas, de acordo com sua estrutura e seu método de preparação. Membranas homogêneas normalmente são produzidas pela polimerização de monômeros funcionalizados – ou que possam receber grupos funcionais – ou pela funcionalização do polímero já formado. Nesse segundo caso, a introdução dos grupos funcionais pode ser realizada diretamente no filme polimérico, ou então no polímero sólido, o qual deve posteriormente ser dissolvido em um solvente e processado na forma de filme. Se a membrana é preparada a partir de um monômero, estireno e divinilbenzeno são os materiais comumente utilizados.

Na obtenção da membrana catiônica, a polimerização dos monômeros é seguida de uma etapa de sulfonação, conforme a reação:



Para a obtenção da membrana aniônica, os grupos funcionais são introduzidos a partir de uma etapa de cloro-metilação seguida de uma etapa de aminação quaternária, de acordo com a reação:



Neste tipo de membrana, os grupos funcionais de troca iônica são fixos diretamente na estrutura do polímero base e desta maneira estão distribuídos de uma maneira mais ou menos uniforme em todo o material (Figura 2), conferindo a estas boas propriedades eletroquímicas como alta seletividade e uma baixa resistência elétrica^{42,45,46}.

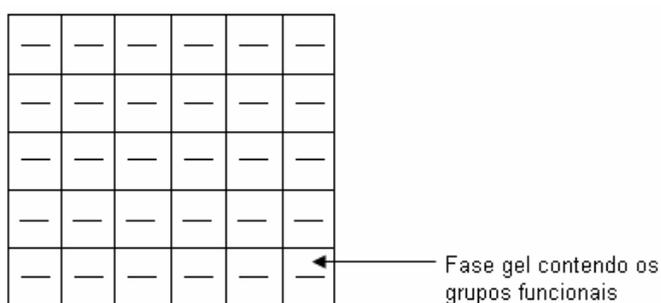


Figura 2. Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon-seletiva catiônica homogênea.

Por outro lado, membranas heterogêneas são obtidas pela incorporação de uma resina de troca iônica em uma matriz polimérica adequada como polietileno, resinas fenólicas ou policloreto de vinila. Esta mistura pode ser feita pela calandragem das partículas de resina de troca iônica em um filme plástico inerte, pela fusão ou compressão da resina juntamente com as partículas do polímero finamente granulado, ou então pela polimerização da matriz polimérica diretamente sobre as partículas de resina. Um outro método consiste em dissolver as partículas de troca iônica e as partículas da matriz polimérica em um solvente apropriado e após evaporar o solvente a fim de obter o filme. Como as resinas de troca iônica são incorporadas na matriz polimérica de maneira mais ou menos irregular (Figura 3), as membranas

heterogêneas costumam apresentar algumas deficiências em suas propriedades eletroquímicas se comparadas às membranas homogêneas, devido a própria característica heterogênea do material^{42,45,46}.

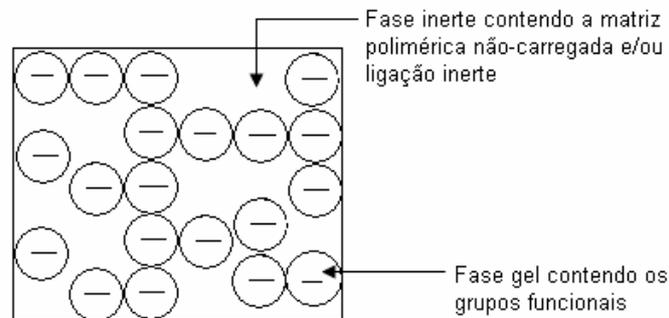


Figura 3. Distribuição conceitual dos grupos funcionais em uma membrana íon-seletiva catiônica heterogênea.

Para que haja transporte de íons através de uma membrana é necessário que a fase condutora – as partículas de resina de troca iônica, no caso das membranas heterogêneas – formem um caminho condutor de um lado a outro da membrana. Em uma membrana heterogênea isto nem sempre ocorre, pois pode acontecer que as partículas estejam excessivamente dispersas na matriz polimérica, não havendo contato entre as mesmas, ou então que a dispersão seja irregular. Desta maneira, o transporte dos íons através destas membranas (Figura 4) pode ser dificultado e a resistência elétrica aumentada^{46,47}.

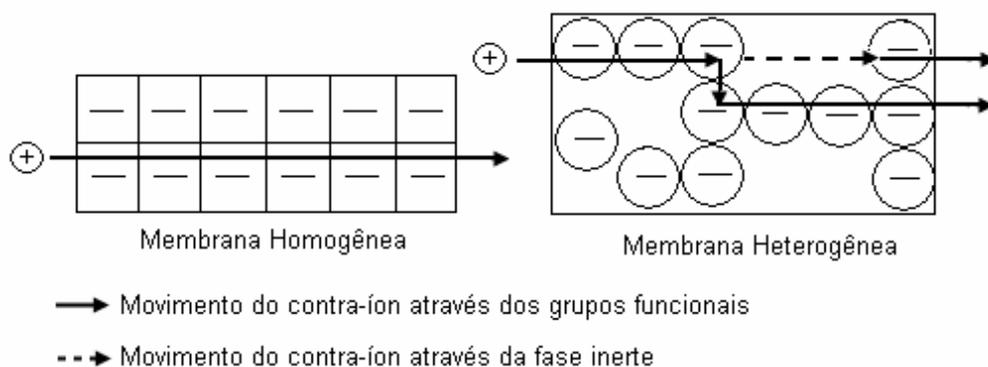


Figura 4. Movimento de contra-íons através de membranas íon-seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas.

Em geral, as membranas empregadas em eletrodialise, tanto homogêneas como heterogêneas recebem ainda, em sua fabricação, um reforço de material inerte como, por exemplo, teflon ou nylon na forma de uma tela ou rede. Isto confere maior estabilidade dimensional e resistência mecânica à membrana⁴⁸.

2.2.1.1 Propriedades das membranas íon-seletivas

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.

De uma maneira geral, as propriedades mais desejadas para as membranas íon-seletivas são: (1) alta permeseletividade: uma membrana íon-seletiva deve ser altamente permeável aos contra-íons, mas deve ser impermeável aos co-íons; (2) baixa resistência elétrica: a contribuição das membranas na resistência total do sistema deve ser a menor possível; (3) boa estabilidade mecânica e dimensional: as membranas devem apresentar suficiente resistência mecânica para suportar, por exemplo, a gradientes de pressão. Além disso, o inchamento e as deformações devido a absorção de água devem ser suficientemente pequenas; (4) alta estabilidade química: as membranas íon-seletivas devem ser suficientemente estáveis para que possam ser

utilizadas em condições agressivas de operação sem sofrerem alterações químicas ou decomposição que levem a uma perda das demais propriedades⁴⁹.

2.2.1.2 Propriedades específicas

Além das propriedades gerais citadas anteriormente, alguns tipos de membranas íon-seletivas têm sido desenvolvidas com o objetivo de satisfazer algumas aplicações específicas, apresentando assim algumas propriedades especiais. 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. Esta monosseletividade é obtida pela adição de uma camada superficial com carga oposta a da membrana. No caso de uma membrana catiônica, é adicionado à superfície desta uma camada de polímero aniônico, e vice-versa. Com isso, os íons de maior valência sofrerão mais fortemente a repulsão desta camada superficial, e terão seu transporte na membrana dificultado, ao passo que os íons monovalentes sofrerão esta repulsão com muito menor intensidade. Com o seletivo transporte de íons monovalentes, este tipo de membrana pode ser usado para obtenção de sal de cozinha de relativa pureza a partir da água do mar, uma vez que é capaz de impedir o transporte de íons divalentes, como CaSO_4 e MgSO_4 ^{50,51}.

Outro grupo de membranas, com propriedades especiais de transporte são as membranas bipolares. Estas membranas são formadas pela junção de duas camadas de polímeros com cargas fixas distintas, uma permeável somente a cátions e a outra somente a ânions. Podem ser preparadas simplesmente pela laminação convencional de uma membrana catiônica com uma aniônica. Ao contrário das membranas usadas com o propósito de separação, a função desejada com este tipo de membrana é uma reação de dissociação da água em íons H^+ e OH^- na junção bipolar da mesma onde as camadas permeáveis a cátions e ânions estão em contato direto, como pode ser observado na Figura 5⁵².

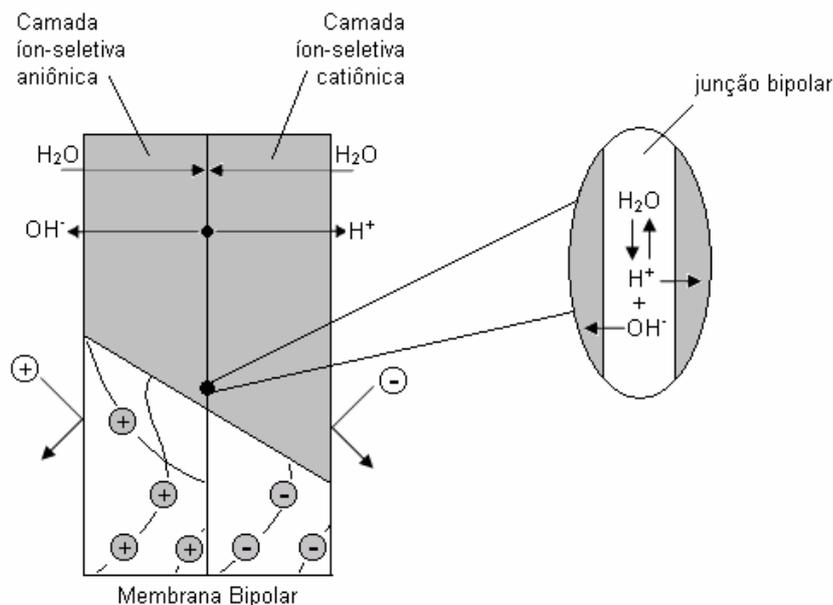


Figura 5. Função e estrutura de uma membrana bipolar.

Com o seletivo transporte dos íons H^+ e OH^- através da respectiva camada da membrana, estas podem ser utilizadas em processos de eletrodialise para produzir ácidos e bases a partir de um sal neutro⁵³⁻⁵⁵.

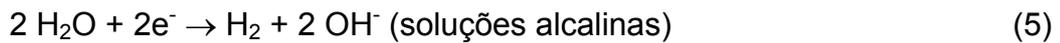
2.2.2 Montagem de um sistema de eletrodialise

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. 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.

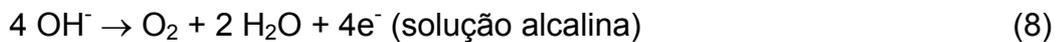
Como as membranas possuem a capacidade de serem permeáveis a um tipo de íon e excluírem outro, os cátions passam pelas membranas catiônicas mas são retidos pelas membranas aniônicas. Do mesmo modo, os ânions passam pelas membranas aniônicas, e são retidos pelas membranas catiônicas. Assim haverá um aumento na concentração dos íons em alguns compartimentos (compartimentos de concentração)

enquanto em outros haverá uma diminuição na concentração (compartimentos de diluição), conforme Figura 6⁵⁶.

Os compartimentos que estão em contato com os eletrodos são, normalmente, independentes e não estão em contato com as soluções de trabalho, visando minimizar os efeitos das reações que podem ocorrer no cátodo e no ânodo sobre o desempenho do processo. No cátodo, a reação mais comum é a de formação de H₂:



No ânodo normalmente ocorre a reação de formação de O₂:



Normalmente, nos chamados compartimentos dos eletrodos, são utilizadas soluções de Na₂SO₄, NaOH e H₂SO₄ que apresentam boa condutividade elétrica e não formam qualquer produto de reação indesejável^{57,58}.

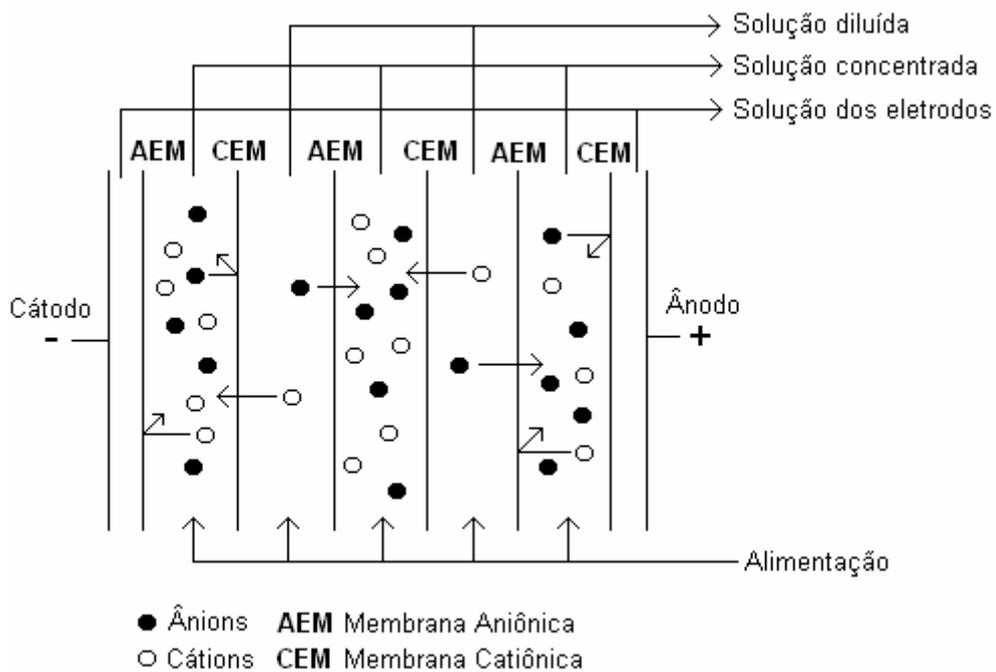


Figura 6. Representação esquemática de uma célula de eletrodialise.

Por ser um processo de separação por membranas capaz de transformar uma solução eletrolítica 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 gerados em processos de eletrodeposição, pois torna possível o reuso da solução mais diluída como água de lavagem e a solução mais concentrada no banho de deposição (Figura 7)^{59,60}.

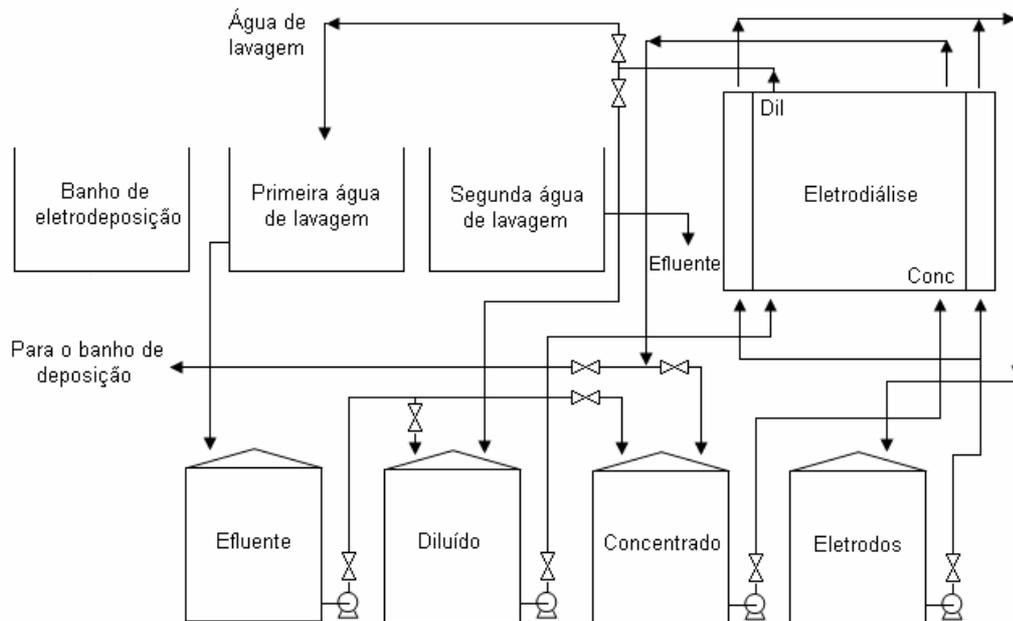


Figura 7. Tratamento de efluentes gerados em processo de eletrodeposição através da eletrodiálise.

2.2.3 Parâmetros de controle

A condutividade elétrica, a concentração e o pH do eletrólito, a corrente elétrica ou o potencial aplicado, são parâmetros básicos do controle de um sistema de eletrodiálise. Entretanto, para garantir a viabilidade técnica e um eficiente uso do processo de eletrodiálise é fundamental conhecer o comportamento eletroquímico das membranas íon-seletivas como, por exemplo, sua estabilidade, condutividade e seletividade. É importante também respeitar algumas condições específicas dos processos eletroquímicos como a ocorrência de polarização por concentração e a densidade de corrente limite. Estes parâmetros são importantes para tomar decisões a respeito de qual membrana é a mais adequada e qual a máxima densidade de corrente que pode ser usada para uma determinada aplicação.

2.2.3.1 Permesseletividade e número de transporte

O termo permesseletividade está relacionado à capacidade de uma membrana íon-seletiva ser, ao mesmo tempo permeável aos contra-íons e impermeável aos co-íons. Representa, portanto, uma das propriedades mais importantes e constitui um dos principais critérios de avaliação de desempenho e seleção de uma membrana íon-seletiva para uma determinada aplicação⁶¹⁻⁶³.

Esta avaliação pode ser realizada com base no número de transporte do contra-íon através da membrana, t_j^m , o qual, obedecendo à lei de Faraday, é descrito pela seguinte equação:

$$t_j^m = \frac{z_j F J_j^m}{i} \quad (2.2)$$

onde z_j é a carga do contra-íon, F a constante de Faraday, i a densidade de corrente aplicada ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e J_j o fluxo do contra-íon ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), o qual é definido pela seguinte equação:

$$J_j^m = \frac{V(C_j^f - C_j^0)}{A \cdot t'} \quad (2.3)$$

onde V é o volume da solução (L), C_j^f é a concentração do contra-íon no tempo t' ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), C_j^0 é a concentração inicial do contra-íon ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), A é a área aparente da membrana (cm^2), t' é o tempo do ensaio (s).

Com base no número de transporte do contra-íon a permesseletividade da membrana, P , pode ser obtida de acordo com a seguinte relação:

$$P = \frac{t_j^m - t_j^s}{1 - t_j^s} \quad (2.4)$$

onde t_j^s é o número de transporte do contra-íon na solução.

Considerando que uma membrana seja 100% permesseletiva, toda a corrente é carregada pelos contra-íons e o número de transporte do contra-íon na membrana é igual a 1. Simultaneamente, os co-íons não participam do processo de transporte na membrana e tem um número de transporte igual a 0^{42,43}.

Membranas íon-seletivas comerciais normalmente apresentam seletividades superiores a 90% para soluções eletrolíticas com concentrações menores que $0,5 \sim 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, diminuindo consideravelmente quando soluções mais concentradas são empregadas⁶⁴. Este comportamento está associado ao princípio de exclusão dos co-íons, ou exclusão de Donnan. Segundo este princípio, a exclusão dos co-íons e, portanto a seletividade de uma membrana íon-seletiva, é mais efetiva quando as membranas contem uma alta concentração de cargas fixas e quando a concentração do eletrólito na solução é baixa. Os equilíbrios envolvidos no princípio da exclusão dos co-íons e na seletividade da membrana íon-seletiva dependem ainda, entre outros fatores, da carga dos contra-íons e co-íons presentes na solução e da afinidade da membrana íon-seletiva com os contra-íons.

Determinação experimental

Tradicionalmente, o número de transporte dos íons através das membranas íon-seletivas, é determinado através de dois métodos: o método de HITTORF e o método da força eletromotriz (FEM).

O princípio do método de HITTORF consiste em aplicar uma corrente elétrica constante através de uma célula de eletrodialise composta por uma membrana íon-seletiva separando dois compartimentos contendo soluções de um mesmo eletrólito, a uma mesma concentração inicial, por um determinado tempo. O número de transporte de um determinado íon através da membrana é obtido medindo a mudança de concentração deste íon, do compartimento de diluição para o compartimento de concentração da célula, em função do tempo e da corrente aplicada, tal e como indicam as equações (2.2) e (2.3)^{62,63}.

No método da FEM, também é empregada uma célula de eletrodialise composta por uma membrana íon-seletiva separando dois compartimentos contendo soluções de um mesmo eletrólito, porém de concentrações diferentes como, por exemplo, $C_1 = 0,001$ e $C_2 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. O número de transporte do íon através da membrana é obtido a partir da diferença de potencial medido entre dois eletrodos de referência dispostos em dois planos equivalentes próximos as superfícies da membrana, ϕ^m , de acordo com a equação 2.5:

$$\varphi^m = \frac{RT}{F} (2t_j^m - 1) \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (2.5)$$

onde R é a constante universal dos gases, F a constante de Faraday, T a temperatura absoluta, C_1 e C_2 as concentrações do eletrólito em ambos os compartimentos da célula.

Recentemente, o número de transporte dos íons através das membranas também tem sido determinado a partir do método eletroquímico denominado cronopotenciometria, método este que será objeto de estudo neste trabalho e será discutido detalhadamente na seção 2.3.

2.2.3.2 Polarização por concentração e corrente limite

Em um processo de eletrodialise é desejável operar a densidades de corrente mais altas possíveis, com o objetivo de adquirir o máximo fluxo de íon por unidade de área de membrana. Porém, os níveis de operação são restringidos pela polarização por concentração⁶⁵. Esta polarização ocorre devido a diferença do número de transporte dos íons na membrana e na solução e pode ser descrita assumindo camadas limites de difusão próximas a superfície da membrana.

Enquanto no seio da solução cátions e ânions carregam quantidades aproximadamente iguais de corrente, na membrana, devido a exclusão dos co-íons, a corrente é quase que exclusivamente carregada pelos contra-íons. Este comportamento leva a um transporte iônico na membrana muito maior que na solução. Como resultado, gradientes de concentração são formados em regiões adjacentes a membrana, denominadas camadas limites de difusão, como pode ser observado na Figura 8^{42,65}.

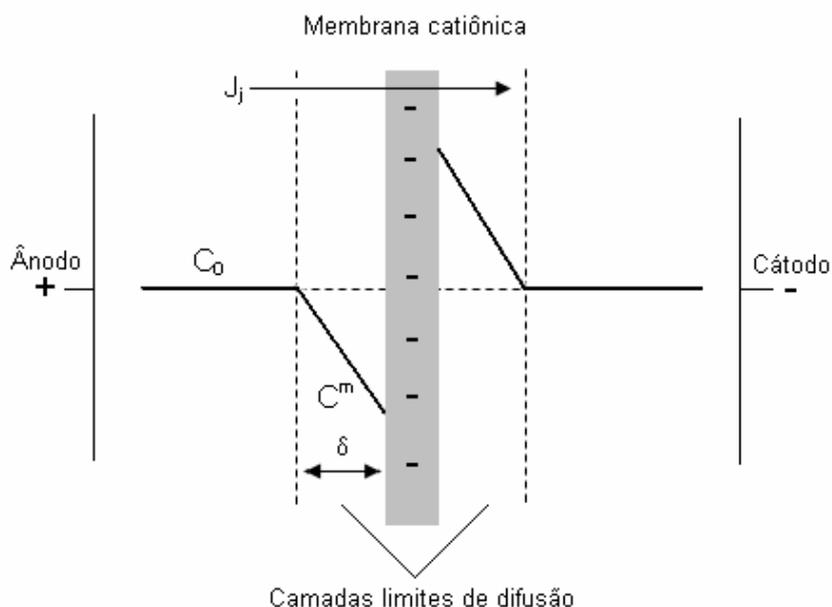


Figura 8. Diagrama esquemático ilustrando a polarização por concentração: gradientes de concentração e camadas limites de difusão em uma membrana catiônica. (J_j é o fluxo do contra-íon através da membrana, C_0 é a concentração do sal no seio da solução, C^m é a concentração do sal na superfície da membrana, δ é a espessura da camada limite).

No compartimento diluído, a concentração diminui com relação àquela do seio da solução, enquanto no compartimento do concentrado, a concentração aumenta. Dependendo da densidade de corrente aplicada, a concentração na superfície da membrana, no lado da diluição, pode alcançar valores iguais a zero.

O valor da densidade de corrente, no qual a concentração dos íons na superfície da membrana, no lado da diluição, alcança valores iguais a zero, é denominado de densidade de corrente limite, i_{lim} , e pode ser teoricamente calculado através da equação^{42,65}:

$$i_{lim} = \frac{C_0 D z_j F}{\delta (t_j^m - t_j^s)} \quad (2.6)$$

onde C_0 é a concentração do sal no seio da solução, D é o coeficiente de difusão do sal na solução, z_j a carga do contra-íon, F a constante de Faraday, δ a espessura da camada limite de difusão, t_j^m e t_j^s os números de transporte do contra-íon na membrana e na solução, respectivamente.

Se em um processo de eletrodialise a densidade de corrente limite é excedida, a eficiência do processo deve diminuir drasticamente devido a um aumento da resistência elétrica da solução. Além disso, efeitos como a dissociação da água em íons H^+ e OH^- podem ocorrer, causando uma mudança no pH das soluções na superfície das membranas, causando problemas operacionais adicionais como “scaling” (depósitos de hidróxidos metálicos na superfície das membranas). Caso as membranas não sejam resistentes o suficiente a ambientes ácidos ou alcalinos, também pode ocorrer a degradação das mesmas.

Tradicionalmente, a densidade de corrente limite é determinada a partir do método que relaciona a densidade de corrente aplicada, i , com o potencial da membrana obtido, φ_m ^{42,66-69}. Quando uma membrana íon-seletiva é colocada entre duas soluções eletrolíticas, a resposta da densidade de corrente em função do potencial da membrana, a qual é mostrada esquematicamente na Figura 9, é composta por três regiões distintas que permitem identificar a ocorrência de polarização por concentração e determinar o valor da densidade de corrente limite.

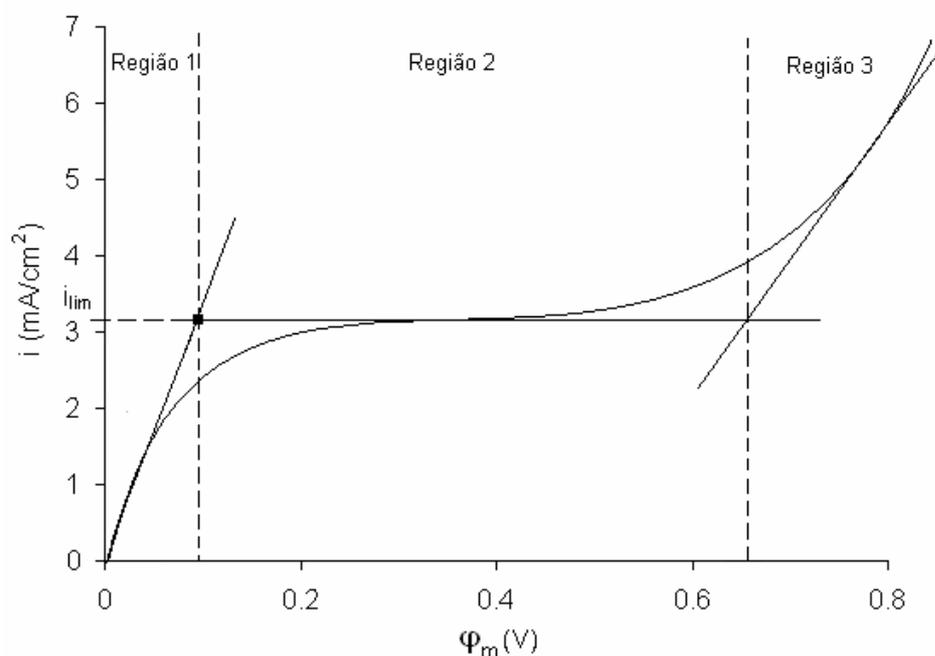


Figura 9. Típica curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva.

Região 1 – caracterizada por uma variação quase ôhmica da densidade de corrente com relação ao potencial da membrana. Este comportamento corresponde a um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução.

Região 2 – caracterizada por um patamar correspondendo à densidade de corrente limite onde é produzido um aumento brusco do potencial da membrana, como consequência da polarização pelo transporte de massa: a concentração das espécies iônicas que cruzam a membrana atinge valores próximos a zero na superfície da membrana, ao diminuir bruscamente através da camada limite de difusão.

Região 3 – caracterizada por um novo aumento da densidade de corrente, a qual pode ser atribuída a distintos fenômenos que acompanham a polarização por concentração: (1) dissociação da água; (2) exaltação dos íons; (3) convecção gravitacional (4) eletro-convecção^{69,70}.

Em condições normais, assim como nos ensaios empregados para determinar o número de transporte dos íons através das membranas íon-seletivas, estas curvas normalmente são obtidas em uma célula de eletrodialise composta por uma membrana íon-seletiva separando dois compartimentos contendo soluções de um mesmo eletrólito. Os ensaios consistem em um aumento escalonado da densidade de corrente registrando o potencial da membrana correspondente após um período de estabilização do sistema (normalmente entre 60 e 180 minutos), de maneira a se obter as curvas, ponto a ponto. O potencial da membrana é medido entre dois eletrodos de referência dispostos próximos as superfícies da membrana.

2.2.3.3 Fenômenos que acompanham a polarização por concentração

De acordo com a teoria clássica da polarização por concentração, correntes maiores que a limite não deveriam ocorrer, uma vez que a concentração, próximo à membrana, atinge valores iguais a zero. No entanto, no caso de membranas íon-seletivas, correntes superiores à limite são observadas e a terceira região é parte característica das curvas corrente-potencial⁷¹. Atualmente, na literatura, quatro fenômenos, explicando o surgimento destas correntes, são discutidos. Os dois primeiros estão relacionados à dissociação da água na interface membrana/solução, enquanto os outros dois estão relacionados a mecanismos de convecção.

2.2.3.3.1 Dissociação da água e efeitos de exaltação

Por vários anos se acreditou que o surgimento de correntes superiores à limite estava relacionado ao transporte adicional de corrente por íons H^+ e OH^- , formados pela dissociação da água. Além disso, alguns estudos revelam ainda que a dissociação da água possa levar não somente ao crescimento improdutivo da corrente relacionado ao transporte de íons H^+ e OH^- , mas também a certa estimulação do fluxo dos íons do seio da solução à superfície da membrana. Este fenômeno, conhecido como efeito de exaltação, é causado pelo campo elétrico criado pelos produtos de dissociação da água, H^+ e OH^- . Este campo interage com as espécies iônicas em solução, como por exemplo, os íons OH^- com espécies iônicas positivas da solução, causando um efeito de atração, aumentando o fluxo destas espécies iônicas do seio da solução para a superfície da membrana^{70,72,73}.

No entanto, pequenas evidências da dissociação da água em membranas catiônicas, a não ser quando estas estão em contato com soluções diluídas de $CrCl_2$ ⁷⁴ $MgCl_2$ ⁷⁵, $CoCl_2$ e $NiCl_2$ ⁷⁶, e a presença desta dissociação somente em membranas aniônicas contendo grupos funcionais ionizáveis $\equiv N$, $=NH$ e $-NH_2$ ^{73,75}, tem gerado uma grande discussão a respeito do assunto e novas teorias têm surgido para explicar esta terceira região da curva corrente-potencial, não podendo esta ser atribuída somente a mecanismos de dissociação da água. Entre estas se podem destacar as teorias relacionadas a mecanismos de convecção: convecção gravitacional^{72,73} e eletroconvecção^{70,73,77-81}. Estas teorias estão relacionadas a uma perturbação da camada limite de difusão e, conseqüentemente, a um fluxo adicional das espécies iônicas à superfície da membrana.

2.2.3.3.2 Convecção gravitacional

O fenômeno da convecção aparece, virtualmente, em todos os processos ocorridos na Terra que envolvam fluídos (líquidos ou gases), sujeitos a gradientes de temperatura, isto é, diferenças de temperatura entre dois pontos do fluído. Como expandem quando aquecidos, um elemento do fluído perto da região quente irá aumentar seu volume e, conseqüentemente, diminuir sua densidade (densidade = massa/volume). Da mesma forma, um elemento na região fria terá seu volume

diminuído e sua densidade aumentada. Sob a ação do campo gravitacional terrestre, o elemento menos denso será deslocado pelo elemento mais denso, criando um processo de circulação ou fluxo convectivo.

Fluxos convectivos similares aos térmicos são causados por diferenças na composição do fluido. A densidade de um líquido depende da quantidade de material que é nele dissolvido. Se existir no volume do líquido, regiões com diferentes concentrações, isto é, um gradiente de concentração, as diferentes densidades resultarão em forças de empuxo, que irão produzir um fluxo convectivo, exatamente como no caso de gradientes de temperatura.

Como pode ser observado, a convecção gravitacional ocorre devido a atuação da força da gravidade em um líquido no qual um gradiente de densidade está presente. No caso de membranas íon-seletivas, quando a polarização por concentração ocorre, gradientes de concentração são formados próximo a membrana e a concentração dos íons na camada limite de difusão é mais baixa comparada a concentração no seio da solução. Isto corresponde a uma alta resistência e pode levar à produção de um aquecimento Joule e a formação de gradientes de temperatura próximos à membrana. Devido aos gradientes de concentração e temperatura, um gradiente de densidade deverá estar presente próximo à superfície da membrana quando a polarização por concentração ocorre. O surgimento da convecção gravitacional deve causar uma destruição parcial da camada limite de difusão aumentando assim o fluxo das espécies iônicas em direção à superfície da membrana. O aquecimento da solução também conduz a certo crescimento da corrente causado por um aumento no coeficiente de difusão dos íons.

Segundo V. I. Zabolotsky e colaboradores, este mecanismo é significativo quando soluções não muito diluídas, por exemplo, $\text{NaCl } 0,034 \text{ mol.L}^{-1}$, estão dispostas entre membranas catiônicas e aniônicas, separadas a uma distância relativamente grande e com uma velocidade linear de fluxo baixa. Neste caso, significativos gradientes de densidade são formados entre a camada limite de difusão e o seio da solução, e a convecção gravitacional é importante. Estes autores sugerem ainda, que nestas condições, a posição da membrana em relação ao campo gravitacional da Terra também exerce uma significativa influência no desenvolvimento deste mecanismo. Quando a camada limite de difusão, onde ocorre o esgotamento de íons, está situada acima de uma membrana posicionada horizontalmente, a convecção gravitacional

atinge seu máximo. É importante também quando a membrana está posicionada verticalmente, no entanto, está ausente quando a camada limite de difusão, onde ocorre o esgotamento dos íons, está situada acima de uma membrana posicionada horizontalmente. No caso de soluções mais diluídas, com concentrações de NaCl $\leq 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ os gradientes de densidades formados entre a camada limite de difusão e o seio da solução, e conseqüentemente a convecção gravitacional, também devem ser insignificantes. Para estes casos, onde a convecção gravitacional não se aplica, o mecanismo que deve estar contribuindo para as correntes superiores a limite, segundo N. A. Mishchuk^{70,77,78}, V. I. Zabolotsky e colaboradores, I. Rubinstein e colaboradores⁷⁹⁻⁸¹, é a eletro-convecção.

2.2.3.3 Eletro-convecção

Segundo N. A. Mishchuk, quando um campo elétrico excessivamente alto é aplicado, surge uma região no interior da camada limite de difusão, denominada região de cargas espaciais (com espessura S_0), a qual é caracterizada por um desvio da eletroneutralidade, ou seja, a concentração dos contra-íons e dos co-íons não coincide, como pode ser observado na Figura 10.

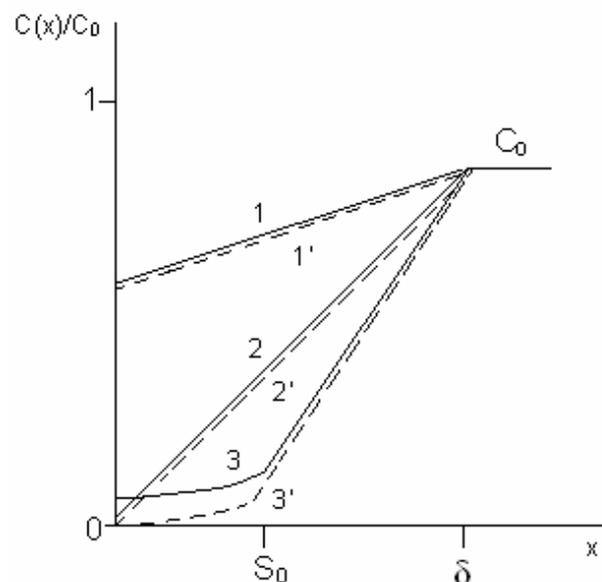


Figura 10. Representação esquemática da polarização por concentração em uma membrana íon-seletiva. Região abaixo da densidade de corrente limite (1, 1'), na densidade de corrente limite (2, 2') e na região acima da densidade de corrente limite (3, 3'). As curvas contínuas representam a concentração do contra-íon, as tracejadas os co-íons.

Estas cargas espaciais, distribuídas de maneira não-uniforme, se movem sob o efeito do campo elétrico criando um par de vórtices capaz de causar uma mistura da solução na região de polarização por concentração. Esta situação pode ser interpretada, assim como a convecção gravitacional, como uma destruição parcial da camada limite de difusão resultando em um aumento do fluxo das espécies iônicas do seio da solução a superfície da membrana^{70,73,77,80}.

2.3 Cronopotenciometria

Cronopotenciometria é um método de caracterização eletroquímico que permite monitorar a variação do potencial da membrana em função do tempo para uma determinada densidade de corrente aplicada. Os dados de potencial-tempo obtidos podem ser empregados para obter os valores da densidade de corrente limite e do número de transporte dos íons através de membranas íon-seletivas. Além disso, fornecem importantes informações adicionais a respeito da heterogeneidade das membranas, dos efeitos secundários causados pela polarização por concentração (dissociação da água, convecção gravitacional e eletro-convecção), do entupimento das membranas por moléculas orgânicas “fouling” ou por depósitos minerais “scaling” e das propriedades de membranas com múltiplas camadas, particularmente as membranas bipolares^{45,82}.

2.3.1 Princípio da técnica

Quando uma densidade de corrente é aplicada entre dois eletrodos dispostos nas extremidades de uma célula de eletrodialise composta por uma membrana íon-seletiva separando dois compartimentos contendo soluções de um mesmo eletrólito a uma mesma concentração inicial, e o potencial da membrana é registrado em função do tempo, basicamente dois tipos de curvas (curvas cronopotenciométricas) podem ser obtidas, dependendo da densidade de corrente aplicada^{82,83}.

Quando densidades de corrente inferiores a densidade de corrente limite ($i < i_{lim}$) são aplicadas, curvas semelhantes a apresentada na Figura 11 são obtidas, onde a ordenada apresenta a diferença de potencial entre dois eletrodos dispostos próximos a superfície da membrana.

Parte da curva cronopotenciométrica corresponde a queda ôhmica do sistema, incluindo a membrana e a solução, e parte aos gradientes de concentração.

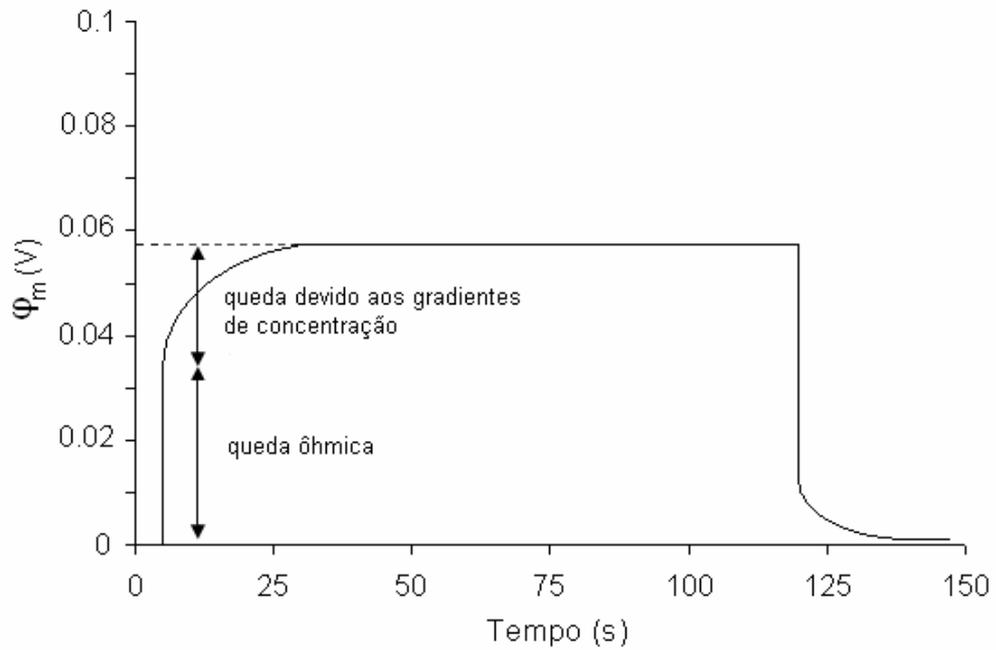


Figura 11. Curva cronopotenciométrica característica para densidades de corrente abaixo da densidade de corrente limite.

Quando densidades de corrente suficientemente altas, superiores a densidade de corrente limite ($i > i_{lim}$) são aplicadas, curvas semelhantes a apresentada na Figura 12 são obtidas.

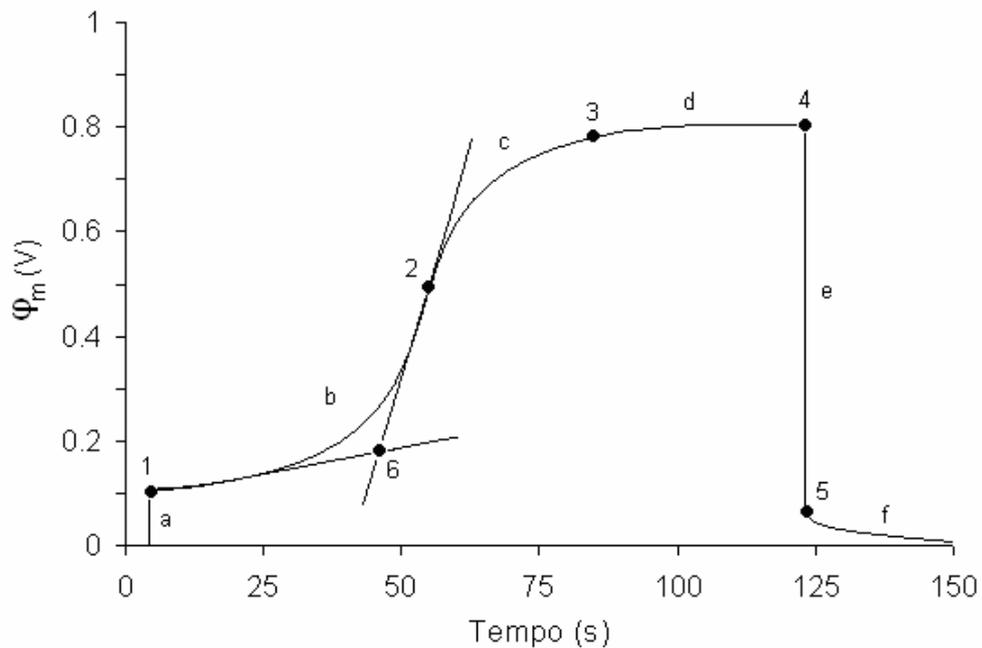


Figura 12. Secções e pontos característicos de uma curva cronopotenciométrica a densidades de corrente superiores a limite.

A parte inicial desta curva cronopotenciométrica é caracterizada por três secções distintas: a primeira (a), limitada pelo ponto 1, é praticamente vertical, sua altura é igual a queda ôhmica do sistema, incluindo a membrana e a solução. A segunda secção (b) corresponde a um pequeno aumento do potencial até o ponto de inflexão 2. Isto é devido ao decréscimo da concentração da solução de diluição próximo a membrana, governado principalmente por processos de eletro-difusão. Depois de passar o ponto de inflexão (secção c), outros mecanismos de transferência de massa até a superfície da membrana, principalmente convecção, tornam-se importantes. Finalmente, o sistema atinge um estado de equilíbrio (ponto 3) onde o potencial não varia mais com o tempo (secção d). Às vezes, a parte destas curvas cronopotenciométricas, que corresponde aos processos que ocorrem após a interrupção da corrente, também é estudada. A diferença de potencial entre os pontos 4 e 5 (secção e) é igual a queda de potencial sobre o sistema de membrana polarizado no momento em que a corrente é interrompida. A última secção (f) descreve a relaxação de difusão do sistema.

Uma importante característica apresentada por estas curvas, obtidas a densidades de corrente superiores a limite, é o tempo de transição, τ , o qual pode ser determinado como o ponto de intersecção das duas tangentes formadas pelas regiões de crescimento lento e rápido do potencial da secção b (Figura 12, ponto 6), ou como o ponto de inflexão (ponto 2).

Alguns autores⁸³⁻⁸⁹ interpretam o tempo do ponto de inflexão (ponto 2, Figura 12) como o tempo de transição. A razão é que este ponto divide a curva nas secções onde dois processos diferentes ocorrem: antes deste ponto a contribuição da convecção no transporte do sal para a superfície da membrana é quase que negligível, e após este ponto a convecção é importante. Outros autores⁹⁰⁻⁹⁷ interpretam o tempo de transição como o ponto de intersecção de duas tangentes das regiões de crescimento lento e rápido do potencial da secção b (Figura 12, ponto 6). A razão é que o início do rápido crescimento do potencial indica o fato que a concentração interfacial atinge valores iguais a zero.

Segundo N. D. Pismenskaya, para obter uma resposta de qual destes dois métodos é o mais correto, um modelo matemático, descrevendo as curvas cronopotenciométricas levando em conta possíveis heterogeneidades na superfície das membranas e eventualmente a contribuição de mecanismos de convecção, deveria ser desenvolvido.

De momento, no entanto, os dois tipos de determinação são empregadas e teoricamente, assumindo um controle de matéria por eletro-difusão e a ausência de qualquer tipo de convecção, ou seja, um crescimento ilimitado da camada limite de difusão próximo a membrana (processo de difusão semi-infinito), o tempo de transição, τ , pode ser calculado a partir da equação de Sand^{83,90}:

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{C_0 z_j F}{t_j^m - t_j^s} \right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (2.7)$$

onde D é o coeficiente de difusão do sal na solução, C_0 é a concentração do sal na solução, z_j é a carga do contra-íon, F a constante de Faraday, i a densidade de corrente, t_j^m e t_j^s o número de transporte do contra-íon na membrana e na solução, respectivamente.

2.3.2 Aplicações da cronopotenciometria

Os dados de potencial-tempo obtidos através da cronopotenciometria podem ser empregados para obter distintas informações com relação ao transporte dos íons através de membranas íon-seletivas, dentre as quais podem ser destacadas:

2.3.2.1 Densidade de corrente limite

A densidade de corrente limite pode ser determinada construindo a curva corrente-potencial, apresentada anteriormente (Figura 9, secção 2.2.3.2), relacionando as densidades de corrente aplicadas com os correspondentes valores onde o potencial não varia mais com o tempo, obtidos nas curvas cronopotenciométricas^{69,82}.

2.3.2.2 Número de transporte dos íons através das membranas

O número de transporte dos íons através das membranas pode ser obtido a partir do tempo de transição obtido a densidades de corrente superiores a limite, empregando a equação de Sand (equação 2.7, secção 2.3.1). De acordo com esta equação, a relação entre o tempo de transição e o inverso da densidade de corrente ao quadrado ($1/i^2$), para diferentes densidades de corrente superiores a limite, deve resultar em uma linha reta ($y = ax + b$) passando pela origem e de cuja inclinação “a” é possível obter o valor do número de transporte do íon na membrana, desde que se conheçam os valores do coeficiente de difusão do sal e do número de transporte dos íons na solução.

O coeficiente de difusão do sal na solução, D , que aparece na equação de Sand, pode ser calculado a partir da seguinte relação:

$$D = \frac{2D_C D_A}{D_C + D_A} \quad (2.8)$$

onde D_C e D_A são os coeficientes de difusão do cátion e do ânion, respectivamente.

O coeficiente de difusão do cátion ou do ânion na solução, D_j , pode ser calculado a partir da condutividade equivalente dos íons à diluição infinita, λ_j , mediante a equação de Nernst - Einstein^{98,99}:

$$D_j = \frac{RT\lambda_j}{z_j F^2} \quad (2.9)$$

O número de transporte dos íons na solução, t_j^s , pode ser obtido também a partir da condutividade equivalente dos íons à diluição infinita, mediante a equação^{98,99}:

$$t_j^s = \frac{\lambda_j}{\lambda_C + \lambda_A} \quad (2.10)$$

onde λ_C e λ_A representam a condutividade equivalente do cátion e do ânion, respectivamente.

2.3.2.3 Heterogeneidade das membranas - regiões condutoras e não-condutoras

Em estudo realizado com soluções de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, em contato com uma membrana catiônica Neosepta CMX, J. J. Krol e colaboradores observaram tempos de transição menores que tempos de transição calculados teoricamente para uma membrana catiônica idealmente seletiva, ou seja, com número de transporte do contra-íon na membrana igual a 1. Observaram ainda que para uma membrana com número de transporte igual a 0,95; tempos de transição maiores que os previstos pela teoria devem ser obtidos.

Segundo estes autores, a membrana Neosepta CMX, é uma membrana homogênea que apresenta um reforço estrutural de cloreto de polivinila (PVC), empregado para aumentar a resistência mecânica da membrana. Este reforço estrutural representa uma fase inerte não condutora na membrana, através da qual os íons não podem penetrar, conferindo a esta propriedade semelhante a uma membrana heterogênea. Com base nessa característica, sugerem que a obtenção de números de transição menores que aqueles calculados teoricamente para uma membrana idealmente seletiva estão associados à redução na área condutora da membrana para o transporte dos íons, uma vez que um comportamento não-ideal de um sistema real, como por exemplo, a redução da permeseletividade da membrana e contribuição de mecanismos de convecção natural, conduziria a tempos de transição maiores.

Como interpretação a este comportamento, estes autores sugerem que a presença de regiões não-condutoras na membrana conduz a uma distribuição não uniforme da corrente em direção à superfície da membrana e conseqüentemente a

uma densidade de corrente local mais elevada nos pontos onde a membrana é condutora. Isto causa uma diminuição mais rápida na concentração do sal próximo a membrana, e desta maneira, um tempo de transição menor é medido comparado a uma situação onde toda a área da membrana está disponível para o transporte do íon e a distribuição da corrente em direção à superfície da membrana é uniforme.

