

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas.

TESE DE DOUTORADO

Christa Korzenowski

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola De Engenharia

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

Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas.

Christa Korzenowski

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

Área de Concentração: Ciências de Materiais

PORTO ALEGRE

2007

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Dr^a em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora

Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira – PPGEM/ UFRGS

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes – PPGEM- UFRGS

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires – Departamento de Química – PUC-RS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - FEEVALE

PORTO ALEGRE

2007

DEDICATÓRIA

Gostaria de dedicar esta tese a duas pessoas muito importantes para mim: ao meu filho Leonardo, luz da minha vida e ao Marco Antônio, uma pessoa maravilhosa à qual não tenho como agradecer por tudo que fez por mim.

AGRADECIMENTOS

A todos que me auxiliaram durante estes quatro anos para a realização da tese tenho muito a agradecer.

Agradeço em especial a Laura Cristina Bresciani que me auxiliou muito na realização dos ensaios e das análises enquanto minha bolsista de iniciação científica, ao Gustavo Rossini pelas fluorescências de raios-x e Evandro Gondran pelo auxílio com o programa Hydra Medusa; e aos amigos Franco Dani Rico Amado, José Luis Neves Xavier, Kátia Streit e Maria da Graça Sebag pelo apoio em todos os momentos.

A prof^a. Dr^a Jane Zoppas Ferreira e a prof^a Dr^a Andréa Moura Bernardes pela oportunidade da realização deste trabalho, por acreditarem na minha capacidade e pelo auxílio na publicação dos artigos.

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

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Cromo	4
3.1.1	Descoberta e história do cromo.....	4
3.1.2	Propriedades Gerais.....	4
3.1.3	Atividade biológica.....	6
3.1.4	A química do cromo(VI).....	6
3.1.5	A química do cromo (III)	7
3.2	A química do Ferro(III)	10
3.3	A química do Alumínio	11
3.4	Diagramas de Solubilidade e de Pourbaix.	12
3.5	Processo de Cromagem	15
3.5.1	A recuperação de soluções contendo Cr(III) e Cr(VI).....	17
3.6	A Eletrodialise	19
3.6.1	Transferência osmótica da água	22
3.6.2	Polarização por concentração e corrente limite.....	22
3.6.3	Resistência Aparente	26
3.6.4	Caracterização do processo de eletrodialise.....	26
3.6.4.1	Extração percentual.....	27
3.6.4.2	Eficiência de corrente	27
3.6.5	Aspectos econômicos.....	27
3.6.6	Restrições da Técnica de eletrodialise	28
3.7	Membranas	28
3.7.1	Membranas de troca iônica homogêneas.....	30
3.7.1.1	Membranas Fluorinadas.....	30

3.7.1.2	Membranas baseadas em estireno-divinilbenzeno.....	31
3.7.1.3	Membranas parcialmente fluorinadas.....	31
3.7.1.4	Membranas poliméricas tri-blocos estireno/etileno-butadieno.....	32
3.7.2	Membranas heterogêneas.....	32
3.7.3	Membranas para Eletrodialise.....	32
3.7.4	Fatores que afetam a Seletividade das Membranas para Eletrodialise.....	35
3.7.5	<i>Fouling e Scaling</i> das Membranas	36
3.7.6	Eletrodialise Aplicada ao Cromo (VI).....	37
3.8	Reações de eletrodo	41
4	EXPERIMENTAL	43
4.1	Materiais.....	43
4.1.1	Soluções.....	43
4.1.2	Equipamentos Empregados	44
4.1.3	Membranas Utilizadas	45
4.1.4	Células de eletrodialise	46
4.1.4.1	Célula de dois compartimentos	46
4.1.4.2	Célula de três compartimentos.....	47
4.1.4.3	Célula para as curvas de polarização.....	48
4.2	Metodologia	49
5	RESULTADOS.....	52
5.1	ETAPA 1: Curvas de Polarização.....	52
5.1.1	Membrana Ionac 3470.....	52
5.1.2	Membrana Nafion 450	54
5.1.3	Membrana Selemion CMV	55
5.1.4	Membrana CMI.....	57
5.1.5	Membrana Selemion CMT.....	58
5.1.6	Membrana Ionics 67 HMR.....	60
5.1.7	Membrana PC-SK	61

5.2 ETAPA 2 – Transporte de íons Cr(VI), Cr(III), Al(III) e Fe(III) através de diferentes membranas catiônicas.....	63
5.2.1 Difusão do Cr(VI).....	63
5.2.2 Passagem do Cr(VI) através das membranas nas soluções A e B com densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm ²	64
5.2.3 Passagem do Cr(III) através das membranas catiônicas nas soluções A e B usando-se densidade de corrente de 20 e 30mA/cm ²	69
5.2.4 Passagem de Al(III) através das membranas catiônicas na solução A com densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm ²	74
5.2.5 Passagem de Fe(III) através das membranas catiônicas na solução B com densidades de corrente de 20mA.cm ⁻² e 30ma.cm ⁻²	77
5.3 ETAPA 3 – Transporte de íons Fe(III) e Al(III) através das membranas catiônicas sem a presença de cromo (soluções C e D) em célula de 2 compartimentos.	82
5.3.1 Transporte dos íons Al(III) sem a presença de cromo (solução C).	82
5.3.2 Transporte dos íons Fe(III) sem a presença de cromo (solução D).....	83
5.4 ETAPA 4: Ensaios em célula de 3 compartimentos com os íons Fe(III) e Al(III) na presença e ausência de Cr(III) (soluções C, D, E e F).	85
5.4.1 Passagem de Fe(III) na solução D.	85
5.4.2 Passagem de Fe(III) na solução E em célula de 3 compartimentos.....	86
5.4.3 Passagem de Al(III) na solução C em célula de 3 compartimentos.	87
5.4.4 Passagem de Al(III) na solução F em célula de 3 compartimentos.	88
5.5 ETAPA 5: Fluorescência de raios-x	89
6 ETAPA 6 : DEGRADAÇÃO DAS MEMBRANAS CATIÔNICAS EM FUNÇÃO DO CONTATO DESTAS COM O BANHO DE CROMO VI ATRAVÉS DE ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E EDS.....	92
6.1 Modificações na coloração das membranas.	92
6.2 MEV-EDS das membranas utilizadas.....	95
6.2.1 Membrana Ionac 3470.....	96
6.2.1.1 Membrana Ionac 3470 nova.....	96