Com base em resultados semelhantes e definindo ε , como a fração da região condutora da membrana, J. -H. Choi e colaboradores sugerem modificar a equação de Sand:

$$\tau = \frac{\varepsilon^2 \pi D \left(\frac{C_0 z_j F}{t_j^m - t_j^s} \right)^2}{4} \frac{1}{i^2} \quad (2.11)$$

De acordo com esta equação, uma vez que se conhece o número de transporte do contra-íon na membrana, t_j^m , a fração da região condutora de uma membrana íon-seletiva pode ser determinada a partir dos dados cronopotenciométricos.

Em estudo realizado com duas membranas catiônicas homogêneas reforçadas estruturalmente (Neosepta CMX e Selemion CMV) e uma membrana heterogênea, produzida por Hanguk Jungsoo Corporation (Coréia) e denominada de HJC, em contato com soluções de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4Cl , os valores de ε encontrados por estes autores, empregando a equação modificada de Sand, foram de 93, 95 e 75%, respectivamente para CMX, CMV e HJC. Segundo estes autores, os valores de ε determinados concordam com as características estruturais e o modo de preparação de cada membrana e, desta maneira, esta equação passa a ser utilizada em uma grande variedade de estudos. Entre eles pode ser destacado o trabalho realizado por M. -S. Kang e colaboradores, no qual determinam a fração condutora de membranas íon-seletivas à base de poli-arileno-éter-sulfona (S-PES) em função do grau de sulfonação e de membranas catiônicas comerciais Neosepta CM-1, CMX e CMB, em contato com soluções de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Ainda pode ser citado o trabalho de R. K. Nagarale e colaboradores, no qual determinaram a fração condutora de membranas catiônicas heterogêneas a base de policarbonato e polissulfona em função da quantidade de resina de troca-iônica adicionada as membranas, em contato com soluções de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Kang e colaboradores, observaram que o valor de ϵ aumenta com o grau de sulfonação, ou seja, quanto maior a quantidade de carga fixa presente na membrana, mais condutora é a membrana. No trabalho realizado por Nagarale e colaboradores foi observado que quanto maior o grau de resina de troca-iônica adicionada à membrana, mais condutora é a membrana. Ambos trabalhos concordam com o descrito na seção 2.2.1, onde é apresentada a influência das cargas fixas e da distribuição de resinas de troca-iônica nas membranas homogêneas e heterogêneas.

Ainda no trabalho realizado por Kang e colaboradores, foi observada a influência da fração condutora das membranas sobre as curvas corrente-potencial. Estes autores sugerem que quanto mais heterogênea a superfície da membrana, menor é o valor da densidade de corrente limite e maior a extensão da região II da curva-corrente potencial obtida. Neste sentido, N. D. Pismenskaya e colaboradores^{83,84}, além de observar tempos de transição menores para membranas aniônicas heterogêneas de fabricação russa (MA-40 e MA-41) em relação a uma membrana homogênea (Selecion AMX), em contato com soluções de NaCl 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹, observam também valores de densidade de corrente limite menores para as membranas heterogêneas.

2.3.2.4 Entupimento por moléculas orgânicas e por depósitos minerais

Estudos realizados por J. -S. Park e colaboradores¹⁰⁰ e V. K. Shahi e colaboradores, demonstram que o comportamento observado para as membranas heterogêneas, pode ser empregado para avaliar o entupimento de membranas íon-seletivas por moléculas orgânicas (fouling) e por depósitos minerais (scalling).

O trabalho realizado por Park e colaboradores, mostra que membranas íon-seletivas aniônicas em contato com soluções de KCl 0,01 mol.L⁻¹ + 1% de BSA (albumina de soro bovino) são susceptíveis ao processo de entupimento (fouling) da membrana por deposição de BSA sobre a superfície da membrana. Os dados cronopotenciométricos obtidos revelam este comportamento em termos de redução na fração da região condutora da membrana, calculado através da equação modificada de Sand, e também devido à diminuição na densidade de corrente limite.

Shahi e colaboradores avaliaram o comportamento de uma membrana íon-seletiva catiônica modificada pela deposição de cobre e prata sobre a superfície da membrana. Os ensaios cronopotenciométricos, realizados com soluções de NaCl 0,01

mol.L⁻¹, sugerem que ocorre uma diminuição nos tempos de transição obtidos de acordo com a quantidade de metal depositada sobre a superfície da membrana.

Com relação à deposição de metais sobre a superfície da membrana, M. Taki e colaboradores, em trabalho realizado com soluções de 0,1 mol.L⁻¹ CrCl₂ + 0,1 mol.L⁻¹ HCl, em contato com uma membrana catiônica SELEMION CMV, observaram um aumento do potencial nas curvas cronopotenciométricas depois do período de estabilização (secção d) para densidades de corrente excessivamente altas (correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial), o qual coincide com o surgimento de um precipitado de Cr(OH)₃ sobre a superfície da membrana (Figura 13).

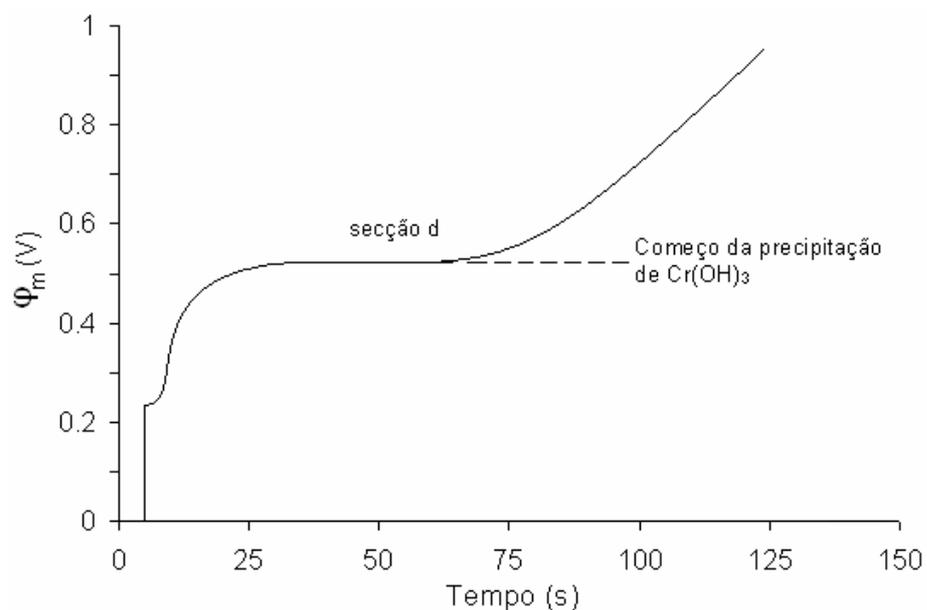


Figura 13. Curva cronopotenciométrica indicando o aumento do potencial depois do período de estabilização (secção d).

Este aumento do potencial é interpretado como um aumento na resistência da membrana devido ao precipitado formado. Como causa desta precipitação, estes autores sugerem a ocorrência da dissociação da água em íon H⁺ e OH⁻, o qual leva ao aumento do pH na superfície da membrana e conseqüentemente a precipitação do hidróxido metálico.

2.3.2.5 Efeitos secundários associados à polarização por concentração

Outros estudos também têm relacionado a forma das curvas cronopotenciométricas, obtidas a densidades de corrente excessivamente altas (região 3 da curva corrente-potencial), aos fenômenos associados à polarização por concentração, como a dissociação da água, convecção gravitacional e eletroconvecção, discutidos previamente na secção 2.2.3.2.

N. D. Pismenskaya e colaboradores, nos estudos realizados com as membranas aniônicas Selemion AMX, MA-40 e MA-41, em contato com soluções de NaCl 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹, e E. I. Belova e colaboradores¹⁰¹ em estudos realizados com membranas Selemion AMX, MA-40 e MA-40-13 em contato com soluções de NaCl 0,005 e 0,1 mol.L⁻¹, observaram que, dependendo das características das membranas e das condições experimentais, as curvas cronopotenciométricas podem apresentar um máximo antes do potencial atingir o estado de equilíbrio (Figura 14) ou ainda, apresentar oscilações na região onde o potencial atinge seu estado de equilíbrio (Figura 15).

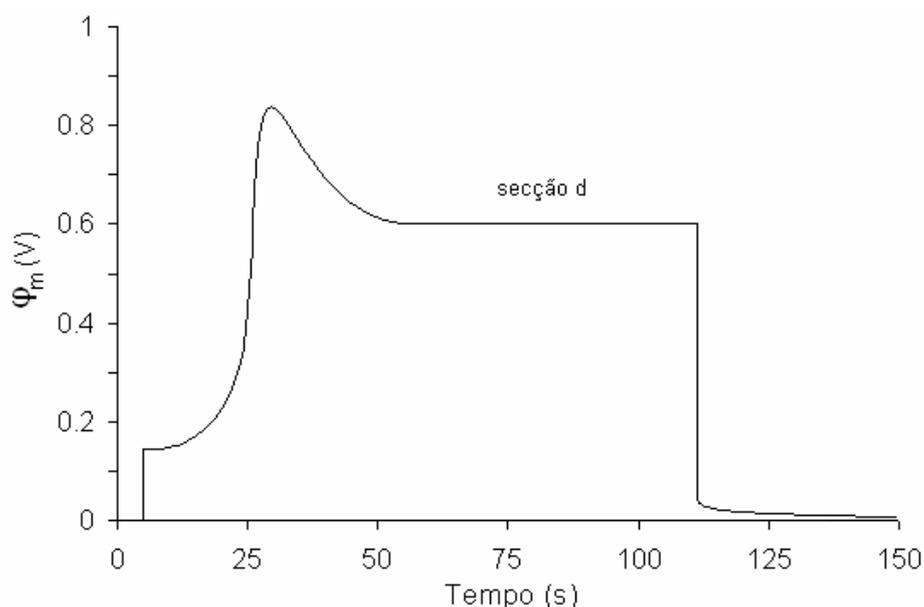


Figura 14. Curva cronopotenciométrica indicando a passagem do potencial por um valor máximo antes de alcançar um estado de equilíbrio (secção d)^{83,101}.

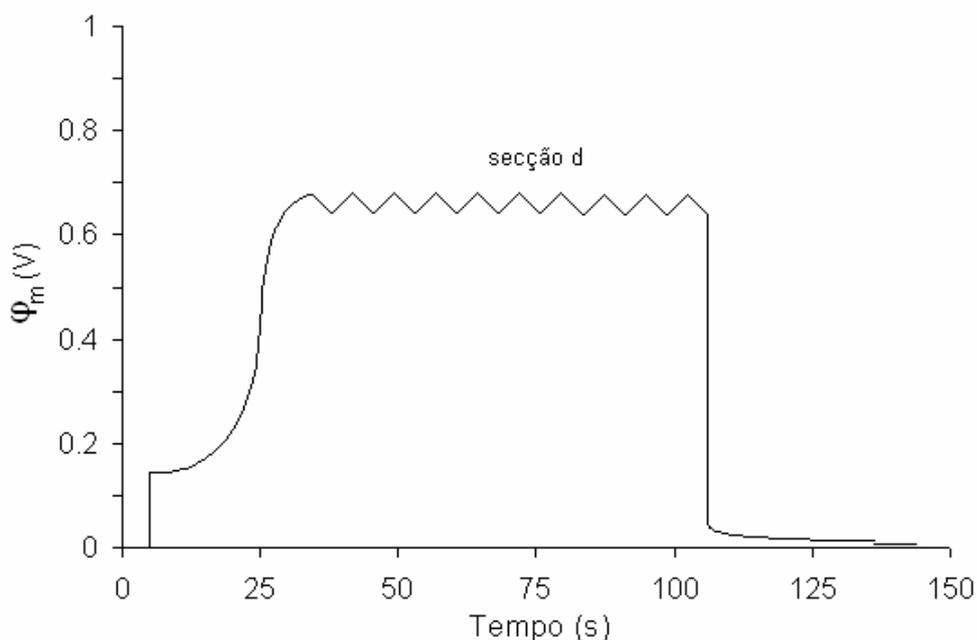


Figura 15. Curva cronopotenciométrica indicando a presença de oscilações na região onde o potencial atinge seu estado de equilíbrio (secção d)^{83,101}.

Estes autores relacionam o comportamento apresentado na Figura 14 a uma redução na região de polarização por concentração causada pela convecção gravitacional ou ainda a uma diminuição na resistência elétrica da membrana e da solução devido ao surgimento dos íons H^+ e OH^- produzidos pela dissociação da água ou por aquecimento local na região de polarização por concentração (aumento de temperatura). Em relação ao comportamento apresentado na Figura 15, Pismenskaya e Belova e colaboradores relacionam estas oscilações a instabilidades hidrodinâmicas causadas pelo mecanismo de eletro-convecção. Krol e colaboradores, no trabalho realizado com a membrana Neosepta CMX, em contato com soluções de $NaCl$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, também observam e relacionam estas instabilidades a este mecanismo de transferência de massa.

No trabalho realizado por Belova e colaboradores são apresentadas ainda curvas cronopotenciométricas onde o potencial da membrana continua a crescer lentamente na região onde o estado de equilíbrio deveria ser estabelecido (secção d), como pode ser observado na Figura 16.

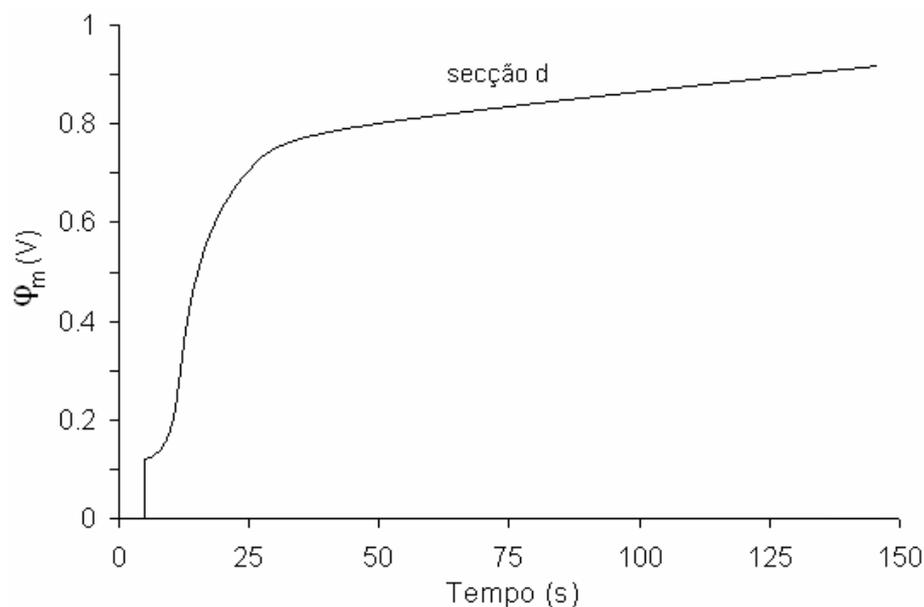


Figura 16. Curva cronopotenciométrica indicando o crescimento do potencial na região onde o estado de equilíbrio deveria ser estabelecido (secção d).

Estas curvas são obtidas para a membrana aniônica MA-40, caracterizada pela presença de grupos funcionais = NH e $\equiv N$. Atribuem o comportamento observado a um bloqueio gradual dos grupos funcionais por íons OH^- gerados pela dissociação da água. Segundo estes autores, a condutividade elétrica desta membrana diminui drasticamente quando ela passa a forma OH^- , o que explica o crescimento do potencial.

2.3.2.6 Propriedades de transporte em membranas bipolares

F. G. Wilhelm e colaboradores^{102,103} têm usado esta técnica para estudar os fenômenos de transporte em membranas bipolares em contato com soluções de NaCl. Neste caso, curvas cronopotenciométricas, iguais as representadas na Figura 17, são obtidas para densidades de corrente superiores a limite. Pode ser observado que a região inicial da curva é semelhante às curvas obtidas para membrana monopolares, no entanto a região correspondente à difusão de relaxação do sistema (secção f), é consideravelmente diferente. Estes autores atribuem este comportamento a recombinação dos íons H^+ e OH^- , formados pela dissociação da água na junção bipolar da membrana.

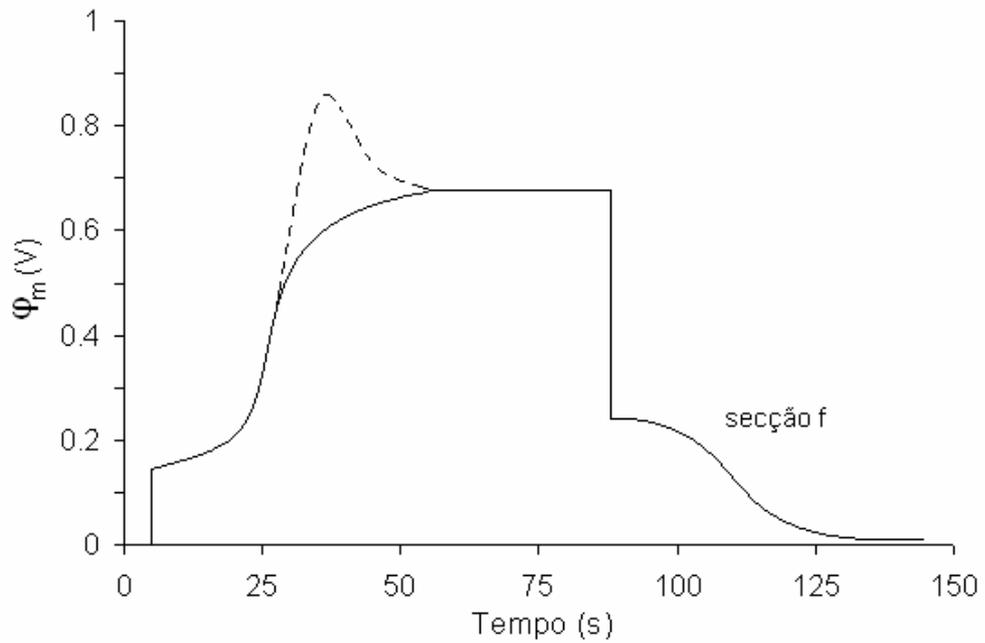


Figura 17. Curva cronopotenciométrica típica de uma membrana bipolar, obtida a densidades de correntes superiores a limite. O potencial máximo (curva tracejada) é observado somente a densidades de corrente elevadas.

Tendo em vista a grande potencialidade e a quantidade de informações que podem ser obtidas através da cronopotenciometria com relação as propriedades de transporte de espécies iônicas através de membranas íon-seletivas, este método de caracterização foi escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho.

3 EXPERIMENTAL

O objeto de estudo neste trabalho foi obter informações a respeito das propriedades de transporte de diferentes íons metálicos (níquel, cobre, zinco, cobalto e manganês) empregados em processos de eletrodeposição de níquel e ligas de níquel através da membrana íon-seletiva comercial IONICS 67-HMR-412, a partir da cronopotenciometria. No entanto, a fim de compreender este sistema, inicialmente foi realizado um estudo uma solução de cloreto de sódio, normalmente empregada em estudos cronopotenciométricos. Com estes dados foi possível observar características importantes do sistema de medida, bem como informações a respeito da heterogeneidade da membrana empregada. Também foram realizados, em caráter auxiliar, estudos empregando o método de HITTORF, os quais forneceram importantes informações a respeito do transporte de níquel co-existindo com ácido bórico, cloreto de amônio, hipofosfito de sódio e cloreto de zinco, complementando assim as informações obtidas com os ensaios de cronopotenciometria.

O desenvolvimento deste trabalho ocorreu em dois laboratórios diferentes. Os estudos de cronopotenciometria foram realizados no Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión da Universidad Politécnica de Valencia, Espanha. Os estudos de transporte de níquel, empregando o método de HITTORF, foram realizados no LACOR – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

A seguir, descrevem-se as características das soluções, da membrana íon-seletiva, das células eletroquímicas e das metodologias empregadas neste estudo.

3.1 Material

3.1.1 Soluções

As soluções empregadas neste estudo foram preparadas a partir da dissolução de NaCl, NiSO₄·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, CoCl₂·6H₂O, CuSO₄·5H₂O, CuCl₂·5H₂O, ZnSO₄·7H₂O, ZnCl, MnSO₄·H₂O e MnCl₂·4H₂O em água destilada. Foram empregados reagentes de pureza analítica.

O conjunto de soluções empregadas pode ser dividido nos seguintes grupos:

(a) soluções contendo somente um componente: neste caso foram empregadas soluções contendo $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ dos respectivos sais. Além disso, no caso do $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, soluções contendo concentrações entre $0,01$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e soluções de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes valores de pH (entre $6,5$ e 2), também foram estudadas.

(b) soluções contendo dois ou mais componentes em solução: neste caso foram preparadas soluções com base na composição dos banhos de eletrodeposição de Ni e ligas de Ni-Zn-P, apresentados nas Tabelas 1 e 2 (secção 2.1).

Este conjunto de soluções pode ser subdividido nos seguintes grupos:

- soluções de Ni- H_3BO_3 (pH 4): neste caso foram empregadas soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes concentrações de H_3BO_3 , variando entre $0,01$ e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Além disso, uma solução contendo somente $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH 4 também foi avaliada. O pH foi ajustado a pH 4 com uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl.

- soluções de Ni- NH_4Cl (pH 4): neste caso foram empregadas soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes concentrações de NH_4Cl , variando entre $0,006$ e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. O pH foi ajustado a pH 4 com uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl.

- soluções de Ni-Zn- $\text{NH}_4\text{-P}$ (pH 4): neste caso foram empregadas as soluções apresentadas na Tabela 4. O pH foi ajustado a pH 4 com uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl.

Tabela 4. Soluções preparadas com base na composição do banho de Ni-Zn-P, apresentado na Tabela 2.

Solução	Composição (mol.L^{-1})			
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ZnCl_2	NH_4Cl	NaH_2PO_2
Ni-Zn	0,025	0,007		
Ni-Zn- NH_4	0,025	0,007	0,006	
Ni-Zn- $\text{NH}_4\text{-P}$	0,025	0,007	0,006	0,012

3.1.2 Membrana íon-seletiva

Neste trabalho somente foram avaliadas as propriedades de transporte dos íons carregados positivamente. Para isso foi empregada a membrana íon-seletiva catiônica comercial IONICS 67-HMR-412, cujas propriedades e características principais são apresentadas na Tabela 5¹⁰⁴. Foi escolhida esta membrana, pois esta é amplamente empregada em eletrodialise para a dessalinização de águas salobras e água do mar, no entanto seu comportamento em contato com íons metálicos é pouco conhecido.

Tabela 5. Propriedades e características principais da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412.

Propriedades e características	Valores		
	Solução de NaCl (mol.L ⁻¹)		
	0,01	0,1	1
Reforço estrutural	Acrílico		
Grupo funcional	SO ₃ ⁻		
Peso específico (mg/cm ²)	13,7		
Espessura (mm)	0,56 – 0,58		
Força de ruptura (kg/cm ²)	7,0 (mínimo)		
Índice de água (% de resina úmida)	46		
Troca - iônica (meq/g de resina seca)	2,10		
Resistência específica (ohm·cm ²)	10,1	6,0	2,0
Condutância específica (S·cm ⁻¹)	5,5 x 10 ⁻³	9,3 x 10 ⁻³	25 x 10 ⁻³
Número de transporte de Na ⁺	0,99	0,94	0,89

3.1.3 Células eletroquímicas

Três tipos de células eletroquímicas foram empregadas. As duas primeiras, confeccionadas em vidro, foram empregadas nos ensaios de cronopotenciometria, enquanto a última, confeccionada em acrílico transparente, foi empregada nos ensaios de HITTORF.

(a) Célula de eletrodialise de dois compartimentos (confeccionada em vidro): esta configuração de célula, desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión da Universidad Politécnica de Valencia, Espanha, e representada na Figura 18, é composta de dois compartimentos simétricos de 250 mL, separados pela membrana catiônica com área efetiva de 11,95 cm². Nas extremidades de cada compartimento são colocados os eletrodos.

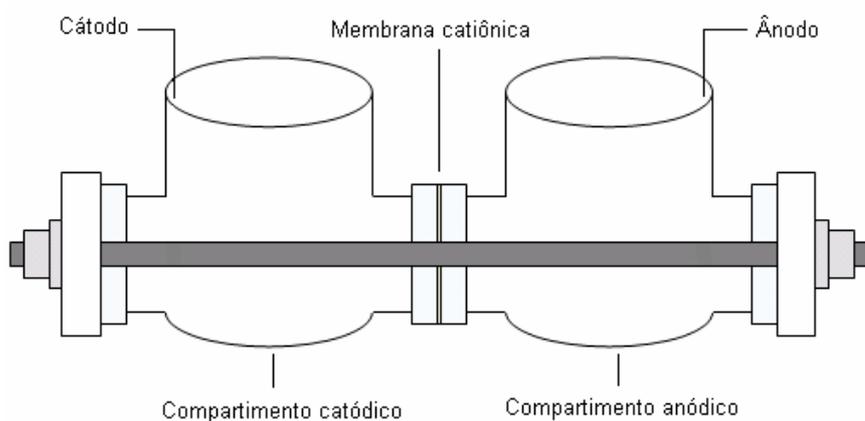


Figura 18. Célula eletroquímica de dois compartimentos confeccionada em vidro.

Neste tipo de célula foram empregados eletrodos de grafite, confeccionados a partir da junção de duas barras de grafite Faber-Castell 9000, ou eletrodos de Ag/AgCl, cujo método de preparação é descrito a seguir. Ambos os eletrodos apresentavam uma área aproximada de 12 cm². Em ambos os compartimentos, soluções de mesma composição e concentração foram empregadas.

Eletrodos de Ag/AgCl

Os eletrodos de Ag/AgCl foram preparados a partir da oxidação anódica de cloreto sobre chapas planas de prata em uma solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Para isso foi aplicada uma densidade de corrente de 0,1 mA.cm⁻² durante 30 minutos, utilizando um eletrodo de grafite como cátodo. O eletrodo era re-submetido a esse procedimento toda vez que era observada a perda da camada de AgCl (aproximadamente a cada 2 ou 3 ensaios).

Na Figura 19 podem ser observadas as micrografias e os respectivos espectros de EDS, antes (a) e depois (b) da oxidação anódica, indicando a formação da camada

de AgCl sobre o eletrodo de prata. Estas micrografias foram obtidas empregando um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL modelo 5200.

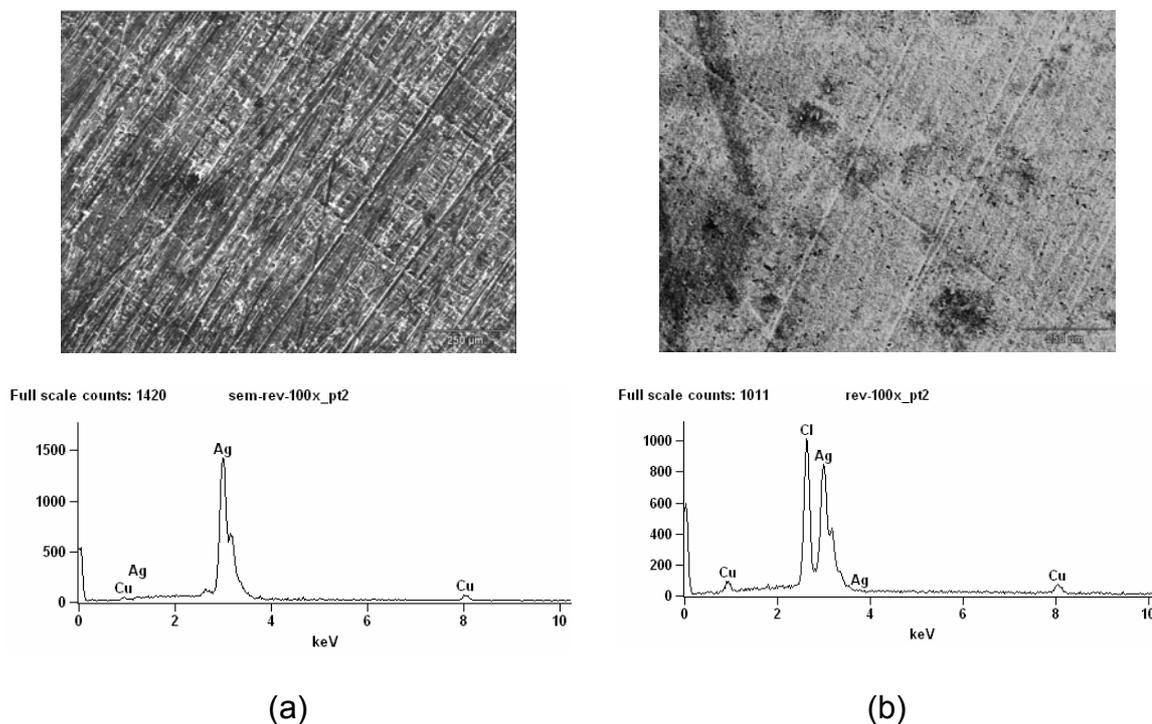


Figura 19. Micrografias e respectivos espectros de EDS, antes (a) e depois (b) da oxidação anódica, indicando a formação da camada de AgCl sobre o eletrodo de prata (obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura JEOL-5200).

(b) Célula eletroquímica de três compartimentos (confeccionada em vidro): esta configuração de célula, representada na Figura 20, apresenta um compartimento intermediário de 250 mL, entre os compartimentos da célula eletroquímica 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 uma membrana aniônica (IONICS 204-SXZL-386). Neste tipo de célula foram empregados somente eletrodos de grafite. Em todos os compartimentos, soluções de mesma composição e concentração foram empregadas.

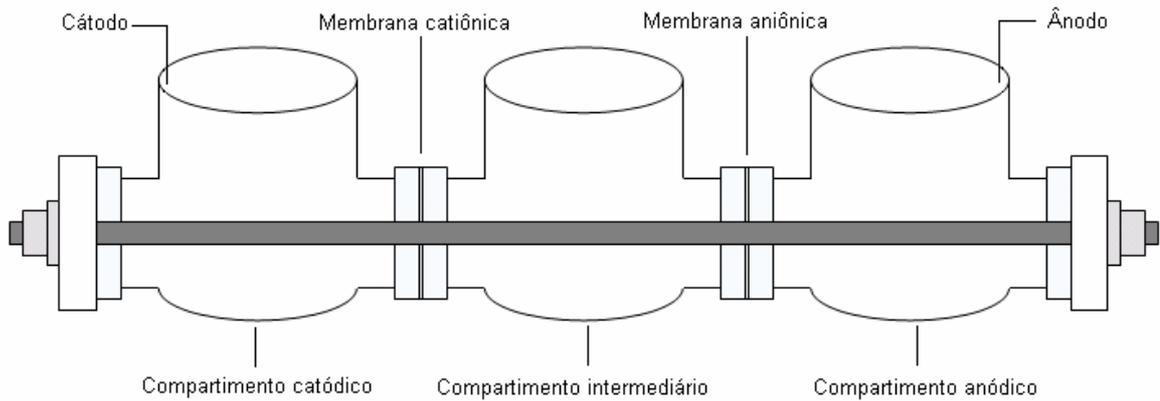


Figura 20. Célula eletroquímica de três compartimentos confeccionada em vidro.

(c) Célula eletroquímica de dois compartimentos (confeccionada em acrílico): esta configuração de célula, desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, e representada na Figura 21, é composta de dois compartimentos simétricos de 180 mL, separados pela membrana catiônica com área efetiva de $12,57 \text{ cm}^2$. Neste tipo de célula foram empregados somente eletrodos de Ag/AgCl. Em ambos os compartimentos, soluções de mesma composição e concentração foram empregadas.

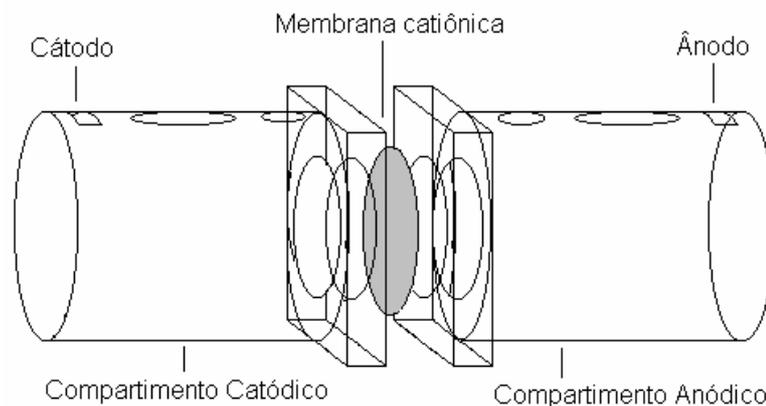


Figura 21. Célula eletroquímica de dois compartimentos confeccionada em acrílico transparente.

3.2 Metodologia

3.2.1 Cronopotenciometria

3.2.1.1 Montagem experimental

A montagem experimental utilizada para a obtenção dos dados cronopotenciométricos está representada na Figura 22. Esta montagem era composta de um potenciostato/galvanostato modelo PJT 120-1 de TACUSSEL ELECTRONIQUE, uma célula eletroquímica de dois ou três compartimentos (confeccionadas em vidro), dois eletrodos de referência Ag/AgCl (REF1 e REF2) imersos em capilares de Luggin, que permitem medir a queda de potencial através da membrana e um eletrodo de referência Ag/AgCl (REF 3) que permite medir o potencial do cátodo. Para aplicar a corrente foram utilizados dois eletrodos de grafite ou dois eletrodos de Ag/AgCl (dependendo da célula empregada).

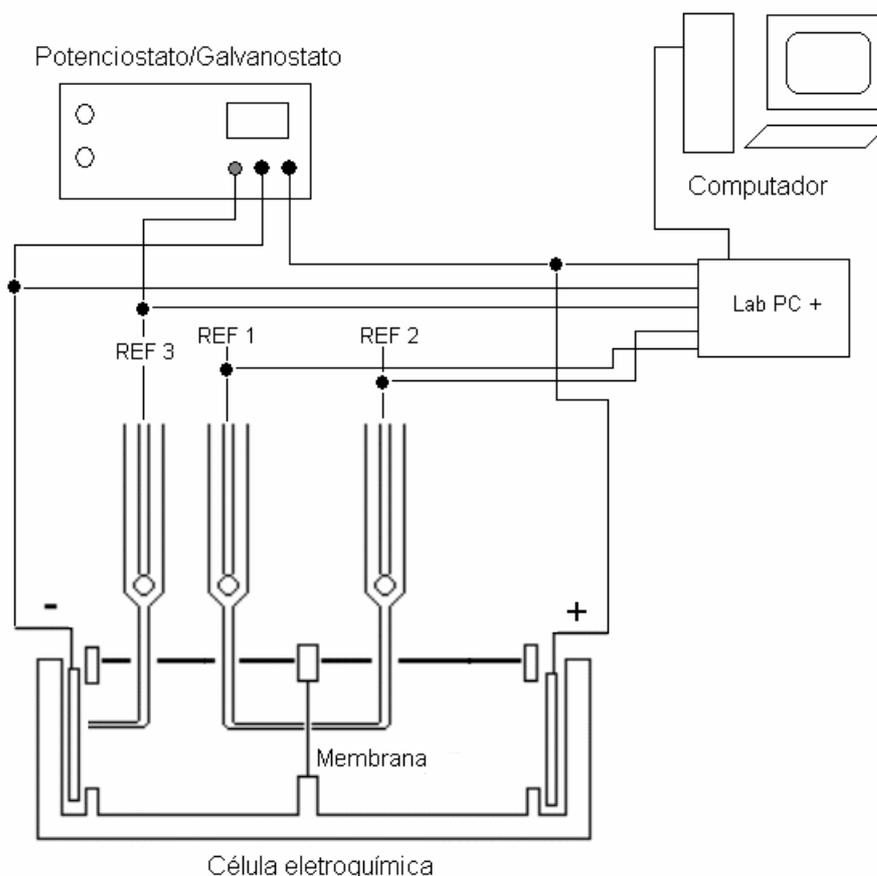


Figura 22. Montagem experimental utilizada para a realização dos ensaios de cronopotenciometria.

O sistema de aquisição de dados era composto por um computador e uma placa de aquisição de dados Lab PC+ da NATIONAL INSTRUMENTS, configurada em modo diferencial, para evitar a influência elétrica dos distintos equipamentos sobre a medida que está sendo adquirida. O programa criado no ambiente LabView 6.1, permitia a aquisição simultânea da diferença de potencial através da membrana (REF 1 y REF 2) e da corrente que passava pelo sistema (Figura 23).

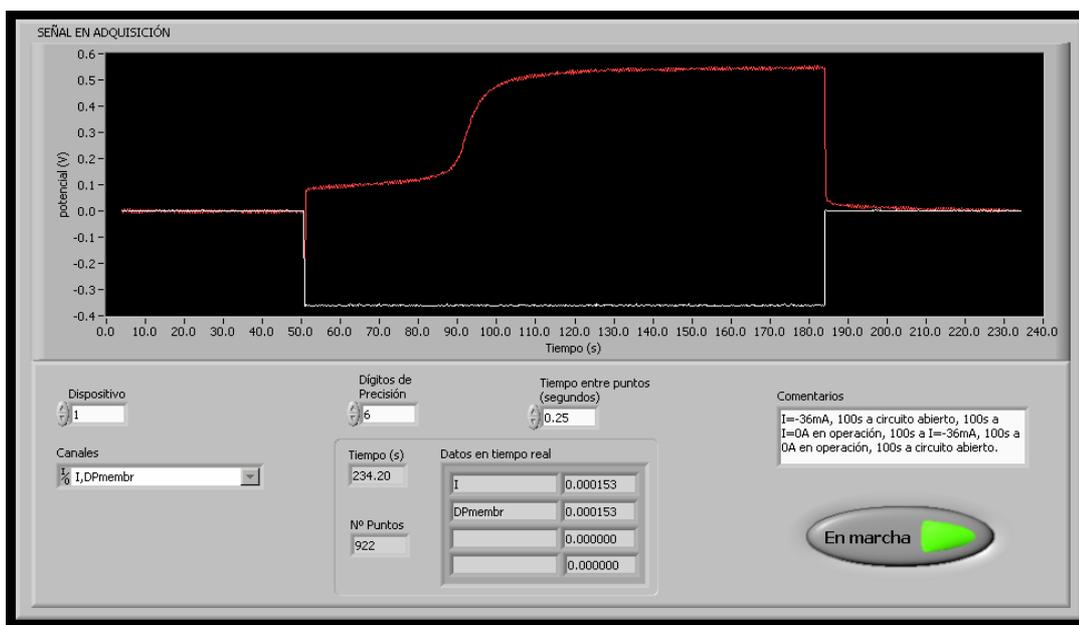


Figura 23. Interface do programa de aquisição de dados utilizado nos ensaios de cronopotenciometria.

3.2.1.2 Método de ensaio

Antes da realização de cada experimento, as soluções de trabalho eram colocadas nos compartimentos das células eletroquímicas, as quais permaneciam em equilíbrio com as membranas por 24 horas. Transcorrido este tempo de estabilização, a célula era esvaziada, voltando a ser preenchida com as soluções de trabalho. Em ambos os compartimentos, soluções de mesma composição e concentração foram empregadas. Em seguida os experimentos eram iniciados.

Para estes experimentos foi aplicado um pulso de corrente durante tipicamente 120 segundos e, com o sistema de aquisição de dados descrito, a queda de potencial através da membrana (REF1 e REF2) e a corrente aplicada eram registrados. Transcorrido o período de medida, a corrente era interrompida até a queda de potencial

através da membrana alcançar valores próximos a zero. Em seguida, uma nova corrente era aplicada. Correntes entre 5 e 176 mA foram empregadas. Todos os experimentos foram realizados sem agitação e a temperatura ambiente.

Determinação da densidade de corrente limite e do número de transporte na membrana

De acordo com o discutido na secção 2.3.2.1, a densidade de corrente limite foi determinada construindo a curva corrente-potencial, apresentada na Figura 9 (secção 2.2.3.2), relacionando as densidades de correntes aplicadas com os correspondentes valores onde o potencial não varia mais com o tempo obtido nas curvas cronopotenciométricas.

De acordo com o discutido na secção 2.3.2.2, o número de transporte dos íons pode ser determinado a partir de equação de Sand (equação 2.7), empregando a inclinação da reta obtida relacionando $\tau \times (1/i^2)$, para densidades de corrente superiores a limite.

Rearranjando a equação de Sand, para:

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{z_j F}{t_j^m - t_j^s} \right)^2 \left(\frac{C_0}{I} \right)^2 \quad (2.12)$$

e assumindo que $I = i \cdot A$, onde I é a corrente aplicada e A é a área da membrana ($11,95 \text{ cm}^2$), o número de transporte dos íons através da membrana, foi determinado a partir da inclinação das retas obtidas relacionando $\tau \times (C_0/I)^2$, para correntes superiores a limite.

Da mesma maneira, a equação modificada de Sand (equação 2.11, secção 2.3.2.3), utilizada para determinar a fração correspondente a área condutora da membrana, ε , pode ser rearranjada para:

$$\tau = \frac{\varepsilon^2 \pi D}{4} \left(\frac{z_j F}{t_j^m - t_j^s} \right)^2 \left(\frac{C_0}{I} \right)^2 \quad (2.13)$$

3.2.2 Método de HITTORF

3.2.2.1 Montagem experimental

Como etapa final do trabalho, além das medidas cronopotenciométricas, foram realizados alguns experimentos empregando o método de HITTORF.

Estes experimentos foram realizados com o objetivo de determinar o número de transporte de níquel nas misturas de Ni-H₃BO₃, Ni-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-P e dar suporte aos dados cronopotenciométricos obtidos.

A montagem experimental utilizada para a realização destes ensaios está representada na Figura 24. Esta montagem era composta de um potenciostato/galvanostato modelo PG-19 de OMNIMETRA, uma célula eletroquímica de dois compartimentos confeccionada em acrílico transparente, dois eletrodos de Ag/AgCl, que permitem aplicar a corrente e dois agitadores mecânicos, que permitem manter as condições hidrodinâmicas constantes e minimizar os efeitos da polarização por concentração.

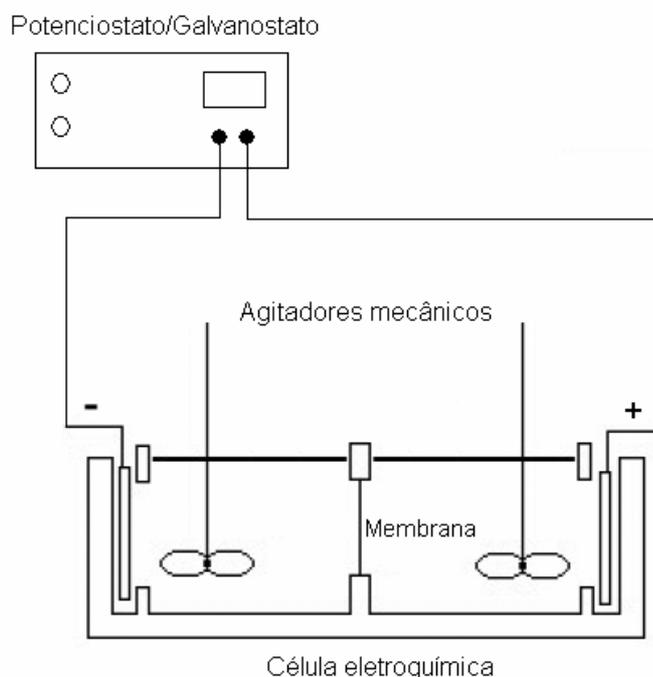


Figura 24. Montagem experimental utilizada para realização dos ensaios segundo o método de HITTORF.

3.2.2.2 Método de ensaio

Para estes experimentos foi aplicada uma densidade de corrente 70% inferior a densidade de corrente limite obtida nos dados cronopotenciométricos, por um período de 70 minutos, entre os dois eletrodos de Ag/AgCl dispostos nas extremidades da célula com o auxílio do potenciostato/galvanostato.

O número de transporte de níquel foi obtido relacionando a densidade de corrente, o tempo de ensaio e a mudança de concentração de níquel, do compartimento anódico para o compartimento catódico da célula, tal e como indicam as equações 2.2 e 2.3, apresentadas na secção 2.2.3.1.

O procedimento de equilíbrio da membrana, para este tipo de experimento, segue o descrito para as medidas cronopotenciométricas, assim como, soluções de mesma composição e concentração também foram empregadas em ambos os compartimentos da célula.

Determinação de níquel

Para a determinação do número de transporte dos íons níquel através da membrana, segundo o método de HITTORF, foi necessário determinar a concentração de níquel durante estes experimentos. Esta determinação foi realizada empregando a espectrofotometria de UV/Vis a um comprimento de onda de 394 nm. Foi empregado um espectrofotômetro JASCO modelo 7800 e soluções de níquel preparadas a partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Como pode ser observado na Figura 25, níquel apresenta absorção máxima a 394 nm, cuja intensidade depende da concentração de níquel na solução.

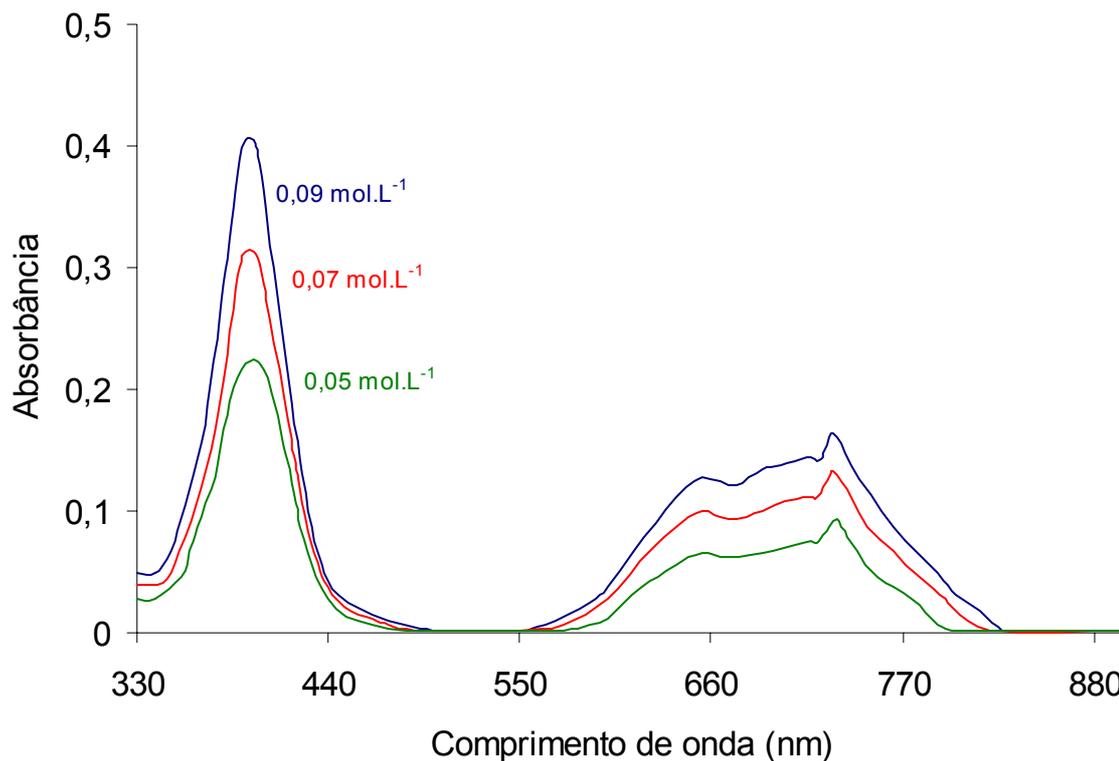


Figura 25. Espectro de absorção de níquel a 394 nm para diferentes concentrações de NiCl₂.

Relacionado a intensidade de absorção para diferentes concentrações de níquel, entre 0,01 e 0,1 mol.L⁻¹, pode ser obtida uma boa relação linear entre estas duas variáveis, como pode ser observado na Figura 26. A partir da equação da reta obtida ($y = 0,07457x + 0,00737$) foi possível determinar as concentrações de níquel nas soluções experimentais.

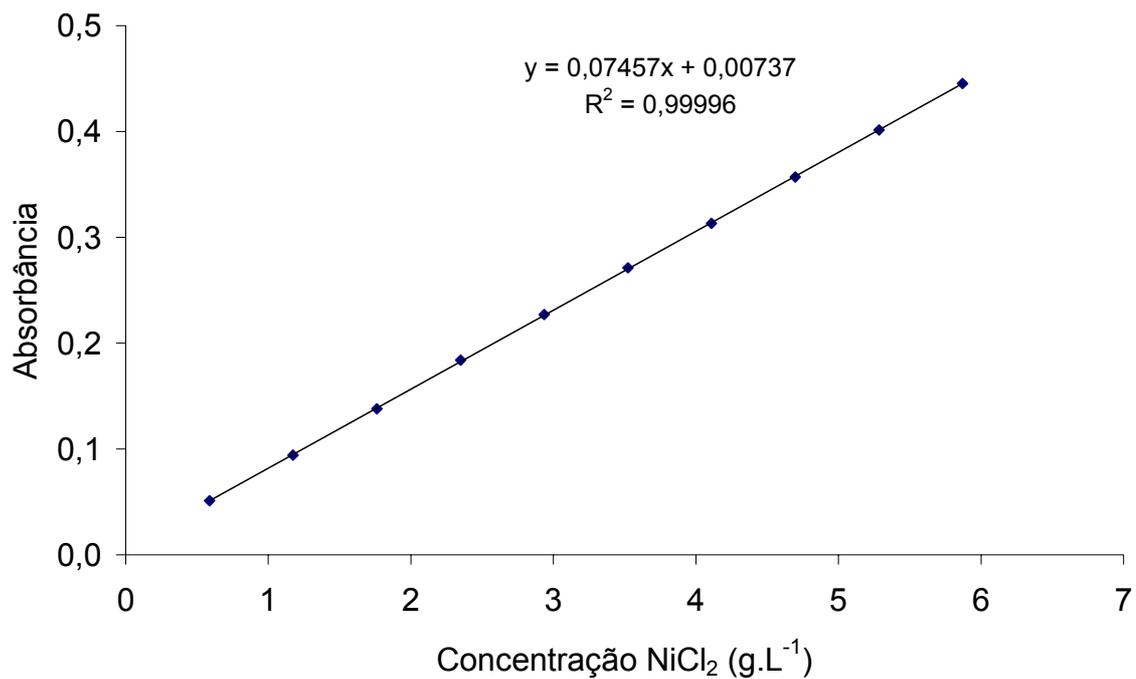


Figura 26. Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de níquel (obtida a um comprimento de onda igual a 394 nm empregando uma solução de NiCl₂).

Além disso, esta técnica se mostrou adequada para a determinação de níquel mesmo quando outros componentes, como por exemplo, ZnCl₂, NH₄Cl e NaH₂PO₂, estão presentes na solução, uma vez que estes componentes não interferem nos espectros de absorção obtidos, como pode ser observado na Figura 27.