6.2.1.2	Membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	98
6.2.1.3	Membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	100
6.2.1.4	Membrana Ionac 3470 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	102
6.2.1.5	Membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	104
6.2.1.6	Membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	106
6.2.1.7	Membrana Ionac 3470 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	108
6.2.2	Membrana Nafion 450	110
6.2.2.1	Membrana Nafion 450 nova	110
6.2.2.2	Membrana Nafion depois de 15 dias imersa no banho de cromo com alumínio.	112
6.2.2.3	Membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	114
6.2.2.4	Membrana Nafion 450 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	116
6.2.2.5	Membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	117
6.2.2.6	Membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	119
6.2.2.7	Membrana Nafion 450 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	121
6.2.3	Membrana Selemion CMV	123
6.2.3.1	Membrana Selemion CMV nova.....	123
6.2.3.2	Membrana Selemion CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	125
6.2.3.3	Membrana Selemion CMV depois de 30 dias imers no banho de cromo com alumínio.	127
6.2.3.4	Membrana Selemion CMV depois de 60 dias mergulhada no banho de cromo com alumínio.	129

6.2.3.5	Membrana Selemion CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	131
6.2.3.6	Membrana Selemion CMV depois de 30 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com ferro.....	133
6.2.3.7	Membrana Selemion CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	135
6.2.4	Membrana CMI 7000.....	137
6.2.4.1	Membrana CMI 7000 nova.....	137
6.2.4.2	Membrana CMI 7000 depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio.....	139
6.2.4.3	Membrana CMI 7000 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	141
6.2.4.4	Membrana CMI 7000 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	143
6.2.4.5	Membrana CMI 7000 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	145
6.2.4.6	Membrana CMI 7000 depois de 30 dias imersa no banho de cromo com Fe(III).....	147
6.2.4.7	Membrana CMI 7000 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	149
6.2.5	Membrana Ionics MC-67 HMR.....	151
6.2.5.1	Membrana Ionics nova.....	151
6.2.5.2	Membrana Ionics 67 HMR depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	152
6.2.5.3	Membrana Ionics 67 HMR depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	154
6.2.5.4	Membrana Ionics 67 HMR depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	156
6.2.5.5	Membrana Ionics 67 HMR depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	158
6.2.5.6	Membrana Ionics 67 HMR depois de 30 dias imersa no banho de cromo com ferro.....	160
6.2.5.7	Membrana Ionics 67HMR depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	162

6.2.6	Membrana Selemion CMT.....	164
6.2.6.1	Membrana CMT nova.....	164
6.2.6.2	Membrana Selemion CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	166
6.2.6.3	Membrana Selemion CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	168
6.2.6.4	Membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	170
6.2.6.5	Membrana Selemion CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	171
6.2.6.6	Membrana Selemion CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	173
6.2.6.7	Membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	175
6.2.7	Membrana PCA – PC-SK.....	177
6.2.7.1	Membrana PC-SK Nova.....	177
6.2.7.2	Membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	179
6.2.7.3	Membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	181
6.2.7.4	Membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	183
6.2.7.5	Membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	185
6.2.7.6	Membrana PCA PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	187
6.2.7.7	Membrana PCA PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	189
7	CONCLUSÕES.....	191
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	194
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	195

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura eletrônica dos íons dicromato	7
Figura 2- Estrutura eletrônica do cromo hexahidratado	9
Figura 3- Formação de complexos polinucleares de cromo trivalente	10
Figura 4- Diagrama de zonas de predominância (pSO_4/pH) do Fe(III)	11
Figura 5- Diagrama de solubilidade do cromo hexavalente	13
Figura 6- Diagrama de Pourbaix para o cromo	13
Figura 7- Diagrama de Pourbaix para o Ferro	14
Figura 8- Diagrama de Pourbaix para o Alumínio	14
Figura 9- Fluxograma de uma linha de cromagem eletrolítica decorativa.....	16
Figura 10- Esquema de uma célula de Eletrodiálise	20
Figura 11- Representação esquemática do transporte dos íons H^+ de acordo com o mecanismo de Grotthus	22
Figura 12- Polarização por concentração em uma membrana de eletrodiálise	24
Figura 13- Curva V_a / I versus $1 / I$ para determinação da corrente limite em uma célula de eletrodiálise	25
Figura 14- Esquema de uma típica curva corrente-voltagem	25
Figura 15- Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions	33
Figura 16- Estrutura de uma membrana Nafion [®] 450	35
Figura 17- Sistema de tratamento de efluentes por Eletrodiálise	38
Figura 18- Sistema de EED proposto para linhas de cromagem.....	40
Figura 19- Célula 2 compartimentos utilizada.	47
Figura 20- Célula de 3 compartimentos utilizada.	48
Figura 21- Célula utilizada para curvas de polarização.....	49
Figura 22- Curva de polarização para a membrana Ionac 3470 em solução de sulfato de alumínio.	53
Figura 23- Curva de polarização para a membrana Ionac 3470 em solução de sulfato férrico.....	53
Figura 24- Curva de polarização para a membrana Nafion 450 em solução de sulfato de alumínio.....	54
Figura 25- Curva de polarização para a membrana Nafion 450 em solução de sulfato férrico.....	55
Figura 26- Curva de polarização para a membrana Selemion CMV em solução de sulfato de alumínio.	56

Figura 27- Curva de polarização para a membrana Selemion CMV em solução de sulfato férrico.....	56
Figura 28- Curva de polarização para a membrana CMI 7000 em solução de sulfato de alumínio.....	57
Figura 29- Curva de polarização para a membrana CMI 7000 em solução de sulfato férrico.....	58
Figura 30- Curva de polarização para a membrana Selemion CMT em solução de sulfato de alumínio.	59
Figura 31- Curva de polarização para a membrana Selemion CMT em solução de sulfato férrico.....	59
Figura 32- Curva de polarização para a membrana Ionics 67 HMR em solução de sulfato de alumínio.	60
Figura 33- Curva de polarização para a membrana Ionics 67 HMR em solução de sulfato férrico.....	61
Figura 34- Curva de polarização para a membrana PC-SK em solução de sulfato de alumínio.....	62
Figura 35- Curva de polarização para a membrana PC-SK em solução de sulfato férrico.	62
Figura 36- Percentagem do ânion cromato que passa por difusão pelas membranas catiônicas após 6 horas de ensaio.	64
Figura 37- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Ionac 3470 por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.	65
Figura 38- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Nafion 450 por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.	65
Figura 39- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Selemion CMV por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.	66
Figura 40- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica CMI por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.	66
Figura 41- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Ionics 67HMR por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.	66
Figura 42- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Selemion CMT por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.	67
Figura 43- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica PC-SK por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.	67

Figura 44- Diagrama de distribuição das espécies iônicas do Cr(VI) no banho de cromo hexavalente contaminado com alumínio	68
Figura 45- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Ionac 3470 nas soluções A e B.	69
Figura 46- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Nafion 450 nas soluções A e B.	69
Figura 47- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Selemion CMV nas soluções A e B.	70
Figura 48- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica CMI nas soluções A e B.	70
Figura 49- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Ionics nas soluções A e B.	70
Figura 50- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Selemion CMT nas soluções A e B.	71
Figura 51- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica PCA PC-SK nas soluções A e B.	71
Figura 52- Possíveis formas do Cr(III) presentes em solução no banho contaminado com alumínio	73
Figura 53- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Ionac 3470 na solução A.	74
Figura 54- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Nafion 450 na solução A.	74
Figura 55-Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Selemion CMV na solução A.	74
Figura 56- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica CMI 7000 na solução A.	75
Figura 57- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Ionics 67 HMR na solução A.	75
Figura 58- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Selemion CMT na solução A.	75
Figura 59- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica PCA PC-SK na solução A.	76
Figura 60- Possíveis complexos formados do Al(III) com os íons presentes em solução.	77

Figura 61– Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Ionac 3470 na solução B.....	78
Figura 62– Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Nafion 450 na solução B.....	78
Figura 63- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Selemion CMV na solução B.....	78
Figura 64- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica CMI 7000 na solução B.....	79
Figura 65- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Ionics 67 HMR na solução B.....	79
Figura 66- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Selemion CMT na solução B.....	79
Figura 67- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica PCA PC-SK na solução B.....	80
Figura 68- Possíveis complexos formados do Fe(III) com os íons presentes em solução.....	81
Figura 69- Possíveis complexos formados do Fe(III) com os íons presentes em solução, somente na presença de íons sulfato	82
Figura 70- Colorações da membrana CMI 7000 nova e depois de mergulhada no banho de cromo.	92
Figura 71 - Colorações da membrana Ionac 3470 nova e depois de imersa no banho de cromo.	93
Figura 72- Colorações da membrana Selemion CMT nova e depois de imersa no banho de cromo.	93
Figura 73- Colorações da membrana Selemion CMV nova e depois de imersa no banho de cromo.	93
Figura 74- Colorações da membrana Ionics 67 HMR nova e depois de imersa no banho de cromo.	94
Figura 75- Colorações da membrana Nafion 450 nova e depois de imersa no banho de cromo.	94
Figura 76- Colorações da membrana PC-SK nova e depois de imersa no banho de cromo.	94
Figura 77- Microscopia da membrana Ionac nova.	96
Figura 78- EDS em três regiões diferentes para a membrana Ionac 3470 nova.....	97

Figura 79- Micrografia da membrana Ionac depois de imersa por 15 dias em banho de cromo contaminado com alumínio.....	98
Figura 80- EDS em três regiões diferentes da membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	99
Figura 81- Micrografia da membrana Ionac depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	100
Figura 82- EDS em 4 regiões da membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	101
Figura 83- Microscopia da membrana Ionac depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	102
Figura 84- EDS em três regiões diferentes da membrana Ionac depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	103
Figura 85- Membrana Ionac depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	104
Figura 86- EDS em 4 regiões da membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	105
Figura 87- Micrografia da membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	106
Figura 88- EDS em cinco regiões diferentes da membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo com Fe(III).....	107
Figura 89- Micrografia da membrana Ionac depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	108
Figura 90- EDS em 3 regiões da membrana Ionac 3470 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	109
Figura 91- Micrografia da membrana Nafion 450 nova.....	110
Figura 92- EDS em três regiões da membrana Nafion 450 nova.....	111
Figura 93- Micrografia da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	112
Figura 94- EDS em três regiões da membrana Nafion depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	113
Figura 95- Micrografia da membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	114
Figura 96- EDS em três regiões diferentes da membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	115