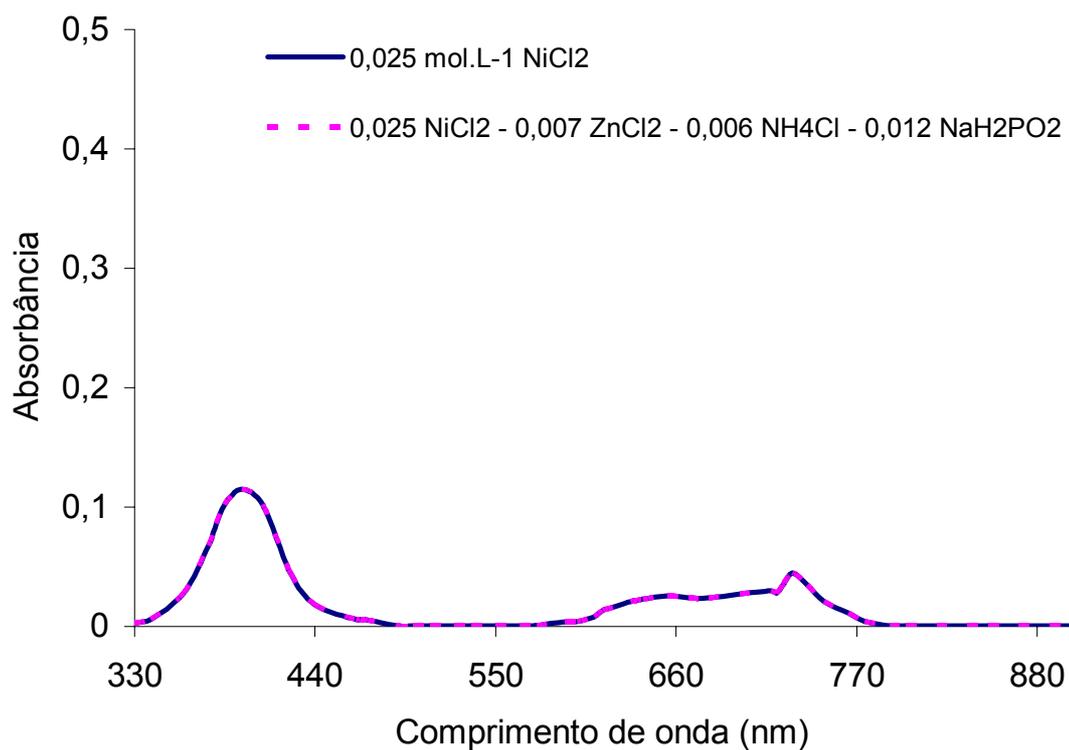


Figura 27. Espectro de absorção a 394 nm para a solução de NiCl₂ 0,025 mol.L⁻¹ (linha sólida) e para a solução de 0,025 NiCl₂ - 0,007 ZnCl₂ - 0,006 NH₄Cl - 0,012 NaH₂PO₂ (linha tracejada).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados de acordo com a configuração das células eletroquímicas empregadas. Primeiramente, serão apresentados os resultados obtidos em uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite. Na segunda parte, serão apresentados os resultados obtidos em uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite. Finalmente, serão apresentados os resultados obtidos em células eletroquímicas de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl.

4.1 Célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite

De acordo com os dados fornecidos pelo fabricante (Tabela 5; secção 3.1.2), e como pode ser observado na Figura 28, a membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412, possui um reforço estrutural de acrílico, empregado para aumentar a resistência mecânica da membrana.

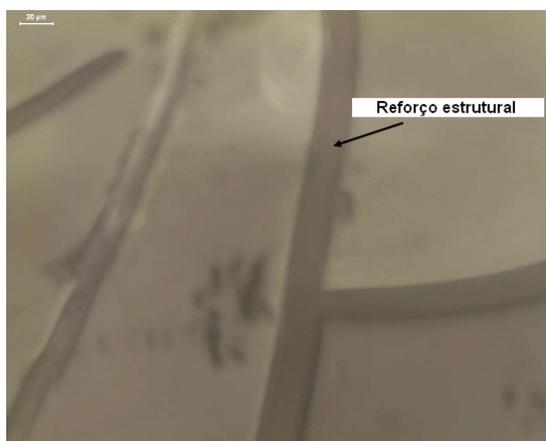


Figura 28. Micrografia da superfície da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 obtida em microscópio óptico (200x).

Este reforço estrutural pode representar uma fase inerte não condutora na membrana, conferindo a esta propriedades semelhantes as membranas íon-seletivas Neosepta CMX, por exemplo, empregadas nos estudos de J. J. Krol e J. -H. Choi e colaboradores, discutidos na secção 2.3.1, as quais apresentavam uma redução na área condutora para o transporte dos íons devido a presença de um reforço estrutural de cloreto de polivinila (PVC).

Com base nestas características, a primeira etapa do trabalho foi realizada com uma solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, uma vez que o número de transporte do íon sódio através da membrana pode ser estimado através dos dados fornecidos pelo fabricante, possibilitando assim determinar uma possível redução na área condutora da membrana empregando a equação modificada de Sand, sugerida por Choi e colaboradores.

Número de transporte do íon sódio (determinado através dos dados do fabricante)

Correlacionando os números de transporte do íon sódio através da membrana, para as diferentes concentrações de cloreto de sódio apresentados na Tabela 5 (secção 3.1.2), foi possível obter a seguinte relação logarítmica, $y = -0,0217\text{Ln}(x) + 0,89$; como pode ser observado na Figura 29. Inserindo nesta equação, a concentração de cloreto de sódio empregada, $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, foi obtido um número de transporte de 0,97 para o íon sódio através da membrana IONICS 67-HMR-412.

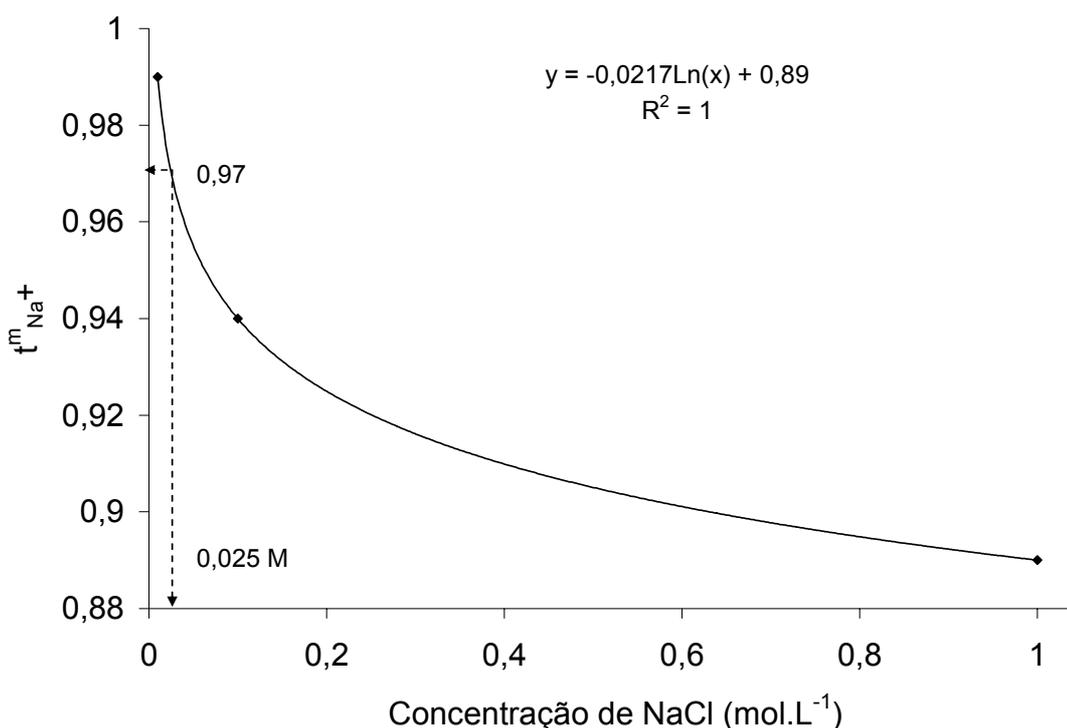


Figura 29. Número de transporte do íon sódio através da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 em função da concentração de NaCl.

4.1.1 Determinação da região condutora da membrana

Na Figura 30, pode ser observada a curva corrente-potencial construída a partir dos dados cronopotenciométricos obtidos para a solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Cada ponto da curva representa o valor do estado estacionário do potencial da membrana (φ_m) obtido. Podem ser observadas nesta Figura, as três regiões características que compõe uma curva corrente - potencial, bem como o valor da corrente limite ($I_{lim} = 17 \text{ mA}$; $i_{lim} = 1,42 \text{ mA.cm}^{-2}$), determinado pela intersecção das tangentes correspondentes a primeira e a segunda região da curva.

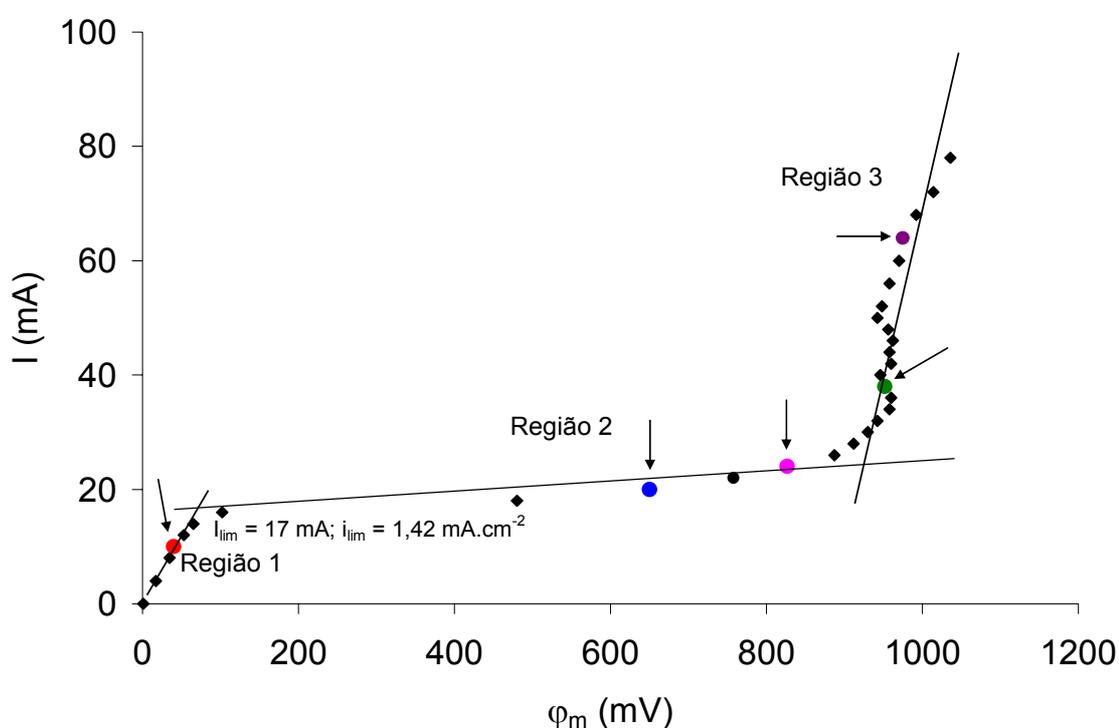


Figura 30. Curva corrente-potencial para uma solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).

Na Figura 31, podem ser observadas as curvas cronopotenciométricas correspondentes aos pontos indicados em cores nas três regiões da curva corrente-potencial da Figura 30.

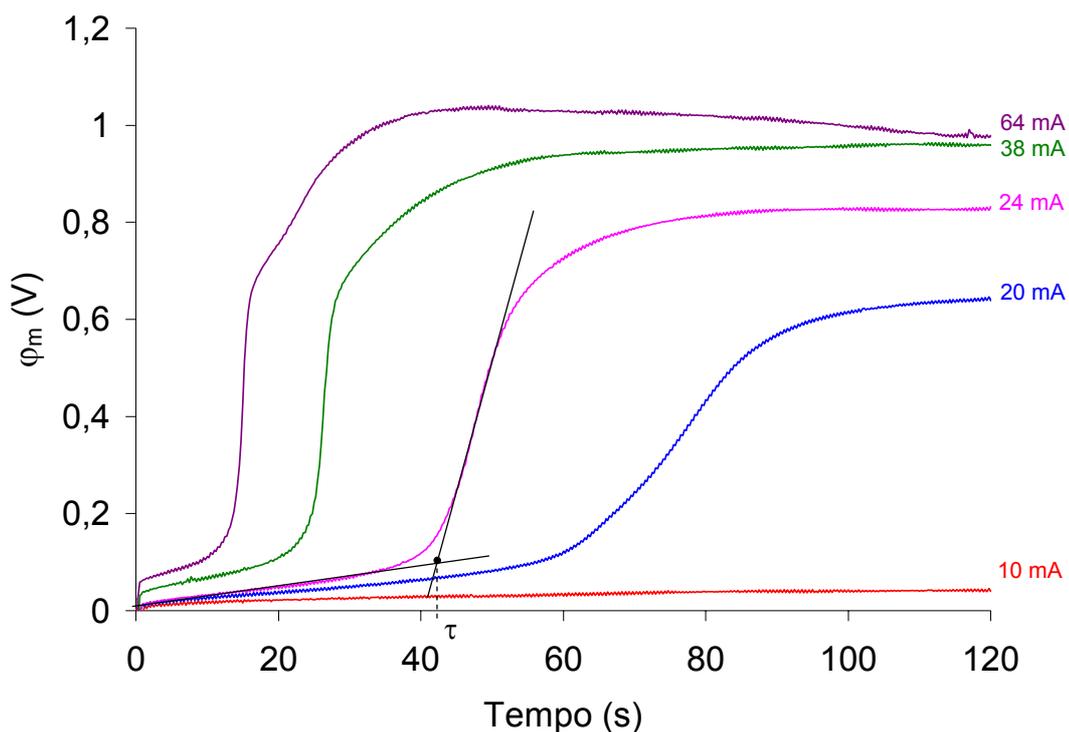


Figura 31. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes inferiores e superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).

Podem ser observadas claramente neste Figura, curvas cronopotenciométricas características à região da curva corrente-potencial a que correspondem, ou seja, abaixo e acima da corrente limite, bem como tempos de transição, τ , bem definidos para correntes acima da corrente limite ($>17 \text{ mA}$). Estes tempos de transição, caracterizados por um rápido crescimento do potencial devido a queda de concentração dos íons na interface membrana/solução a valores próximos a zero, podem ser determinados a partir da intersecção das tangentes correspondentes ao crescimento lento e rápido do potencial e somente são observados a correntes superiores a limite. Quando correntes abaixo da limite são aplicadas, o esgotamento de íons na camada limite de difusão não ocorre e este processo de transição não é observado.

De acordo com o discutido na secção 3.2.1.2, a representação dos tempos de transição, τ , em função de $(C_0/l)^2$, deve ser uma linha reta que passa pela origem e de cuja inclinação é possível obter o número de transporte dos íons através de membranas íon-seletivas, tal e como indica a equação de Sand (equação 2.12, secção 3.2.1.2). No entanto, como se pode comprovar na Figura 32, utilizando todo o intervalo de correntes superiores a limite, duas linhas retas com inclinações diferentes foram obtidas. Os pontos em cores, indicados na Figura 32, representam os dados obtidos a partir das curvas cronopotenciométricas da Figura 31, assumindo como tempo de transição a intersecção das tangentes correspondentes ao crescimento lento e rápido do potencial.

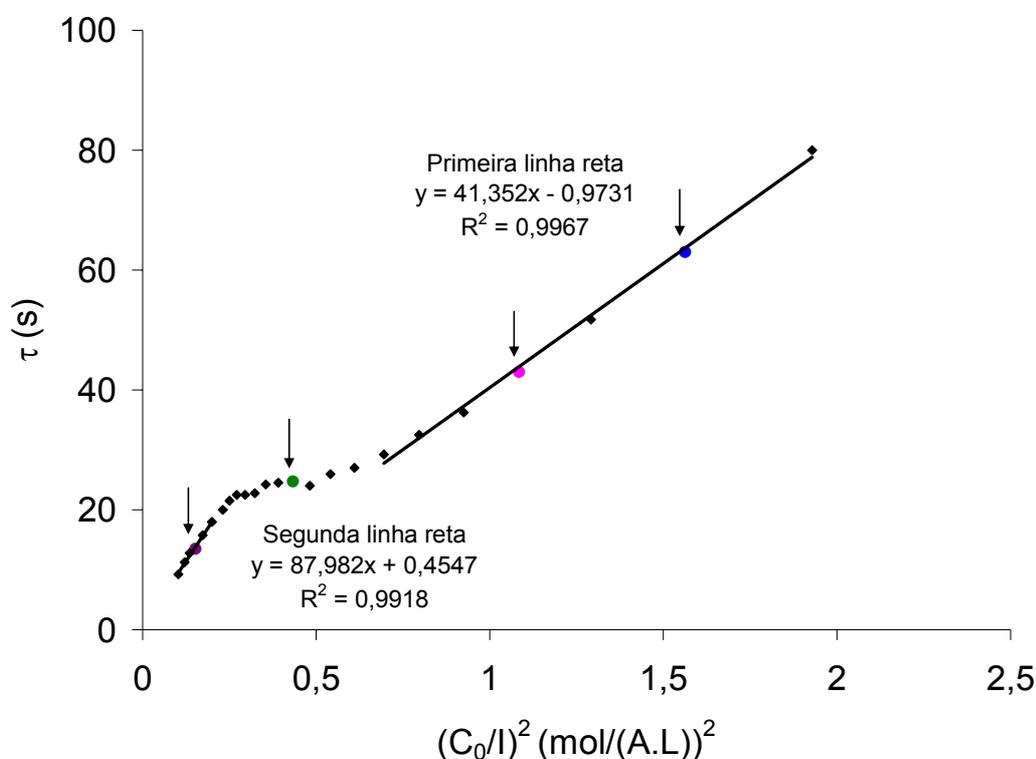


Figura 32. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para uma solução de NaCl 0,025 mol.L⁻¹(célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).

A Figura 33 apresenta uma comparação entre linhas retas calculadas teoricamente e a experimental da Figura 32, para a representação de $\tau \times (C_0/l)^2$. As linhas retas teóricas foram obtidas a partir do cálculo teórico dos tempos de transição e sua representação em função de $(C_0/l)^2$, para um range de correntes entre 18 e 78 mA. Os tempos de transição teóricos foram calculados a partir da equação de Sand

(equação 2.12, secção 3.2.1.2) assumindo valores de 0,97 e 1 para o número de transporte de sódio na membrana, t_{Na}^m ; $1,609 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão do cloreto de sódio na solução, D_{NaCl} ; e 0,396 para o número de transporte de sódio na solução, t_{Na}^s . Os valores do coeficiente de difusão do sal e o número de transporte de sódio na solução foram calculados de acordo com as equações 2.8, 2.9 e 2.10, apresentadas na secção 2.3.2.2.

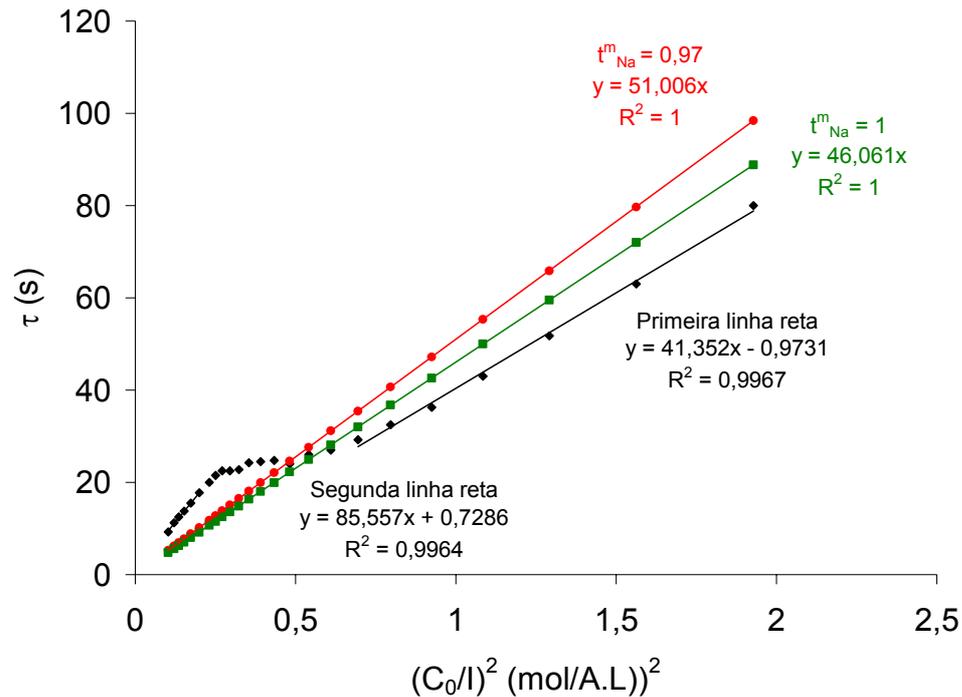


Figura 33. Comparação entre as representações de $\tau \times (C_0/l)^2$ obtidas experimentalmente e calculadas teoricamente considerando números de transporte na membrana igual a 1 e a 0,970.

Pode ser observado na Figura 33 que a inclinação obtida na primeira linha reta ($41,352 \text{ s} \cdot (\text{A.L})^2 / \text{mol}^2$), é menor que a calculada para uma membrana com número de transporte igual a 0,97 ($51,006 \text{ s} \cdot (\text{A.L})^2 / \text{mol}^2$), assim como para uma membrana idealmente seletiva onde o número de transporte na membrana é igual a 1 ($46,061 \text{ s} \cdot (\text{A.L})^2 / \text{mol}^2$). Pode ser observado ainda, que a inclinação da segunda linha reta ($85,557 \text{ s} \cdot (\text{A.L})^2 / \text{mol}^2$) é maior que ambas as inclinações das retas calculadas teoricamente.

Partindo do princípio de que um comportamento não ideal de um sistema real, como por exemplo, a perda da permeseletividade da membrana ou o início de mecanismos de convecção natural (convecção gravitacional e/ou eletro-convecção) devem conduzir a tempos de transição maiores que os calculados para uma membrana idealmente seletiva, enquanto que tempos de transição menores que os previstos pela teoria estão associados unicamente a redução da área condutora da membrana para o transporte dos íons, como sugerem J. J. Krol e J. -H. Choi e colaboradores, pode ser estimado que nestas condições experimentais, o número de transporte dos íons devem ser obtidos a partir da inclinação da primeira linha reta, e a redução dos tempos de transição em relação aos dados obtidos teoricamente para a membrana, estão associados à presença do reforço estrutural de acrílico, o qual deve diminuir a região condutora da membrana para o transporte dos íons.

Adotando o valor da inclinação da primeira linha reta ($41,352 \text{ s} \cdot (\text{A} \cdot \text{L})^2 / \text{mol}^2$), assumindo valores de 0,97 para o número de transporte de sódio na membrana, t_{Na}^m ; $1,609 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão do cloreto de sódio na solução, D_{NaCl} ; e 0,396 para o número de transporte de sódio na solução, t_{Na}^s , e empregando a equação modificada de Sand (equação 2.13, secção 3.2.1.2) sugerida por Choi e colaboradores, pode ser estimado que 90,1% da membrana é composta de regiões condutoras ($\varepsilon = 0,901$).

Comparando o valor correspondente a região condutora da membrana IONICS 67-HMR-412 obtido, àqueles dados obtidos em estudos realizados por M. -S. Kang^{93,95} e Y. -S. Choi e colaboradores (Tabela 6), pode ser observado que a membrana IONICS 67-HMR-412 apresenta características semelhantes a membrana íon-seletiva homogênea reforçada estruturalmente. Membranas homogêneas sem reforço estrutural, como por exemplo a membrana NAFION 117, devem apresentar uma região condutora superior, enquanto que membranas heterogêneas, como por exemplo a membrana HQC, devem apresentar uma região condutora inferior.

Tabela 6. Números de transporte e regiões condutoras de membranas íon-seletivas catiônicas homogêneas e heterogêneas (obtidos com soluções de NaCl 0,025 mol.L⁻¹).

Membrana íon-seletiva	t_{Na}^m	ϵ
Nafion 117 ^a	0,987	0,982
Neospeta CMB ^b	0,980	0,916
HQC ^c	0,915	0,798

^a membrana sem reforço estrutural

^b membrana com reforço estrutural de PVC

^c membrana heterogênea (Hangzhou Qianqiu Chemical, China)

Adotando o valor da inclinação da segunda linha reta ($85,557 \text{ s} \cdot (\text{A} \cdot \text{L})^2 / \text{mol}^2$), e levando em conta a redução na área condutora da membrana, é obtido um número de transporte para o íon sódio na membrana de 0,795. Com base nas considerações realizadas por Krol e Choi e colaboradores, a redução do número de transporte do íons sódio na membrana, a estas correntes, poderia ser justificado em termos de uma perda da permeseletividade da membrana, permitindo o transporte do co-íon através da membrana (íon cloreto) ou devido a contribuição de mecanismos de convecção natural na determinação dos tempos de transição. Pode ser observado ainda, que os pontos desta reta, correspondem a correntes da região 3 da curva corrente-potencial e, desta maneira, outra possibilidade a ser considerada para a diminuição do número de transporte do sódio na membrana seria a contribuição do transporte de íons H⁺, produto da dissociação da água na interface membrana/solução ou ainda da reação de oxidação da água que ocorre no ânodo ($2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + 4\text{e}^-$). Íons H⁺ são íons com grande mobilidade, e uma vez presentes em solução devem conduzir uma fração da corrente através da membrana e conseqüentemente diminuir o número de transporte do íon de interesse. Pode ser observado ainda, que a estas correntes, as curvas cronopotenciométricas apresentam uma pequena diminuição na região onde o potencial deveria atingir um estado de equilíbrio, como mostra a curva cronopotenciométrica correspondente a corrente de 64 mA da Figura 31. Este comportamento pode estar associado a diminuição da resistência da membrana e da solução devido ao transporte dos íons H⁺, como sugerem Pismenskaya e Belova e colaboradores.

4.1.2 Estudo com uma solução de NiSO₄ 0,025 mol.L⁻¹

Tendo em vista que os resultados obtidos para a solução de NaCl 0,025 mol.L⁻¹ demonstram que o sistema de medida adotado permite a obtenção de um significativo número de pontos (correntes), onde a equação de Sand é válida e a inclinação da linha reta obtida pode ser empregada para o cálculo do número de transporte do íon de interesse, foi realizado um estudo similar com uma solução de NiSO₄ 0,025 mol.L⁻¹, uma vez que este é o componente principal da maioria dos banhos de eletrodeposição de níquel.

Os ensaios realizados com esta solução, no entanto, demonstram que não é tão simples obter uma boa representação para o cálculo do número de transporte do níquel. Como pode ser observado na Figura 34, ocorre uma significativa mudança entre a primeira e a segunda linha reta, fazendo diminuir significativamente o número de pontos (correntes) que podem ser empregados para o cálculo do número de transporte deste íon.

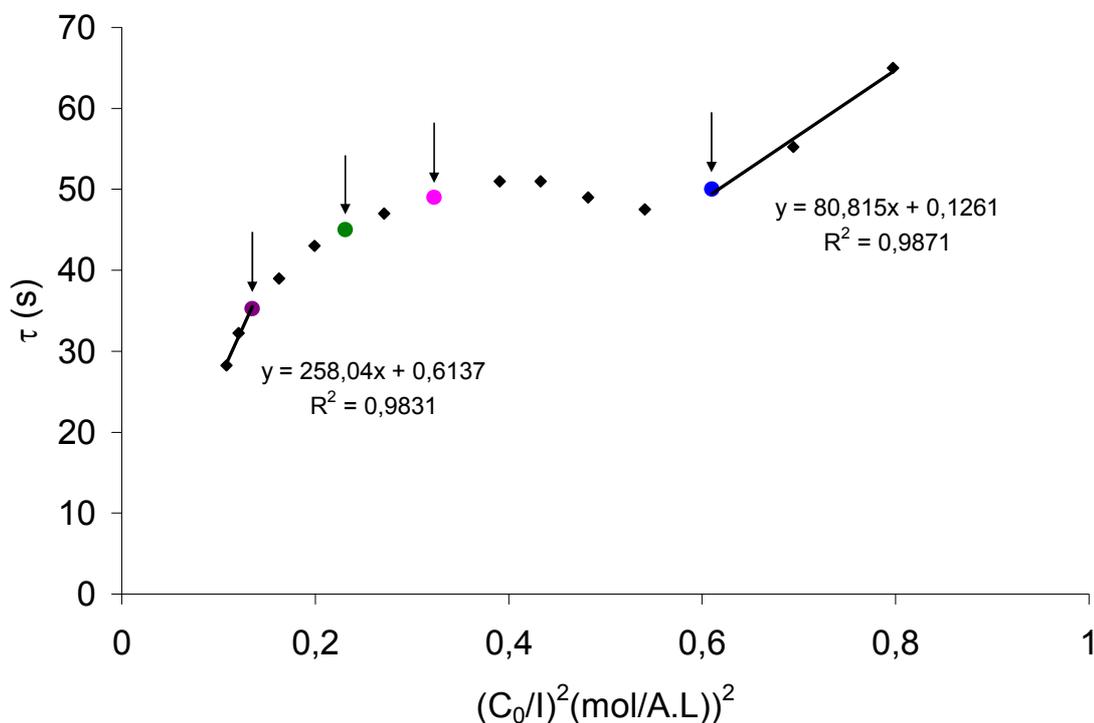


Figura 34. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ para uma solução de NiSO₄ 0,025 mol.L⁻¹ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).

Além disso, pode ser observado que a curva corrente-potencial não apresenta as três regiões características que compõe este tipo de curva e as curvas cronopotenciométricas passam a ser caracterizadas por uma significativa diminuição na região onde o potencial deveria alcançar seu estado de equilíbrio, como mostram as Figuras 35 e 36. Os pontos em cores indicados nas Figuras 34 e 35 representam os dados obtidos a partir das curvas cronopotenciométricas da Figura 36. A diminuição do potencial que se observa nas curvas cronopotenciométricas para correntes mais elevadas pode estar associada ao transporte dos íons H^+ , produto da dissociação da água na interface membrana/solução e/ou da oxidação da água no ânodo, tal e como é indicado na explicação anterior para o caso da solução de NaCl.

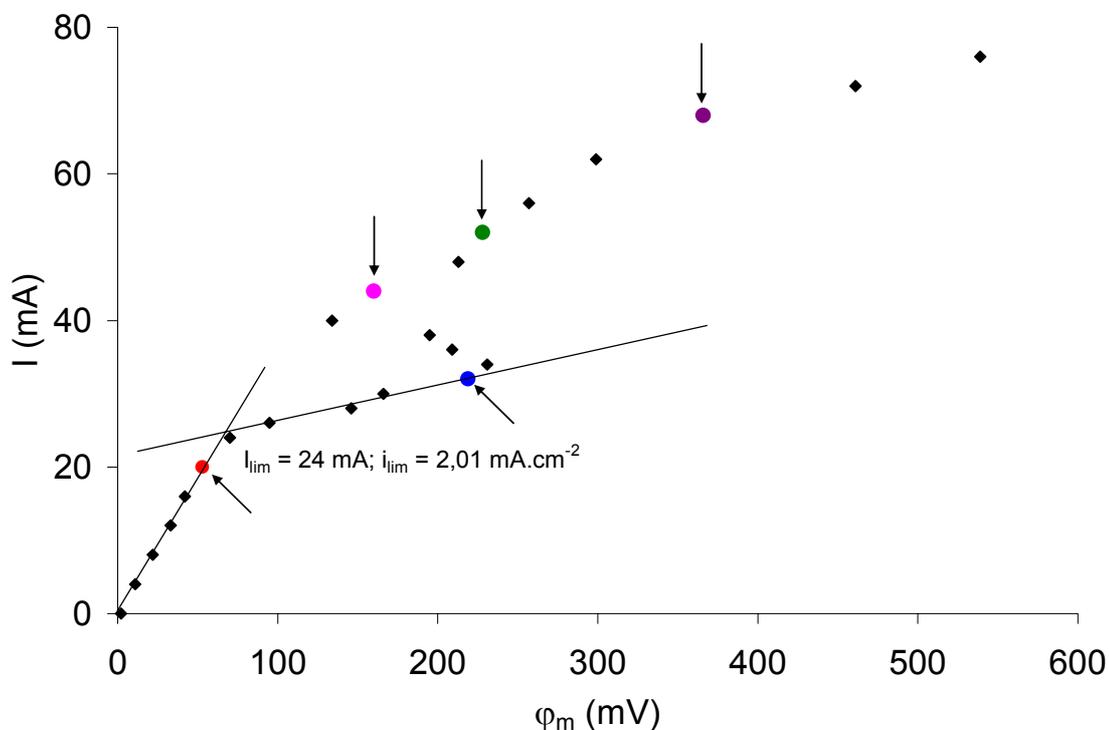


Figura 35. Curva corrente-potencial para uma solução de $NiSO_4$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).

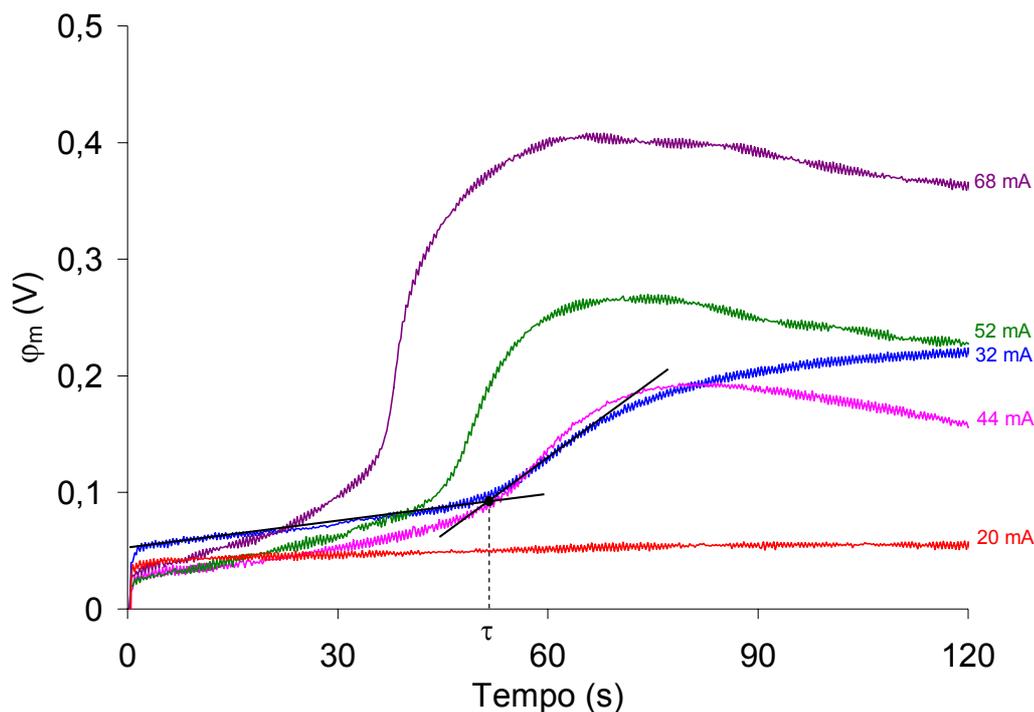


Figura 36. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite).

Assumindo que a diminuição do potencial observado nas curvas cronopotenciométricas, na região onde este deveria alcançar seu estado de equilíbrio, como mostra a Figura 36, pode estar associado à diminuição da resistência da membrana e da solução devido o transporte de íons H^+ , produto da dissociação da água na interface membrana/solução e/ou da oxidação da água no ânodo, uma nova série de experimentos foram realizados com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite.

4.2 Célula de três compartimentos com eletrodos de grafite

4.2.1 Estudo com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

Neste tipo de configuração de célula o compartimento anódico é separado do compartimento central por uma membrana aniônica (IONICS 204-SXZL-386), como pode ser observado na Figura 37. Desta forma os íons níquel são transportados do compartimento central para o compartimento catódico através da membrana catiônica eliminando qualquer efeito que os íons H^+ formados no ânodo possam exercer sobre o transporte de níquel através da membrana.

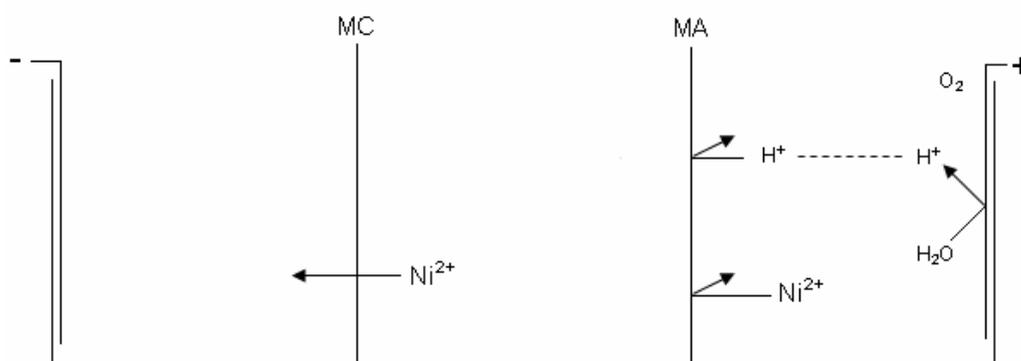


Figura 37. Representação esquemática do transporte de níquel em uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite (MC = membrana catiônica; MA = membrana aniônica).

Operando com esta configuração de célula foram obtidas curvas cronopotenciométricas características, bem como tempos de transição bem definidos, para um grande intervalo de correntes superiores a limite, como pode ser observado na Figura 38.

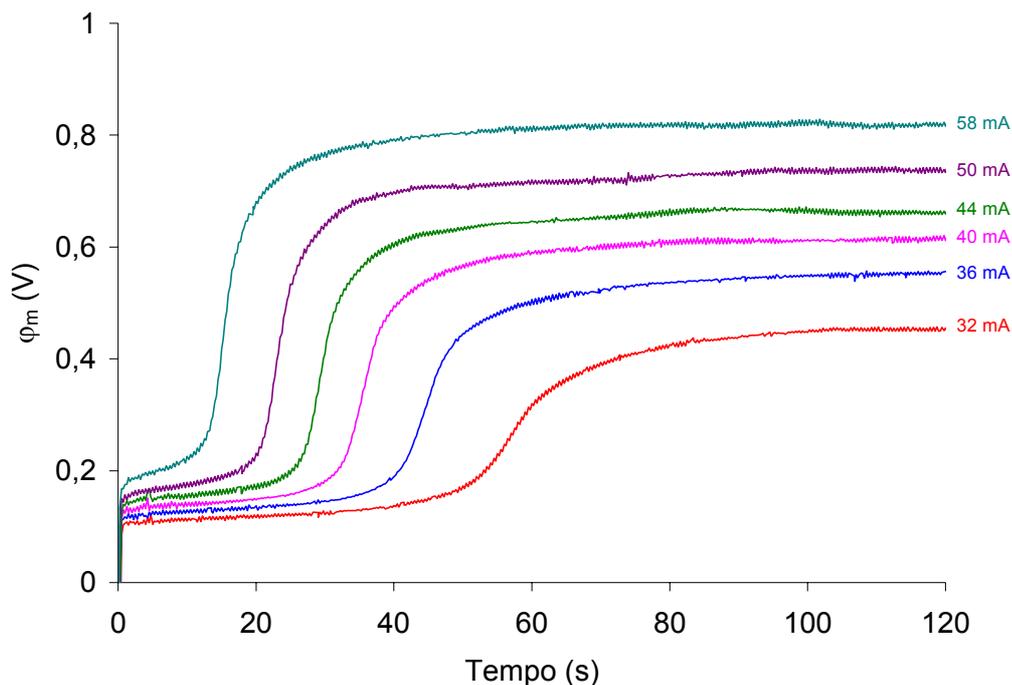


Figura 38. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).

A partir destas curvas cronopotenciométricas foi obtida a curva corrente-potencial, a qual é representada na Figura 39. Podem ser observadas claramente as três regiões características e a corrente limite ($i_{\text{lim}} = 24 \text{ mA}$; $i_{\text{lim}} = 2,01 \text{ mA.cm}^{-2}$), desaparecendo as distorções que eram obtidas quando se utilizava a célula de dois compartimentos. Os pontos em cores apresentados na Figura 39 representam os dados obtidos a partir das curvas cronopotenciométricas da Figura 38.

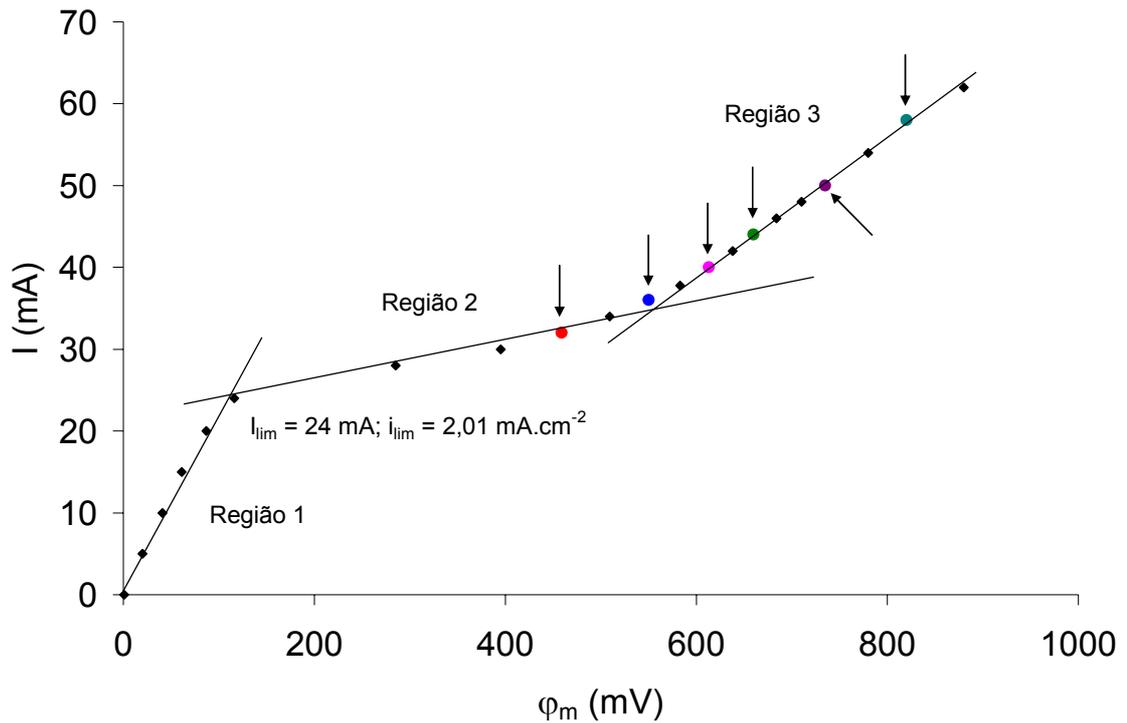


Figura 39. Curva corrente-potencial para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).

Representando os tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ se obtém a Figura 40. Os pontos em cores apresentados na Figura 40 representam os dados obtidos a partir das curvas cronopotenciométricas da Figura 38.

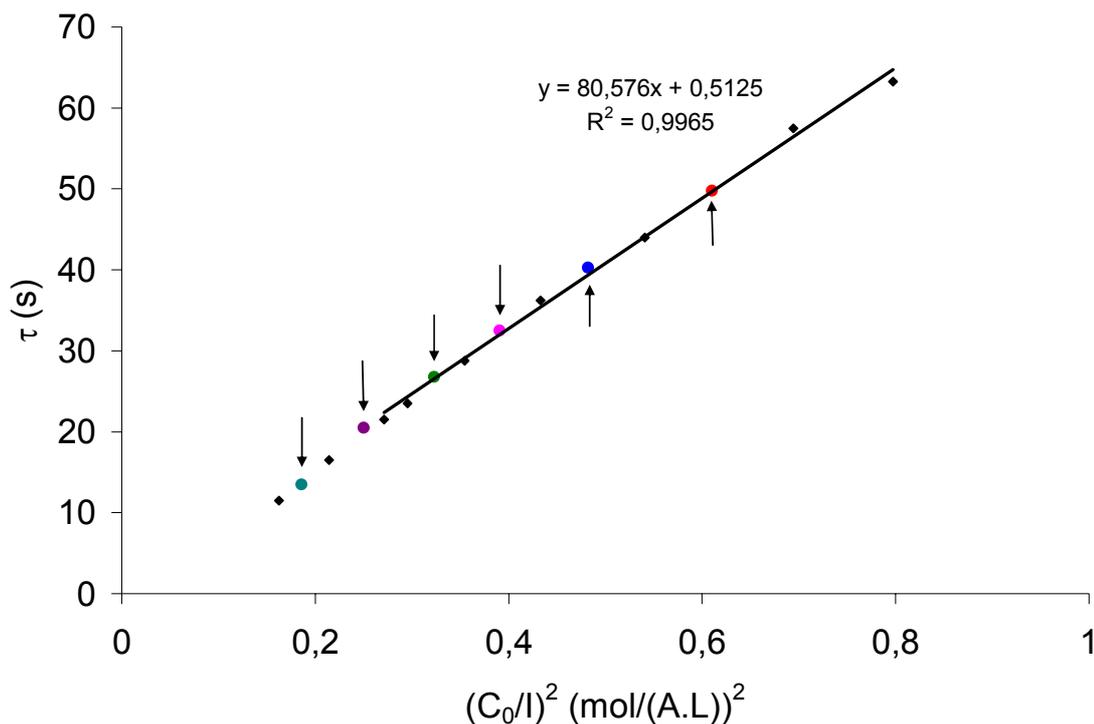


Figura 40. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ para uma solução de NiSO₄ 0,025 mol.L⁻¹ (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).

Comparando esses resultados com aqueles obtidos com a célula eletroquímica de dois compartimentos, o número de pontos (correntes) da curva correspondente ao transporte do níquel aumenta significativamente e não se observa uma mudança significativa na inclinação da reta, como pode ser observado na Figura 41. A inclinação da linha reta obtida (80,576 s.(A.L)²/mol²), é similar à inclinação da primeira linha reta da Figura 34 e representa um número de transporte de 0,968 para o íon níquel (levando em conta a redução na área condutora da membrana e assumindo um coeficiente de difusão do sulfato de níquel na solução de $0,815 \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹ e um número de transporte de níquel na solução de 0,383).

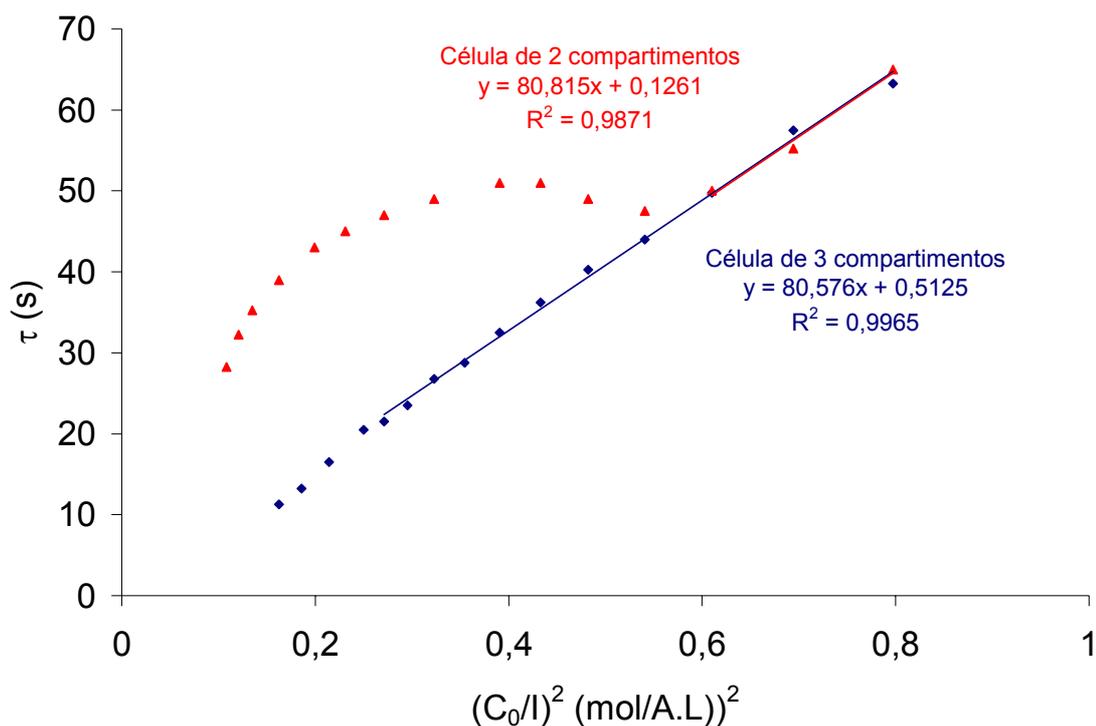


Figura 41. Comparação entre as representações dos tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$, obtidas com uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite e com uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite empregando uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir destes resultados pode ser deduzido que a mudança de inclinação da primeira para a segunda linha reta, bem como a diminuição do potencial nas curvas cronopotenciométricas e as distorções observadas na curva corrente-potencial, obtidas na célula eletroquímica de dois compartimentos, são devidas fundamentalmente ao transporte dos íons H^+ através da membrana, produto das reações de oxidação da água no ânodo. A dissociação da água na interface membrana/solução deve ser produzida, uma vez que ao final do experimento é possível observar uma pequena camada de precipitado de Ni(OH)_2 sobre a membrana catiônica. No entanto, a quantidade de prótons gerados e transportados através da membrana por esta dissociação deve ser pequena.

4.3 Célula de 2 compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl

4.3.1 Ensaio com solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

Outra forma de evitar o efeito dos íons H^+ sobre o transporte dos cátions através da membrana é utilizar eletrodos que não afetem o processo desde o ponto de vista das reações que são produzidas, como os eletrodos de Ag/AgCl. Estes eletrodos evitam as reações de formação de H^+ e OH^- e permitem a utilização de uma célula eletroquímica de dois compartimentos. O modo de preparo destes eletrodos está descrito na secção 3.1.3.

Com o objetivo de verificar se utilizando esta configuração de célula, resultados semelhantes aos obtidos para a célula de três compartimentos com eletrodos de grafite são obtidos, ensaios com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ foram realizados.