Figura 97- Microscopia da membrana Nafion 450 depois de 60 dias imersa no banho de cromo com alumínio.	116
Figura 98- EDS em duas regiões diferentes da membrana Nafion 450 depois de 60 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio.	117
Figura 99- Microscopia da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.	117
Figura 100- EDS em quatro regiões da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.	119
Figura 101- Micrografia da membrana Nafion 450 depois de 30 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com ferro.	119
Figura 102- EDS em três regiões da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.	120
Figura 103- Micrografia da membrana Nafion depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.	121
Figura 104- EDS em três regiões da membrana Nafion 450 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.	122
Figura 105- Micrografia da membrana CMV nova.	123
Figura 106- EDS em três regiões da membrana CMV nova.	124
Figura 107- Membrana CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.	125
Figura 108- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio.	126
Figura 109- Membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo com alumínio.	127
Figura 110- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.	128
Figura 111- Membrana CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.	129
Figura 112- EDS realizado em três regiões da membrana depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.	130
Figura 113- Membrana CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.	131
Figura 114- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.	132

Figura 115- Membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	133
Figura 116- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	134
Figura 117- Membrana CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	135
Figura 118- Membrana CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	136
Figura 119- Micrografia da membrana CMI nova.....	137
Figura 120- EDS em três regiões da membrana CMI nova.....	138
Figura 121- Micrografia da membrana CMI depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	139
Figura 122- EDS em quatro regiões da membrana CMI depois de 15 imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	140
Figura 123- Micrografia da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo com alumínio.....	141
Figura 124- EDS em quatro regiões da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	142
Figura 125- Micrografia da membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	143
Figura 126- EDS realizado em três regiões da membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	144
Figura 127- Micrografia da membrana CMI depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com Ferro.....	145
Figura 128- EDS em cinco regiões da membrana CMI depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com ferro.....	147
Figura 129- Micrografia da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	147
Figura 130- EDS em duas regiões da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	148
Figura 131- Membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	149
Figura 132- EDS realizado em três regiões da membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho contaminado com ferro.....	150

Figura 133- Micrografia da membrana Ionics MC-67 HMR nova.	151
Figura 134- EDS em duas regiões da membrana Ionics MC-67 HMR nova.	152
Figura 135- Micrografia da membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	152
Figura 136- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	153
Figura 137- Micrografia da membrana Ionics MC-67 HMR depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	154
Figura 138- EDS em três pontos diferentes da membrana Ionics depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	155
Figura 139- Micrografia da membrana Ionics MC-67 HMR depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	156
Figura 140- EDS em três regiões diferentes da membrana Ionics depois de 60 dias imersa no banho de cromo com Al(III).	157
Figura 141- Membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	158
Figura 142- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	159
Figura 143- Membrana Ionics depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	160
Figura 144- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	161
Figura 145- Membrana Ionics depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	162
Figura 146- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	163
Figura 147- Microscopia da membrana CMT nova.	164
Figura 148- EDS em três pontos diferentes da membrana CMT nova.....	165
Figura 149- Micrografia da membrana CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	166
Figura 150- EDS realizado em duas regiões da membrana CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	167
Figura 151- Micrografia da membrana CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo com alumínio.....	168

Figura 152- EDS em 3 pontos diferentes da membrana CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	169
Figura 153- Micrografia da membrana CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	170
Figura 154- EDS em duas regiões da membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo com alumínio.....	171
Figura 155- Micrografia da membrana CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	171
Figura 156- EDS da membrana Selemion CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	172
Figura 157- Micrografia da membrana CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	173
Figura 158- EDS em três regiões da membrana CMT depois de imersa 30 dias no banho de cromo contaminado com ferro.....	174
Figura 159- Micrografia da membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	175
Figura 160- EDS em quatro regiões da membrana CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	176
Figura 161- Micrografia da membrana PC-SK nova.....	177
Figura 162- EDS em cinco regiões da membrana PC-SK nova.....	179
Figura 163- Micrografia da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	179
Figura 164- EDS realizados em quatro regiões da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	180
Figura 165- Micrografia da membrana PC-SK depois de 30 imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	181
Figura 166- EDS em quatro regiões da membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	182
Figura 167- Micrografia da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	183
Figura 168- EDS em quatro regiões da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.....	184
Figura 169- Micrografia da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	185

Figura 170- EDS em três regiões da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	186
Figura 171- Micrografia da membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	187
Figura 172- EDS em três regiões da membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	188
Figura 173- Micrografia da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	189
Figura 174- EDS em duas regiões da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.....	190

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-Propriedades físicas do cromo	5
Tabela 2- Processos de separação por membranas comerciais.....	29
Tabela 3 – Composição das soluções empregadas no presente estudo.	44
Tabela 4- Propriedades das membranas comerciais utilizadas	46
Tabela 5- Extração percentual de alumínio na solução C em célula de 2 compartimentos. $i = 20\text{mA}/\text{cm}^2$	83
Tabela 6- Extração percentual de Ferro na solução D em célula de 2 compartimentos. $i = 20\text{mA}/\text{cm}^2$	84
Tabela 7- Extração percentual de Fe(III) em célula de 3 compartimentos sem a presença de cromo.....	85
Tabela 8- Extração percentual de Fe(III) em célula de 3 compartimentos com o íon Cr(III) na solução.....	86
Tabela 9- Extração percentual de alumínio na solução C em célula de 3 compartimentos.....	87
Tabela 10- Extração percentual de alumínio na solução F em célula de 3 compartimentos.....	88
Tabela 11- Elementos presentes nas membranas nas condições (1), (2) e (3).	90

RESUMO

Este trabalho estuda a possibilidade do emprego da técnica de eletrodialise como um método para purificação de soluções de cromo hexavalente contaminados com íons Cr(III), Fe(III) e Al(III) utilizadas na indústria de galvanoplastia.