Como pode ser observado na Figura 42, operando com esta configuração de célula, foram obtidas curvas cronopotenciométricas características com tempos de transição bem definidos, similares as obtidas para a célula de três compartimentos com eletrodos de grafite.

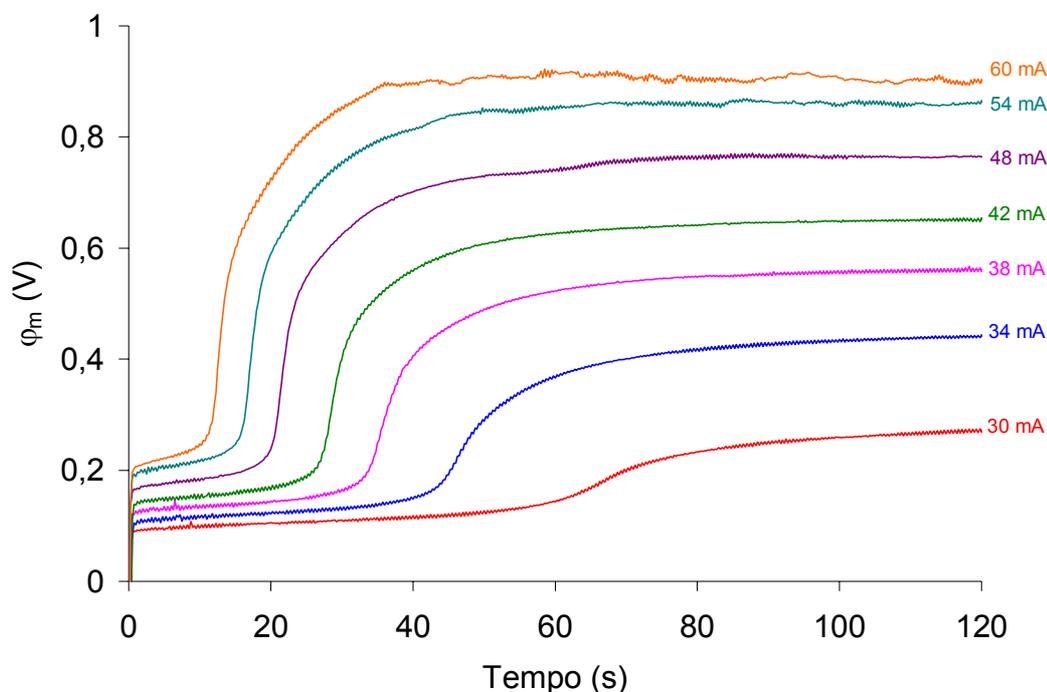


Figura 42. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

Da mesma maneira, pode ser obtida uma curva corrente potencial característica, bem como uma boa representação dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$, similares as obtidas para a célula de três compartimentos com eletrodos de grafite, como pode ser observado nas Figuras 43 e 44.

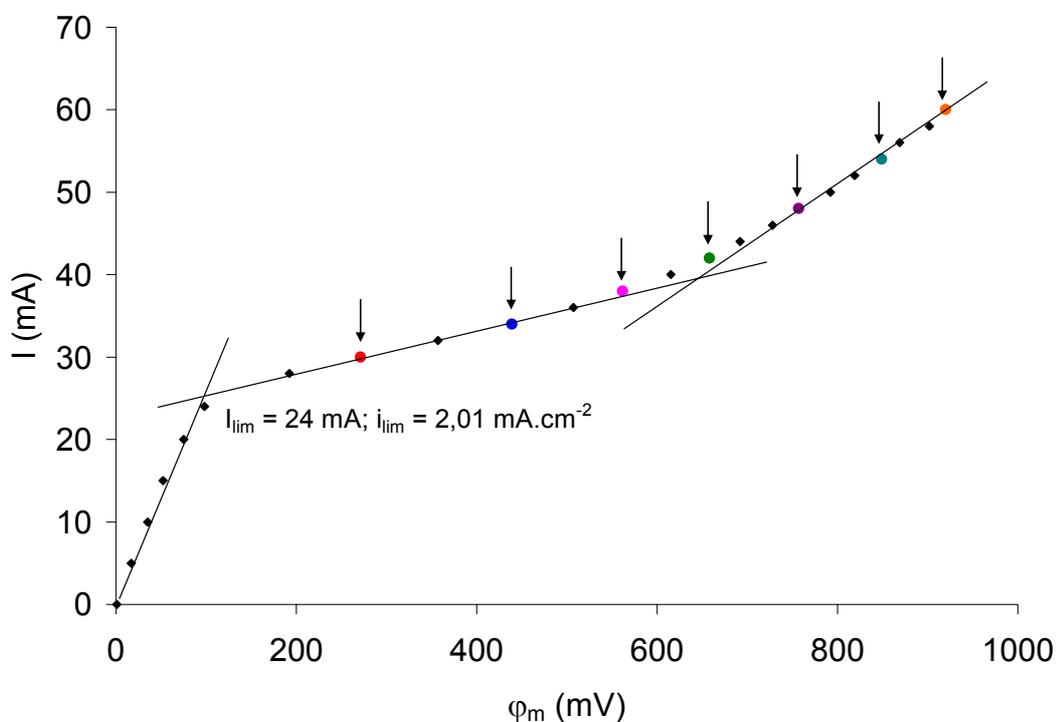


Figura 43. Curva corrente-potencial para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl). Os pontos em cores indicados nesta Figura representam os dados obtidos a partir das curvas cronopotenciométricas da Figura 42.

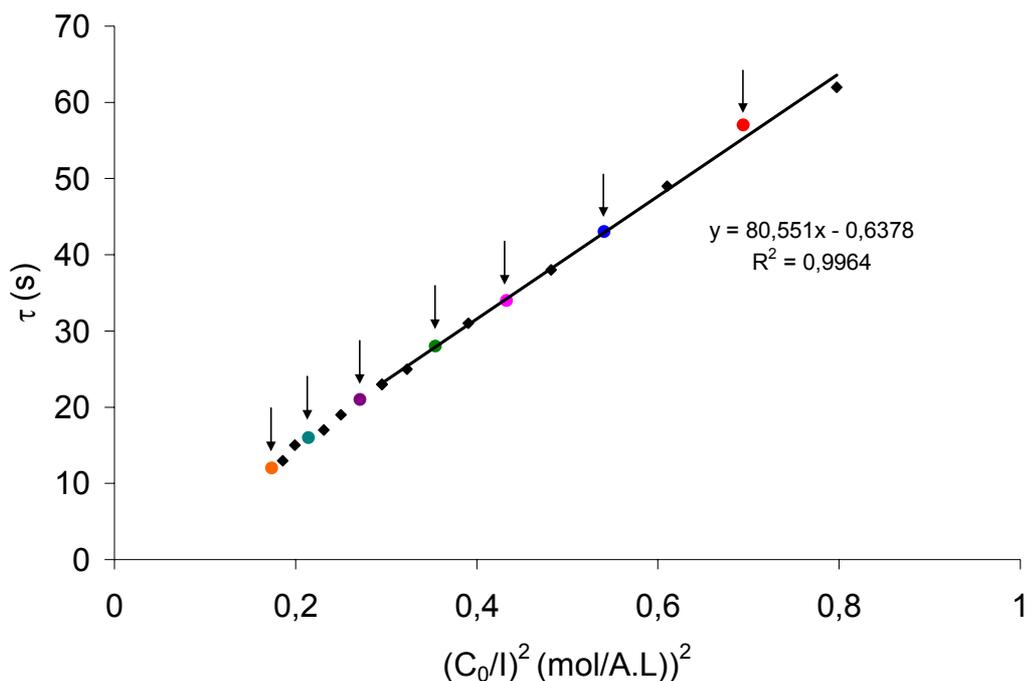


Figura 44. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl). Os pontos em cores indicados nesta Figura representam os dados obtidos a partir das curvas cronopotenciométricas da Figura 42.

Comparando as representações dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$, obtidas com a célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite (Figura 40) e com a célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl (Figura 44) pode ser observado que os valores das inclinações das linhas retas são similares e representam um número de transporte para o níquel na membrana idêntico ($t_{\text{Ni}}^m = 0,968$).

Tendo em vista que, operando com esta configuração de célula, uma quantidade menor de solução é utilizada para o desenvolvimento dos estudos, o que do ponto de vista econômico representa uma redução no consumo de reagentes e do ponto de vista ambiental uma redução no volume de efluentes gerados, a continuidade do trabalho foi realizada com esta configuração de célula.

4.3.2 Ensaio com uma solução de NaCl 0,025 mol.L⁻¹

Antes de dar continuidade ao trabalho e com o objetivo de confirmar os dados com relação à região condutora da membrana, obtidos no início do trabalho com uma célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite, foi realizado um novo ensaio com uma solução de NaCl 0,025 mol.L⁻¹. Na Figura 45 pode ser observada a representação dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ obtida.

Comparando aos dados obtidos com a célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite (Figura 30) pode ser observado que os valores das inclinações das linhas retas são similares e representam um valor idêntico para a região condutora da membrana ($\varepsilon = 0,901$).

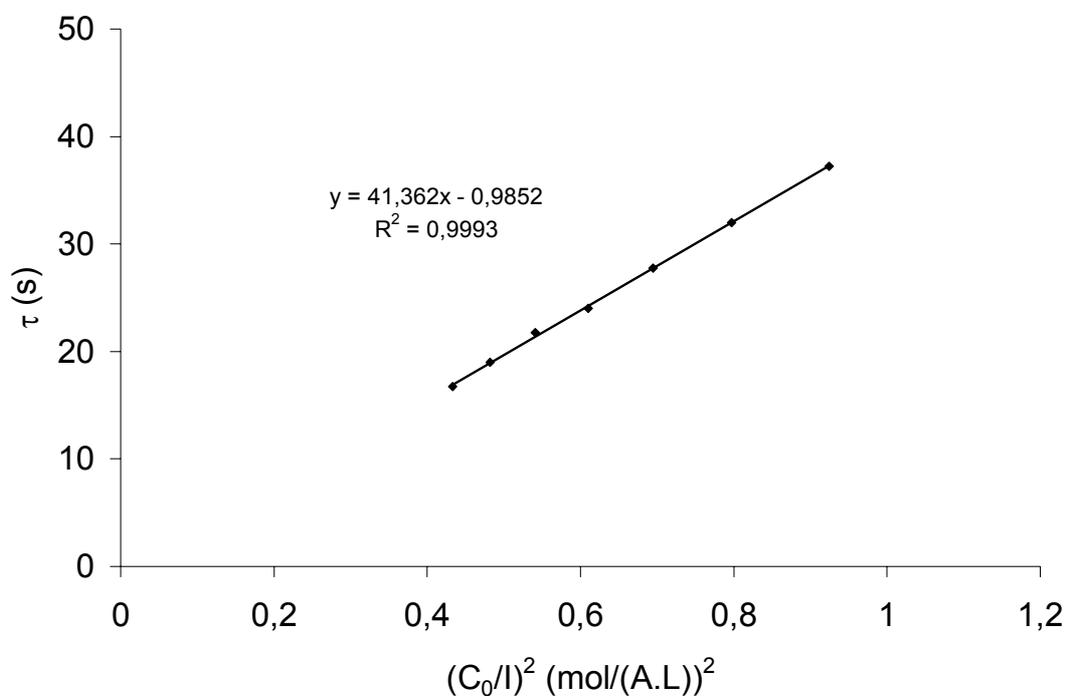


Figura 45. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para uma solução de NaCl 0,025 mol.L⁻¹ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

Com o objetivo de validar esse resultado, foram realizados novos experimentos com soluções de NaCl 0,025 mol.L⁻¹ onde a região condutora da membrana foi reduzida a 80, 60 e 45%. Para reduzir a região condutora da membrana, uma resina não-condutora foi usada na superfície da membrana.

A Figura 46 apresenta as inclinações das linhas retas obtidas a partir da representação dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$. Pode ser observado que quanto maior a redução na região condutora da membrana menor a inclinação da linha reta obtida.

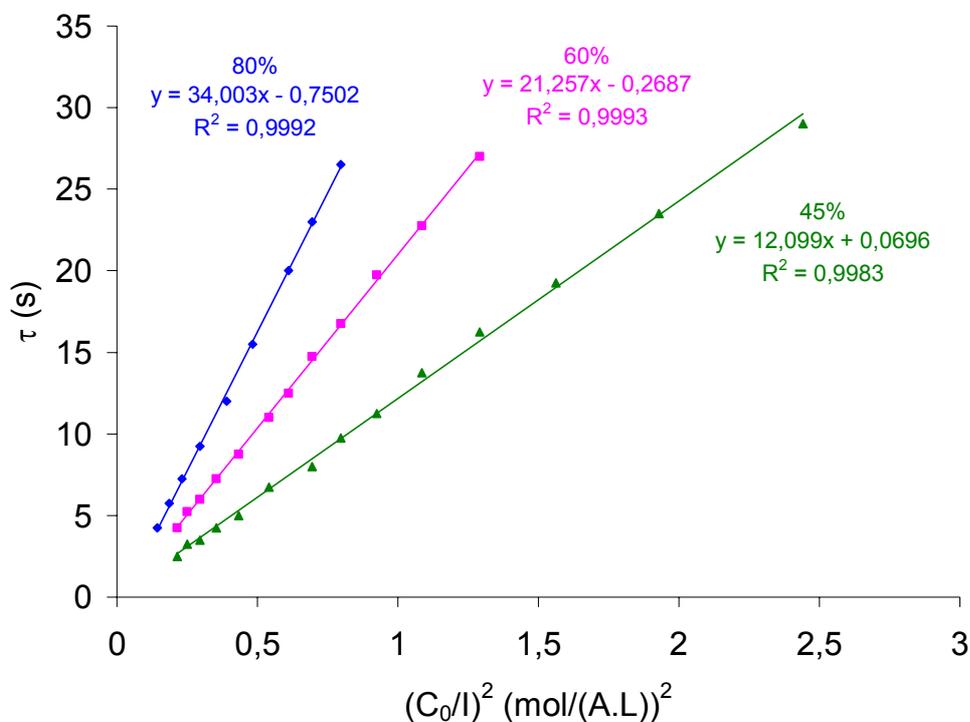


Figura 46. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ para diferentes regiões condutoras da membrana. Ensaio realizado com soluções de NaCl 0,025 mol.L⁻¹.

Na Figura 47 é representada a variação das inclinações das linhas retas obtidas em função da região condutora da membrana. Pode ser observado que o valor da inclinação da linha reta aumenta linearmente com a região condutora da membrana, e uma boa relação é observada entre a inclinação da linha reta calculada a partir de $\tau \times (C_0/l)^2$ e a prevista pela Equação 2.13 (secção 3.2.1.2). Estes resultados vêm a validar o emprego da equação modificada de Sand (Equação 2.13) no cálculo da região condutora da membrana, bem como o valor da região condutora da membrana íon-seletiva empregada obtido anteriormente.

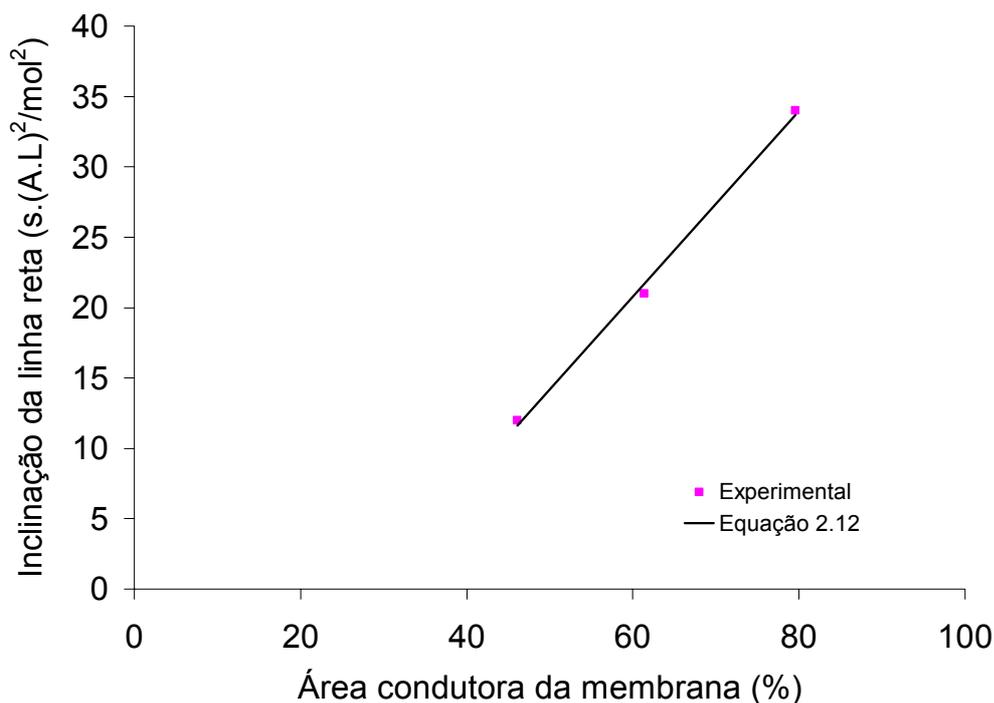


Figura 47. Variação das inclinações das linhas retas obtidas a partir de $\tau \times (C_0/l)^2$ com a área condutora da membrana. Ensaios realizados com uma solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

A redução da região condutora da membrana afeta também a corrente limite e a extensão da região 2 da curva corrente-potencial, como pode ser observado na Figura 48. Plotando os valores das correntes limites e da extensão da região 2 da curva corrente-potencial em função da região condutora da membrana (Figura 49), pode ser observado que há uma tendência linear. Enquanto a corrente limite diminui com a diminuição da região condutora da membrana, a extensão da região 2 da curva corrente-potencial aumenta. De acordo com Volodina e colaboradores, estas diferenças nos valores da corrente limite e da extensão da região 2 podem ser atribuídas a uma distribuição não-uniforme da corrente na superfície da membrana devido a presença de regiões condutoras e não-condutoras na membrana associado a uma distribuição não-uniforme da espessura da camada limite de difusão.

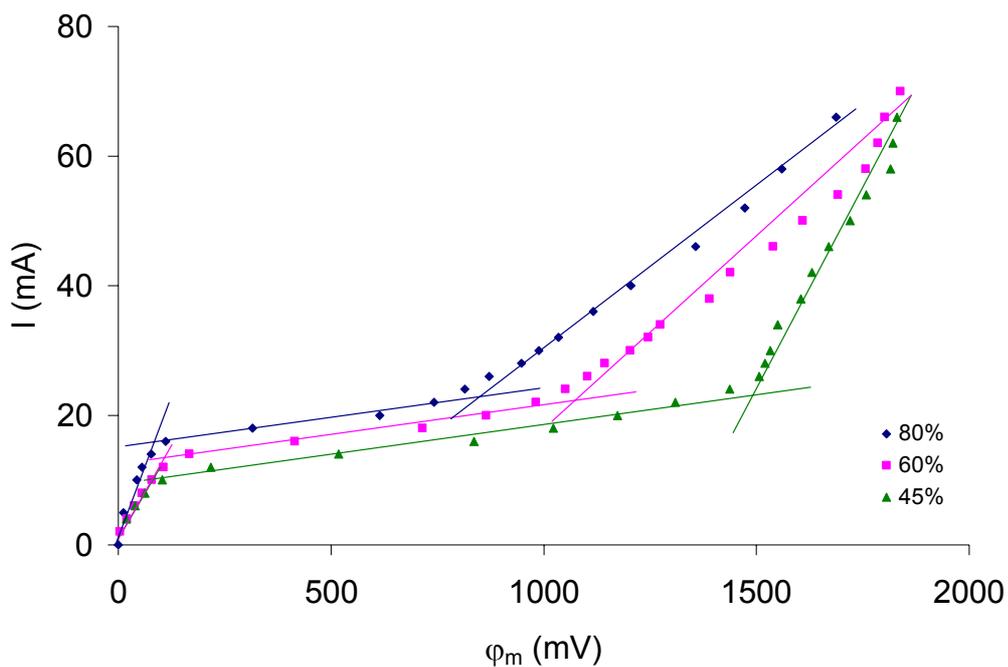


Figura 48. Curvas corrente-potencial como uma função da área condutora da membrana obtidas em soluções de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e contruídas a partir dos dados cronopotenciométricos.

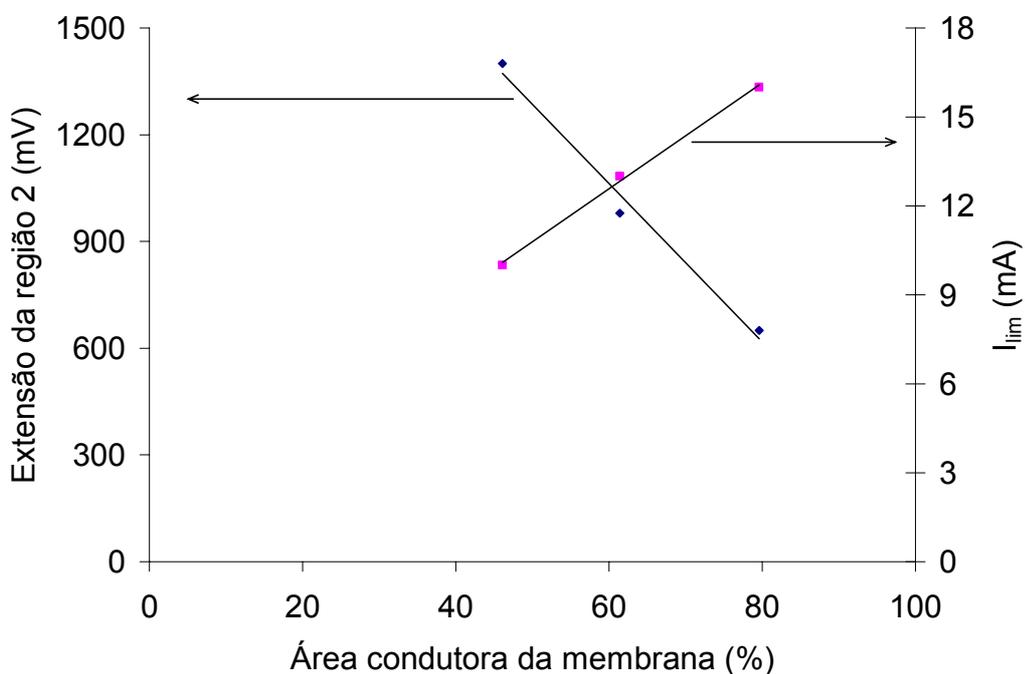


Figura 49. Tendência da extensão da região 2 da curva corrente-potencial e da corrente limite como uma função da área condutora da membrana em soluções de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. (■) corrente limite e (◆) extensão da região 2

4.3.3 Ensaios com diferentes soluções de NiSO₄

4.3.3.1 Efeito da concentração

Uma vez estabelecidas condições favoráveis para o emprego da cronopotenciometria na obtenção de informações a respeito do transporte do íon níquel através da membrana, como apresentado anteriormente, foi estudado o efeito da concentração da solução sobre a corrente limite e o número de transporte deste íon. Foram empregadas soluções com concentrações entre 0,01 e 0,05 mol.L⁻¹ de NiSO₄.

Para todo o intervalo de concentrações estudado, foram obtidas curvas corrente-potencial características e boas representações dos tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$, como pode ser observado nas Figuras 50 e 51.

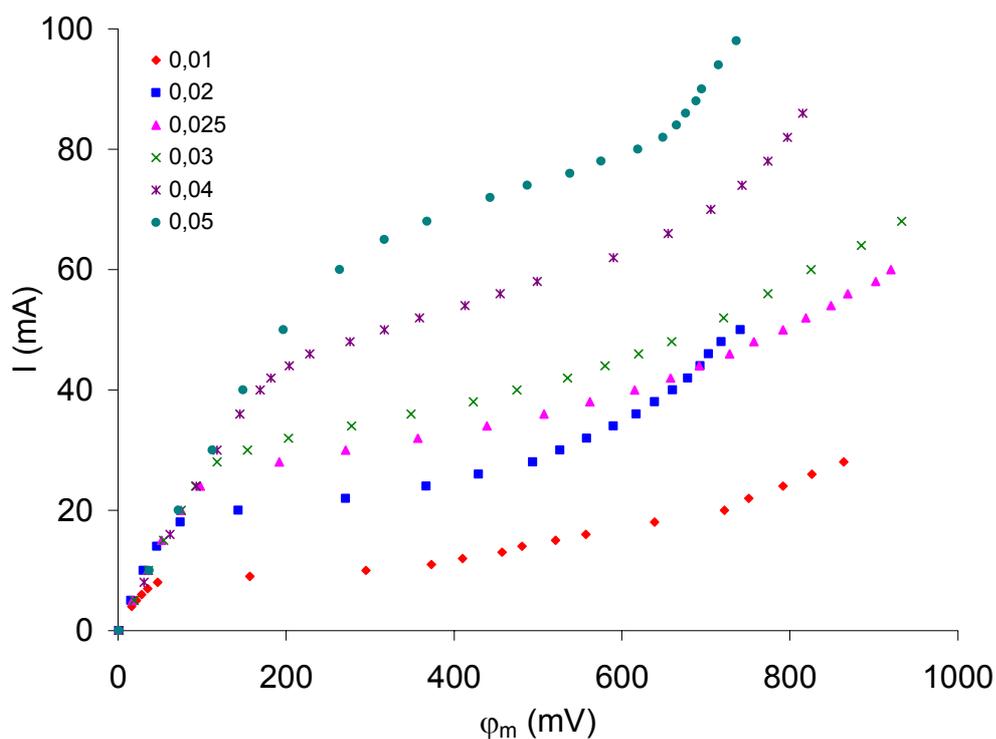


Figura 50. Curvas corrente-potencial para diferentes concentrações de NiSO₄, construídas a partir dos dados cronopotenciométricos.

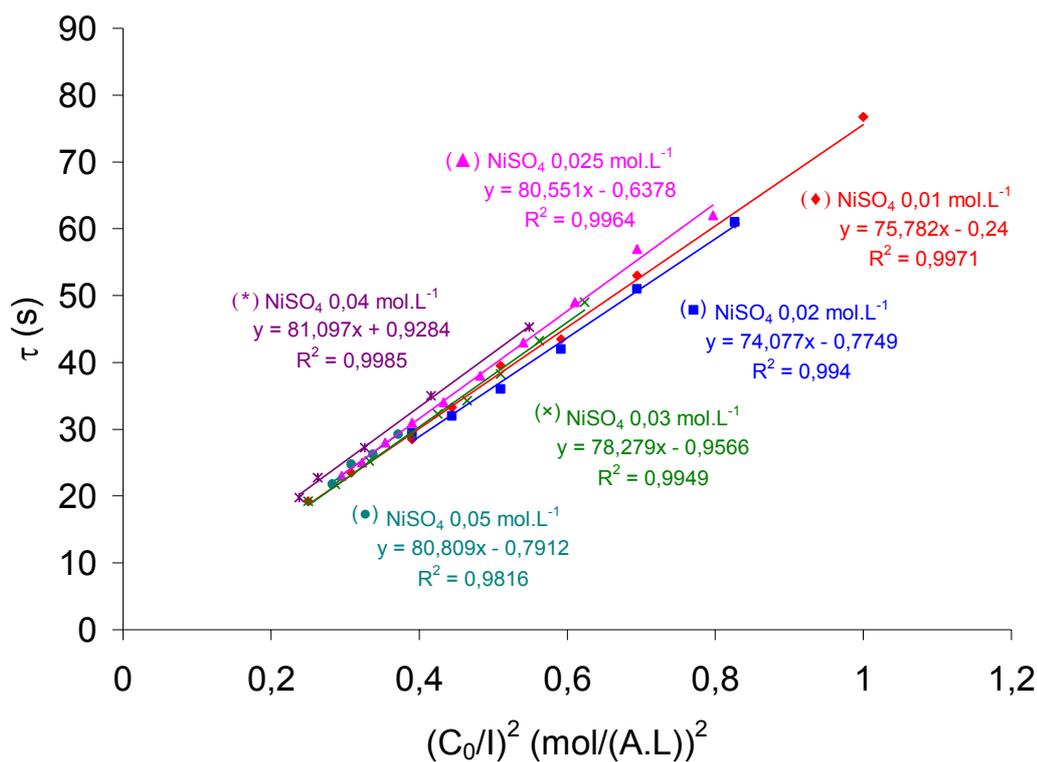


Figura 51. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ para diferentes concentrações de NiSO₄.

Da mesma maneira curvas cronopotenciométricas similares às obtidas anteriormente para o íon níquel a uma concentração de 0,025 mol.L⁻¹ foram obtidas. A Figura 52 mostra as curvas obtidas a, aproximadamente, uma mesma relação C_0/I ($C_0/I = 0,6$), o que representa, por exemplo, uma corrente de aproximadamente 0,016 A (16 mA) para a solução de NiSO₄ 0,01 mol.L⁻¹ e 0,082 A (82 mA) para a solução de NiSO₄ 0,05 mol.L⁻¹.

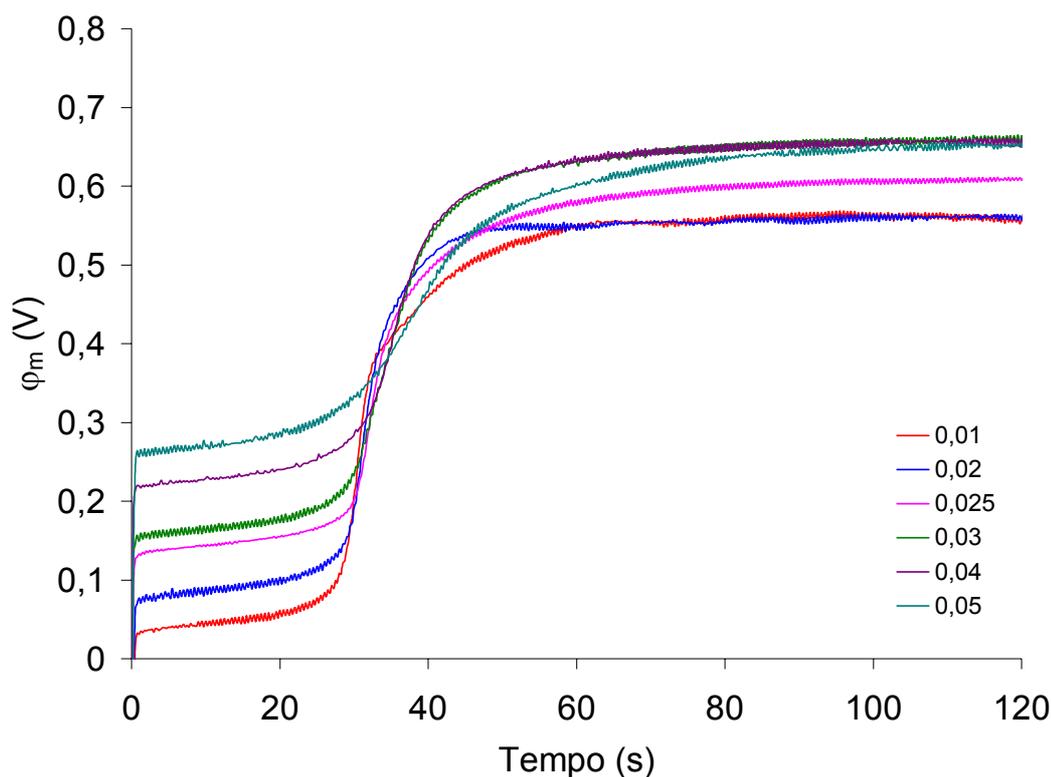


Figura 52. Curvas cronopotenciométricas obtidas a aproximadamente uma mesma relação C_0/l ($C_0/l = 0,6$) para diferentes concentrações de NiSO_4 .

Na Tabela 7 são apresentados os valores das inclinações das linhas retas e os respectivos números de transporte do níquel na membrana calculados para o intervalo de concentrações estudado (0,01 e 0,05 mol.L^{-1}).

Tabela 7. Número de transporte do níquel através da membrana íon-seletiva IONICS 67-HMR-412 em função da concentração da solução de NiSO_4 .

Concentração (mol.L^{-1})	Inclinação ($\text{s} \cdot (\text{A.L})^2 / \text{mol}^2$) ^a	t_{Ni}^m ^b
0,01	75,782	0,986
0,02	74,077	0,992
0,025	80,551	0,968
0,03	78,279	0,976
0,04	81,097	0,966
0,05	80,809	0,967

^a desvio padrão médio (± 1)

^b desvio padrão médio ($\pm 0,004$)

Pode ser observado que, para este intervalo de concentrações, o número de transporte do níquel através da membrana permanece praticamente constante. De acordo com o discutido na secção 2.2.3.1, as membranas íon-seletivas normalmente apresentam números de transporte superiores a 0,9 e praticamente constantes para concentrações inferiores a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, diminuindo consideravelmente quando soluções mais concentradas são empregadas. Este comportamento está associado ao princípio de exclusão dos co-íons, ou exclusão de Donnan. Segundo este princípio, a exclusão dos co-íons e, portanto a seletividade de uma membrana íon-seletiva, é mais efetiva quando a concentração do eletrólito na solução é baixa. Para soluções mais concentradas esta exclusão é afetada e o transporte dos co-íons através da membrana passa a ser significativo.

Por outro lado, na Figura 53, se representa o efeito da concentração sobre a corrente limite. Pode ser observado que a corrente limite aumenta de forma linear com a concentração, seguindo a tendência da Equação 2.6 (secção 2.2.3.2). Assumindo que o coeficiente de difusão, a espessura da camada limite, e o transporte do contra-íon na solução e na membrana permanecem constantes, é previsto por esta equação uma relação linear entre a corrente limite e a concentração da solução.

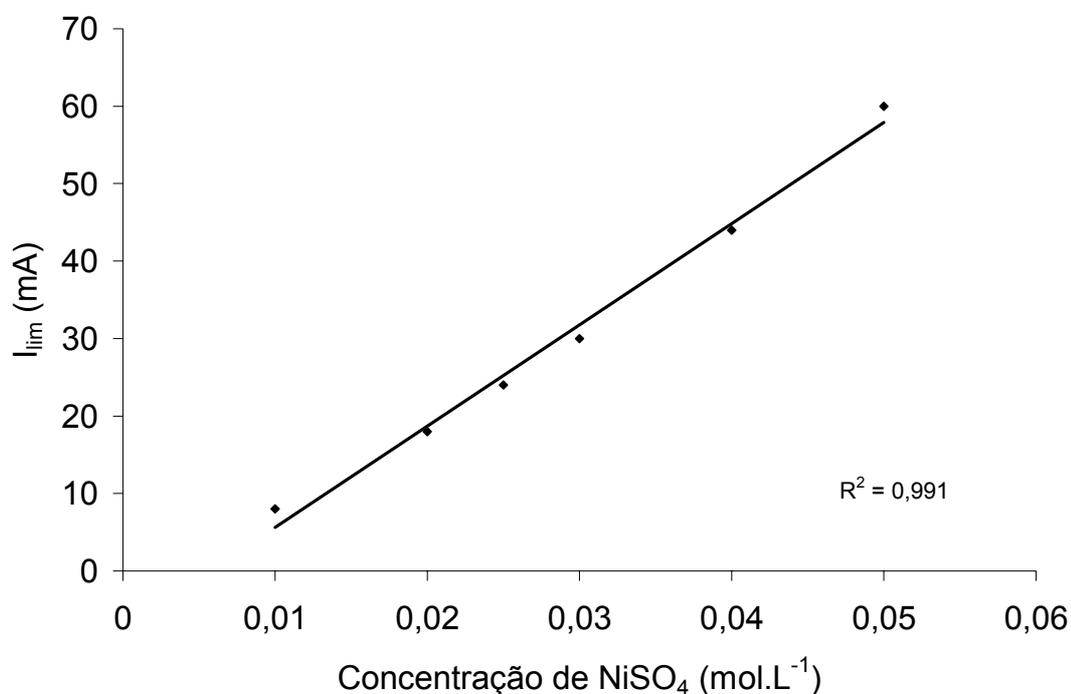


Figura 53. Correntes limites para diferentes concentrações de NiSO₄ obtidas a partir dos dados cronopotenciométricos.

4.3.3.2 Efeito do pH

Estudos anteriores, realizados com a célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite, demonstraram que o transporte de íons H^+ , produto da oxidação da água no ânodo, interfere no transporte dos íons níquel através da membrana. Desta maneira, nesta etapa do trabalho foi estudado o efeito do pH da solução no transporte do níquel. Foram empregadas soluções de $NiSO_4$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ num intervalo de pH entre 6,5 e 2.

Assim como para os casos anteriores, para toda a faixa de pH estudado (6,5 – 2), curvas cronopotenciométricas características, com tempos de transição bem definidos, foram obtidas, como pode ser observado na Figura 54 correspondente à solução de $NiSO_4$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 3.

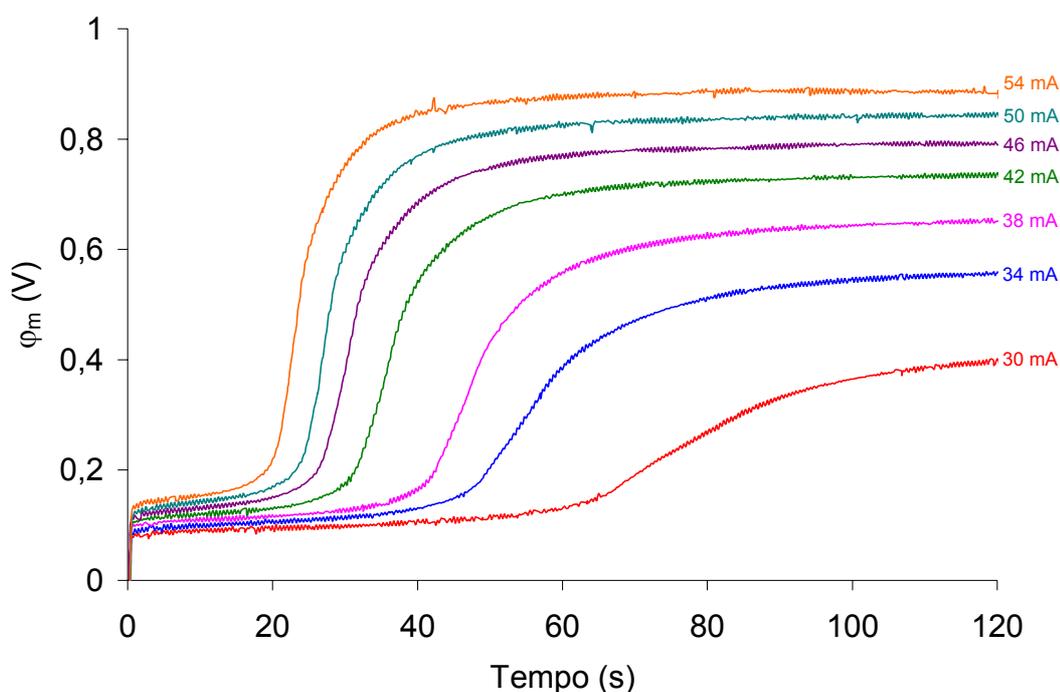


Figura 54. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de $NiSO_4$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 3 sob correntes superiores a limite.

Da mesma maneira foi possível obter as três regiões características da curva corrente-potencial, assim como o valor da corrente limite e uma boa representação dos tempos dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$, como mostram as Figuras 55 e 56.

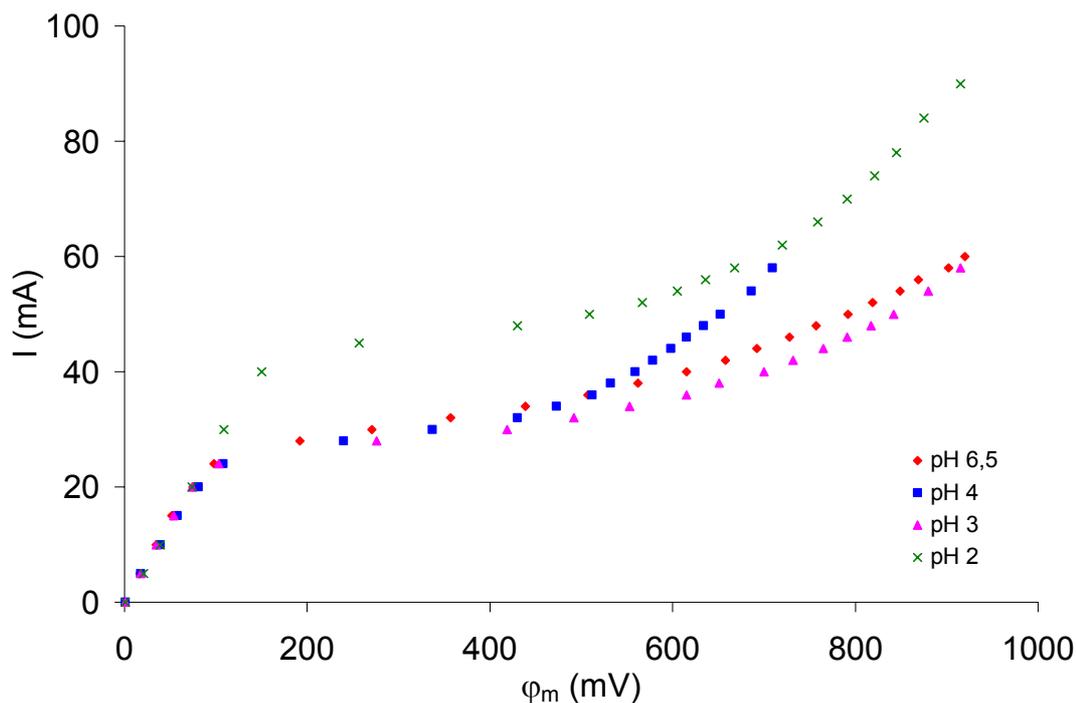


Figura 55. Curvas corrente-potencial para soluções de NiSO_4 com diferentes valores de pH, construídas a partir dos dados cronopotenciométricos.

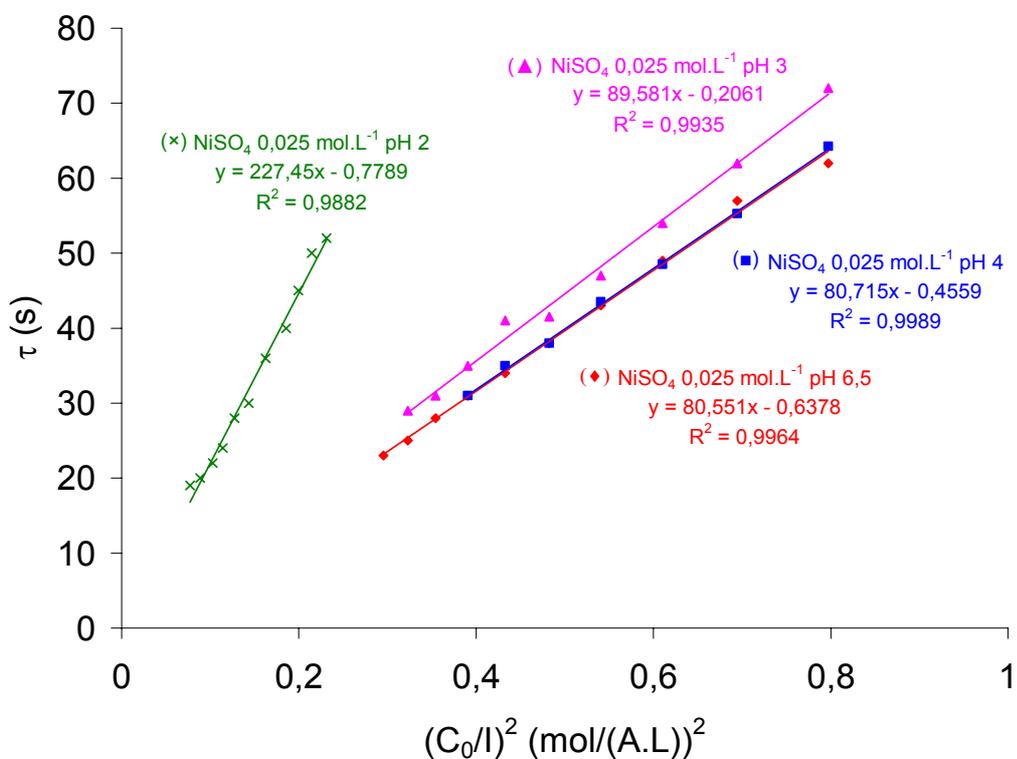


Figura 56. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ para soluções de NiSO_4 com diferentes valores de pH.

Na Tabela 8, são apresentados os valores das inclinações das linhas retas obtidas a partir das representações dos tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$, do número de transporte do níquel e da corrente limite obtida para o intervalo de pH estudado (6,5 – 2).

Tabela 8. Correntes limites e número de transporte do níquel através da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 em função do pH das soluções de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

pH	I_{lim} (mA)	Inclinação (s.(A.L) ² /mol ²) ^a	t_{Ni}^{m} ^b
6,5	24	80,551	0,968
4	24	80,715	0,967
3	24	89,581	0,938
2	42	227,45	0,731

^a desvio padrão médio (± 1)

^b desvio padrão médio ($\pm 0,004$)

Pode ser observado que diminuindo o pH até 3 o número de transporte do níquel e a corrente limite permanecem praticamente constantes, enquanto que a pH 2 a corrente limite aumenta de forma considerável devido a maior concentração de íons H^+ que competem com o níquel na transferência de corrente através da membrana, o que conduz a uma diminuição do número de transporte do níquel.

Comparando os dados apresentados na Tabela 8, com aqueles obtidos com a célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite (Figuras 34), pode ser observado que o valor das inclinações das linhas retas, bem como os números de transporte do níquel através da membrana obtidos para o intervalo de pH compreendido entre 3 e 6,5 são similares se for utilizado o ajuste da primeira linha reta da Figura 34. Para o pH 2 os valores são similares com o ajuste da segunda linha reta da Figura 34, cuja inclinação fornece um número de transporte de 0,710 para o íon níquel.

Pode ser observado também, que a corrente limite obtida para a solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ a pH 2 (42 mA), coincide com a corrente de início da última região da curva corrente-potencial obtida na célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite correspondente a pH 6,5; como mostra a Figura 57.

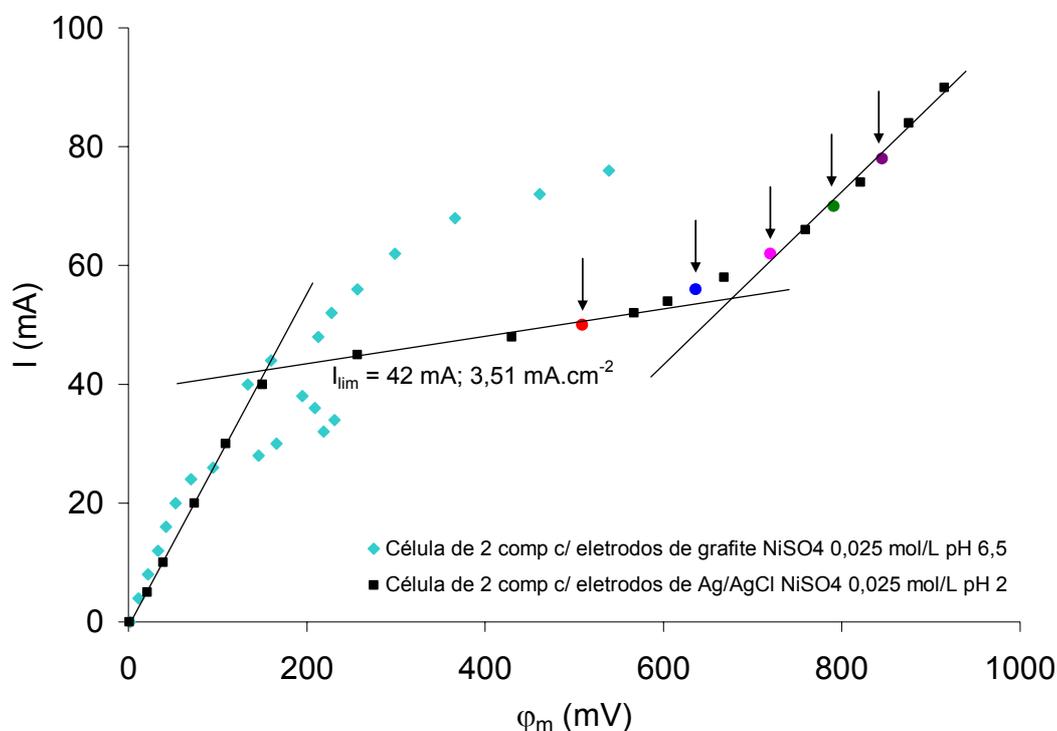


Figura 57. Comparação entre as curvas corrente-potencial obtidas para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 6,5) em uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite e para uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2) em uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl.

No entanto, ao contrário do que era observado no caso da célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite, não se observa uma diminuição no potencial da membrana nas curvas cronopotenciométricas obtidas com a solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2) na célula de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl, como pode ser observado na Figura 58. Cada curva cronopotenciométrica apresentada nesta Figura corresponde aos pontos indicados em cores da Figura 57.

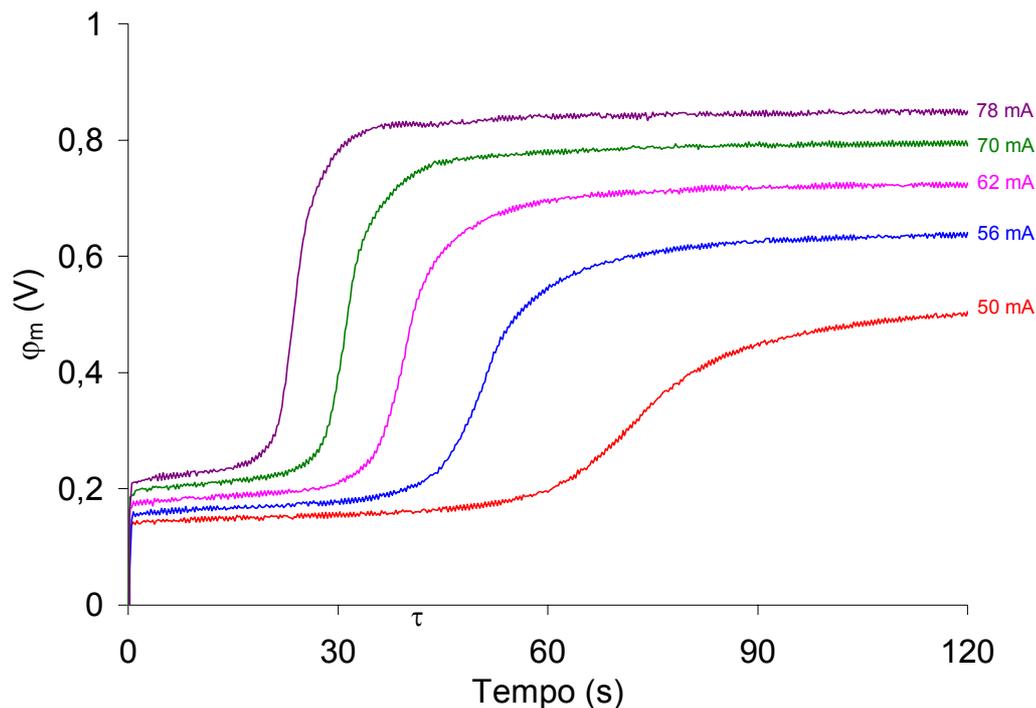


Figura 58. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2) sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

Isso pode estar associado ao estado de equilíbrio na membrana. Para a célula de dois compartimentos com eletrodos de grafite os grupos funcionais negativos da membrana estavam inicialmente equilibrados com íons níquel da solução. Progressivamente os íons H^+ , produto da oxidação da água no ânodo, vão substituindo os íons níquel neste equilíbrio e, conseqüentemente, uma diminuição do potencial é observada, devido a uma diminuição da resistência da membrana. Este potencial deve diminuir até que um novo estado de equilíbrio entre $\text{H}^+/\text{Ni}^{2+}$ seja estabelecido. No caso da solução de níquel a pH 2, a membrana já está inicialmente equilibrada com ambos íons, e desta maneira um estado de equilíbrio entre $\text{H}^+/\text{Ni}^{2+}$ deve existir desde o início dos experimentos, e assim não se observa a diminuição do potencial.

4.3.4 Estudo com outros íons metálicos (cobre, cobalto, zinco e manganês)

Uma vez estudado o transporte do níquel através da membrana catiônica, foi estudado o comportamento dos outros íons metálicos que são empregados juntamente com o níquel em processos de eletrodeposição: cobre, cobalto, zinco e manganês. Os experimentos foram realizados em meio sulfato e cloreto. A concentração do íon em todas as soluções foi de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os experimentos demonstraram que para cobre, zinco e manganês são obtidas curvas cronopotenciométricas similares as obtidas anteriormente para o níquel, bem como tempos de transição bem definidos para um significativo intervalo de correntes superiores a limite, em ambos os meios (sulfato e cloreto), como mostram os exemplos das Figuras 59 e 60 para a solução de ZnSO_4 e ZnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

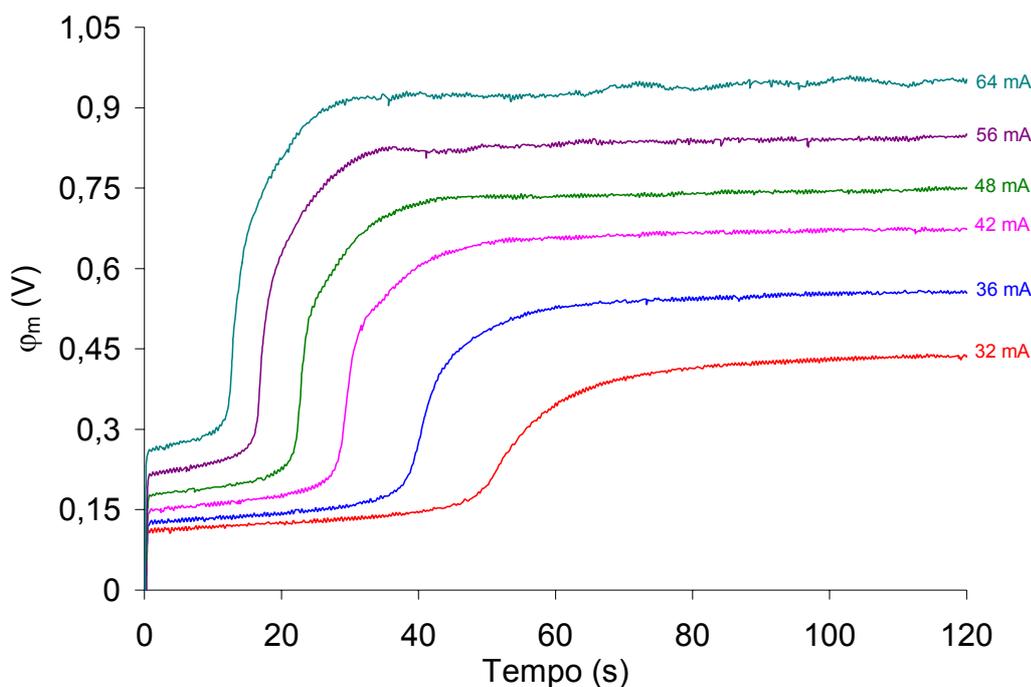


Figura 59. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de ZnSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

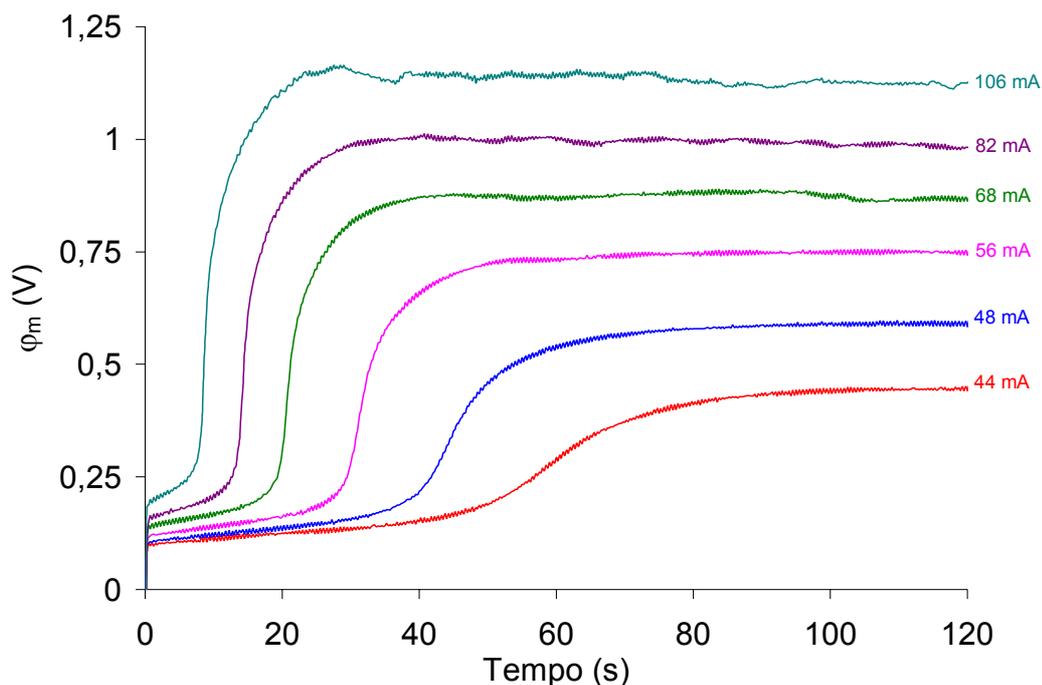


Figura 60. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de ZnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

Para o caso de níquel em meio cloreto (NiCl_2) e cobalto em meio sulfato e cloreto (CoSO_4 e CoCl_2) curvas conopotenciométricas características são obtidas para correntes correspondentes praticamente apenas à região 2 da curva corrente-potencial. Para correntes mais elevadas (correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial), as curvas cronopotenciométricas passam a ser caracterizadas por aumento do potencial depois de um aparente período de estabilização, como mostram os exemplos das Figuras 61 e 62 para a solução de CoSO_4 e NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

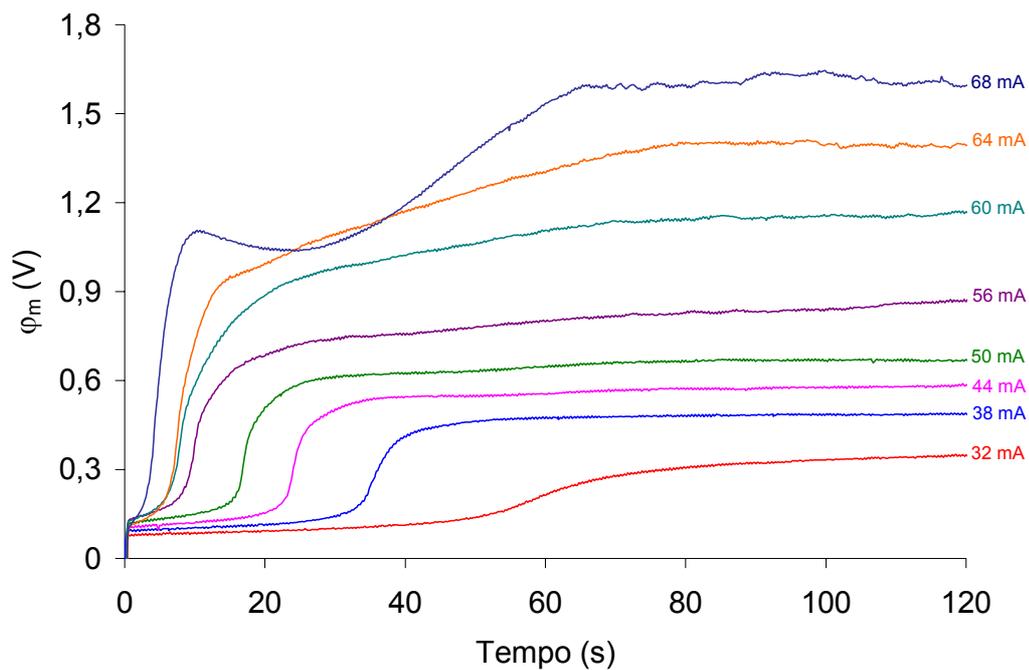


Figura 61. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de CoSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

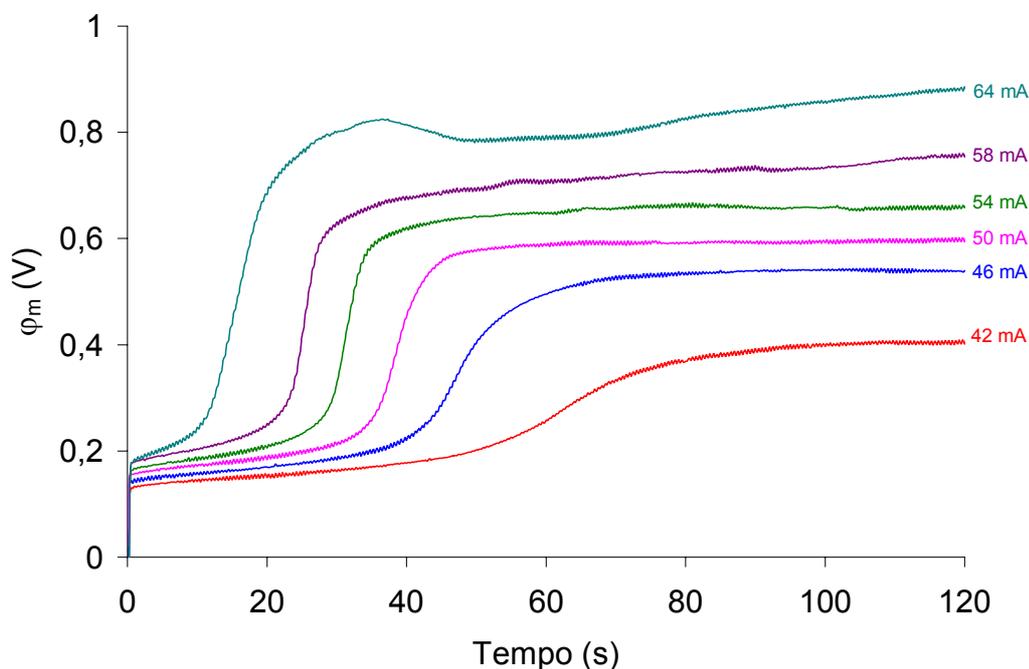


Figura 62. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

Este aumento do potencial coincide com a formação de uma grande camada de precipitados de Ni(OH)_2 ou Co(OH)_2 sobre a superfície da membrana. O precipitado formado deve aumentar a resistência da membrana e provocar o aumento do potencial. Este efeito pode ser uma consequência da dissociação da água na interface da membrana com a solução ($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Os íons H^+ formados por esta dissociação são transportados através da membrana catiônica em direção ao cátodo enquanto os íons OH^- se combinam com os íons níquel ou cobalto formando o hidróxido metálico observado ($\text{Me}^{z+} + z\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Me(OH)}_z \downarrow$). Comportamento semelhante foi encontrado por Taky e colaboradores quando uma camada de Cr(OH)_3 era formada sobre a superfície de uma membrana catiônica NEOSEPTA CMV. Para os outros metais o potencial permanece constante com o tempo e a precipitação do hidróxido metálico não é observada (como mostram os exemplos para o zinco apresentado nas Figuras 59 e 60).

Por outro lado, a última secção destas curvas cronopotenciométricas (Figuras 63 e 64), também exibem um comportamento diferente dependendo do metal presente na solução. Para cobre, zinco e manganês, um comportamento característico de difusão de relaxação típico de uma membrana monopolar é observado. No entanto, para níquel em meio cloreto (NiCl_2) e cobalto em meio sulfato e cloreto (CoSO_4 e CoCl_2) uma característica difusão de relaxação similar à encontrada por Wilhelm e colaboradores para membranas bipolares é observada.

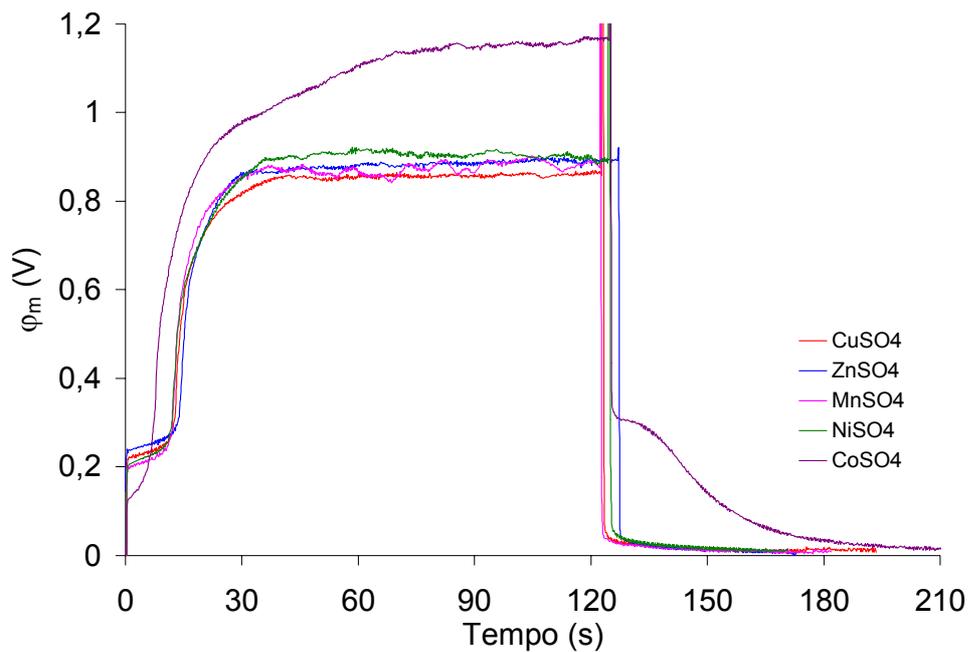


Figura 63. Curvas cronopotenciométricas completas correspondentes uma corrente de 60 mA (região 3 da curva corrente-potencial) para diferentes íons metálicos em meio sulfato (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

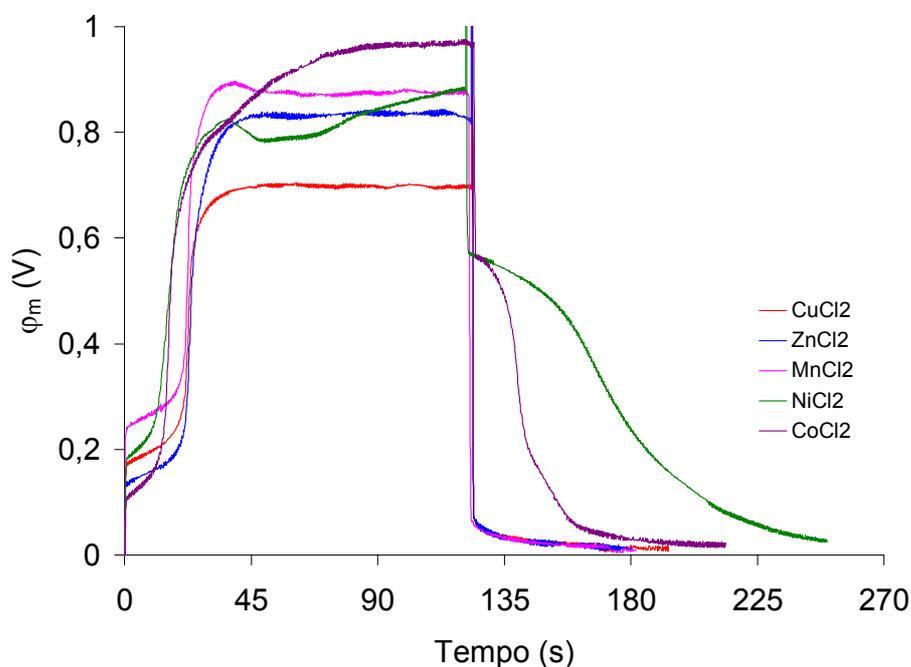


Figura 64. Curvas cronopotenciométricas completas correspondentes uma corrente de 64 mA (região 3 da curva corrente-potencial) para diferentes íons metálicos em meio cloreto (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

De acordo com Wilhelm e colaboradores, para uma membrana monopolar, quando a corrente é interrompida, o decréscimo do potencial elétrico a valores baixos (próximos a zero) é extremamente rápido devido a relaxação dos gradientes de concentração na camada limite de difusão. Para membranas bipolares, imediatamente após interromper uma corrente superior a limite, o potencial cai a um determinado valor que se estende por um determinado tempo até atingir valores próximos a zero. Este é um resultado da recombinação dos íons H^+ e OH^- na interface bipolar. A reação dos íons H^+ com OH^- na interface bipolar atua como uma força motriz para a difusão destes íons dentro da respectiva camada da membrana. A inclinação negativa máxima do potencial elétrico em função do tempo indica o tempo de descarga da membrana. Neste momento, os processos de difusão na membrana relaxaram os gradientes de concentração dos produtos de dissociação da água a tal extensão que a reação de recombinação na junção bipolar praticamente acaba. O tempo de descarga é maior para correntes elevadas, uma vez que a concentração dos produtos da dissociação da água é maior. Este comportamento pode ser observado na Figura 65 para a solução de $CoSO_4$ $0,025\text{ mol.L}^{-1}$.

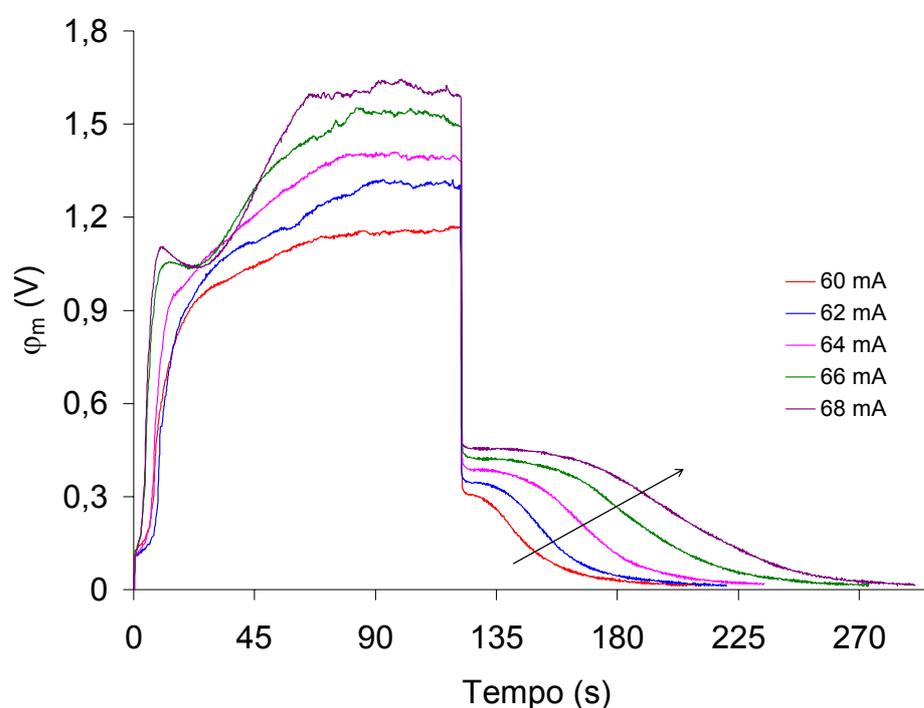


Figura 65. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de $CoSO_4$ $0,025\text{ mol.L}^{-1}$ (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

O comportamento observado para os casos do níquel (meio cloreto) e cobalto (meio sulfato e cloreto) pode ser atribuído, desta forma, à formação de uma estrutura bipolar na interface da membrana/solução associada à precipitação dos hidróxidos metálicos. Neste sentido tem sido observado que uma violenta dissociação da água ocorre quando soluções de CoCl_2 e NiCl_2 são eletrolizadas devido ao efeito hidrofílico dos cristais de Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 formados em uma região denominada de camada de dissociação da água (Figura 66). Estes estudos sugerem que, na presença dos cristais formados, a espessura da camada de dissociação da água aumenta e uma violenta dissociação da água ocorre.

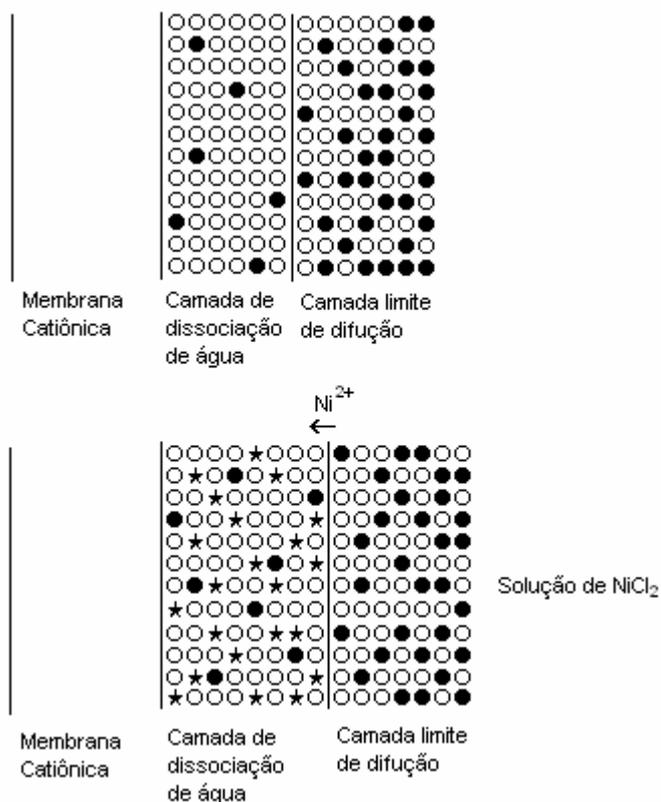


Figura 66. Estrutura da camada de dissociação da água formada sobre uma membrana catiônica durante a eletrodialise de uma solução de NiCl_2 com base no modelo proposto por Tanaka: (○) molécula de água (●) espécie iônica (★) cristais de Ni(OH)_2 .

Ocorrendo a dissociação da água na interface membrana/solução possivelmente causa a formação de resíduos metálicos insolúveis na superfície da membrana. O hidróxido metálico funciona como um fator resistivo para o transporte dos íons e sua estrutura ou tamanho de partícula podem afetar as propriedades de transporte da membrana íon-seletiva. Isto causa um decréscimo na densidade de carga superficial

pela formação de uma estrutura bipolar, incluindo grupos com afinidade H^+ e OH^- na superfície da membrana (Figura 67)^{75,100}.

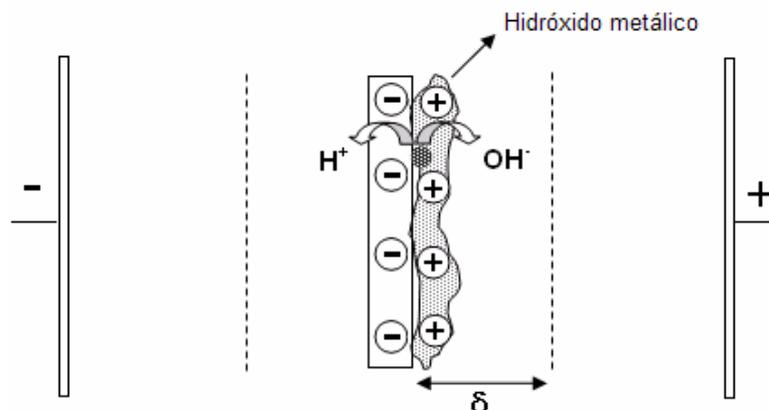
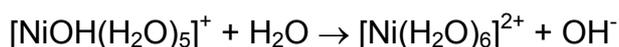
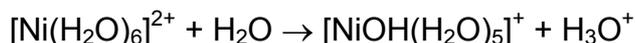


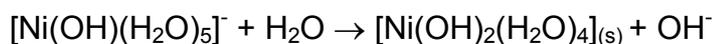
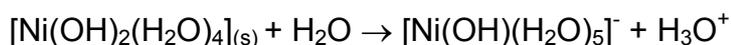
Figura 67. Possível mecanismo da precipitação do hidróxido metálico e a mudança estrutural da superfície da membrana íon-seletiva catiônica com base no modelo de Park e colaboradores.

A formação da estrutura bipolar na superfície da membrana aumenta a capacidade de dissociação da água pois os grupos com afinidade H^+ e OH^- pré-polarizam as moléculas de água na interface membrana/solução. Exemplificando, para o caso de íons níquel:

Sob condições ácidas:



Sob condições alcalinas:



Comportamento similar foi observado por diversos pesquisadores: Kang e colaboradores estudando o comportamento eletroquímico de membranas íon-seletivas depositadas com $Fe(OH)_3$, Jialin e colaboradores quando uma camada de $Mg(OH)_2$ era formada na superfície de uma membrana catiônica e Park e colaboradores estudando o comportamento de membranas íon-seletivas aniônicas depositadas com BSA (albumina de soro bovino).

A partir destas considerações e dos resultados obtidos para níquel (meio cloreto) e cobalto (meio sulfato e cloreto) fica evidente que, para correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial o fenômeno da dissociação da água ocorre quando estes metais estão em contato com a membrana catiônica.

Pode ser estimado que a dissociação da água deve estar associada inicialmente ao efeito hidrofílico dos cristais dos hidróxidos formados na camada de dissociação da água, e uma vez estabelecida a estrutura bipolar na membrana a dissociação da água deve ser intensificada. Segundo Jialin e colaboradores⁷⁵ a dissociação da água em uma estrutura bipolar pode ser 20 vezes superior que para uma membrana monopolar. Fenômenos como a convecção gravitacional e a eletro-convecção podem estar atuando conjuntamente com a dissociação da água a correntes mais elevadas. Segundo Zabolotsky e colaboradores as características da célula eletroquímica empregada favorecem a convecção gravitacional (membrana posicionada verticalmente em relação ao campo gravitacional da Terra). Além disso, como pode ser observado na Figura 61 (anteriormente apresentada para a solução de CoSO_4 0,025 mol.L⁻¹) para correntes mais elevadas oscilações são observadas na região de estabilização do potencial. Este comportamento segundo Pismenskaya e Belova e colaboradores caracteriza instabilidades hidrodinâmicas causadas pela eletro-convecção na interface membrana/solução. Para cobre, zinco e manganês, a dissociação da água não é evidente, no entanto o transporte de massa a estas correntes pode estar associado à convecção gravitacional e a eletro-convecção. É possível observar que para estes metais, oscilações também são observadas na região de estabilização do potencial para correntes mais elevadas como mostra a Figura 60 (anteriormente apresentada para o íon zinco) e a Figura 68 (solução de MnSO_4 0,025 mol.L⁻¹).

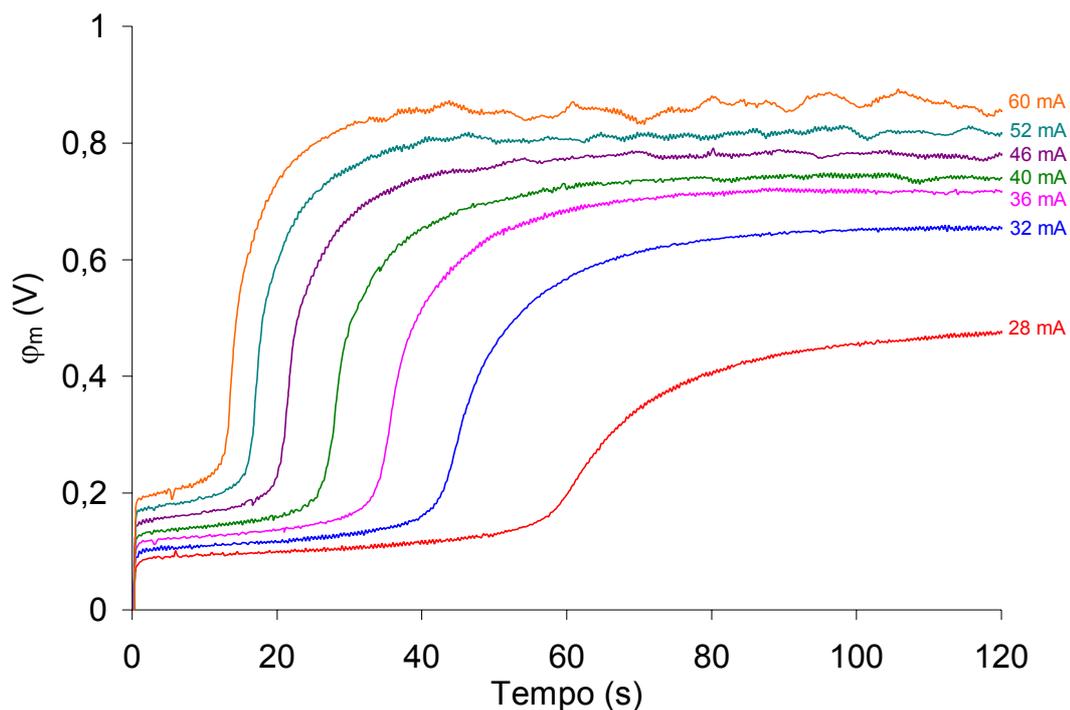


Figura 68. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de MnSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

Nas Figuras 69 e 70 podem ser observadas as curvas corrente-potencial obtidas a partir dos dados cronopotenciométricos, respectivamente para meio sulfato e cloreto. De forma similar ao apresentado para o níquel em meio sulfato, curvas corrente-potencial características são obtidas para cobre, zinco e manganês (em meio sulfato e cloreto). Para o caso de níquel (meio cloreto) e cobalto (meio sulfato e cloreto), o aumento da resistência da membrana devido ao precipitado formado pode levar a formação de um segundo patamar na região 3 da curva, como pode ser observado claramente na Figura 69 para a solução de CoSO_4 ou ainda a instabilidades nesta região, como pode ser observado claramente na Figura 70 para a solução de NiCl_2 .

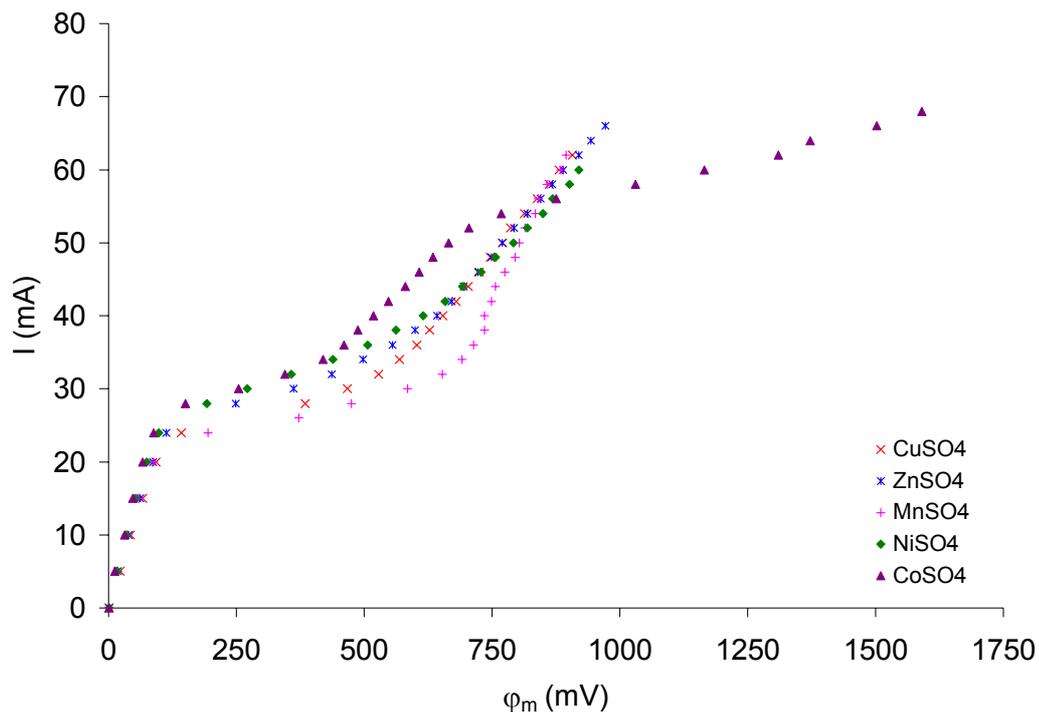


Figura 69. Curva corrente-potencial para soluções de diferentes íons metálicos em meio sulfato construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

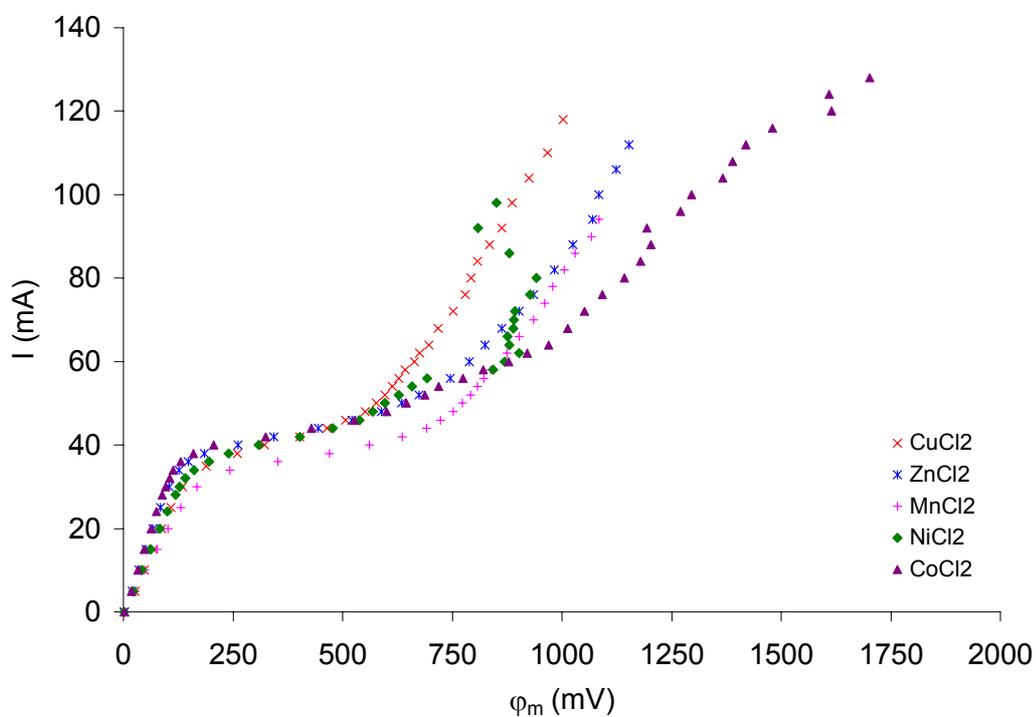


Figura 70. Curva corrente-potencial para soluções de diferentes íons metálicos em meio cloreto construída a partir dos dados cronopotenciométricos (célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl).

Pode ser observado também que, para os casos onde não ocorre a precipitação dos hidróxidos metálicos, como é o caso do cobre, zinco e manganês, o número de transporte dos íons na membrana pode ser obtido para um grande intervalo de correntes superiores a limite, representando os tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$, como mostram as Figuras 71 e 72, respectivamente para meio sulfato e cloreto. Para os casos onde ocorre a precipitação, a faixa de correntes que podem ser empregadas para o cálculo do número de transporte do íon na membrana se reduz a região 2 da curva corrente-potencial uma vez que, para correntes mais elevadas, a precipitação do hidróxido metálico conduz a uma redução na região condutora da membrana e, conseqüentemente, a uma diminuição dos tempos de transição obtidos, como pode ser observado para cobalto em meio sulfato (Figura 71) e níquel e cobalto em meio cloreto (Figura 72).

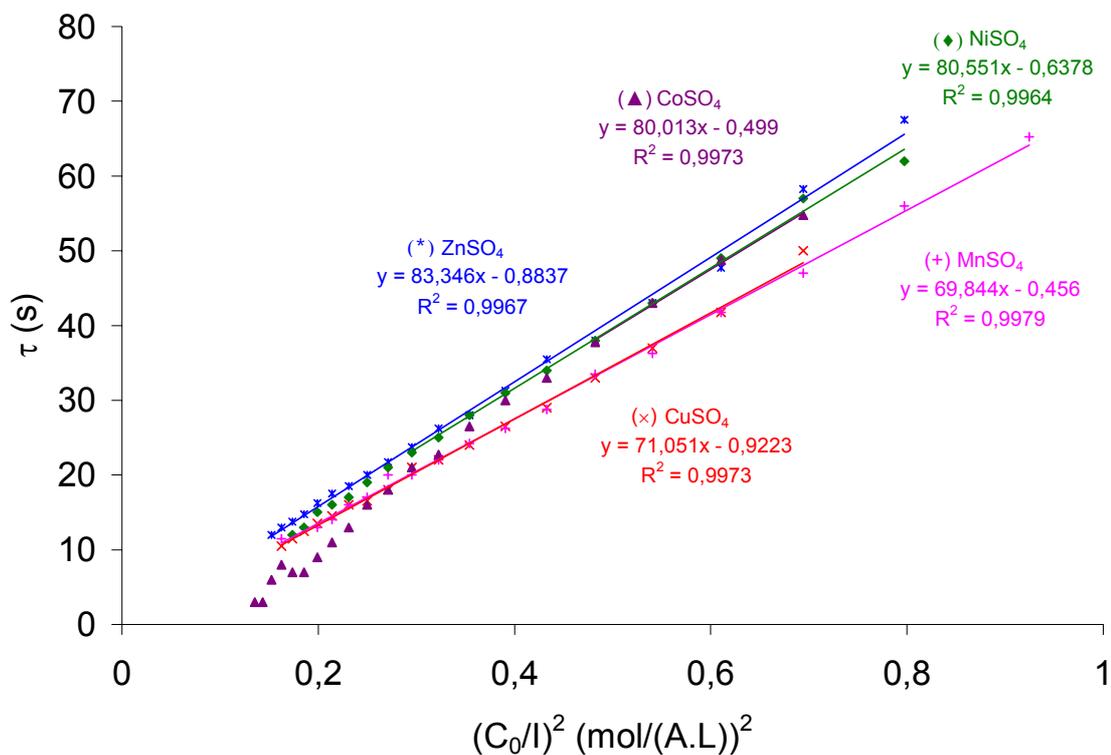


Figura 71. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ para diferentes íons metálicos em meio sulfato (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).

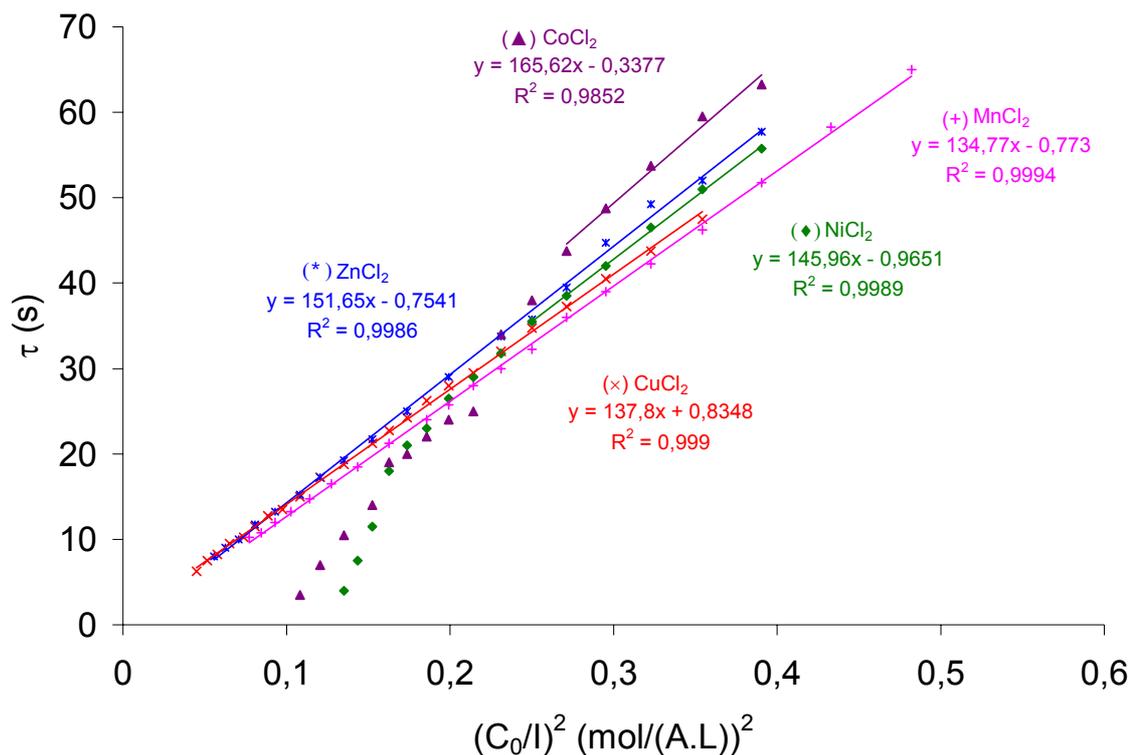


Figura 72. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ para diferentes íons metálicos em meio cloreto (célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite).

A Tabela 9 apresenta um resumo dos valores das correntes limites, dos números de transporte dos íons na membrana, das inclinações das linhas retas obtidas, bem como os valores dos coeficientes de difusão dos respectivos sais na solução e do número de transporte dos respectivos íons metálicos na solução.

Tabela 9. Correntes limites e números de transporte dos diferentes íons metálicos através da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412.

Sal	$D \cdot 10^{-5}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	t_{Me}^s	Inclinação ($\text{s} \cdot (\text{A} \cdot \text{L})^2 / \text{mol}^2$) ^a	t_{Me}^m ^b	I_{lim} (mA)	i_{lim} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
CuSO ₄	0,854	0,401	71,051	1,039	23	2,01
ZnSO ₄	0,846	0,398	83,346	0,984	25	2,18
MnSO ₄	0,853	0,401	69,884	1,044	22	1,84
NiSO ₄	0,815	0,383	80,551	0,968	24	2,01
CoSO ₄	0,867	0,407	80,013	1,013	26	2,18
CuCl ₂	1,257	0,413	137,80	0,968	34	2,86
ZnCl ₂	1,245	0,409	151,65	0,936	36	3,01
MnCl ₂	1,255	0,412	134,77	0,974	33	2,76
NiCl ₂	1,200	0,394	145,96	0,922	34	2,86
CoCl ₂	1,276	0,419	165,62	0,930	37	3,09

^a desvio padrão médio (± 1)

^b desvio padrão médio (sulfato $\pm 0,004$; cloreto $\pm 0,002$)

Pode ser observado que os valores das correntes limites obtidos para todos os metais são menores em meio sulfato que em meio cloreto enquanto que os números de transporte dos íons na membrana são maiores em meio sulfato que em meio cloreto. Pode ser observado também que, em alguns casos, números de transporte superiores a 1 são obtidos quando a membrana está em contato com soluções a base de sulfato.

Este comportamento pode estar associado à distribuição das espécies iônicas em solução. Como pode ser observado na Figura 73, para uma solução de CoCl₂ 0,025 mol.L⁻¹, por exemplo, o íon cobalto está 100% dissociado sob a forma de íons carregados positivamente (Co²⁺ e CoCl⁺) prevalencendo a espécie iônica Co²⁺. Para uma solução de CoSO₄ (Figura 74), passa a co-existir em solução o par iônico CoSO₄, diminuindo a quantidade da espécie iônica Co²⁺ cruzando a membrana. Esse comportamento deve conduzir a um valor de corrente limite menor e um número de transporte maior para os íons metálicos na membrana quando é empregada uma solução a base de sulfato.

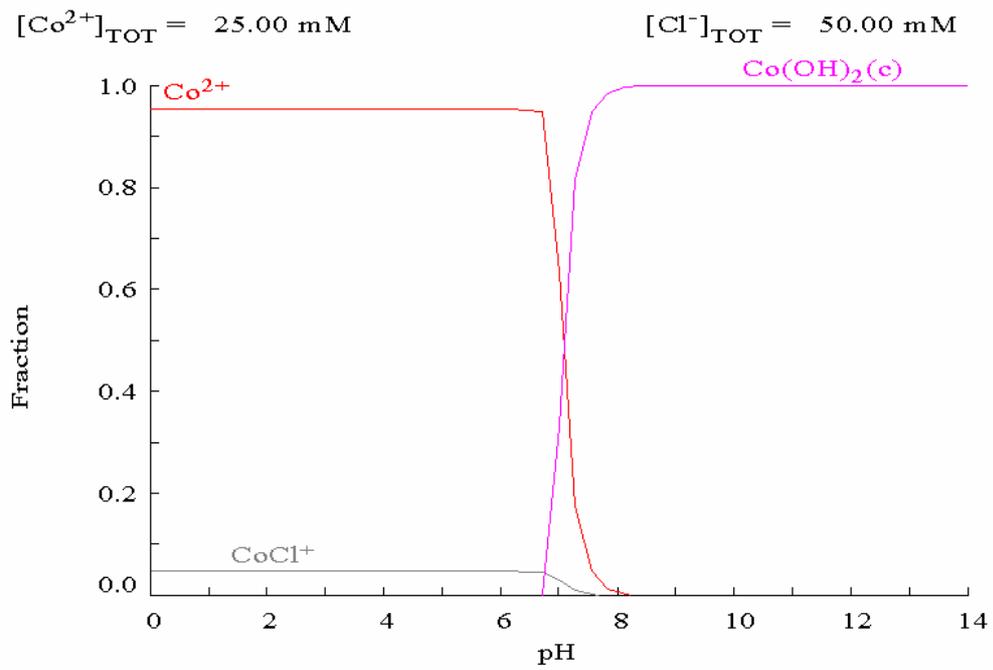


Figura 73. Diagrama de distribuição das espécies iônicas em uma solução de CoCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

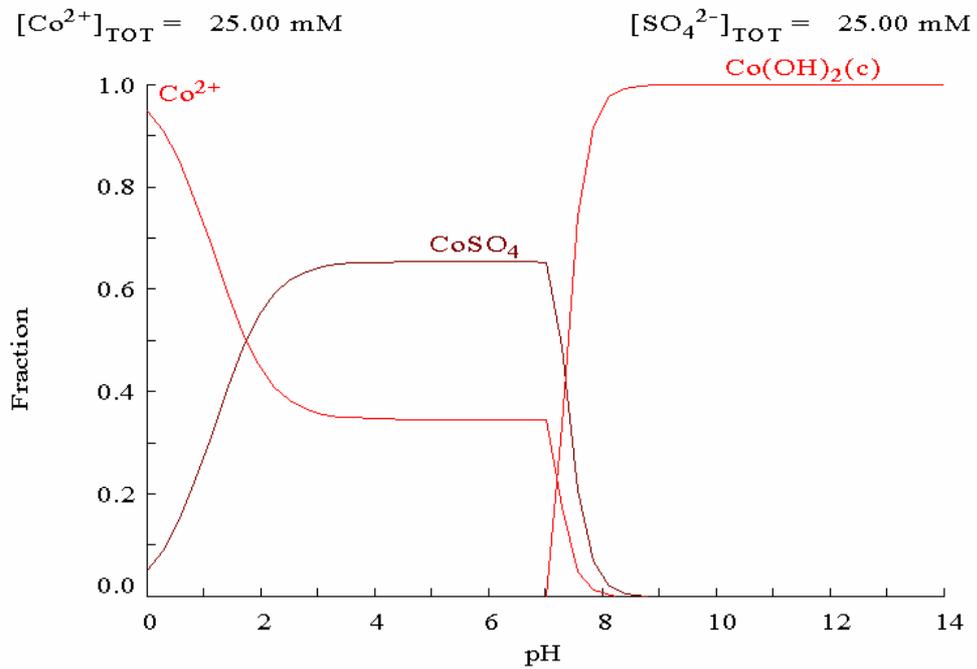


Figura 74. Diagrama de distribuição das espécies iônicas em uma solução de CoSO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

Considerando os dados obtidos em meio cloreto, onde os metais devem estar totalmente ionizados, pode ser observado que todos metais apresentam números de transporte na membrana superiores a 0,9. Isso, do ponto de vista da eletrodialise, é extremamente favorável, pois representa uma boa seletividade desta membrana para este grupo de íons metálicos. Pode ser observado ainda que existe uma pequena diferença nos valores do número de transporte e da corrente limite. Embora a diferença entre estes não seja muito significativa, é possível propor uma ordem quanto ao transporte dos íons na membrana e também com relação a corrente limite. Enquanto o número de transporte dos metais na membrana diminui na seguinte ordem: manganês > cobre > zinco > cobalto > níquel, a corrente limite diminui nesta ordem: cobalto > zinco > níquel = cobre > manganês.