Inicialmente foram estudados, separadamente, soluções de cromo hexavalente contaminadas com Al(III) e Fe(III) em célula de dois compartimentos. Para isso, foram testadas 7 membranas catiônicas comerciais de diferentes fabricantes. Também foram estudadas soluções contendo apenas os íons Fe(III) e Al(III) em célula de dois e três compartimentos, na presença ou ausência do íon Cr(III) para testar a influência do cromo no transporte dos íons Fe e Al. Também foram avaliadas as modificações estruturais e a incorporação de íons nas membranas catiônicas decorrentes da imersão em soluções concentradas de cromo hexavalente através de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raios-x.

Foi identificado o processo de difusão do cromo hexavalente através de todas as membranas. O transporte de Fe(III) parece ser o mais influenciado pelos íons Cr(III) e Cr(VI). As membranas catiônicas apresentaram maior resistência em soluções contendo íons férrico.

A partir dos resultados obtidos nesse estudo verificou-se que a purificação de banhos de cromo hexavalente contaminados através da técnica de eletrodialise é possível, desde que cuidados como controle do pH e escolha da membrana adequada sejam efetuados.

ABSTRACT

The present research proposes the possibility of use the electro dialysis as a method for purification of spent chromium bath contaminated with trivalent chromium, trivalent iron and trivalent aluminum used in plating industry.

Initially were studied in separate the spent chromium baths contaminated with Al(III) or Fe(III) in two compartments cell. Seven different commercial cation-exchange membranes were used. It also studied solutions with trivalent iron and trivalent aluminum ions in two and three compartments cell, containing or not the trivalent chromium for verify the influence of chromium over the ions transport. For this study we also used an anion-exchange membrane. It also evaluated the structural modifications and the ions incorporation in the cation-exchange membranes by electronic microscopy by scanning (MEV), energy dispersive spectrometer (EDS) and x-ray fluorescence.

The results showed that the electro dialysis could be applied for purification of spent chromium baths, since accomplished the pH control and the correct choice of the membrane have done.

1 INTRODUÇÃO

O cromo é um dos metais estratégicos da atualidade, quando se tornou crucial para a sobrevivência militar e bem estar econômico de todas as nações industrializadas. É agora um dos mais importantes elementos da produção das modernas ligas metálicas e desempenha um papel chave em todos os maiores desenvolvimentos tecnológicos. É amplamente usado na forma de uma liga com ferro para dar ao aço propriedades combinadas, de alta dureza, grande tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. O cromo na forma metálica é extremamente resistente a agentes corrosivos comuns e apresenta alta dureza, tendo grande uso como uma camada protetora eletrodepositada sobre outros metais.

Os efluentes líquidos das indústrias de galvanoplastia que utilizam processos com cromo são constituídos basicamente pelas águas de lavagem e descartes de banhos de cromagem e cromatização esgotados, gerando um efluente altamente tóxico e de difícil tratamento. A disposição destes efluentes gera grandes quantidades de cromo no ambiente, e, portanto merece especial atenção, pois contém principalmente cromo na forma hexavalente.

As tecnologias convencionais de tratamento de resíduos têm estado tradicionalmente centradas na remoção / transferência de fase (líquido → sólido) dos contaminantes contidos nos mesmos, nas chamadas “tecnologias fim de tubo”. Na última década surgiu com força um novo enfoque para resolver os problemas ambientais. Este enfoque, baseado nos princípios de desenvolvimento sustentável, exige o uso de novas tecnologias para minimizar a geração de resíduos na fonte, adaptando deste modo, o comportamento das indústrias ao dos ecossistemas naturais.

As soluções de eletrodeposição de cromo usualmente não são descartadas, porém excessos de contaminantes fazem com que percam a sua capacidade, havendo necessidade de recuperar a solução. Atualmente, entre os métodos mais utilizados para purificação de banhos de cromo estão o sistema de ânodos auxiliares, o sistema de potes cerâmicos, o sistema de troca iônica e o sistema de regeneração por eletrólise. Como alternativa para recuperação desses banhos, poder-se-ia utilizar a eletrodialise, a qual se fundamenta na utilização de membranas íon-seletivas, as quais são permeáveis a determinados íons e pouco permeáveis a outros. As

membranas utilizadas na eletrodialise são capazes de distinguir cátions ou ânions presentes em uma solução aquosa. A eletrodialise tem significativas vantagens sobre a maioria dos outros métodos, entre as quais está a não precipitação de íons na forma de hidróxidos metálicos, não gerando, assim, custos com transporte e deposição controlada de resíduos e também a não utilização de produtos químicos, diminuindo-se assim também esse tipo de custo. No entanto, devido ao caráter fortemente oxidante do banho de cromo hexavalente, é de suma importância estudar as modificações estruturais que ocorrem nas membranas, pois estas representam o principal custo nas estações de tratamento. Poucos estudos têm sido realizados na caracterização e modificações estruturais das membranas em contato com diferentes meios, um aspecto muito importante para o aprimoramento de membranas.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo geral estudar a possibilidade do emprego da técnica de eletrodialise como um método de purificação dos banhos de cromagem contaminados com Cr(III), Fe(III) e Al(III) de indústrias de galvanoplastia. Os objetivos específicos que se pretende atingir são:

- Investigar o comportamento do transporte dos íons Al(III), Fe(III) e Cr(III) por membranas catiônicas comerciais, relacionando a densidade de corrente aplicada com o tempo de ensaio.
- Estudar a influência do cromo presente na solução com o transporte dos íons Al(III) e Fe(III) pelas diferentes membranas catiônicas.
- Avaliar as modificações estruturais de membranas catiônicas e a incorporação dos íons Fe(III) e Al(III) nas membranas decorrentes da imersão destas em soluções concentradas de cromo hexavalente através de técnicas como microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva e fluorescência de raios X.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cromo

3.1.1 Descoberta e história do cromo

O cromo foi descoberto por Nicolas - Louis Vanquelin em 1797 na Sibéria, através do minério cromita, FeCr_2O_4 . Em 1798 o metal foi isolado por redução com carvão vegetal à alta temperatura. Fourcroy e Hauy sugeriram o nome cromo devido à grande variedade de cores que seus compostos apresentavam. A produção comercial de cromatos começou em Londres em 1816 por Andreas Kurtz. O cromo começou a ser utilizado como pigmento amarelo, cromatos, nos Estados Unidos para os ônibus escolares. O curtimento ao cromo foi descoberto por Friedrich Knapp em 1858. O uso metalúrgico começou em torno de 1910. O cromo metálico foi obtido por Moissan em 1893 por redução de óxido de cromo com carbono em forno elétrico. O uso de cromo para fabricação de aço começou em torno de 1919 (Michael Faraday). O primeiro composto organocromo foi isolado por Hein em 1919 e cromo carbonil foi sintetizado pela primeira vez em 1927 por Job e Cassal [1].

3.1.2 Propriedades Gerais

A forma original do cromo é cúbica de corpo centrado ($a=2.8844-2.8848 \text{ \AA}$ grupo de simetria O^9_h) existe uma transição para a estrutura cúbica de face centrada a cerca de 1840°C (a aproximadamente de $3,8 \text{ \AA}$ grupo O^5_h) [1]. O cromo é encontrado na natureza de quatro formas estáveis de isótopos de número de massa: 50 (4,3%), 52 (83,76%), 53 (9,55%), 54 (2,38%). O número dentro dos parênteses expressa a sua abundância. Existem cinco isótopos radiativos: 48 (tempo de meia vida = 23-24 horas), 49 (tempo de meia vida = 41,7-41,9 minutos), 51 (tempo de meia vida = 27,5-27,9 dias), 55 (tempo de meia vida = 3,52-3,6 minutos), 56 (tempo de meia vida = 5,9 minutos) [1]. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas do cromo.

Tabela 1-Propriedades físicas do cromo [1,2].

PROPRIEDADE	VALOR
Número atômico	24
Massa atômica	51,996
Densidade	7,14 g.cm ⁻³ (20°C)
Estrutura cristalina	< 1840°C cúbica de corpo centrado
Ponto de fusão	1903+ - 10°C
Calor de fusão	3,5 Kcal.mol ⁻¹
Calor de vaporização	81,7 Kcal.mol ⁻¹
Calor de sublimação	94,8 Kcal.mol ⁻¹
Ponto de ebulição	2642°C
Pressão de vapor (1093°C)	2.10 ⁻⁵ mmHg

O cromo é resistente a vários reagentes químicos em temperatura ambiente, mas reage com eles a altas temperaturas. Reage com ácidos provocando evolução de H₂. Reage lentamente com H₂SO₄ diluído. Não é atacado pelo ácido fosfórico, mas é atacado lentamente pelo ácido acético, porém resiste aos ácidos orgânicos de uma forma geral. É insolúvel em ácido nítrico e transpassivo em água-régia. Normalmente é passivado por estes ácidos e por soluções de agentes oxidantes. A configuração eletrônica do cromo é 1s², 2s² 2p⁶, 3s² 3p⁶ 3d⁵, 4s¹. Esta distribuição 3d⁵ 4s¹ é de menor energia e mais estável que a 3d⁴ 4s², visto que na primeira todos os orbitais d ficam preenchidos. O cromo, um típico elemento de transição, forma muitos compostos coloridos e paramagnéticos. Os estados de oxidação possíveis são os seguintes: -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6. O mais alto é o +6 que corresponde à soma dos elétrons 3d 4s. Na maioria dos compostos de cromo, o seu estado de oxidação é +2, +3, +6. Os estados -2, -1 e 0 geralmente ocorrem nos compostos com carbonilas e organocompostos. O estado mais estável e mais importante do cromo é o trivalente, o qual forma diversos complexos em meio aquoso [1, 3].

O cromo forma uma variedade de compostos, entre eles [1, 4]:

- ↳ Fases intermetálicas em ligas binárias de cromo
- ↳ Compostos binários de cromo com não metálicos (Cr₃P, Cr₂As, CrSe, etc.)
- ↳ Compostos de cromo Pi- ligantes aceptores
- ↳ Cromo carbonilas e seus derivados

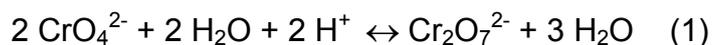
- ↳ Complexos da difenil e isonitrila
- ↳ Complexos com olefinas ditriol
- ↳ Compostos de coordenação

3.1.3 Atividade biológica

Os compostos de cromo hexavalente como cromatos, dicromatos e particularmente o ácido crômico são irritantes para a pele e membrana da mucosa, são extremamente tóxicos e a ingestão de pequenas quantidades pode ser fatal. Não existem evidências que compostos de cromo trivalente causem algum efeito tóxico. O cromo trivalente parece ser essencial como elemento traço no metabolismo dos mamíferos, agindo na ativação da insulina. A sua falta pode causar uma diminuição da tolerância de glicose no sangue, algumas formas de diabetes e doenças cardiovasculares [1]