É comum explicar a diferente seletividade dos íons através das membranas íon-seletivas com base nas diferentes forças de atração dos íons no interior da membrana. Assumindo que as forças de atração na adsorção são essencialmente eletrostáticas e que, sob condições ordinárias os íons adsorvidos estão hidratados, os cátions com raios hidratados menores se aproximam aos grupos funcionais de carga negativa mais facilmente e são retidos com mais força que um cátion de maior raio hidratado. Levando em consideração que a hidratação é inversamente proporcional ao raio iônico do íon (cobre 0,69; níquel 0,72; cobalto 0,74; zinco 0,74; manganês 0,80 Å) o número de transporte segundo estas considerações deveria diminuir nesta ordem: cobre > níquel > zinc = cobalto > manganês. Pode ser observado que esta ordem é diferente da encontrada neste trabalho. Em muitos casos pode ocorrer uma seleção ou adsorção preferencial de cátions que a Teoria da Hidratação não pode explicar. A polarização e a parcial desidratação dos cátions são consideradas como as principais causas para justificar os desvios da “ordem normal” de afinidade de troca-iônica, sem esquecer as características do material de troca-iônica. A posição dos íons divalentes em uma ordem prioritária de adsorção, entre os diferentes cátions, tende a variar com a natureza do material de troca-iônica (composição, estrutura e distribuição de carga)^{106,107}. A parcial substituição das moléculas de água (ligantes) do complexo aquoso, $Me(H_2O)_6^{2+}$, por íons cloreto, $Me(H_2O)_5Cl^+$, também poderia ser apontada como uma das causas para justificar os desvios da ordem prioritária de adsorção, entre os diferentes íons metálicos e o material de troca-iônica.

Com o objetivo de validar os resultados obtidos foi calculada a densidade de corrente limite teórica e comparada aos dados experimentais. De acordo com a Teoria clássica da camada de difusão de Nernst, a densidade de corrente limite, i_{lim} , está relacionada à espessura da camada limite de difusão de acordo com a Equação 2.6 (secção 2.2.3.2). Todos os dados apresentados nesta equação, exceto a espessura da camada limite de difusão foram avaliadas ou determinadas.

Sob condições de convecção gravitacional, para uma superfície vertical, a espessura efetiva da camada limite de difusão é uma função do coeficiente de difusão, e pode ser estimada a partir da equação de Levich¹⁰⁸:

$$\delta \approx \frac{L^{1/4}}{0,7Sc^{1/4} \left(\frac{g\Delta C_g}{4\nu^2} \right)^{1/4}} \quad (2.14)$$

onde L é a altura da membrana, g a aceleração da gravidade, $Sc = \nu/D$ é o número de Schmidt (ν sendo a viscosidade da solução) e ΔC_g é a queda de concentração na camada limite de difusão (g/cm^3) a qual equivale a concentração da solução, uma vez que em condições de corrente limite ou superiores a concentração sobre a superfície da membrana é igual a zero.

Assumindo que para as soluções usadas neste trabalho a viscosidade da solução é a mesma para os diferentes íons metálicos, $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a espessura da camada limite pode ser estimada a partir da Equação 2.13, e assim a densidade de corrente limite pode ser calculada através da Equação 2.5. Os valores da espessura da camada limite estimados a partir da Equação 2.14 e a densidade de corrente limite calculada através da Equação 2.6 para os diferentes cátions metálicos são apresentadas na Tabela 10 com os respectivos valores da densidade de corrente limite experimental.

Tabela 10. Espessuras das camadas limites de difusão e densidades de corrente limite calculada para os diferentes íons metálicos em meio cloreto.

Metal	δ (μm) Equação 2.14	I_{lim} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) Equação 2.6	I_{lim} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) Experimental	Erro (%)
Cobre	397	2,76	2,86	3,5
Zinco	394	2,89	3,01	3,9
Manganês	403	2,67	2,76	3,3
Níquel	396	2,77	2,86	3,1
Cobalto	401	3,00	3,09	2,9

Os valores da densidade de corrente limite são bem próximos aos calculados experimentalmente (erro médio de 3,4%) e diminuem na mesma ordem: cobalto > zinco > níquel = cobre > manganês; validando os resultados obtidos experimentalmente.

4.3.5 Comparação entre os métodos de determinação do tempo de transição

De acordo com a bibliografia consultada e conforme discutido na secção 2.3.1, contradições com relação ao método de determinação dos tempos de transição são encontradas. Alguns autores⁹⁰⁻⁹⁷ sugerem determinar os tempos de transição a partir da intersecção das duas tangentes correspondentes ao crescimento lento e rápido do potencial, como tem sido realizado até o momento no desenvolvimento deste trabalho, e indicado na Figura 75 como τ_1 . A fundamentação é baseada no fato que o início do rápido crescimento do potencial indica que a concentração interfacial atinge valores iguais a zero. Outros autores⁸³⁻⁸⁹ sugerem determinar os tempos de transição a partir do ponto de inflexão que divide a região de crescimento rápido do potencial. A razão é que este ponto divide a curva nas secções onde dois processos diferentes ocorrem: antes deste ponto a contribuição da convecção no transporte do sal para a superfície da membrana é quase que negligenciada, e após este ponto a convecção é importante. Para o último caso, Pismenskaya e colaboradores sugerem obter a primeira derivada do potencial da membrana em função do tempo, assumindo como o tempo de transição o ponto máximo desta derivada, como pode ser observado na Figura 75 e indicado como τ_2 .

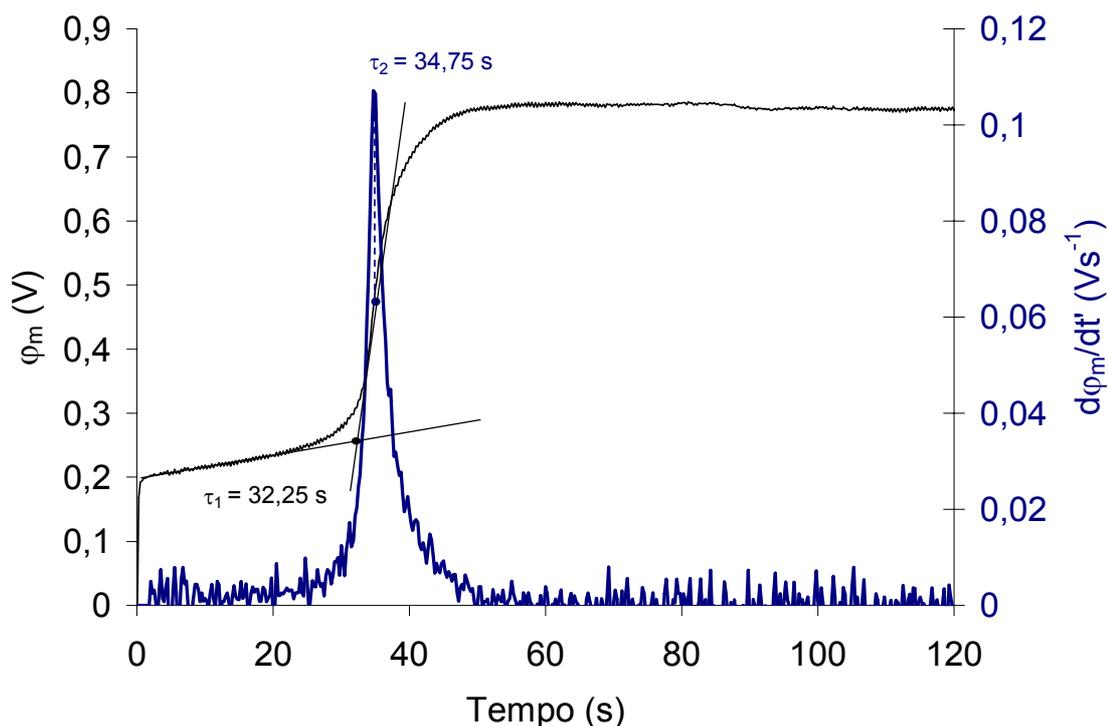


Figura 75. Comparação entre os dois métodos de determinação do tempo de transição (τ_1 = intersecção das tangentes; τ_2 = ponto de inflexão). Dados obtidos para a solução de MnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ a 50 mA .

Esta Figura sugere que diferentes valores para os tempos de transição podem ser obtidos de acordo com o método de determinação escolhido. Como o cálculo do número de transporte dos íons através de uma membrana íon-seletiva está diretamente associado ao valor do tempo de transição, nos pareceu conveniente realizar uma comparação entre estes dois métodos de determinação, embora os dois tipos de determinação sejam atualmente aceites e empregadas.

Na Figura 76 podem ser observadas as duas representações de $\tau \times (C_0/I)^2$, obtidas a partir dos dois métodos de determinação para a solução de MnCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Pode ser observado que, empregando o método do ponto de inflexão, um desvio da linearidade é obtido para as primeiras correntes superiores a limite e tempos de transição maiores que os previstos são obtidos. Uma boa representação para o cálculo do número de transporte é obtida a partir de aproximadamente $1,5 - 1,6$ vezes a corrente limite. Pode ser observado que a partir destas correntes, os valores dos tempos de transição tendem assintoticamente a um mesmo valor (diferença de aproximadamente 2 segundos) como mostra a Figura 77 e uma pequena diferença

entre as inclinações das retas são obtidas como mostra a Figura 76. No entanto, empregando os valores das inclinações das retas no cálculo do número de transporte do íon na membrana, pode ser observado que a diferença não é significativa (aproximadamente 0,5%), como mostra a Tabela 11.

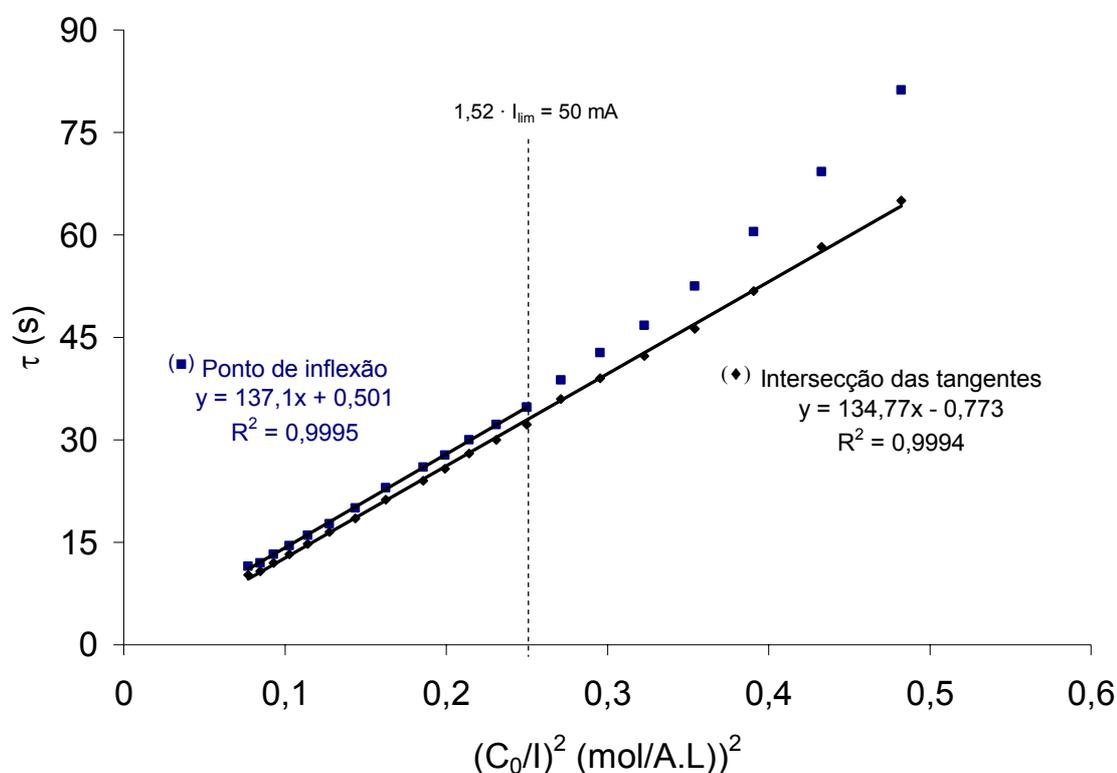


Figura 76. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ obtidos a partir dos dois métodos de determinação dos tempos de transição para a solução de $MnCl_2$ 0,025 mol.L⁻¹.

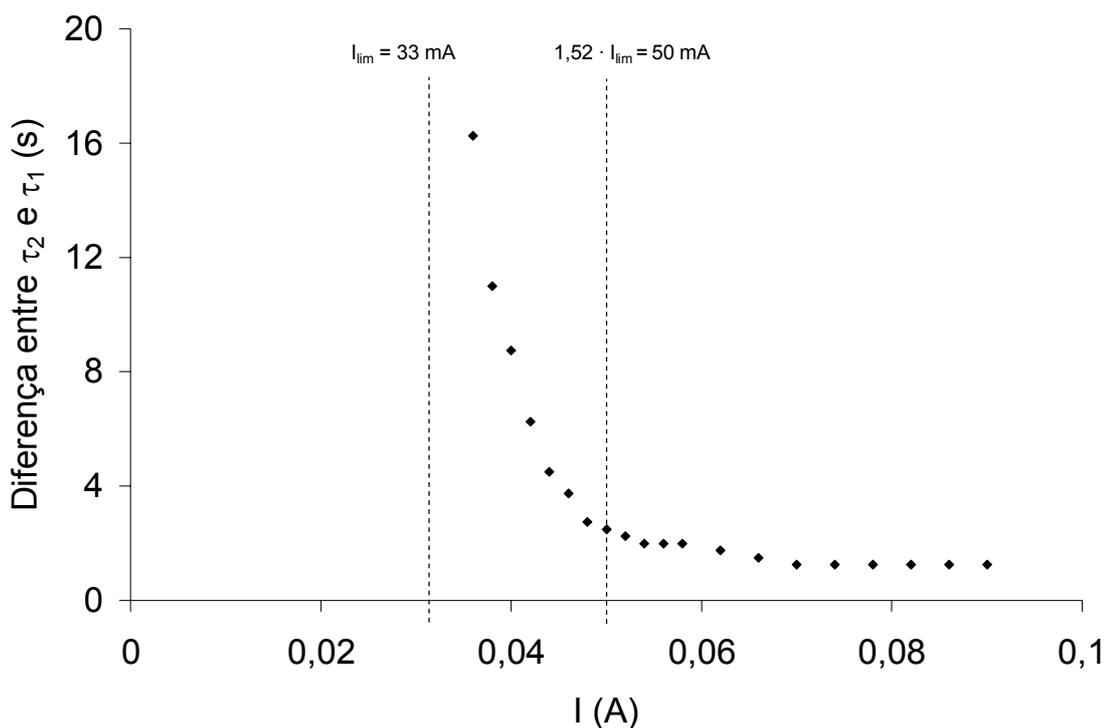


Figura 77. Diferenças entre os tempos de transição obtidos a partir do ponto de inflexão (τ_2) e da intersecção das tangentes (τ_2) para a solução de MnCl_2 $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 11. Inclinação das retas e números de transporte do manganês na membrana de acordo com o método de determinação do tempo de transição.

Método	Inclinação ($\text{s}\cdot(\text{A}\cdot\text{L})^2/\text{mol}^2$)	t_{Mn}^m
Intersecção das tangentes	134,77	0,974
Ponto de inflexão	137,1	0,969

Comportamento semelhante é observado para todos os sistemas estudados, tanto em meio sulfato como em meio cloreto, como pode ser observado no exemplo apresentado na Figura 78 para a solução de ZnSO_4 $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

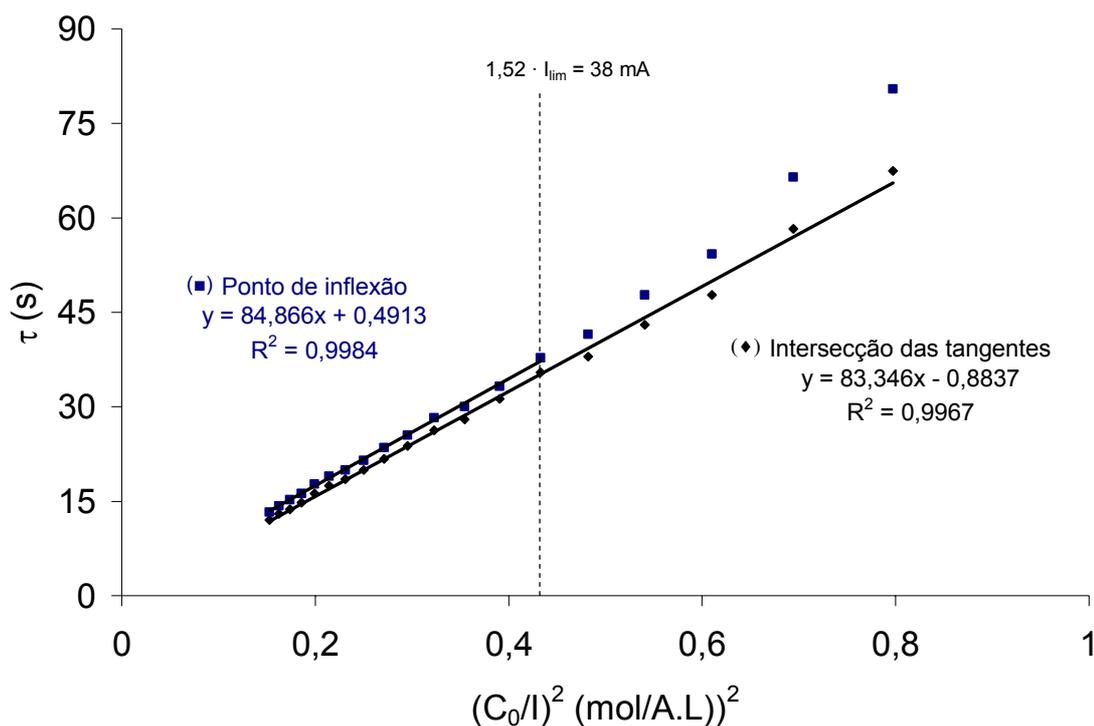


Figura 78. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ obtidos a partir dos dois métodos de determinação dos tempos de transição para a solução de $ZnSO_4$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os números de transporte do zinco na membrana calculados a partir das inclinações das retas obtidas também apresentam uma diferença de aproximadamente 0,5%, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12. Inclinação das retas e números de transporte do zinco na membrana de acordo com o método de determinação do tempo de transição.

Método	Inclinação $(s \cdot (A \cdot L)^2 / \text{mol}^2)$	t_{Zn}^m
Intersecção das tangentes	83,346	0,984
Ponto de inflexão	84,866	0,979

Estes resultados demonstram que para os casos onde os tempos de transição apresentam um comportamento linear em função de $(C_0/l)^2$, em todo o intervalo de correntes superiores a limite, ambos métodos de determinação podem ser empregados. No entanto, para o caso onde ocorre a precipitação de hidróxidos

metálicos, como é o caso das soluções de NiCl_2 , CoSO_4 e CoCl_2 , o emprego do método do ponto de inflexão é dificultado. Nestes casos as primeiras correntes superiores a limite são importantes para o cálculo do número de transporte destes íons na membrana, como mostra a Figura 79 para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Pode ser observado que a partir do momento onde as linhas retas obtidas a partir dos dois métodos de determinação dos tempos de transição tendem assintoticamente a um mesmo valor ocorre a diminuição dos tempos de transição devido ao hidróxido metálico formado impossibilitando obter uma boa representação de $\tau \times (C_0/I)^2$ com o método do ponto de inflexão.

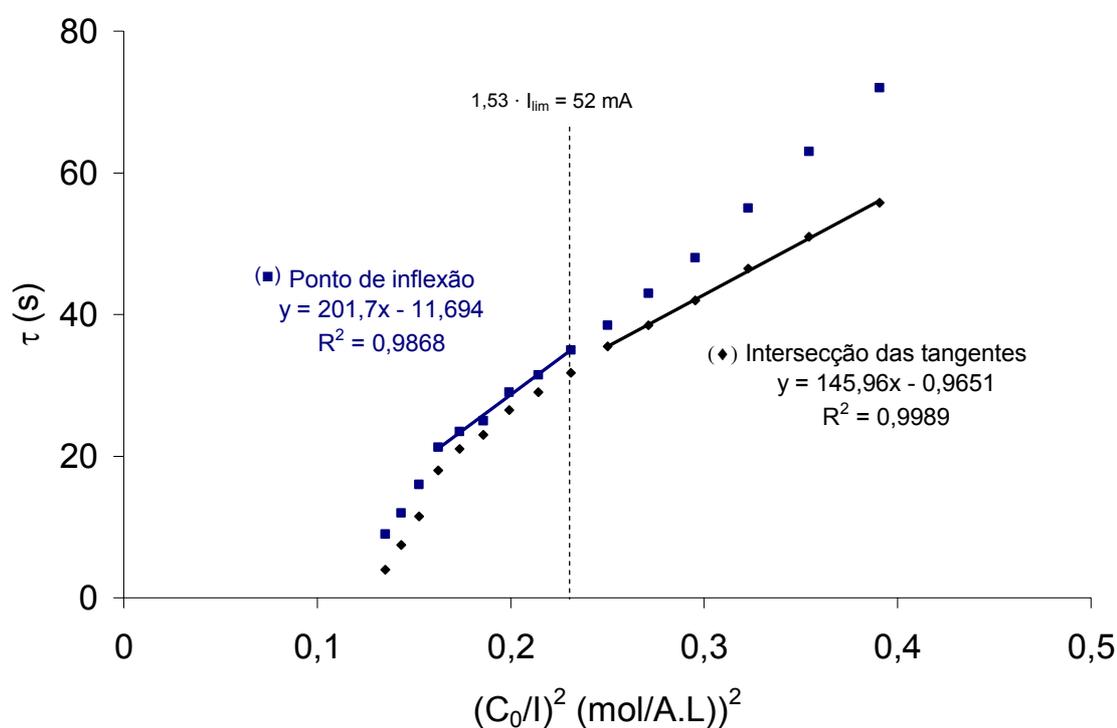


Figura 79. Tempos de transição em função de $(C_0/I)^2$ obtidos a partir dos dois métodos de determinação dos tempos de transição para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

Como explicação ao desvio da linearidade e a obtenção de tempos de transição maiores para as primeiras correntes superiores a limite quando é empregado o método do ponto de inflexão pode ser considerado que este comportamento esteja associado à contribuição dos mecanismos de convecção natural no valor do tempo de transição medido. Segundo Ticianelli e Gonzalez¹⁰⁹, em tempos muito longos, podem ocorrer desvios da linearidade devido à provável ocorrência de fenômenos convectivos. Como

o tempo de transição medido a partir do ponto de inflexão representa a divisão entre a ocorrência ou não destes fenômenos no transporte de massa, como sugere Pismenskaya, para tempos mais longos estes fenômenos podem estar contribuindo no valor do tempo de transição medido. Para o primeiro caso, onde o tempo de transição é medido a partir da intersecção das tangentes, a contribuição destes fenômenos não deve ser importante uma vez que a partir deste método o tempo de transição corresponde ao momento em que a concentração interfacial atinge valores próximos à zero.

4.3.6 Ensaios com misturas

Uma vez estudado o comportamento da membrana íon-seletiva em contato com soluções onde somente um componente está presente em solução, foi realizado um estudo do comportamento da membrana em contato com soluções contendo dois ou mais componentes em solução. Foram preparadas soluções com base na composição dos banhos de eletrodeposição de Ni e ligas de Ni-Zn-P apresentados nas Tabelas 1 e 2 (secção 2.1). Todos os experimentos foram realizados com soluções a pH 4 ajustado com uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl.

4.3.6.1 Soluções binárias de Ni-H₃BO₃ e Ni-NH₄Cl (pH 4)

Os primeiros ensaios desta série foram realizados com misturas binárias de Ni + H₃BO₃ e Ni + NH₄Cl. Para esse estudo foram empregadas soluções de NiCl₂ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes concentrações de H₃BO₃ (variando entre $0,01$ e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) ou de NH₄Cl (variando entre $0,006$ e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$), todas a pH 4. Além disso, uma solução contendo somente NiCl₂ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH 4 também foi avaliada.

Os resultados obtidos para o sistema NiCl₂ + H₃BO₃ demonstram que a adição de ácido bórico na solução não exerce influência sobre a corrente limite do sistema nem sobre o número de transporte do níquel através da membrana, como pode ser observado na Figura 80 e na Tabela 13, respectivamente. Correntes limites ao redor de 38 mA e números de transporte de níquel na membrana de aproximadamente 0,89 foram obtidos.

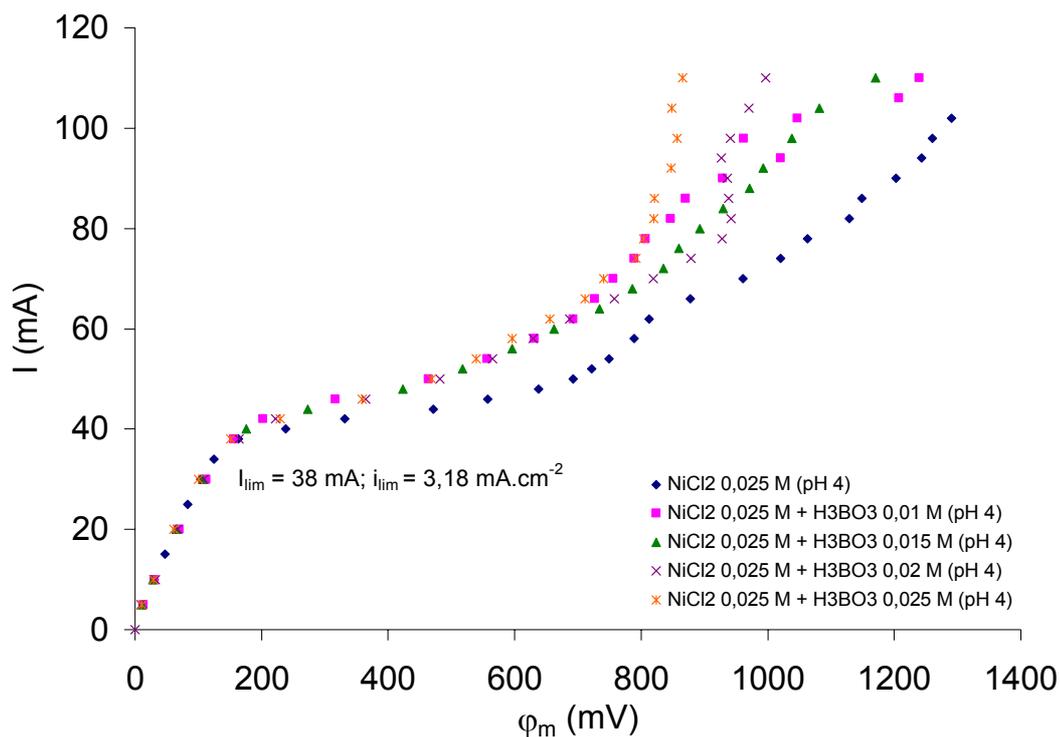


Figura 80. Curvas corrente - potencial obtidas para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de H_3BO_3 ($0,01 - 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 13. Números de transporte de níquel na membrana obtidos para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de H_3BO_3 ($0,01 - 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$).

Sistema	pH	I_{lim} (mA)	Inclinação ($s \cdot (A \cdot L)^2 / \text{mol}^2$) ^a	t_{Ni}^m ^b
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	4	38	162,45	0,894
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	4	38	163,64	0,892
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$	4	38	162,89	0,893
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$	4	38	163,08	0,893
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	4	38	162,05	0,895

^a desvio padrão médio (± 1)

^b desvio padrão médio ($\pm 0,002$)

Para o cálculo do número de transporte do níquel foram empregados os valores das respectivas inclinações das retas obtidas relacionando $\tau \times (C_0/I)^2$ assumindo como C_0 a concentração de níquel na solução ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$). Da mesma maneira, o

coeficiente de difusão do sal e o número de transporte do íon na solução empregados nos cálculos correspondem aos dados do cloreto de níquel ($D_{\text{NiCl}_2} = 1,200 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $t_{\text{Ni}}^s = 0,394$). A Figura 81 apresenta as representações dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ de cujas inclinações foram calculados os números de transporte. Pode ser observado nesta Figura que são obtidas boas representações dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ e que as inclinações das linhas retas são similares, independente da concentração de ácido bórico na solução. Na Figura 82 são apresentadas as curvas cronopotenciométricas a partir das quais foram determinados os tempos de transição empregados na representação de $\tau \times (C_0/l)^2$, por exemplo, para a solução de $\text{NiCl}_2 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pode ser observado nesta Figura que são obtidas curvas cronopotenciométricas similares às obtidas anteriormente para as soluções simples, contendo somente um componente em solução, bem como tempos de transição bem definidos.

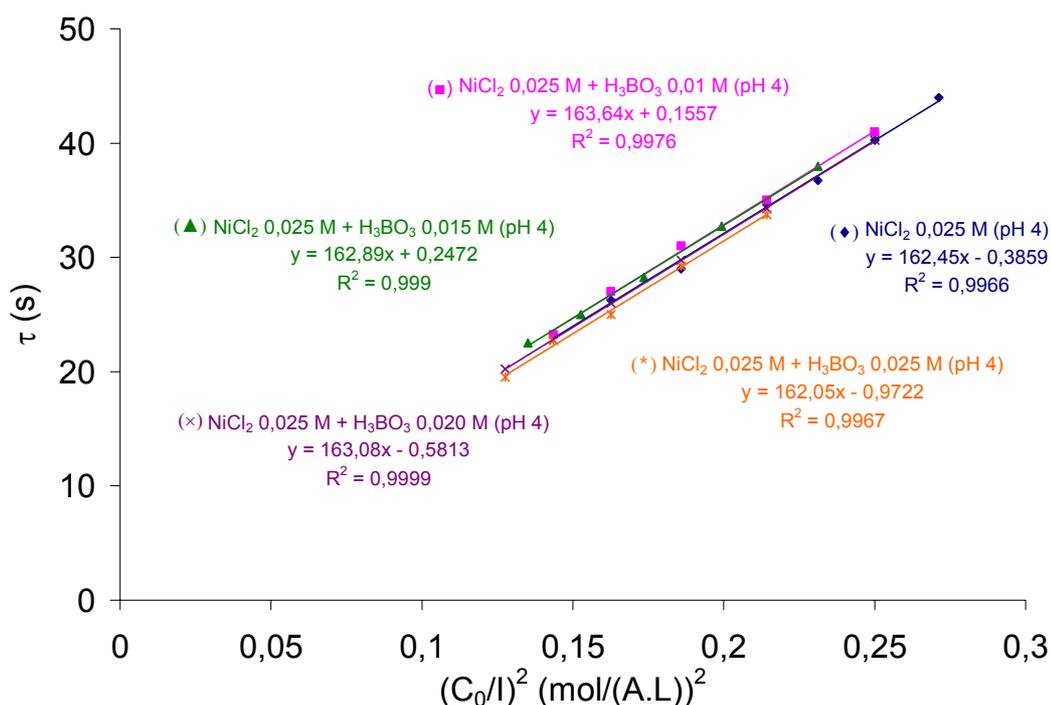


Figura 81. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ obtidos para soluções de $\text{NiCl}_2 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a pH 4 com diferentes concentrações de H_3BO_3 (0,01 - 0,025 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

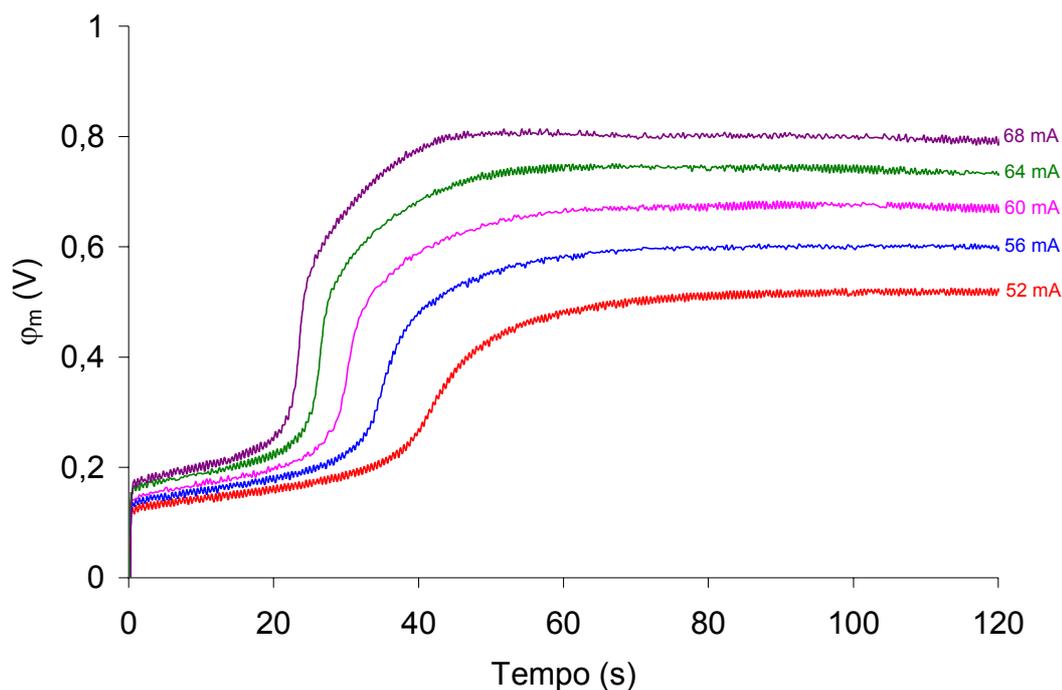


Figura 82. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_3BO_3 $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite.

Por outro lado os ensaios realizados com misturas de NiCl_2 + NH_4Cl demonstram que a adição de NH_4Cl na solução de níquel exerce influência na corrente limite e no número de transporte do níquel na membrana, como pode ser observado na Figura 83 e na Tabela 14, respectivamente. Enquanto o número de transporte do níquel diminui com a adição de cloreto de amônio a corrente limite aumenta.

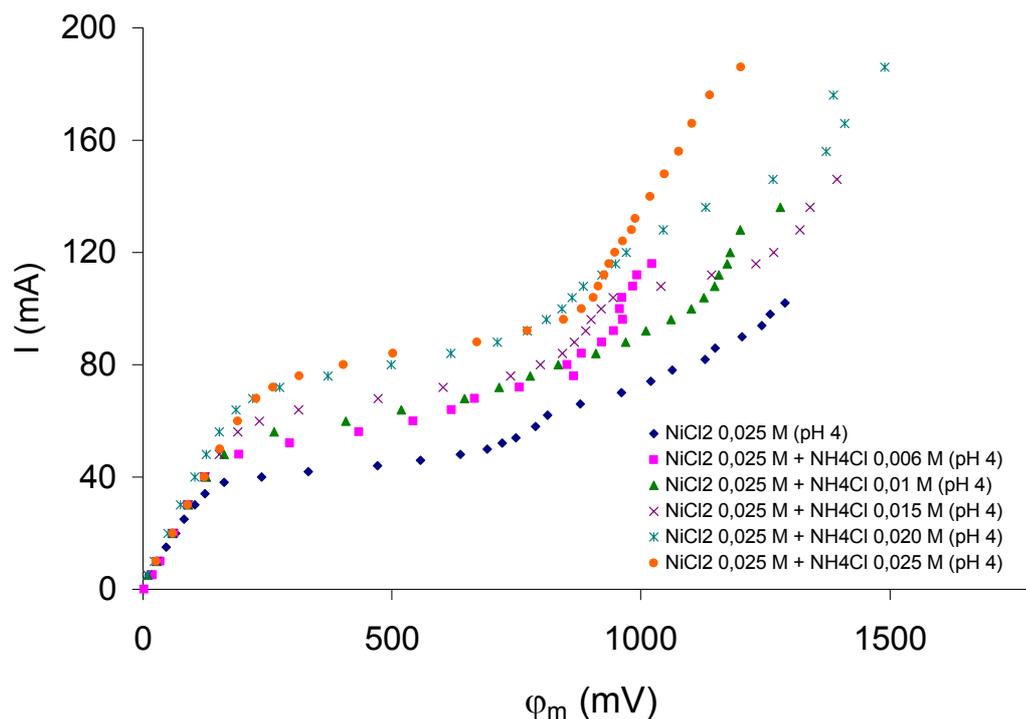


Figura 83. Curvas corrente-potencial obtidas para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de NH_4Cl ($0,006 - 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 14. Números de transporte de níquel na membrana obtidos para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de NH_4Cl ($0,006 - 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$).

Sistema	pH	I_{lim} (mA)	Inclinação ($\text{s} \cdot (\text{A} \cdot \text{L})^2 / \text{mol}^2$) ^a	t_{Ni}^m ^b
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	4	38	162,45	0,894
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$	4	44	220,55	0,823
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	4	52	274,11	0,779
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$	4	60	352,18	0,734
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$	4	68	435,78	0,699
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	4	74	522,78	0,673

^a desvio padrão médio (± 1)

^b desvio padrão médio ($\pm 0,002$)

Para o cálculo do número de transporte do níquel também foram empregados os valores das respectivas inclinações das retas obtidas relacionando $\tau \times (C_0/l)^2$ assumindo como C_0 a concentração de níquel na solução ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$). Da mesma maneira, o coeficiente de difusão do sal e o número de transporte do íon na solução empregados nos cálculos também correspondem aos dados do cloreto de níquel ($D_{\text{NiCl}_2} = 1,200 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $t_{\text{Ni}}^s = 0,394$). A Figura 84 apresenta as representações dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ de cujas inclinações foram calculados os números de transporte. Pode ser observado nesta Figura que são obtidas boas representações dos tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ e que as inclinações das linhas retas aumentam com a concentração de cloreto de amônio na solução. Na Figura 85 são apresentadas as curvas cronopotenciométricas a partir das quais foram determinados os tempos de transição empregados na representação de $\tau \times (C_0/l)^2$, por exemplo, para a solução de $\text{NiCl}_2 \text{ } 0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl } 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$. Pode ser observado nesta Figura que também são obtidas curvas cronopotenciométricas similares às obtidas anteriormente para as soluções simples, contendo somente um componente em solução, bem como tempos de transição bem definidos.

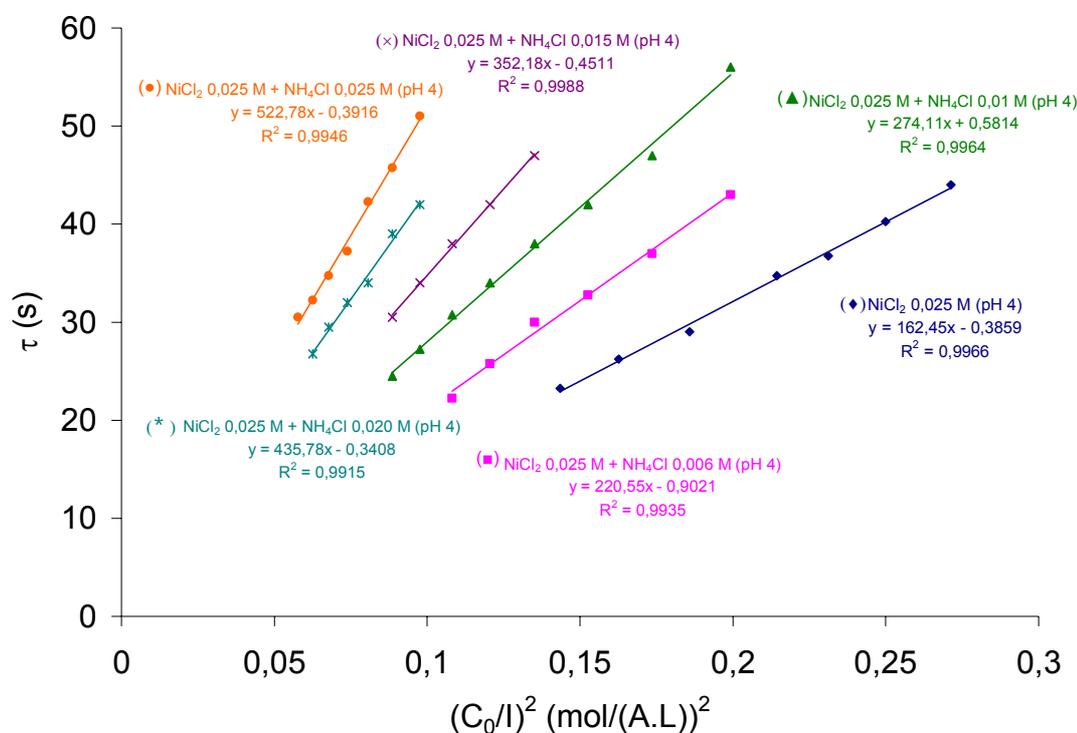


Figura 84. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ obtidos para soluções de $\text{NiCl}_2 \text{ } 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de NH_4Cl (0,006 – 0,025 mol.L^{-1}).

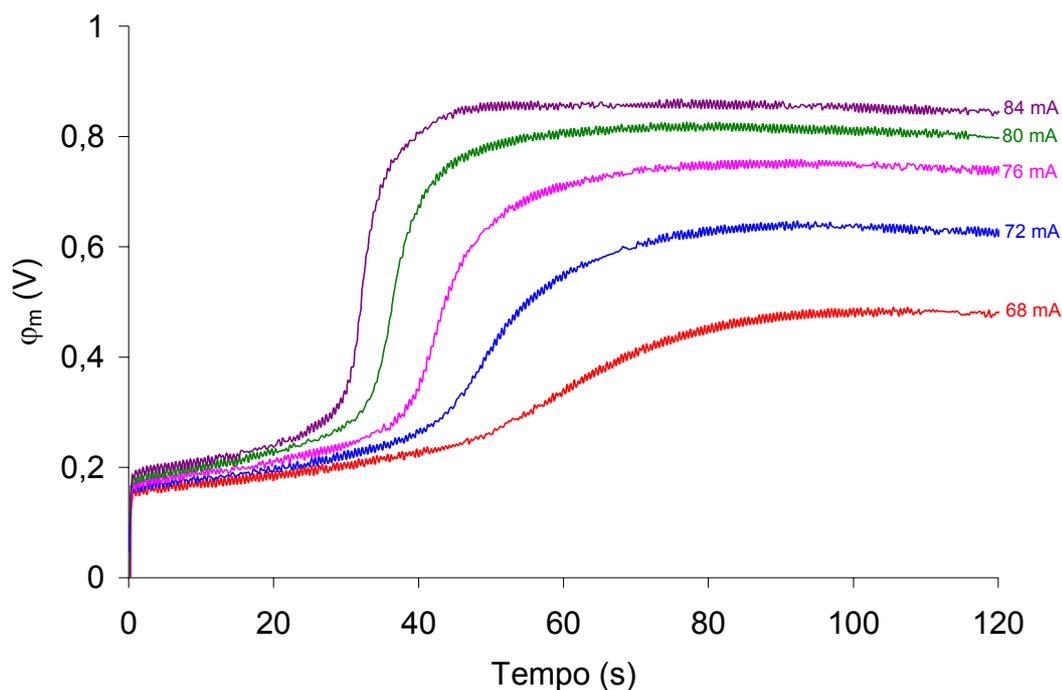


Figura 85. Curvas cronopotenciométricas obtidas com uma solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ + NH_4Cl $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ sob correntes superiores a limite.

O comportamento diferenciado apresentado pelos dois sistemas com relação a corrente limite e ao número de transporte do níquel na membrana, deve estar associado às características do segundo componente da mistura em solução. Como pode ser observado no diagrama de distribuição das espécies iônicas (Figura 86) em soluções diluídas contendo cloreto de níquel e ácido bórico, além dos compostos de níquel, passam a existir em solução o ácido bórico, H_3BO_3 , e o ânion monoborato, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, respectivamente na região ácida e na região alcalina. Como a pH 4 o ácido bórico deve estar sob a forma de H_3BO_3 nenhuma espécie iônica carregada positivamente deve ser transportada conjuntamente com o níquel através da membrana e assim o número de transporte do níquel na membrana permanece constante.

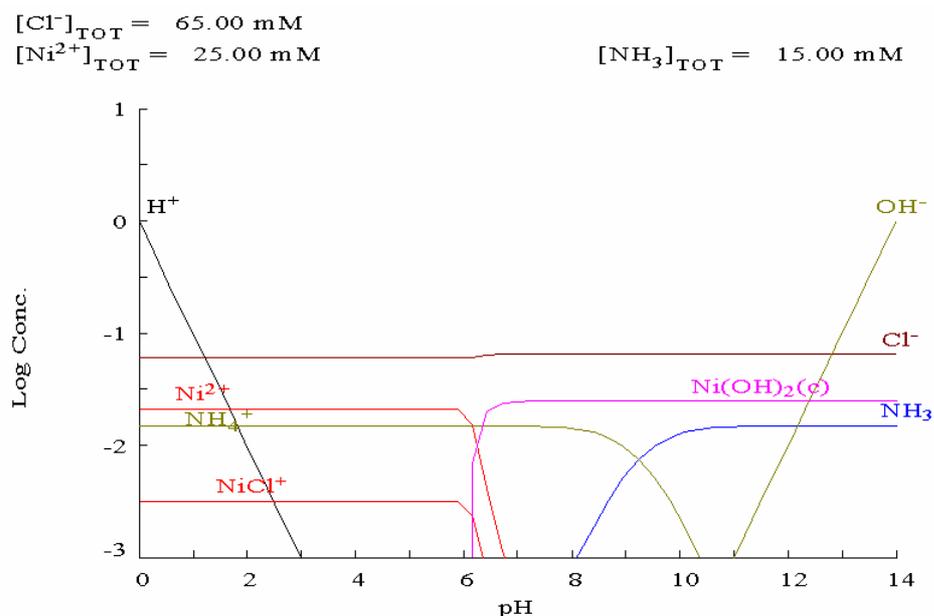


Figura 87. Diagrama de distribuição das espécies iônicas em uma solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ + NH_4Cl $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$.¹⁰⁵

As características do segundo componente da solução se faz notar claramente nas curvas cronopotenciométricas obtidas para uma mesma corrente aplicada. Como pode ser observado na Figura 88 as curvas cronopotenciométricas obtidas para as soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes concentrações de H_3BO_3 apresentam tempos de transição similares aos obtidos para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, quando uma mesma corrente é aplicada ($I = 62 \text{ mA}$). Uma vez que a adição de ácido bórico na solução de níquel não representa um aumento na concentração iônica de espécies carregadas positivamente na solução, o tempo necessário para que seja produzida a queda de concentração dos íons na interface membrana/solução a valores próximos a zero, a qual caracteriza o aparecimento do tempo de transição, deve ocorrer para um tempo semelhante, independente da presença ou não de ácido bórico na solução.

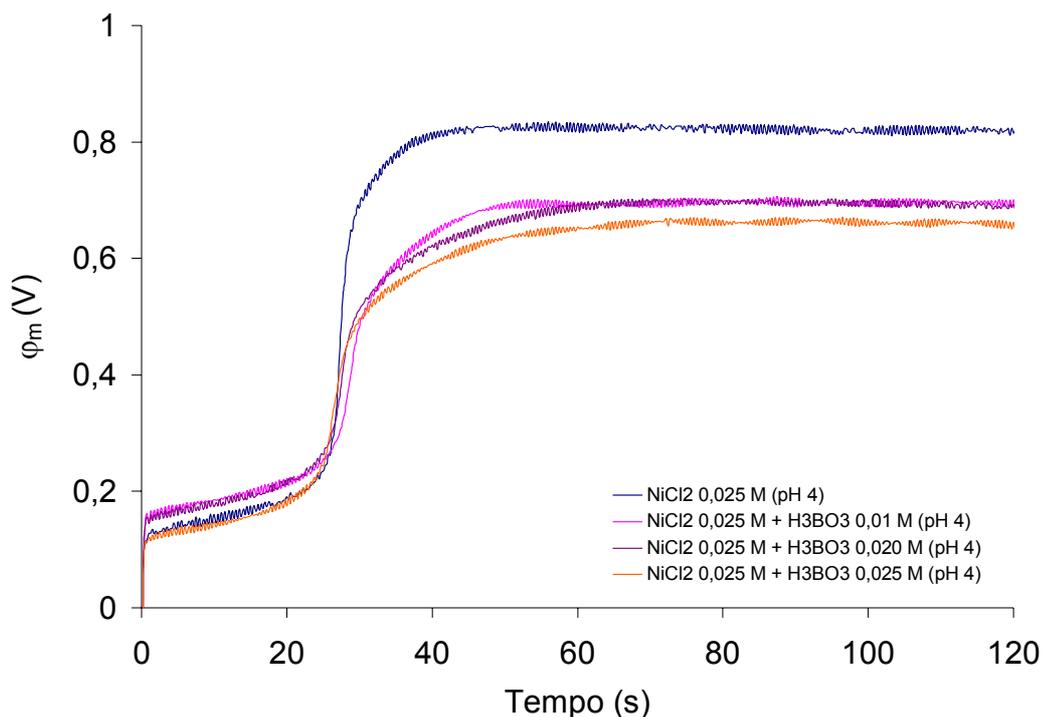


Figura 88. Curvas cronopotenciométricas obtidas para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes concentrações de H_3BO_3 a uma corrente de 62 mA .

Por outro lado, como pode ser observado no exemplo da Figura 89, a qual compara as curvas cronopotenciométricas obtidas para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl}$ $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$, a uma corrente de 52 mA , a presença de cloreto de amônio na solução conduz a tempos de transição maiores. Uma vez que a adição de cloreto de amônio na solução de níquel representa um aumento na concentração iônica de espécies carregadas positivamente na solução, um tempo maior é necessário para que seja produzida a queda de concentração dos íons na interface membrana/solução a valores próximos a zero.

Pode ser observado ainda, na Figura 90, onde se comparam as curvas cronopotenciométricas obtidas para as demais soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ($0,01 - 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$), quando uma mesma corrente é aplicada ($I = 80 \text{ mA}$), as curvas cronopotenciométricas demonstram que quanto maior a concentração de amônio na solução, maior é o tempo de transição observado.

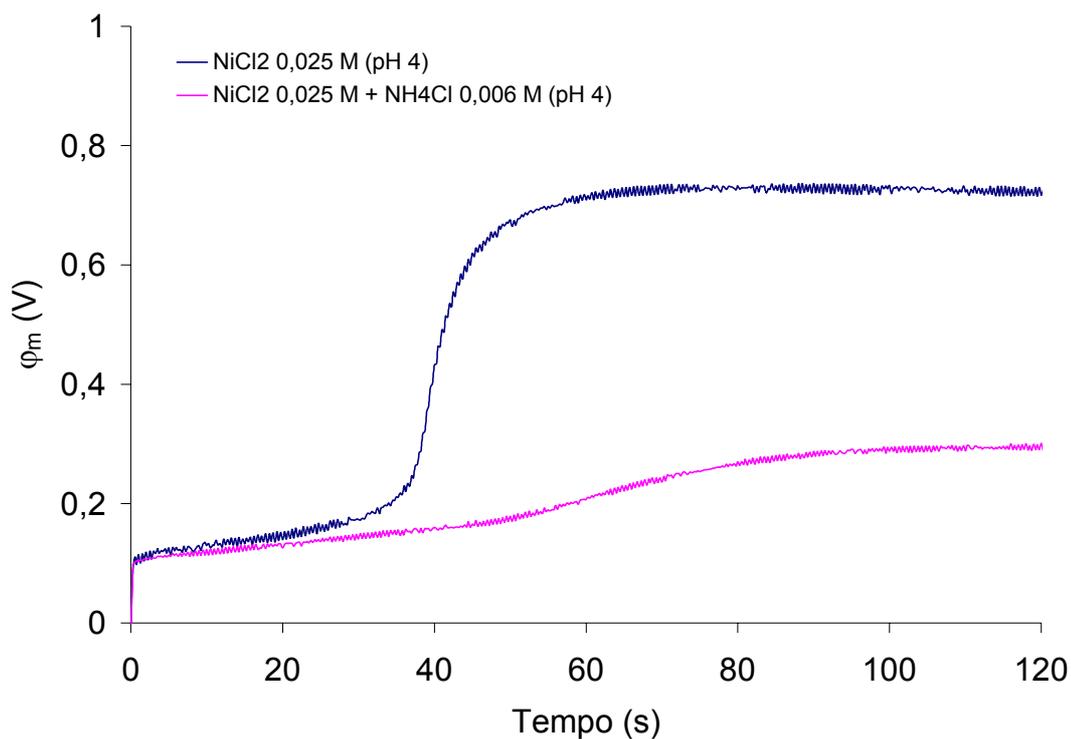


Figura 89. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ + NH_4Cl $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$ a uma corrente de 52 mA.

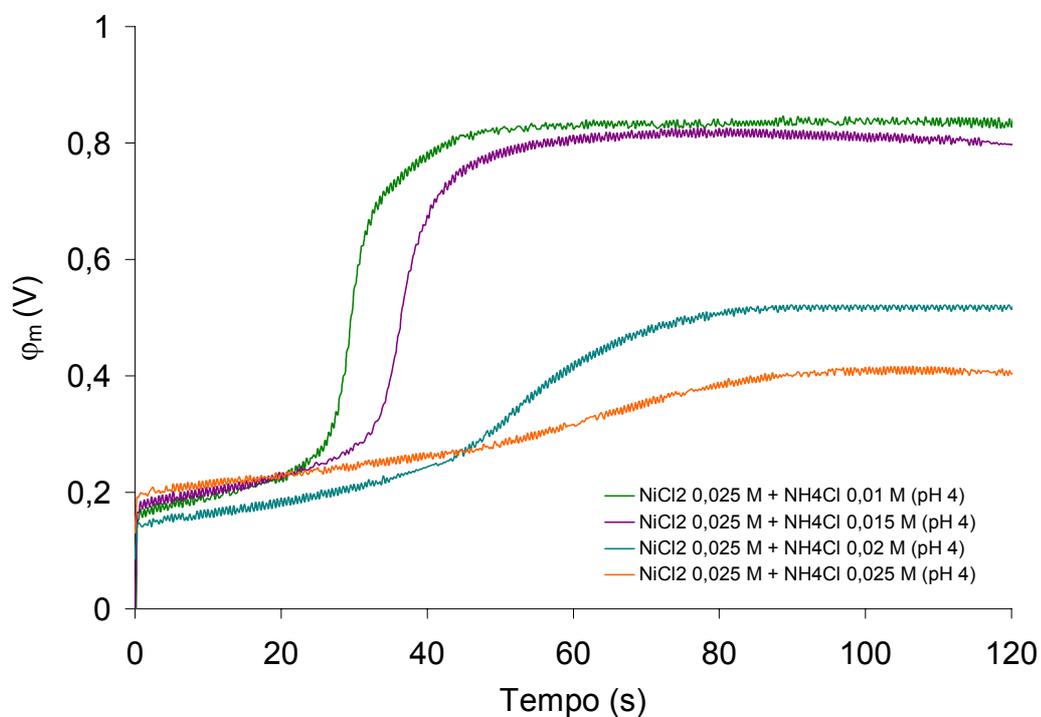


Figura 90. Curvas cronopotenciométricas obtidas para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes concentrações de NH_4Cl a uma corrente de 80 mA.

4.3.6.1.1 Determinação do número de transporte a partir do método de HITTORF

Para fins de comparação foi determinado o número de transporte do níquel através da membrana a partir do método clássico de HITTORF. Para estes experimentos foi aplicada uma corrente 70% inferior a corrente limite obtida nos dados cronopotenciométricos, por um período de 70 minutos, entre dois eletrodos de Ag/AgCl dispostos nas extremidades de uma célula eletroquímica de dois compartimentos. Em cada compartimento da célula foram empregados agitadores mecânicos, que permitem manter as condições hidrodinâmicas constantes e minimizar os efeitos da polarização por concentração. O número de transporte de níquel foi obtido relacionando a densidade de corrente, o tempo de ensaio e a mudança de concentração de níquel, do compartimento anódico para o compartimento catódico da célula, tal e como indicam as Equações 2.2 e 2.3, apresentadas na secção 2.2.3.1.

Como pode ser observado na Figura 91 o número de transporte do níquel na membrana obtido a partir dos dados cronopotenciométricos é similar ao obtido a partir do método de HITTORF para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (desvio padrão médio obtido nos ensaios de HITTORF $\pm 0,03$). No entanto para a mistura de $\text{NiCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (Figura 92) pode ser observado que, embora ambos métodos demonstrem a tendência de diminuição do número de transporte do níquel na membrana, os valores obtidos apresentam significativas diferenças.

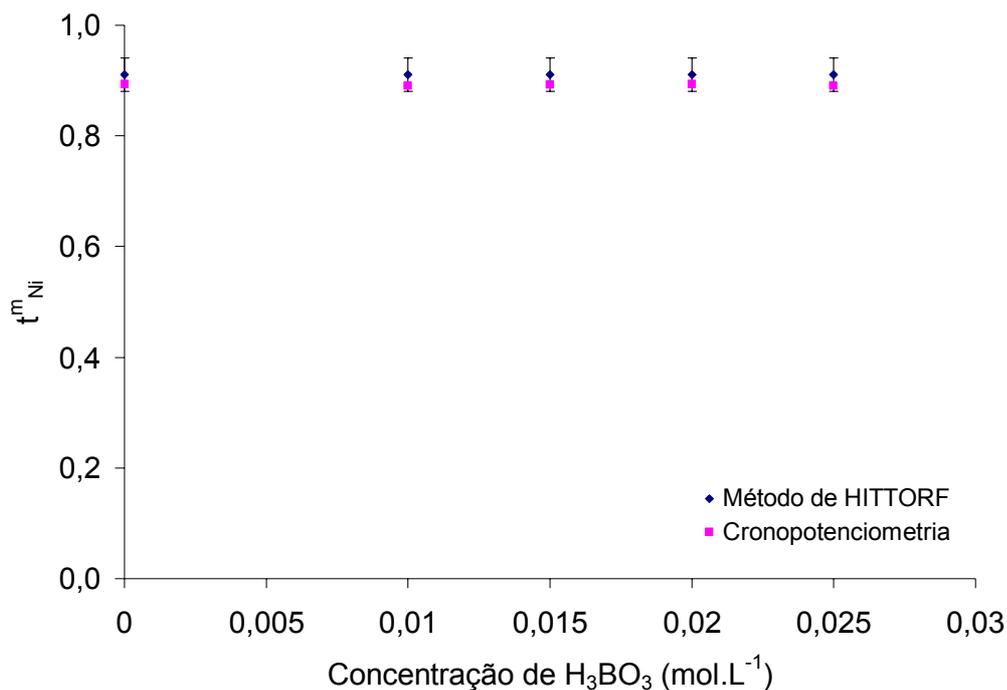


Figura 91. Números de transporte de níquel na membrana obtidos a partir da cronopotenciometria e do método de HITTORF (desvio padrão médio $\pm 0,03$) em função da concentração de H_3BO_3 em solução de $NiCl_2$ $0,025 mol.L^{-1}$.

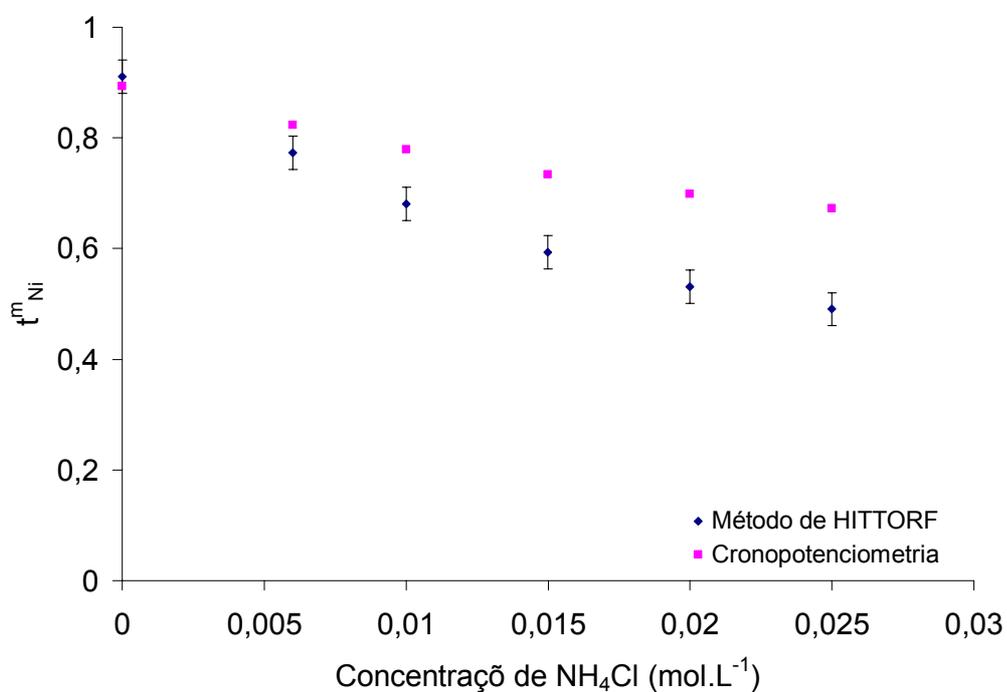


Figura 92. Números de transporte de níquel na membrana obtidos a partir da cronopotenciometria e do método de HITTORF (desvio padrão médio $\pm 0,03$) em função da concentração de NH_4Cl em solução de $NiCl_2$ $0,025 mol.L^{-1}$.

Esses resultados demonstram que a simples atribuição das propriedades do íon a que se deseja determinar o número de transporte (concentração, coeficiente de difusão e número de transporte do íon na solução) não permite uma determinação quantitativa do número de transporte deste íon quando este está associado a outros íons que também são transportados através da membrana. No entanto estes resultados demonstram que a cronopotenciometria pode ser empregada de maneira qualitativa para obter informações se o transporte iônico na membrana está sendo conduzido por um ou mais íons presentes em solução. Neste sentido V. K. Shahi e colaboradores, em trabalho realizado com uma membrana íon-seletiva catiônica em contato com soluções de HCl + Glicina investigaram a contribuição da glicina (Gly⁺) no transporte iônico através da membrana. Os autores sugerem que valores negativos de $\Delta(I\tau^{1/2})$ indicam que a glicina (Gly⁺) está contribuindo conjuntamente com os íons H⁺ para o transporte iônico na membrana. Os valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ foram obtidos a partir da seguinte relação: $\Delta(I\tau^{1/2}) = I\tau^{1/2} - (I\tau^{1/2})_{gly}$, onde $\Delta(I\tau^{1/2})$ representa a diferença nos valores de $I\tau^{1/2}$ sem e com a presença de glicina na solução. Os valores de $I\tau^{1/2}$ foram obtidos a partir do valor médio de $I\tau^{1/2}$ obtidos para um determinado intervalo de correntes. Segundo estes autores, assim como é previsto pela equação de Sand (Equação 2.12) que a representação de τ em função de $(C_0/I)^2$ deve ser uma linha reta passando pela origem, $I\tau^{1/2}$ deve ser constante e independente de I , tal e como pode ser observado na Equação 2.15. O valor de $I\tau^{1/2}$ pode ser obtido desta maneira a partir da média dos valores de $I\tau^{1/2}$ obtidos para diferentes valores de correntes desde que para o intervalo de correntes escolhido, $I\tau^{1/2}$ seja relativamente constante e independente de I .

$$I\tau^{1/2} = \frac{z_j F C_0 (\pi D)^{1/2}}{2(t_j^m - t_j^s)} \quad (2.15)$$

Representando $I\tau^{1/2}$ em função de I , para o mesmo intervalo de correntes empregado nas representações de τ em função de $(C_0/I)^2$, apresentadas anteriormente para as misturas Ni + H₃BO₃ (Figura 81) e Ni + NH₄Cl (Figura 84), foram obtidas as Figuras 93 e 94. Pode ser observado nestas Figuras, que em ambos os casos, $I\tau^{1/2}$ é relativamente constante e independente da corrente aplicada, tal e como sugerem V. K. Shahi e colaboradores⁸⁷ no trabalho realizado com soluções de HCl + Glicina.

Pode ser observado ainda que, no caso das misturas de Ni + H₃BO₃ (Figura 93), os valores de $I\tau^{1/2}$ são similares, independente da concentração de H₃BO₃ na solução. No caso das misturas de Ni + NH₄Cl (Figura 94), os valores de $I\tau^{1/2}$ aumentam com a concentração de NH₄Cl na solução.

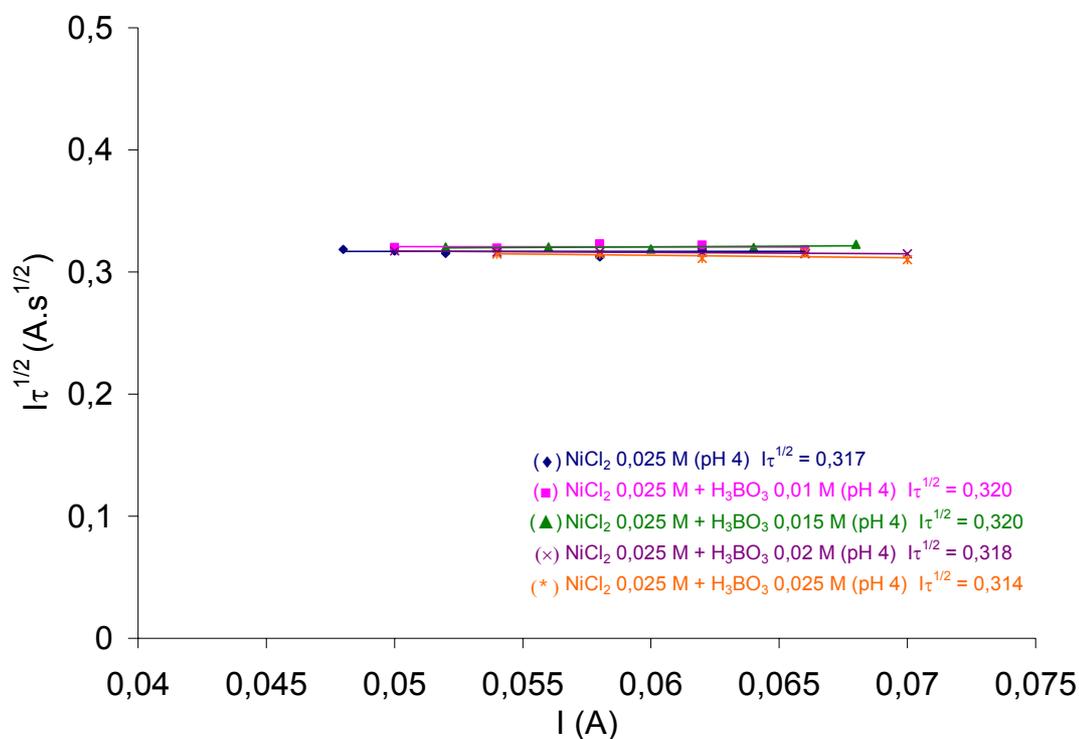


Figura 93. Representação de $I\tau^{1/2}$ em função de I para soluções de NiCl₂ 0,025 mol.L⁻¹ com diferentes concentrações de H₃BO₃ (0,01 – 0,025 mol.L⁻¹).

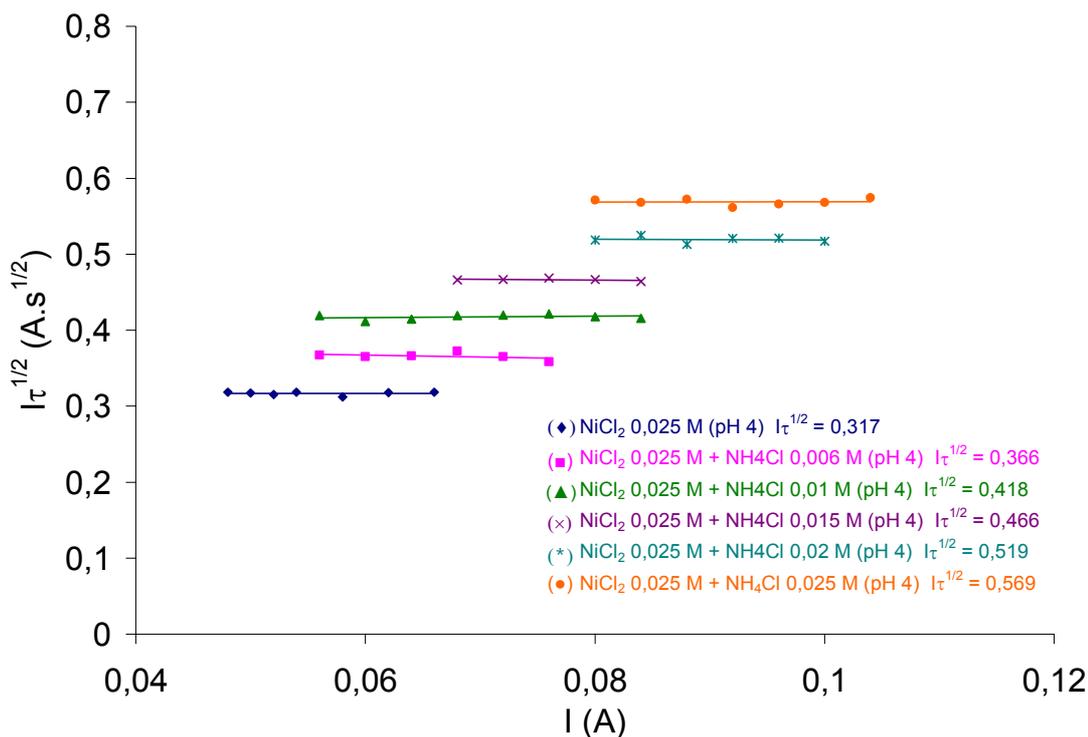


Figura 94. Representação de $I\tau^{1/2}$ em função de I para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ com diferentes concentrações de NH_4Cl ($0,006 - 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$).

Empregando os valores médios de $I\tau^{1/2}$ obtidos para o intervalo de correntes apresentados nas Figuras 93 e 94, com e sem a presença de H_3BO_3 ou NH_4Cl na solução de níquel, são obtidos os valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ apresentados nas Tabelas 15 e 16, adotando a relação $\Delta(I\tau^{1/2}) = I\tau^{1/2} - (I\tau^{1/2})_{\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ ou } \text{NH}_4\text{Cl}}$.

Tabela 15. Valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ obtidos para os diferentes sistemas de $\text{Ni} + \text{H}_3\text{BO}_3$.

Sistema	pH	$\Delta(I\tau^{1/2})$ ($\text{A.s}^{1/2}$)
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	4	-0,003
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$	4	-0,003
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$	4	-0,001
NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	4	0,003

Tabela 16. Valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ obtidos para os diferentes sistemas de Ni + NH₄Cl.

Sistema	pH	$\Delta(I\tau^{1/2})$ (A.s ^{1/2})
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,006 mol.L ⁻¹	4	-0,049
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,01 mol.L ⁻¹	4	-0,101
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,015 mol.L ⁻¹	4	-0,149
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,02 mol.L ⁻¹	4	-0,202
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,025 mol.L ⁻¹	4	-0,252

Pode ser observado nas Tabelas 15 e 16 que a diferença entre os valores de $I\tau^{1/2}$ sem e com a presença de ácido bórico na solução é praticamente igual a zero ($\Delta I\tau^{1/2} \sim 0$), enquanto a diferença entre os valores de $I\tau^{1/2}$ sem e com a presença de cloreto de amônio resulta em valores negativos. Com base nas considerações de V. K. Shahi e colaboradores, esses resultados indicam que, para o sistema de níquel com ácido bórico, somente níquel está sendo transportado através da membrana enquanto que, para o sistema de níquel com cloreto de amônio, o íon NH₄⁺ está contribuindo no transporte de corrente através da membrana.

Em outro trabalho realizado com misturas (RCOOH + RCOONa), G. Ramachandraiah e P. Ray sugerem uma interpretação diferente para sistemas contendo dois ou mais componentes em solução. Estes autores sugerem estimar o número de transporte da membrana para a mistura. Para isso sugerem empregar os valores das respectivas inclinações das retas obtidas relacionando $\tau \times (C_0/I)^2$ assumindo como C₀ a concentração da mistura. Da mesma maneira, o coeficiente de difusão do sal e o número de transporte do íon na solução empregados nos cálculos também devem corresponder à mistura. Para isso sugerem empregar as proporções de cada componente na solução multiplicadas respectivamente por seus valores de coeficiente de difusão e número de transporte na solução. Por exemplo, se consideramos o sistema Ni 0,025 mol.L⁻¹ + NH₄Cl 0,015 mol.L⁻¹, a concentração empregada para a representação de $\tau \times (C_0/I)^2$ deve ser de 0,040 mol.L⁻¹. Os valores do coeficiente de difusão e do número de transporte na solução devem ser obtidos a partir da seguinte relação: $D = 0,625 \cdot D(\text{NiCl}_2) + 0,375 \cdot D(\text{NH}_4\text{Cl})$; $t_j^s = 0,625 \cdot t_j^s(\text{Ni}^{2+}) + 0,375 \cdot t_j^s(\text{NH}_4^+)$. O valor de z (carga elétrica) também deve obedecer a relação:

$z = 0,625 \cdot z(\text{Ni}^{2+}) + 0,375 \cdot z(\text{NH}_4^+)$. Para este sistema os respectivos valores devem ser:
 $D = 1,422 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $t_j^s = 0,434$ e $z = 1,63$.

Representando τ em função de $(C_0/l)^2$, assumindo como C_0 a concentração das misturas de NiCl_2 $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com diferentes concentrações de NH_4Cl ($0,006 - 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) para o mesmo intervalo de correntes empregado nas representações de τ em função de $(C_0/l)^2$ apresentadas anteriormente na Figura 84, onde C_0 representa somente a concentração de níquel nas soluções, é obtida a Figura 95. Empregando os valores das inclinações das linhas obtidas nesta Figura, bem como os valores dos coeficientes de difusão, dos números de transporte na solução e da carga elétrica estimados para cada mistura, são obtidos os números de transporte apresentados na Tabela 17.

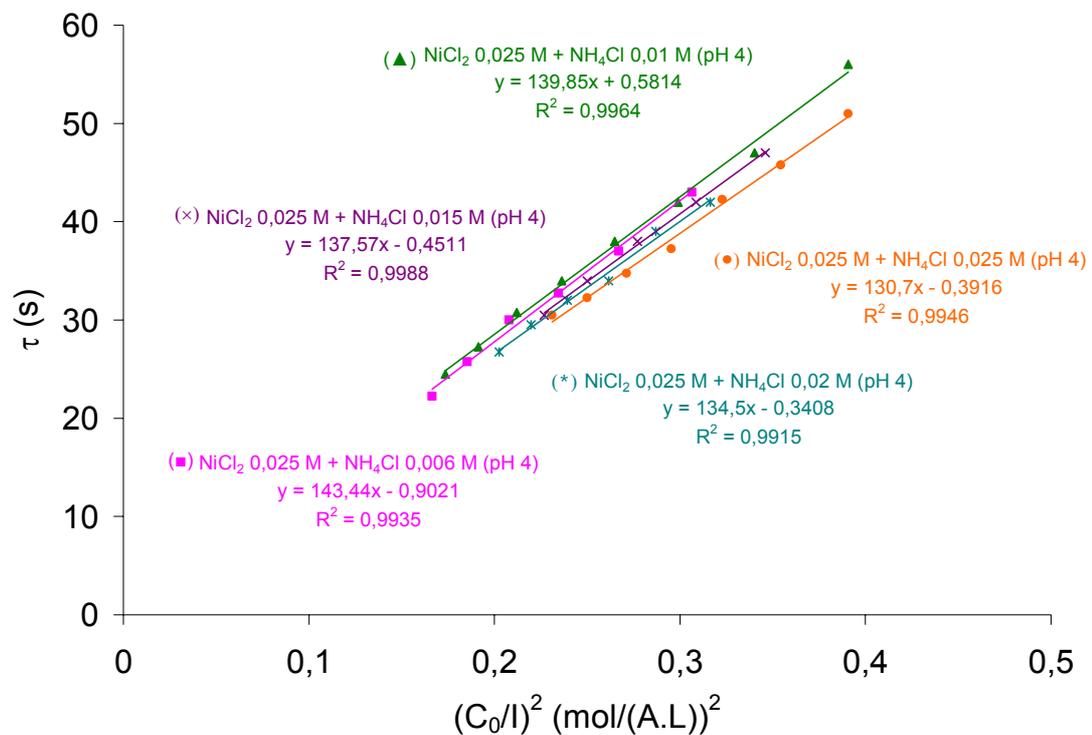


Figura 95. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ obtidos para soluções de NiCl_2 $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH 4) com diferentes concentrações de NH_4Cl ($0,006 - 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), assumindo como C_0 a concentração das misturas.

Tabela 17. Números de transporte da membrana íon-seletiva catiônica em contato com as misturas de Ni – NH₄Cl.

Sistema	$D_s \cdot 10^{-5}$ (cm ² .s ⁻¹)	$t_{Mistura}^s$	z	Inclinação (s.(A.L) ² /mol ²) ^a	$t_{Mistura}^m$ ^b
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,006 mol.L ⁻¹	1,309	0,415	1,81	143,44	0,919
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,01 mol.L ⁻¹	1,368	0,425	1,71	139,85	0,917
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,015 mol.L ⁻¹	1,422	0,434	1,63	137,57	0,917
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,02 mol.L ⁻¹	1,470	0,441	1,56	134,50	0,916
NiCl ₂ 0,025 mol.L ⁻¹ + NH ₄ Cl 0,025 mol.L ⁻¹	1,511	0,446	1,50	130,70	0,916

^a desvio padrão médio (± 1)

^b desvio padrão médio (± 0,002)

Pode ser observado nesta Tabela que a membrana apresenta números de transporte superiores a 0,9 para todos os sistemas avaliados. Isso indica que apesar de existir uma competição entre os íons no transporte de corrente através da membrana, esta mantém sua permesseltividade ao transporte dos íons carregados positivamente.

Uma vez estimado o número de transporte da membrana em contato com a mistura de Ni-NH₄ e o número de transporte de níquel na membrana (determinado pelo método de HITTORF) pode ser estimado também o número de transporte do íon amônio na membrana a partir da seguinte relação:

$$t_{NH_4}^m = t_{Mistura}^m - t_{Ni}^m$$

Uma vez determinado o número de transporte de amônio na membrana pode ser realizada uma avaliação da competição entre o íon níquel e o amônio em função da concentração de NH₄Cl na solução. Como pode ser observado na Figura 96 enquanto o número de transporte do níquel diminui com o aumento da concentração de NH₄Cl na solução o transporte do íon amônio aumenta. Para uma mesma concentração molar de níquel e amônio em solução pode ser observado que o número de transporte do níquel é um pouco superior ao número de transporte do íon amônio.

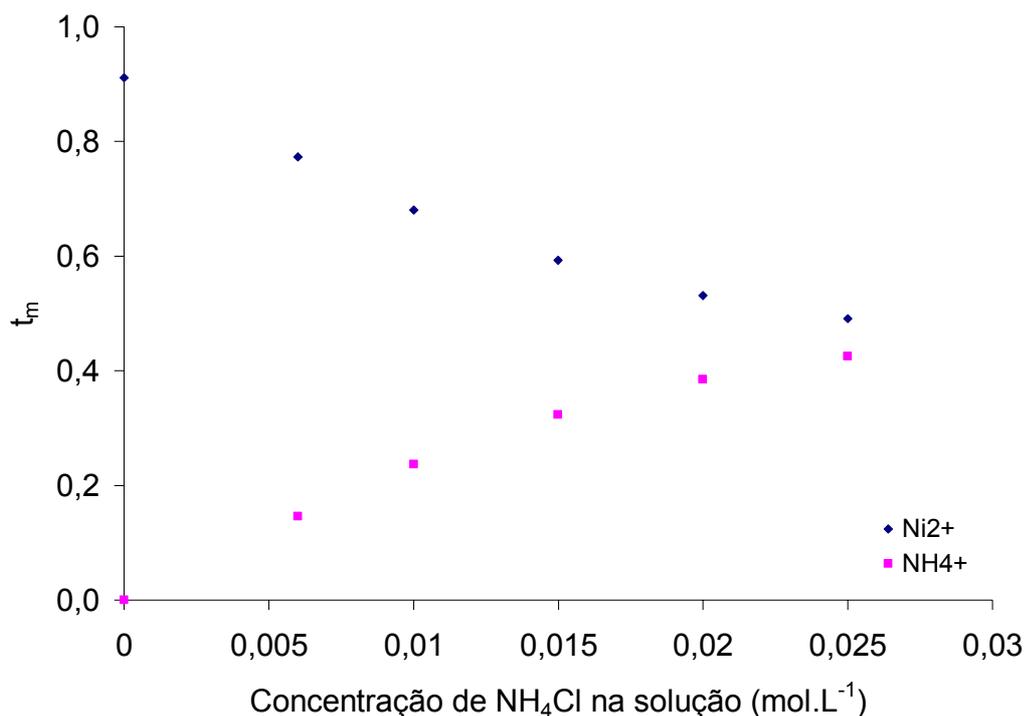


Figura 96. Números de transporte de níquel e amônio na membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 em função da concentração de NH₄Cl na solução.

Estes resultados concordam com o trabalho realizado por M. Taky e colaboradores¹¹⁰ onde avaliam as propriedades de transporte de uma membrana catiônica em contato com misturas de Zn-H₂SO₄. Neste trabalho sugerem que em condições de equilíbrio (sem corrente) ou próximas às condições de equilíbrio (densidades de correntes baixas) o transporte iônico na membrana é governado pela preferência dos grupos funcionais da membrana pelos cátions divalentes da solução. Com o aumento da densidade de corrente, as condições de equilíbrio não são mais respeitadas a preferência da membrana é revertida, conduzindo a um transporte preferencial dos íons monovalentes.

4.3.6.2 Soluções com base na composição do banho Ni-Zn-P

Uma vez determinado o comportamento da membrana em contato com soluções contendo dois componentes em solução foi estudado o comportamento da membrana em contato com soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂, preparadas com base na composição do banho de Ni-Zn-P (Tabela 2). Para estes ensaios foram empregadas as soluções apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18. Soluções empregadas na avaliação do comportamento da membrana em contato com soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂, preparadas com base na composição do banho de Ni-Zn-P (Tabela 2).

Solução	Composição (mol.L ⁻¹)			
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	NaH ₂ PO ₂
Ni-Zn	0,025	0,007		
Ni-Zn-NH ₄	0,025	0,007	0,006	
Ni-Zn-NH ₄ -P	0,025	0,007	0,006	0,012

Os resultados obtidos demonstram que assim como para as misturas de Ni-NH₄, a corrente limite aumenta de acordo com o aumento da concentração iônica da solução como mostra a Figura 97. Correntes limites de 58, 62 e 80 mA foram obtidas respectivamente para as soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-P. Os resultados apresentados para Ni representam os dados obtidos anteriormente para a solução de NiCl₂ 0,025 mol.L⁻¹ (pH 4).

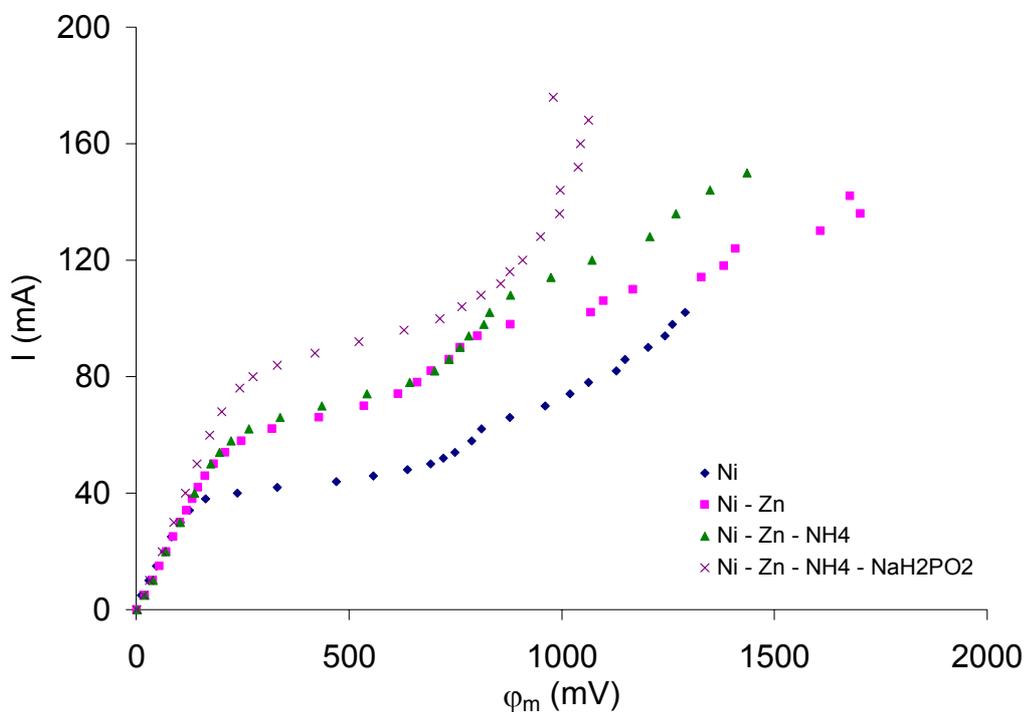


Figura 97. Curvas corrente-potencial obtidas para soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂.

Pode ser observado também que todos os componentes da solução contribuem no transporte iônico na membrana. Como pode ser observado na Tabela 19, ocorre um aumento nos valores negativos de $\Delta(I\tau^{1/2})$ de acordo com a adição dos diferentes componentes da mistura.

Tabela 19. Valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$ obtidos para misturas de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂, adotando a relação $\Delta(I\tau^{1/2}) = I\tau^{1/2} - (I\tau^{1/2})_{MISTURA}$.

Sistema	pH	$\Delta(I\tau^{1/2})$ (A.s^{1/2})
Ni - Zn	4	-0,095
Ni - Zn - NH ₄	4	-0,141
Ni - Zn - NH ₄ - NaH ₂ PO ₂	4	-0,246

Os valores de $\Delta(I\tau^{1/2})$, assim como para o caso das misturas de NiCl₂-NH₄Cl apresentados anteriormente, foram obtidos a partir da relação $\Delta(I\tau^{1/2}) = I\tau^{1/2} - (I\tau^{1/2})_{MISTURA}$, assumindo como $I\tau^{1/2}$ o valor médio de $I\tau^{1/2}$ obtido para um determinado intervalo de correntes. As representações de $I\tau^{1/2}$ em função de I para as soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂ e os respectivos valores de $I\tau^{1/2}$ obtidos, podem ser observados na Figura 98.

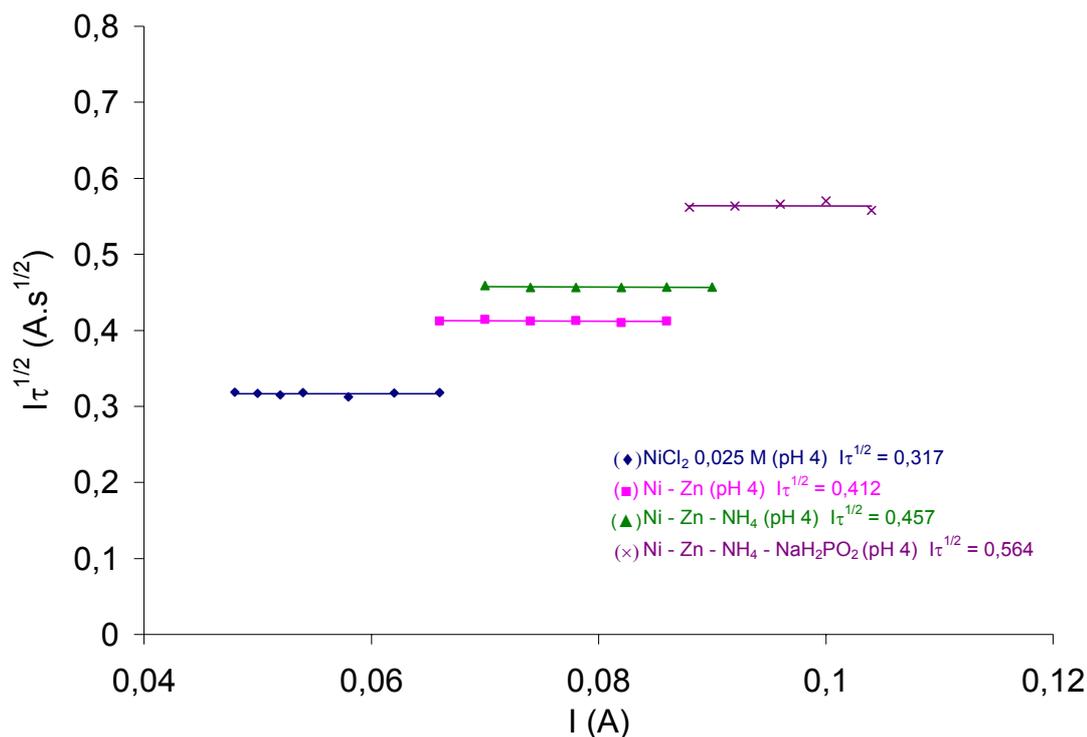


Figura 98. Representações de $I\tau^{1/2}$ em função de I para as soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂.

As Figuras 99, 100 e 101 representam as curvas cronopotenciométricas correspondentes ao intervalo de correntes empregados nas representações de $I\tau^{1/2}$ em função de I da Figura 98. Pode ser observado nestas Figuras que também são obtidas curvas cronopotenciométricas similares às obtidas anteriormente para as soluções contendo dois componentes, bem como tempos de transição bem definidos. Comparando estas Figuras, pode ser observado ainda que, para correntes similares, conforme aumenta o número de componentes da solução e, portanto, a quantidade total de espécies iônicas, o tempo de transição aumenta.

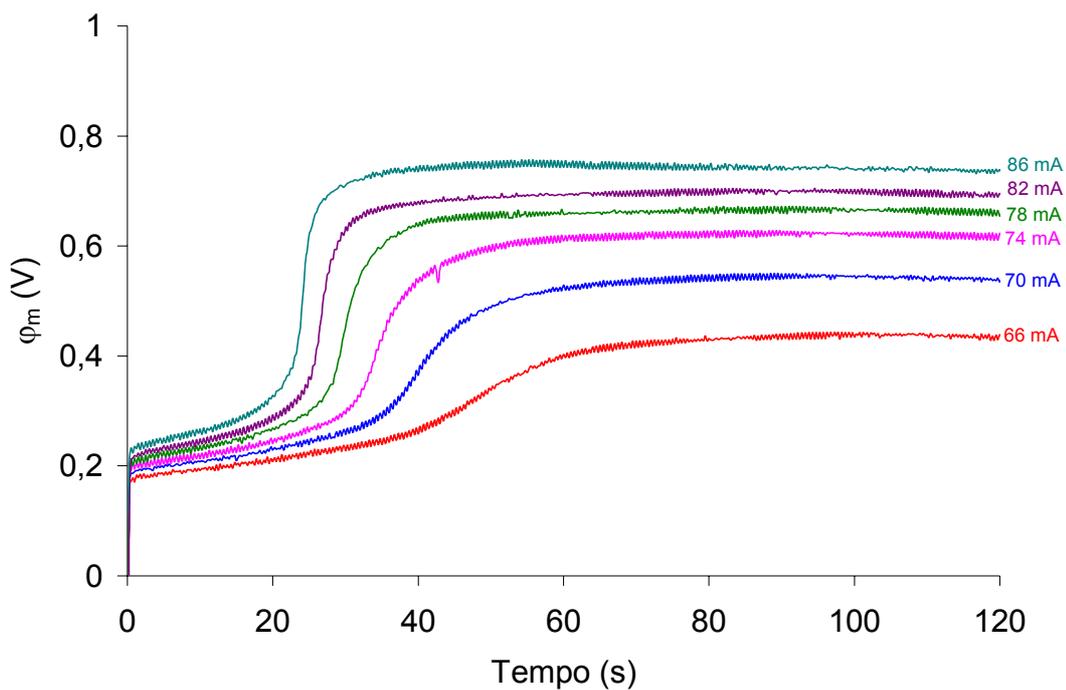


Figura 99. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a mistura Ni-Zn sob correntes superiores a limite.

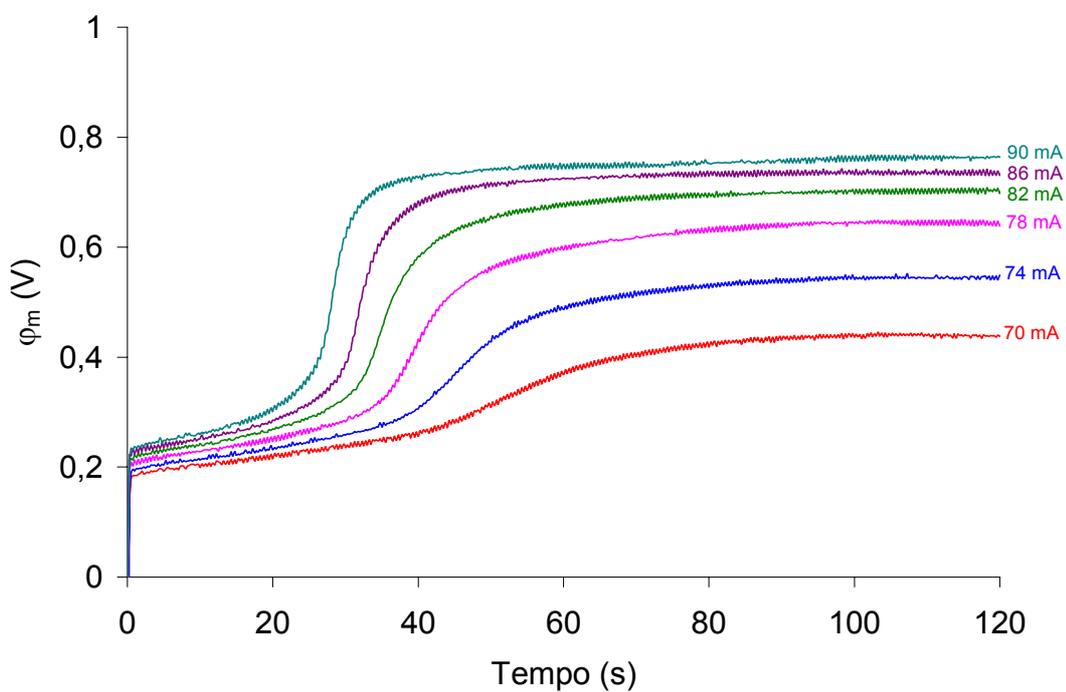


Figura 100. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a mistura Ni-Zn-NH₄ sob correntes superiores a limite.

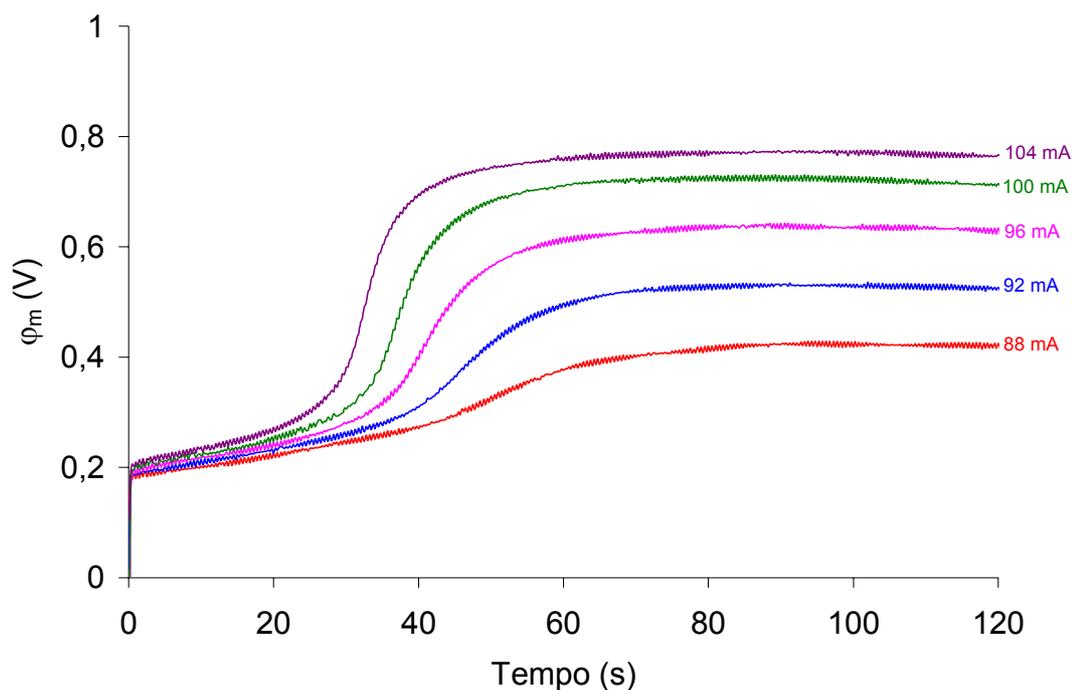


Figura 101. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a mistura Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂ sob correntes superiores a limite.

Uma vez que todos os componentes presentes nas misturas contribuem no transporte iônico na membrana, foram calculados os números de transporte da membrana em contato com as misturas. Para isso, foram empregados os valores das inclinações das linhas retas obtidas relacionando τ em função de $(C_0/I)^2$, assumindo como C_0 a concentração da mistura, assim como os valores dos coeficientes de difusão, dos números de transporte na solução e da carga elétrica estimados para cada mistura. Na Figura 102 podem ser observadas as representações de τ em função de $(C_0/I)^2$ e os respectivos valores das inclinações das linhas retas obtidos. Na Tabela 20 podem ser observados os valores dos números de transporte da membrana em contato com as misturas, calculados a partir das inclinações das linhas retas obtidas na Figura 102, bem como os valores dos coeficientes de difusão, dos números de transporte na solução e da carga elétrica estimados para cada sistema e empregados nos cálculos do número de transporte.

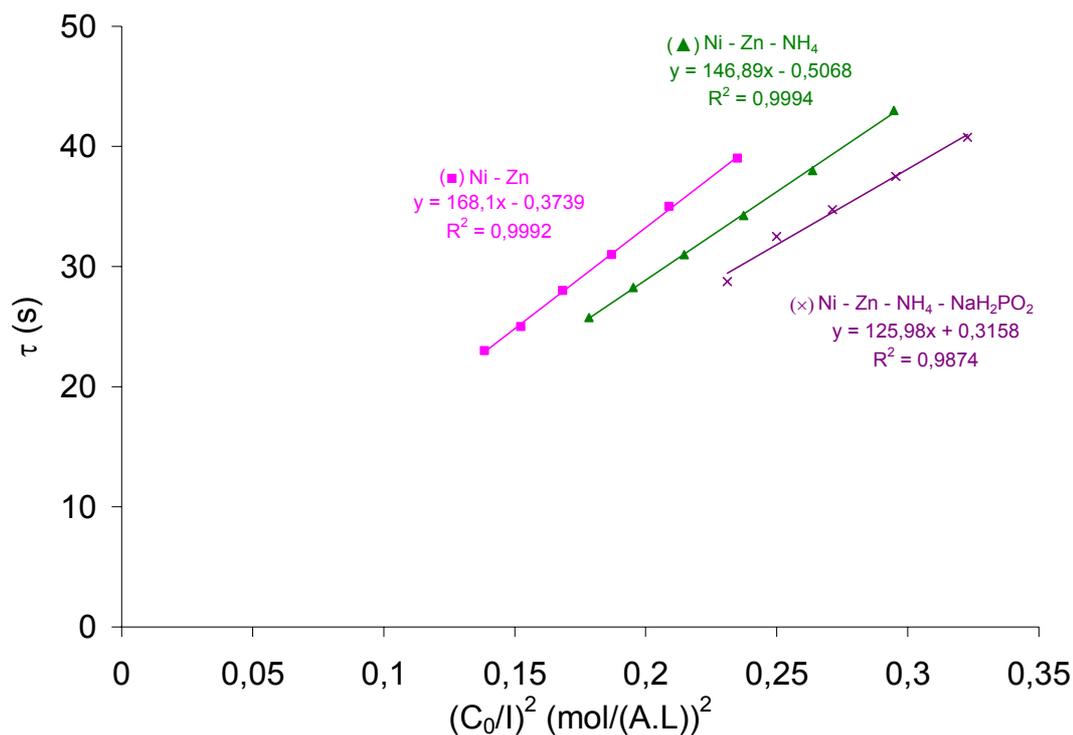


Figura 102. Tempos de transição em função de $(C_0/l)^2$ obtidos para soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂, assumindo como C₀ a concentração das misturas.

Tabela 20. Números de transporte da membrana íon-seletiva catiônica em contato com as misturas de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂.

Sistema	$D_s \cdot 10^{-5}$ (cm ² ·s ⁻¹)	$t_{Mistura}^s$	z	Inclinação (s·(A·L) ² /mol ²) ^a	$t_{Mistura}^m$ ^b
Ni-Zn	1,210	0,397	2	168,10	0,891
Ni-Zn-NH ₄	1,298	0,414	1,84	146,93	0,917
Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂	1,307	0,425	1,64	125,98	0,911

^a desvio padrão médio (± 1)

^b desvio padrão médio ($\pm 0,002$)

Como pode ser observado nesta Tabela, a membrana apresenta números de transporte de aproximadamente 0,9 para todos os sistemas avaliados. Isso, assim como para as misturas de NiCl₂-NH₄Cl, indica que, apesar de existir uma competição entre os íons no transporte de corrente através da membrana, esta mantém sua permesseltividade ao transporte dos íons carregados positivamente.