3.1.4 A química do cromo(VI)

O cromo hexavalente forma haleto somente com o flúor (CrF_6) [1,4], mas forma uma grande variedade de oxicompostos como: cromato, dicromato, tricromatos, tetracromatos e cromato básico e oxi-halogênio complexos. Todos são potentes agentes oxidantes. Os mais importantes, industrialmente, são o cromato e o dicromato de sódio, a partir dos quais muitos outros compostos são produzidos. As principais aplicações são em oxi-redução e oxidação de matéria orgânica. Em soluções diluídas a moderadamente fortes, as principais espécies do cromo(VI) são o ácido crômico (H_2CrO_4), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), bicromato (HCrO_4^-) e cromato (CrO_4^{2-}). O equilíbrio entre os íons cromato e dicromato ocorre sem mudança do estado de oxidação do cromo. Em soluções ácidas a forma do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é favorecida, mas em meio básico é o cromato (CrO_4^{2-}) que prevalece, conforme mostra a reação abaixo [2,4].



A Figura 1 apresenta a estrutura eletrônica do íon dicromato. Pode-se pensar que seja a união de dois tetraedros de cromatos ligados por intermédio de um átomo

mo de oxigênio comum. A estrutura do íon cromato é tetraedro regular onde os átomos de oxigênio estão localizados nos vértices e o átomo de cromo no centro.

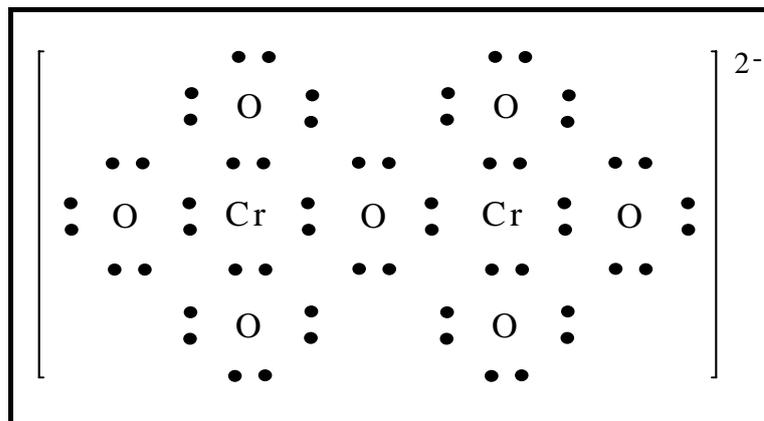


Figura 1- Estrutura eletrônica dos íons dicromato [1].

Em uso industrial, o cromo hexavalente é utilizado na forma de um sal como o $K_2Cr_2O_7$. Em soluções altamente concentradas (como no banho de eletrodeposição), o ânion $Cr_2O_7^{2-}$ é uma das espécies mais importantes. Quando o sal dicromato é diluído, cada íon dicromato combina com uma molécula de água para formar dois íons bicromato.

3.1.5 A química do cromo (III)

O cromo (III) tende a formar aquo complexos. O estado trivalente do cromo é a forma mais estável sob condições de redução e está presente como espécies catiônicas.

O cromo (III) forma diferentes tipos de íons em solução aquosa. Um deles é o íon hidratado $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$, em geral, simplesmente escrito como Cr^{3+} . O cromo (III) forma também íons verdes, como por exemplo, o íon complexo $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$, ou simplesmente $CrCl_2^+$, estável em soluções de cloreto [5].

O cromo trivalente pode formar compostos com todos os haletos (anidros), formando haletos complexos, óxidos e hidróxidos. Uma característica da química do cromo é a grande habilidade do Cr(III) de formar complexos de coordenação. Os complexos de Cr(III) são inertes, isto é, a velocidade de troca dos ligantes não é instantânea mesmo quando este ligante é a água, como ocorre com a maioria dos íons metálicos onde a troca é rápida. O Cr(III) pode formar um número muito grande de complexos, visto que, qualquer íon ou molécula capaz de doar um par de elé-



verde escuro



pardo

Medidas espectrofotométricas foram realizadas em soluções de cromo (III) quando o íon hexaquocromo(III) já estava formado e foi observado que a solução não apresentou mudanças significativas em função do tempo. Para isto foram feitas medidas 12 e 15 meses depois do preparo [7, 8].

A Figura 2 mostra a estrutura do cátion cromo hexahidratado. As moléculas de água distribuem-se octaédricamente em torno do íon central cromo. Cada átomo de oxigênio compartilha um par de elétrons para o cromo.

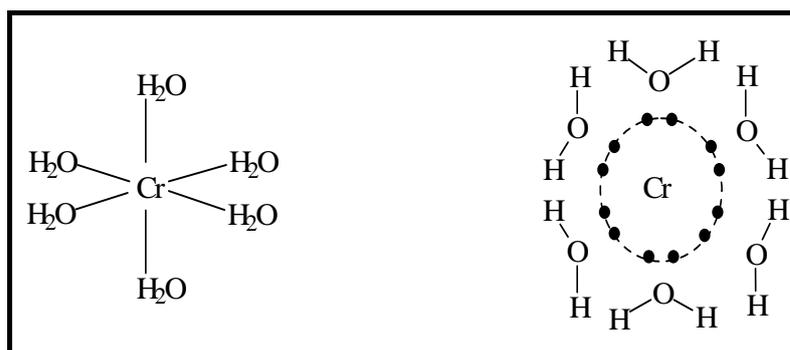
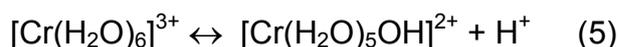


Figura 2- Estrutura eletrônica do cromo hexahidratado [2].