Empregando o método de HITTORF pode ser determinado o transporte iônico na membrana correspondente ao íon níquel. Como pode ser observado na Tabela 21 o transporte de níquel na membrana diminui com a presença das outras espécies iônicas em solução, assim como observado anteriormente para o sistema Ni-NH₄. No entanto, para este sistema, quando a soma da concentração molar das outras espécies iônicas é igual a concentração molar de níquel na solução, o transporte do níquel na membrana é significativamente inferior. Os números de transporte de zinco e das misturas Zn-NH₄ e Zn-NH₄-NaH₂PO₂ na membrana foram obtidos a partir da mesma relação empregada para o sistema Ni-NH₄:

$$t_{Zn}^m = t_{Mistura}^m - t_{Ni}^m$$

$$t_{Zn-NH_4}^m = t_{Mistura}^m - t_{Ni}^m$$

$$t_{Zn-NH_4-NaH_2PO_2}^m = t_{Mistura}^m - t_{Ni}^m$$

Tabela 21. Números de transporte de Ni, Zn, Zn-NH₄ e Zn-NH₄-Na através da membrana IONICS 67-MR-412 em contato com soluções de Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂.

Sistema	Ni	Zn	Zn-NH ₄	Zn-NH ₄ -Na
Ni	0,911			
Ni-Zn	0,702	0,189		
Ni-Zn-NH ₄	0,553		0,364	
Ni-Zn-NH ₄ -NaH ₂ PO ₂	0,388			0,523

Do ponto de vista da eletrodialise pode-se dizer que a membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 é uma membrana adequada para o tratamento de soluções aquosas caracterizadas pela presença não só de níquel como também de soluções de níquel co-existindo com ácido bórico, cloreto de amônio, cloreto de zinco e hipofosfito de sódio, uma vez que esta mantém uma boa permesseltividade para todos os sistemas avaliados.

A adição de ácido bórico à solução de níquel, em particular, apresenta ainda uma característica adicional extremamente positiva para o emprego da eletrodialise. Além deste ácido não interferir no transporte do níquel na membrana, os resultados obtidos demonstram que o fenômeno secundário da dissociação da água, o qual leva a precipitação do hidróxido metálico, e o comportamento bipolar do sistema podem ser minimizados ou então evitados dependendo da concentração de ácido bórico na solução. Como mostra a Figura 103 para a solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4), o aumento do potencial da membrana, que caracteriza o aumento da resistência desta devido ao precipitado de Ni(OH)_2 , bem como o comportamento bipolar, que caracteriza a dissociação da água na junção bipolar formada pelo hidróxido metálico e a membrana, começam a aparecer em aproximadamente 70 mA ($\sim 1,8$ vezes a corrente a limite). Com a adição de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_3BO_3 à solução este comportamento aparece a correntes mais elevadas ($\sim 94 \text{ mA}$), aproximadamente 2,5 vezes a corrente limite, como mostra a Figura 104. Para soluções mais concentradas em ácido bórico ($0,015 - 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$) este comportamento não é observado mesmo a correntes 2,9 vezes a corrente limite como mostra a Figura 105.

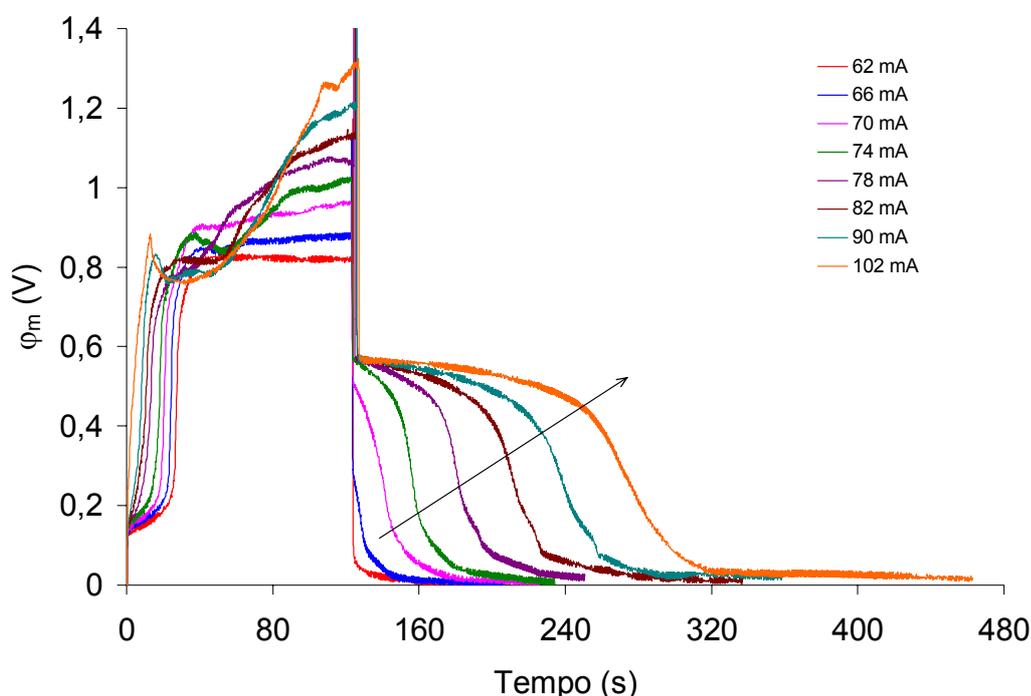


Figura 103. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de NiCl_2 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4).

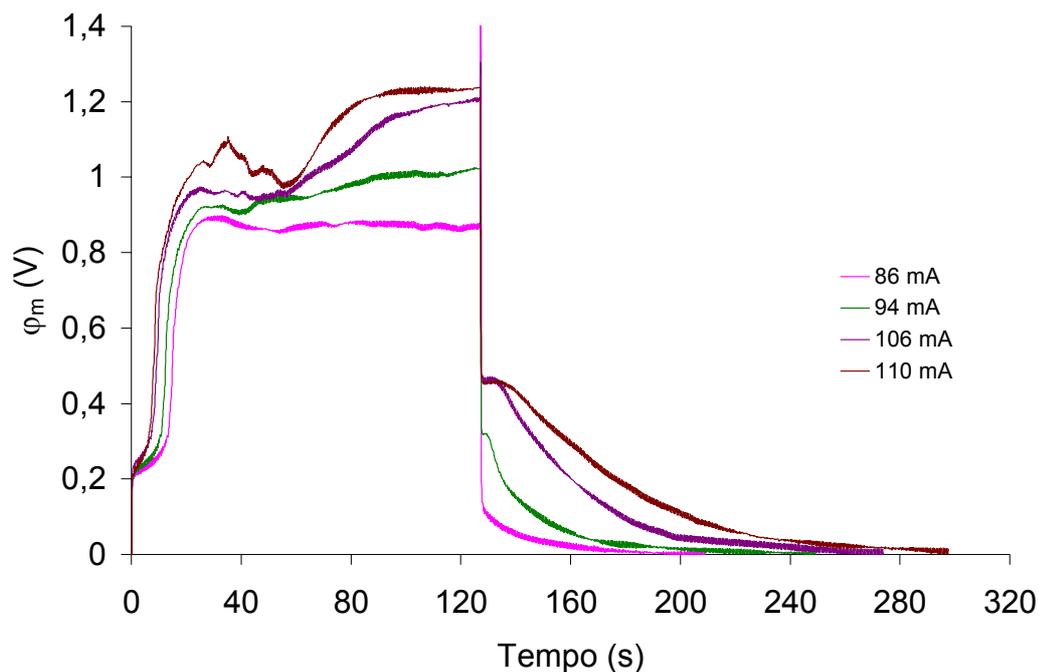


Figura 104. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de NiCl_2 0,025 + H_3BO_3 0,01 mol.L⁻¹ (pH 4).

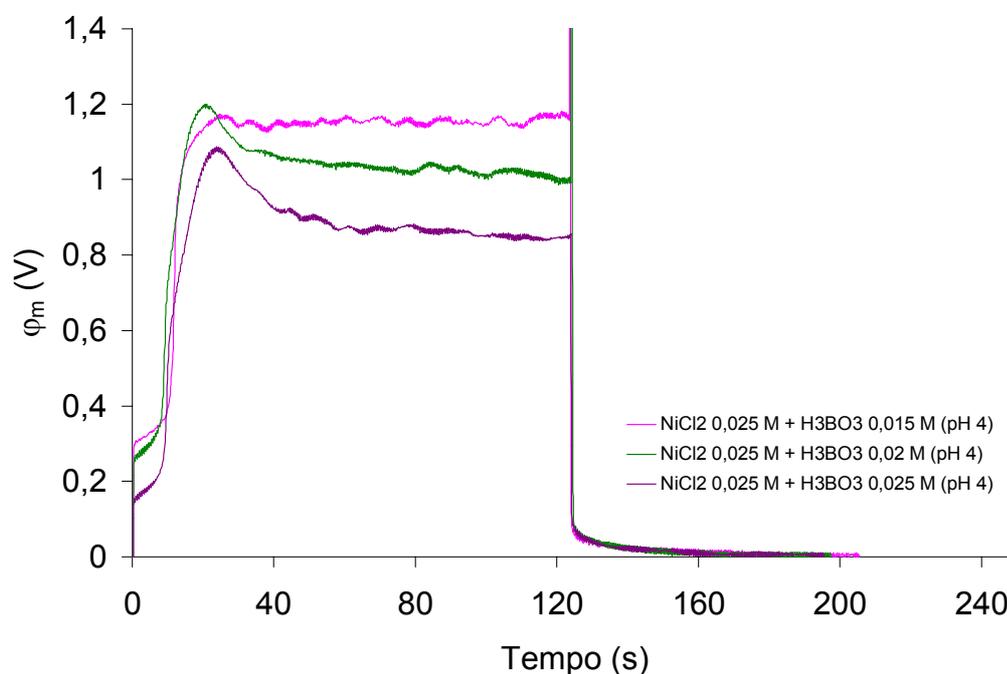


Figura 105. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a uma corrente de 110 mA (correspondente a região 3 da curva corrente-potencial) para soluções de NiCl_2 0,025 mol.L⁻¹ (pH 4) com diferentes concentrações de H_3BO_3 (0,015 – 0,025 mol.L⁻¹).

Este comportamento deve estar associado às propriedades tamponantes do ácido bórico. Uma vez presente em solução este ácido deve ser dissociado preferencialmente conduzindo a um abastecimento de íons H^+ e $B(OH)_4^-$ na camada limite de difusão a correntes onde é possível a ocorrência da dissociação da água estabilizando o pH na interface membrana/solução. Devido ao abastecimento de prótons adicionais pela dissociação do ácido bórico na camada limite a corrente para a dissociação da água deve exceder os valores de corrente quando este não está presente¹¹¹⁻¹¹².

Em eletrodialise é comum operar o sistema a correntes abaixo da corrente limite com o objetivo de evitar a dissociação da água e a precipitação de hidróxidos metálicos sobre a superfície da membrana. No entanto, a contínua remoção dos íons da solução pode levar o sistema a alcançar a corrente limite e conseqüentemente a dissociação da água e a precipitação do hidróxido metálico. Esta característica limita a remoção dos íons da solução a valores nem sempre muito significativos. Com a presença de ácido bórico na solução pode ser estimado que uma maior quantidade de íons possa ser removida antes que seja produzida a dissociação da água e conseqüentemente a precipitação do hidróxido de níquel sobre a superfície da membrana aumentando a eficiência do processo de eletrodialise.

Para os demais sistemas, embora o comportamento associado à dissociação da água seja observado a correntes mais elevadas que a observada para a solução de $NiCl_2$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 4), este ocorre aproximadamente a uma mesma relação I/I_{lim} ($I \sim 1,8$ vezes I_{lim}), como pode ser observado no exemplo da Figura 106, para a solução de $Ni-NH_4Cl$ $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ ($I_{lim} = 60 \text{ mA}$); ou ainda a uma relação I/I_{lim} menor ($\sim 1,5$ vezes a corrente limite), como pode ser observado no exemplo da Figura 107, para a solução de $Ni-Zn-NH_4-NaH_2PO_2$ ($I_{lim} = 80 \text{ mA}$). Isso indica que, para que estes sistemas ($Ni-NH_4$ e $Ni-Zn-P$), a precipitação do hidróxido de níquel sobre a superfície da membrana deve limitar a remoção das espécies iônicas presentes nestas soluções a uma mesma proporção que a remoção de íons níquel de uma solução de $NiCl_2$.

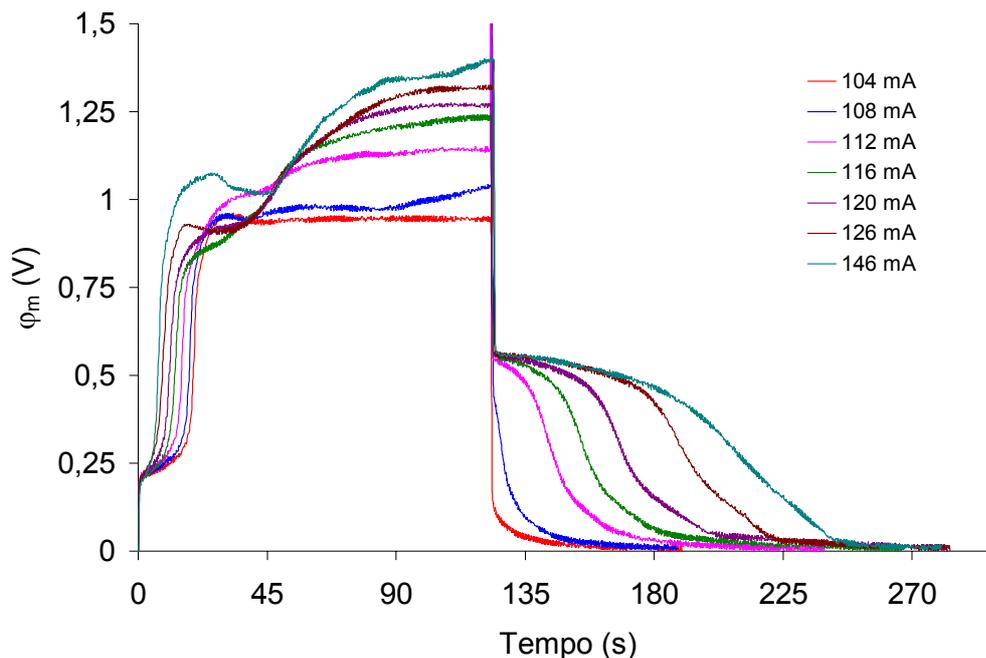


Figura 106. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de NiCl_2 0,025 + NH_4Cl 0,015 mol.L^{-1} (pH 4).

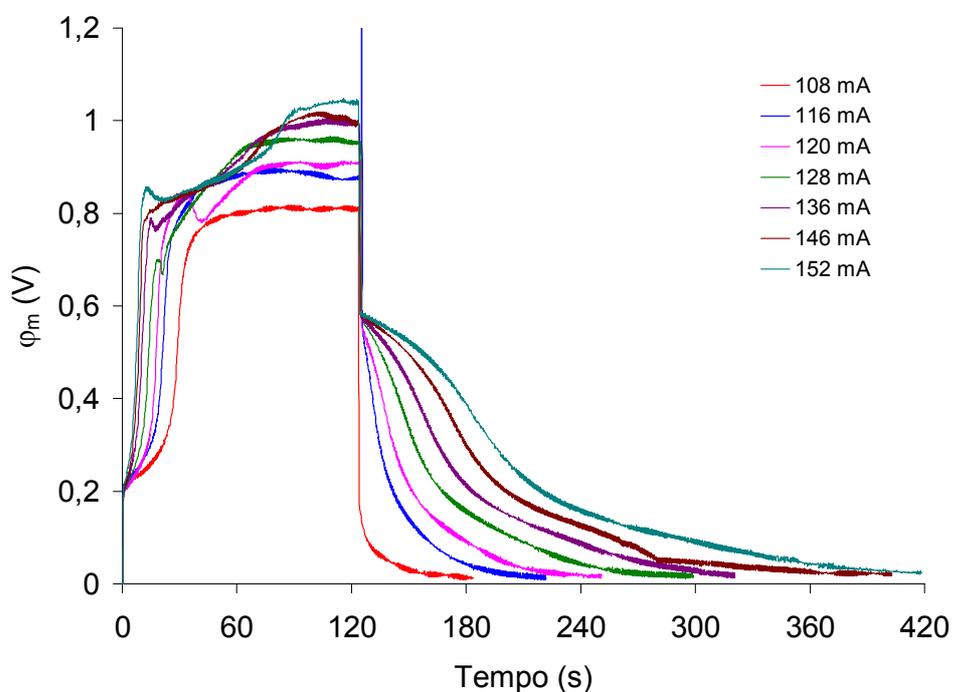


Figura 107. Curvas cronopotenciométricas completas obtidas a diferentes correntes correspondentes a região 3 da curva corrente-potencial para uma solução de $\text{Ni-Zn-NH}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_2$ (pH 4).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível determinar as propriedades de transporte dos íons metálicos, níquel, cobre, zinco, cobalto e manganês, em meio sulfato e cloreto, através da membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 a partir dos dados cronopotenciométricos, desde que as reações de oxidação da água que ocorrem no ânodo sejam evitadas. Para íons sódio em meio cloreto, estas reações não são críticas e podem ser obtidas informações a respeito da heterogeneidade da membrana empregando uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite, desde que se conheça previamente o número de transporte do íon sódio na membrana. Para os íon metálicos é necessário utilizar uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite ou uma célula de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl.

Estudos realizados com uma solução de NaCl demonstram que a membrana íon-seletiva catiônica empregada possui aproximadamente 90,1% de regiões condutoras. A região não-condutora corresponde ao reforço estrutural de acrílico da membrana. Estes estudos demonstram também que quanto mais regiões não-condutoras estão presentes na membrana, menor o valor da corrente limite e maior a extensão do patamar que corresponde a corrente limite. Este comportamento pode ser atribuído a uma distribuição não-uniforme da corrente na superfície da membrana devido a presença de regiões condutoras e não-condutoras na membrana associado a uma distribuição não-uniforme da espessura da camada limite de difusão.

Para todos os metais avaliados, os valores das correntes limites obtidos são menores em meio sulfato que em meio cloreto enquanto que os números de transporte dos íons na membrana são maiores em meio sulfato que em meio cloreto. Este comportamento deve estar associado à distribuição das espécies iônicas em solução. Para uma solução de MeCl_2 o íon metálico está 100% dissociado sob a forma de íons carregados positivamente (Me^{2+} e MeCl^+) prevalecendo a espécie iônica Me^{2+} . Para uma solução de MeSO_4 , passa a co-existir em solução o par iônico MeSO_4 , diminuindo a quantidade da espécie iônica Me^{2+} cruzando a membrana.

Considerando os dados obtidos em meio cloreto, onde os metais devem estar totalmente ionizados, pode ser observado que todos os metais apresentam números de transporte na membrana superiores a 0,9. Isso, do ponto de vista da eletrodialise, é extremamente favorável, pois representa uma boa seletividade desta membrana para

este grupo de íons metálicos. Pode ser observado ainda que existe uma pequena diferença nos valores do número de transporte e da corrente limite. Embora a diferença entre estes não seja muito significativa, é possível propor uma ordem quanto ao transporte dos íons na membrana e também com relação a corrente limite. Enquanto o número de transporte dos metais na membrana diminui na seguinte ordem: manganês > cobre > zinco > cobalto > níquel, a corrente limite diminui nesta ordem: cobalto > zinco > níquel = cobre > manganês.

Para níquel (meio cloreto) e cobalto (meio sulfato e cloreto) o transporte de corrente através da membrana a correntes elevadas (superiores ao patamar que corresponde a corrente limite) deve estar associado a dissociação da água, uma vez que, a estas correntes, se observa a formação de uma grande camada de precipitados de Ni(OH)_2 ou Co(OH)_2 sobre a superfície da membrana e uma estrutura bipolar é estabelecida na interface membrana/solução. No caso de níquel em meio sulfato, a dissociação da água deve ocorrer, uma vez que ao final dos ensaios se observa uma pequena camada de precipitado sobre a superfície da membrana. No entanto, a quantidade de precipitado formada não é suficiente para estabelecer uma estrutura bipolar na interface da membrana/solução. Fenômenos como a convecção gravitacional e a eletro-convecção devem estar atuando conjuntamente, uma vez que as características da célula eletroquímica empregada favorecem a convecção gravitacional (membrana posicionada verticalmente em relação ao campo gravitacional da Terra) e oscilações são observadas na região de estabilização do potencial, o que caracteriza instabilidades hidrodinâmicas causadas pela eletro-convecção na interface membrana/solução.

Para cobre, zinco e manganês, a dissociação da água não é evidente, uma vez que não se observa a formação dos precipitados na superfície da membrana. No entanto, o transporte de matéria a estas correntes pode estar associado à convecção gravitacional e a eletro-convecção. Para estes metais oscilações também são observadas na região de estabilização do potencial para correntes elevadas.

O número de transporte do níquel através da membrana é similar para concentrações entre 0,01 e 0,05 mol.L⁻¹. Isso indica que para este intervalo de concentração, o princípio da exclusão dos co-íons, ou exclusão de Donnan, é respeitado. No entanto diminui com o aumento da concentração de íons H⁺ na solução. Uma vez presentes em solução, os íons H⁺ competem com o níquel na transferência de

corrente através da membrana, o que conduz a uma diminuição do número de transporte do níquel.

Ambos métodos de determinação dos tempos de transição sugeridos na literatura (intersecção das tangentes e ponto de inflexão) podem ser empregados para determinar o número de transporte dos íons metálicos através da membrana desde que não ocorra a precipitação de hidróxidos metálicos na superfície da membrana. Para os casos onde se observa a precipitação é recomendável empregar o método da intersecção das tangentes.

A adição de ácido bórico em soluções de NiCl_2 (pH 4) não exerce influência sobre a corrente limite nem sobre o número de transporte do níquel através da membrana. Por outro lado, a adição de cloreto de amônio na solução de níquel, exerce influência sobre estes dois parâmetros. Enquanto o número de transporte do níquel diminui com a adição de cloreto de amônio, a corrente limite aumenta.

O comportamento diferenciado apresentado pelos dois sistemas ($\text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ e $\text{NiCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$) deve estar associado às características do segundo componente da mistura em solução. Em soluções diluídas contendo cloreto de níquel e ácido bórico, além dos compostos de níquel, passam a existir em solução o ácido bórico, H_3BO_3 , e o ânion monoborato, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, respectivamente na região ácida e na região alcalina. Como a pH 4 o ácido bórico deve estar sob a forma de H_3BO_3 nenhuma outra espécie iônica carregada positivamente deve ser transportada conjuntamente com o níquel através da membrana e, assim, o número de transporte do níquel na membrana permanece constante. Em soluções diluídas contendo cloreto de níquel e cloreto de amônio, além dos compostos de níquel, passam a existir em solução íons NH_4^+ . O aumento da corrente limite observado para este sistema deve estar associado ao aumento da concentração iônica da solução e a diminuição do número de transporte do níquel na membrana deve ser uma consequência da competição dos íons NH_4^+ com os íons Ni^{2+} no transporte de corrente através da membrana.

Comparando o método cronopotenciométrico com o método clássico de HITTORF, pode ser observado que a simples atribuição das propriedades do íon a que se deseja determinar o número de transporte (concentração, coeficiente de difusão e número de transporte do íon na solução), não permite uma determinação quantitativa

do número de transporte deste íon quando este está associado a outros íons que também são transportados através da membrana.

Para os casos onde ocorre um transporte conjunto de diferentes espécies iônicas através de uma membrana íon-seletiva é mais conveniente empregar a cronopotenciometria para determinar o número de transporte da membrana para a mistura. Neste sentido pode ser observado que a membrana empregada apresenta números de transporte superiores a 0,9 para misturas de NiCl_2 com diferentes concentrações de NH_4Cl . Isso indica que, apesar de existir uma competição entre os íons Ni^{2+} e NH_4^+ no transporte de corrente através da membrana, esta mantém sua permesseltividade ao transporte dos íons carregados positivamente.

Ensaio realizados com misturas de Ni-Zn, Ni-Zn- NH_4 e Ni-Zn- NH_4 - NaH_2PO_2 demonstram que, assim como para as misturas de Ni- NH_4 , todos os componentes da solução contribuem para o transporte de corrente através da membrana. Pode ser observado também que, apesar de existir uma competição entre as espécies iônicas presentes em solução no transporte de corrente através da membrana, esta mantém uma boa permesseltividade ao transporte dos íons carregados positivamente.

Do ponto de vista da eletrodiálise pode-se dizer que a membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 é uma membrana adequada para o emprego da eletrodiálise no tratamento de soluções aquosas caracterizadas pela presença não só de níquel como também de soluções de níquel co-existindo com ácido bórico, cloreto de amônio, cloreto de zinco e hipofosfito de sódio, uma vez que esta mantém uma boa permesseltividade para todos os sistemas avaliados.

A adição de ácido bórico à solução de níquel, em particular, apresenta ainda uma característica adicional extremamente positiva para o emprego da eletrodiálise. Além deste ácido não interferir no transporte do níquel na membrana, os resultados obtidos demonstram que o fenômeno secundário da dissociação da água e a precipitação de hidróxidos metálicos sobre a superfície da membrana pode ser minimizado ou então evitado dependendo da concentração de ácido bórico na solução. Isso indica que uma maior quantidade de íons níquel pode ser removida da solução antes que seja produzida a dissociação da água e, conseqüentemente, a precipitação do hidróxido de níquel sobre a superfície da membrana, aumentando a eficiência do processo de eletrodiálise.

Para os demais sistemas Ni-NH₄ e Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂, o fenômeno secundário da dissociação da água deve ocorrer aproximadamente a uma mesma relação I/I_{lim} ou ainda a uma relação I/I_{lim} menor que a observada para uma solução de cloreto de níquel. Isso indica que, para que estes sistemas (Ni-NH₄ e Ni-Zn-P), a precipitação do hidróxido de níquel sobre a superfície da membrana deve limitar a remoção das espécies iônicas presentes nestas soluções a uma mesma proporção que a remoção de íons níquel de uma solução de NiCl₂, não representando necessariamente um aumento na eficiência do processo de eletrodialise.

6 CONCLUSÕES

É possível determinar as propriedades de transporte dos íons metálicos (níquel, cobre, zinco, cobalto e manganês) em meio sulfato e cloreto (através da membrana catiônica IONICS 67-HMR-412) a partir dos dados cronopotenciométricos (desde que as reações de oxidação da água que ocorrem no ânodo sejam evitadas).

Para íons sódio em meio cloreto (estas reações não são críticas) e podem ser obtidas informações a respeito da heterogeneidade da membrana empregando uma célula eletroquímica de dois compartimentos com eletrodos de grafite.

Para os íons metálicos é necessário utilizar uma célula eletroquímica de três compartimentos com eletrodos de grafite ou uma célula de dois compartimentos com eletrodos de Ag/AgCl.

A membrana íon-seletiva catiônica empregada possui 90,1% de regiões condutoras. A região não-condutora corresponde ao reforço estrutural de acrílico da membrana.

Para todos os metais avaliados (os valores das correntes limites obtidos são menores em meio sulfato que em meio cloreto enquanto que os números de transporte dos íons na membrana são maiores em meio sulfato que em meio cloreto). Este comportamento deve estar associado à distribuição das espécies iônicas em solução.

Todos os metais apresentam números de transporte na membrana superiores a 0,9. Isso, do ponto de vista da eletrodialise, é extremamente favorável, pois representa uma boa seletividade desta membrana para este grupo de íons metálicos.

O número de transporte dos metais na membrana diminui na seguinte ordem: manganês > cobre > zinco > cobalto > níquel enquanto a corrente limite diminui nesta ordem: cobalto > zinco > níquel = cobre > manganês.

Para níquel e cobalto o transporte de corrente através da membrana a correntes elevadas deve estar associado a dissociação da água, uma vez que se observa a formação de hidróxidos metálicos sobre a superfície da membrana. Fenômenos como a convecção gravitacional e eletro-convecção podem estar atuando conjuntamente.

Para cobre, zinco e manganês, a dissociação da água não é evidente. No entanto, o transporte de matéria a estas correntes pode estar associado à convecção gravitacional e a eletro-convecção.

O número de transporte do níquel através da membrana é similar para concentrações entre 0,01 e 0,05 mol.L⁻¹. No entanto diminui com o aumento da concentração de íons H⁺ na solução.

A adição de ácido bórico às soluções de NiCl₂ não exerce influência sobre a corrente limite nem sobre o número de transporte do níquel através da membrana.

A adição de NH₄Cl, ZnCl₂ e NaH₂PO₂ às soluções de NiCl₂, exerce influência sobre estes dois parâmetros. Enquanto a corrente limite aumenta com a adição destes compostos, o número de transporte do níquel na membrana diminui. Isso deve ser uma consequência da competição dos íons NH₄⁺, Zn²⁺ e Na⁺ com os íons Ni²⁺ no transporte de corrente através da membrana.

Para os casos onde ocorre um transporte conjunto de diferentes espécies iônicas através de uma membrana íon-seletiva é mais conveniente empregar a cronopotenciometria para determinar o número de transporte da membrana para a mistura do que para um determinado íon em particular.

Neste sentido pode ser observado que apesar de existir uma competição entre os íons NH₄⁺, Zn²⁺ e Na⁺ com íons Ni²⁺, no transporte de corrente através da membrana, esta mantém sua seletividade ao transporte dos íons carregados positivamente.

Do ponto de vista da eletrodialise é possível dizer que a membrana íon-seletiva catiônica IONICS 67-HMR-412 é uma membrana adequada para o emprego da eletrodialise no tratamento de soluções aquosas caracterizadas pela presença não só de níquel como também de soluções de níquel co-existindo com H₃BO₃, NH₄Cl, ZnCl₂ e NaH₂PO₂, uma vez que esta mantém uma boa seletividade para todos os sistemas avaliados.

A adição de ácido bórico à uma solução de níquel deve aumentar a eficiência do processo de eletrodialise na remoção de íons níquel da solução, uma vez que o fenômeno secundário da dissociação da água e a precipitação do hidróxido de níquel sobre a superfície da membrana pode ser minimizado ou então evitado.

Para os demais sistemas Ni-NH₄, Ni-Zn, Ni-Zn-NH₄ e Ni-Zn-NH₄-NaH₂PO₂, este comportamento deve ocorrer a uma mesma relação I/I_{lim} ou ainda a uma relação I/I_{lim} menor que para uma solução de níquel, não representando necessariamente um aumento na eficiência do processo de eletrodialise para a remoção destas espécies iônicas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as propriedades de transporte dos íons metálicos empregados neste estudo através de outros tipos de membrana íon-seletivas catiônicas (membranas homogêneas sem reforço estrutural e membranas heterogêneas).
- Estudar as propriedades de transporte das espécies iônicas carregadas negativamente presentes nas soluções empregadas neste estudo (SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ e H_2PO_4^-) através de membranas íon-seletivas aniônicas.
- Estender o estudo desenvolvido neste trabalho a outros íons metálicos (ferro, molibdênio, paládio, estanho e tungstênio) que assim como cobre, zinco, cobalto e manganês, são empregados em processos de eletrodeposição de ligas de níquel.
- Determinar o número de transporte dos íons metálicos a partir do método de HITTORF em diferentes densidades de correntes (correspondentes a diferentes regiões da curva corrente-potencial) e em diferentes configurações de células eletroquímicas (diferentes posições da membrana íon-seletiva em relação ao campo gravitacional da Terra) com o objetivo de estudar mais detalhadamente os fenômenos associados à polarização por concentração (dissociação da água, convecção gravitacional e eletro-convecção).
- Empregar as soluções utilizadas neste estudo em uma Planta Piloto de Eletrodialise, com o objetivo de determinar a máxima remoção das espécies iônicas presentes nestas soluções a densidades de corrente abaixo da corrente limite, bem como verificar as limitações causadas pela precipitação de hidróxidos metálicos sobre a superfície das membranas e o benefício da adição de ácido bórico às soluções.

8 PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA TESE

Artigos completos publicados em periódicos

1. Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry. Marder, L.; Ortega, E. M.; Pérez-Herranz, V.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. Journal of Membrane Science 284 (2006) 267 - 275.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. Determinación del número de transporte de iones metálicos en una membrana de intercambio catiónico a través de datos cronopotenciométricos. Marder, L.; Ortega, E. M.; Pérez-Herranz, V.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. 5 ° Congreso Iberoamericano de Ciencia y Tecnología de Membranas, julho de 2005, Valencia (Espanha), P4 - 11.

2. Chronopotentiometry applied to the study of nickel transfer through a cation-exchange membrane. Marder, L.; Ortega, E. M.; Pérez-Herranz, V.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. 7º European Symposium on Electrochemical Engineering, outubro de 2005, Toulouse (França), 87 - 90.

Resumos publicados em anais de congressos

1. Evaluación de la influencia del ácido bórico en la electrodiálisis del níquel a través de la cronopotenciometria. Marder, L.; Ortega, E. M.; Pérez-Herranz, V.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. XXII Interamerican Congress of Chemical Engineering - Innovation and Management for Sustainable Development, outubro de 2006, Buenos Aires (Argentina), ID 361.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Schlesinger, M.; Paunovic, M. *Modern Electroplating*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 4 ed. 2000. 868 p.
- 2 Chi, B.; Li, J.; Yang, X.; Gong, Y.; Wang, N. Deposition of Ni–Co by cyclic voltammetry method and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 29 – 34.
- 3 Bai, A.; Hu, C. C. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel - cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3447 – 3456.
- 4 Ghosh, S. K.; Grover, A. K.; Dey, G. K.; Totlani, M. K. Nanocrystalline Ni - Cu alloy plating by pulse electrolysis. *Surface and Coatings Technology* 126 (2000) 48 – 63.
- 5 Yang, N. Y. C.; Headley, T. J.; Kelly, J. J.; Hruby, J. M. Metallurgy of high strength Ni–Mn microsystems fabricated by electrodeposition. *Scripta Materialia* 51 (2004) 761 – 766.
- 6 Ordine, A. P.; Díaz, S. L.; Margarit, I. C. P.; Mattos, O. R. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2815 – 2823.
- 7 Bernardes, A. M.; Níquel, C. L. V.; Schianetz, K.; Soares, M. R. K.; Santos, M. K.; Schneider, V. E. *Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica*. Porto Alegre: SENAI, 2000. 61 p.
- 8 RIO GRANDE DO SUL. Norma Técnica – SSMA nº 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.
- 9 Hartinger, L. *Handbook of Effluent Treatment and Recycling for the Metal Finishing Industry*. 2 ed. UK: Finishing Publications LTD., 1994.
- 10 Lee, J. D. *Química Inorgânica Concisa*. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1999. 527 p.
- 11 Ji, J.; Cooper, W. C. Nickel speciation in aqueous chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1549 – 1560.
- 12 Ayildiz, H. F.; Kara, H. Boron removal by ion-exchange membranes. *Desalination* 180 (2005) 99 – 108.
- 13 Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Classificação de Resíduos Sólidos: NBR 10004*. Brasil, 1987.

-
- 14 Kurniawan, T. A.; Chan, G. Y. S.; Lo, W. -H.; Babel, S. Physic-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83 – 98.
 - 15 Dziejewski, 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* 18 (1998) 257 – 263.
 - 16 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* 13 (2002) 469 – 473.
 - 17 Janssen, L. J. J.; Koene, L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal* 85 (2002) 137 – 146.
 - 18 Sapari, N.; Idris, A.; Hisham, N. Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. *Desalination* 106 (1996) 419 – 422.
 - 19 Dobresky, I.; Todorova-Dimova, M.; Panayotova, T. Electroplating rinse wastewater treatment by ion exchange. *Desalination* 108 (1996) 277 – 280.
 - 20 Ahmed, S.; Chughtai, S.; Keane, M. A. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite. *Separation and Purification Technology* 13 (1998) 57 – 64.
 - 21 Williams, N. C.; Petersen, F. W. The optimization of an impregnated carbon system to selectively recover cyanide from dilute solutions. *Minerals Engineering* 10 (1997) 483 - 490.
 - 22 Monser, L.; Adhom, N. Modified activated carbon for the removal of cooper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology* 26 (2002) 137 – 146.
 - 23 Qin, J.J.; Wai, M. N.; Oo, M. H.; Wong, F. S. A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *Journal of Membrane Science* 208 (2002) 213 – 221.
 - 24 Benito, Y.; Ruiz, M. L. Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater. *Desalination* 142 (2002) 229 – 234.
 - 25 Juang, R.S.; Shiau, R. C. Metal Removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 165 (2000) 159 – 167.

-
- 26 Yurlova, L.; Krivoruchko, A.; Kornilovich, B. Removal of Ni (II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration. *Desalination* 144 (2002) 225 – 260.
- 27 Laine, J. M.; Vial, D.; Moulart, P. Status after 10 years of operation-overview of UF technology today. *Desalination* 131 (2000) 17 – 25.
- 28 Mohammad, A. W.; Othaman, R.; Hilal, N. Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating. *Desalination* 168 (2004) 241 – 252.
- 29 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) 52 - 58.
- 30 Klischenko, R.; Kornilovich, B.; Chebotaryova, R.; Linkov, V. Purification of galvanic sewage from metals by electrodialysis. *Desalination* 126 (1999) 159 – 162.
- 31 Sapari, N.; Idris, A.; Hamid, N. H. A. Total removal of heavy metals from mixed plating rinse wastewaters. *Desalination* 106 (1996) 419-422.
- 32 Rodrigues, M. A. S.; Dalla Costa, R. F.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis. *Electrochimica Acta* 47 (2001) 753 - 758.
- 33 Marder, L.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory - scale electrodialysis system. *Separation and Purification Technology* 37 (2004) 247 – 255.
- 34 Dalla Costa, R. F.; Zoppas Ferreira, J.; Deslouis, C. Electrochemical study of the interactions between trivalent chromium ions and Nafion[®] perfluorosulfonated membranes. *Journal of Membrane Science* 215 (2003) 115 – 128.
- 35 Amado, F. D. R.; Gondran, E.; Zoppas Ferreira, J.; Rodrigues, M. A. S.; Ferreira, C. A. Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis. *Journal of Membrane Science* 234 (2004) 139 – 145.
- 36 Rodrigues, M.A.S.; Korzenovski, C.; Gondran, E.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. Evaluation of changes on ion-selective membranes in contact with zinc-cyanide complexes. *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 140 – 147.
- 37 Amado, F.D.R.; Rodrigues, L. F.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J.; Ferreira, C. A. Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis. *Desalination* 186 (2005) 199 - 206.

-
- 38 Marder, L.; Sulzbach, G. O.; Bernardes, A. M.; Zoppas Ferreira, J. Removal of Cadmium and Cyanide from Aqueous Solutions through electro dialysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14 (2003) 610 - 615.
- 39 Dalla Costa, R. F.; Klien, 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* 13 (2002) 540 – 547.
- 40 Rowe, D. R.; Abdel-Magid, I. M. *Handbook of wastewater reclamation and reuse*. New York: CRC Press, Inc., 1995, 550 p.
- 41 Genders, J. D.; Weinberg, N. L. *Electrochemistry for a cleaner environment*. New York: The electro synthesis Company Inc., 1992, 422 p.
- 42 Nobel, R. D.; Stern, S. A. *Membrane Separations Technology – Principles and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 1995, 718 p.
- 43 Scott, K. *Handbook of Industrial Membranes*. 5 ed. UK: Elsevier Science Publishers LTD., 1995, 912 p.
- 44 Shaposhnik, V. A.; Kesore, K. An early history of electro dialysis with permeselective membranes. *Journal of Membrane Science* 136 (1997) 35 – 39.
- 45 Xu, T. Ion - exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* (2005) 1 - 29.
- 46 Prakash, P.; Hoskins, D.; Sengupta, A. K. Application of homogeneous and heterogeneous cation – exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process. *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 131 – 144.
- 47 Dalla Costa, R.F. Estudo do transporte de íons cromo trivalente através de membranas íon-seletivas originais e modificadas. Porto Alegre, 2000. Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 48 Dalla Costa, R. F. Emprego da Técnica de Eletrodialise na Remoção e Concentração de Cromo em Solução Aquosa Ácida. Porto Alegre, 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS.
- 49 Nagarale, R. K.; Gohil, G. S.; Shahi, V. K. Recent developments on ion - exchange membranes and electromembranes processes. *Advances in Colloid and Interface Science* 119 (2006) 97 – 130.

-
- 50 Firdaous, L.; Quéméneur, F.; Schlumpf, J. P.; Malériat, J. P. Modification of the ionic composition of salt solutions by electrodialysis. *Desalination* 167 (2004) 397-402.
- 51 Saracco, G. Transport properties of monovalent - ion - permselective membranes. *Chemical Engineering Science* 52 (1997) 3019 – 3031.
- 52 Hurwitz, H. D.; Dibiani, R. Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods. *Electrochimica Acta* 47 (2001) 759 – 773.
- 53 Trivedi, G.S. Studies on bipolar membranes. *Reactive & Functional Polymers* 28 (1996) 243 – 251.
- 54 Graillon, S. Development of electrodialysis with bipolar membrane for the treatment of concentrated nitrate effluents. *Desalination* 107 (1996) 159 – 169.
- 55 Franken, T. Bipolar membrane technology and its applications. *Membrane Technology* 125 (2000) 8 - 11.
- 56 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* 45 (1997) 137 – 160.
- 57 Li, N. N.; Calo, J. M. *Separation and Purification Technology*. New York: Marcel Dekker Inc., 1992. 310 p.
- 58 Audinos, R. Optimization of solution concentration by electrodialysis. Applications to zinc sulphate solutions. *Chemical Engineering Science* 38 (1983) 431 - 439.
- 59 Itoi, S. Electrodialysis of effluents from treatment of metallic surfaces. *Desalination*, 28 (1979) 193 – 205.
- 60 Chiapello, J. M.; Gal, J. Y. Recovery by electrodialysis of cyanide electroplating rinse waters. *Journal of Membrane Science* 68 (1992) 283 – 291.
- 61 Koter, S. Transport number of counterions in ion – exchange membranes. *Separation and Purification Technology* 22 – 23 (2001) 643 – 654.
- 62 Lteif, R. ; Dammak, L. ; Larchet, C. ; Auclair, B. Détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane échangeuse d'ions en utilisant la méthode de la pile de concentration. *European Polymer Journal* 37 (2001) 627 – 639.

-
- 63 Tourreuil, V.; Rossignol, N.; Bulvestre, G.; Larchet, C. ; Auclair, B. Détermination de la sélectivité d'une membrane échangeuse d'ions : confrontation entre le flux de diffusion et le nombre de transport. *European Polymer Journal* 34 (1998) 1415 – 1421.
- 64 Mason, E. A.; Kirkham, T. A. Design of electro dialysis equipment. *Adsorption, Dialysis, and Ion Exchange* 55 (1959) 173 – 189.
- 65 Krol, J. J.; Wessling, M.; Strathmann, H. Concentration polarization with monopolar ion - exchange membranes: current – voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science* 162 (1999) 145 – 154.
- 66 Tanaka, Y. Concentration polarization ion ion - exchange membrane electro dialysis – the events arising in a flowing solution in a desalting cell. *Journal of Membrane Science* 216 (2003) 149 - 164
- 67 Chamoulaud, G.; Bélanger, D. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 179 – 187.
- 68 Barragán, V. M.; Bauzá, C. R. Current – voltage curves for a cation – exchange membrana in methanol – water electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 247 (2002) 138 – 148.
- 69 Taky, M.; Pourcelly, G.; Lebon, F.; Gavach, C. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion - exchange membrane. Part 1: Ion transfer with a cation exchange membrane. *Journal Electroanalytical Chemistry* 336 (1992) 171 – 194.
- 70 Mishchuk, N. A. Perspectives of the electro dialysis intensification. *Desalination* 117 (1998) 283 – 296.
- 71 Krol, J. J. Monopolar and Bipolar Membranes: Mass Transporte Limitations. Print Partners Ipskamp: Enschede, The Netherlands, 1997. PhD Thesis, University of Twente. 173 p.
- 72 Zabolotsky V. I.; Nikonenko, V. V.; Pismenskaya, N. D. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of slat ions in the couse of dilute solution electro dialysis. *Journal of Membrane Science* 119 (1996) 171 – 181.

-
- 73 Zabolotsky, V. I.; Nikonenko V. V.; Pismenskaya, N. D.; Laktionov, E. V.; Urtenov, M. K.; Strathmann, H.; Wessling, M.; Koops, G. H. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis. *Separation and Purification Technology* 14 (1998) 255 – 267.
- 74 Taky, M.; Pourcelly, G.; Gavach, C.; Staude, E. Chronopotentiometric response of a cation – exchange membrane in contact with chromium (III) solutions, *Desalination* 105 (1996) 219 – 228.
- 75 Jialin, L.; Yazhen, Y.; Changying, Y.; Guangdou, L.; Hong, S. Membrane Catalytic deprotonation effects. *Journal of Membrane Science* 147 (1998) 247 – 256.
- 76 Tanaka, Y. Water dissociation in ion – exchange membrane electrodialysis. *Journal of Membrana Science* 203 (2002) 227 – 244.
- 77 Mishchuk, N. A. Electro - osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane. *Colloids and Surfaces A*. 140 (1998) 75 – 89.
- 78 Mishchuk N. A.; Koopal, L. K.; Caballero, F. G. Intensification of electrodialysis by applying a non - stationary electric field. *Colloids and Surfaces A*. 176 (2001) 195 – 212.
- 79 Rubinstein, I.; Staude, E.; Kedem, O. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion - exchange membrane. *Desalination*, 69 (1998) 101 – 114.
- 80 Rubinstein, I.; Zaltzman, B.; Kederm, O. Electric Fields in and around ion - exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 125 (1997) 17 – 21.
- 81 Rubinstein, I.; Zaltzman, B.; Pretz, J.; Linder, C. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting conductance through a cation - exchange electrodialysis membrane. *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002) 853 – 863.
- 82 Sizat, P.; Pourcelly, G. Chronopotentiometric response of an ion – exchange membrane in the underlimiting currente – range. Transport phenomena within the diffusion layers. *Journal of Membrane Science* 123 (1997) 121 – 131.
- 83 Pismenskaya, N.; Sizat, P.; Huguet, P.; Nikonenko, V.; Pourcelly, G. Chronopoteniometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 228 (2004) 65 – 76.
- 84 Volodina, E.; Pismenskaya, N.; Nikonenko, V.; Larchet, C.; Pourcelly, G. Ion transfer across ion - exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 247 – 258.

-
- 85 Nagarale, R.; Shahi, V. K.; Thampy, S. K.; Rangarajan, R. Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation - exchange membranes. *Reactive & Functional Polymers* 61 (2004) 131 – 138.
- 86 Vyas, P. V.; Ray, P.; Adhikary, S. K.; Shah, B. G.; Rangarajan, R. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* 257 (2003) 127 – 134.
- 87 Shahi, V. K.; Thampy, S. K.; Rangarajan, R. Chronopotentiometric studies on dialytic properties of glycine across ion - exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 203 (2002) 43 – 51.
- 88 Shahi, V. K.; Prakash, R.; Ramachandraiah, G.; Vasudevan, D. Solution - membrane equilibrium at metal - deposited cation-exchange membranes: Chronopotentiometry characterization of Metal-Modified membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* 216 (1999) 179 – 184.
- 89 Ramachandraiah, G.; Ray, P. Electroassisted Transport Phenomenon of strong and weak electrolytes across ion-exchange membranes: chronopotentiometric study on deactivation of anion exchange membranes by higher homologous monocarboxylates. *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 7892 – 7900.
- 90 Krol, J. J.; Wessling, M.; Strathmann, H. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 162 (1999) 155 – 164.
- 91 Choi, J. -H.; Kim, S. -H.; Moon, S. -H. Heterogeneity of Ion - Exchange membranes: The effects of Membranes Heterogeneity on Transport Properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001) 120 – 126.
- 92 Choi, J. -H.; Moon, S. -H. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions. *Journal of Membrane Science* 191 (2001) 225 – 236.
- 93 Kang, M. -S.; Choi, Y. -J.; Choi, I. -J.; Yoon, T. -H.; Moon, S. -H. Electrochemical characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 216 (2003) 39 – 53.

-
- 94 Choi, Y. -J.; Kang, M. -S.; Kim, S. -H.; Cho, J.; Moon, S. -H. Characterization of LPDE/polystyrene cation exchange membranes prepared by monomer sorption and UV radiation polymerization. *Journal of Membrane Science* 223 (2003) 201 – 215.
- 95 Kang, M. -S.; Choi, Y. -J.; Lee, H. -J.; Moon, S. -H. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2004) 523 – 532.
- 96 Ibanez, R.; Stamatialis, D. F.; Wessling, M. Role of membrane surface in concentration polarization at cation - exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 239 (2004) 119 – 128.
- 97 Choi, E. -Y.; Strathmann, H.; Park, J. -M.; Moon, S. -H. Characterization of non-uniformly charged ion-exchange membranes prepared by plasma-induced graft polymerization. *Journal of Membrane Science* 268 (2006) 165 – 174.
- 98 W. J. Moore. *Physical Chemistry*. Prentice - Hall. New Jersey, 1972.
- 99 David R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press. New York, 1998.
- 100 Park, J. -S.; Choi, J. -H.; Yeon, K. -H.; Moon, S. -H. An approach to fouling characterization of an ion-exchange membranes using current – voltage relation and electrical impedance spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 294 (2006) 129 – 138.
- 101 Belova, E. I.; Lopatkova, G. Y.; Pismenskaya, N. D.; Nikonenko, V. V.; Larchet, C.; Pourcelly, G. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *Journal of Physical Chemistry B* 110 13458 – 13469.
- 102 Wilhelm, F. G.; van der Vegt, N. F. A.; Wessling, M.; Strathmann, H. Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 502 (2001) 152 - 166.
- 103 Wilhelm, F. G.; van der Vegt, N. F. A.; Strathmann, H.; Wessling, M. Comparison of bipolar membranes by means of chronopotentiometry . *Journal of Membrane Science* 199 (2002) 177 - 190.
- 104 Ionics Bulletin No. CR 67.1. July, 1990.
- 105 Puigdomenech, I. HYDRA – Hydrochemical Equilibrium – Constant Database. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology. 2004

-
- 106 Nascimento Guimarães, Leonardo. Tesis Doctoral: Analisis multi-componente no isoterma en medio poroso deformable no saturado. Editorial UPC, 2002.
- 107 Muñoz Portero, M. J. Principios de obtención de materiales. Valencia: Editorial UPV, 2003.
- 108 Levich, V. G. Physicochemical Hydrodynamics. Prentice – Hall. New Jersey, 1962.
- 109 Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. São Paulo: Editora da USP, 1998. 224 p.
- 110 Taky, M.; Pourcelly, G.; Elmidaoui, A. Transport properties of a commercial cation-exchange membrane in contact with divalent cations or proton-divalent cation solutions during electro dialysis. Hydrometallurgy 43 (1996) 63 – 78.
- 111 Bouhidel, K.; Rumeau, M. Ion – exchange membrane fouling by boric acid in the electro dialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results. Desalination (2004) 301 – 310.
- 112 Zech, N.; Landolt, D. The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes. Electrochimica Acta 45 (2000) 3461 – 3471.