2. Hidrólise alcalina

Nestas reações o ligante de coordenação é trocado necessariamente pelo grupo OH^- , porém esta reação não é em um único passo [1].



O equilíbrio é deslocado para a direita com a temperatura e com adição de base.

3. Formação de complexos polinucleares

As cadeias ou ciclos dos $\text{Cr}(\text{III})$ íons são unidas pela ligação com grupos OH^- . Esta reação pode estar acompanhada da reação de "oxolation", principalmente se o meio for aquecido. A reação de "oxolation" converte a ligação dos OH^- para os gru-

pos O⁻. Estas reações estão intimamente ligadas com o tempo da solução. Com o envelhecimento da solução pode, em função desta reação, ocorrer uma diminuição da reatividade [1, 3].

A Figura 3 mostra a formação de complexos polinucleares.

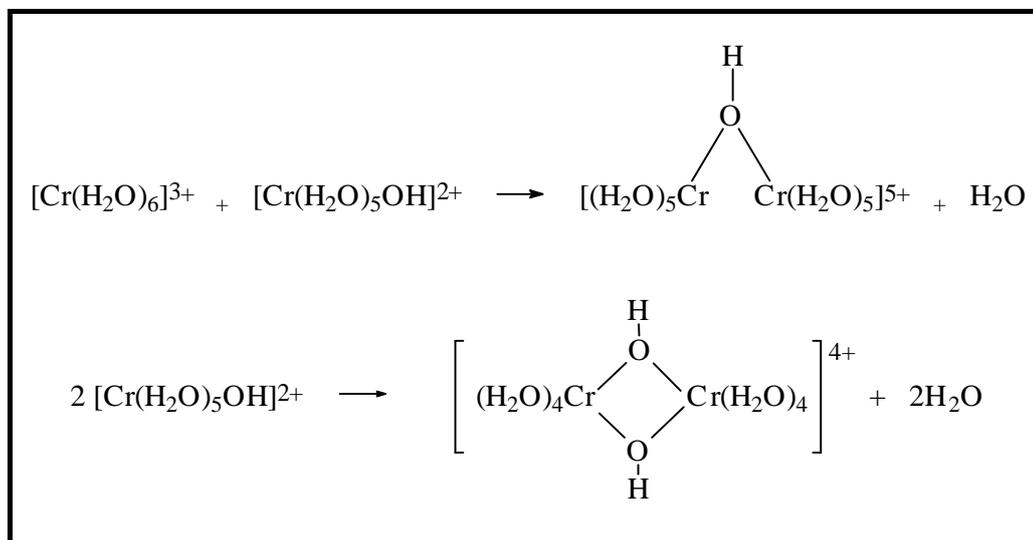


Figura 3- Formação de complexos polinucleares de cromo trivalente [1].

Precipitados de hidróxido de cromo recentemente preparados normalmente dissolvem-se facilmente em ácidos minerais, mas depois de algumas horas a dissolução fica difícil, porque a reação de formação de complexos polinucleares continua no precipitado. Se ocorrer aquecimento do precipitado a dissolução fica mais difícil ainda visto que a reação de “oxolation” é muito mais irreversível [1, 3].

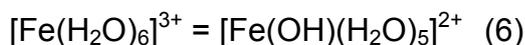
Existe uma concorrência entre estas e outras reações que o cromo trivalente pode sofrer. Esta concorrência vai depender de vários fatores entre eles: tempo da solução, tipo de ligante presente no meio, pH, etc. [1]

Estas reações influenciam as propriedades das soluções de cromo. Por exemplo, no tratamento de um efluente de cromo a precipitação de cromo é afetada pela idade do efluente. Um efluente antigo tem uma precipitação menor de hidróxido de cromo (III) que um efluente novo.

3.2 A química do Ferro(III)

Ferro (III) forma sais com a maioria dos ânions, exceto com aqueles que possuem capacidade de redução.

O Fe(III) em solução aquosa tem a tendência a hidrolisar e/ou de formar complexos. Em pH <1 a única espécie presente é o aquo-íon, mas acima desse pH outras etapas de hidrólise ocorrem. Em concentrações baixas, o principal equilíbrio é:



Em pH entre 1 e 2 outras espécies podem se formar. Em pH >2 espécies mais condensadas e géis coloidais são formados levando à precipitação de um hidróxido vermelho-tijolo.

Na presença de ânions complexantes como o Cl⁻, a hidrólise do Fe(III) ou do FeCl₃ é mais complicada, originando cloro, água e hidróxi-espécies tanto quanto [FeCl₄]⁻ em altas concentrações de cloreto [9].

Na presença de sulfato, as espécies químicas predominantes são: Fe³⁺, FeSO₄⁺ e Fe(SO₄)₂⁻ [10]. A Figura 4 mostra as zonas de predominância do Fe(III) em meio de H₂SO₄.

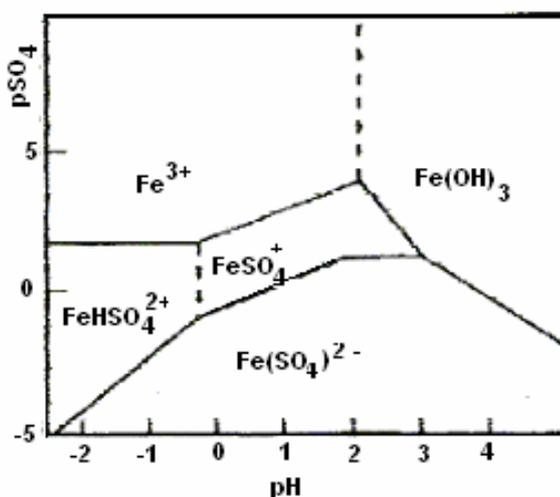


Figura 4- Diagrama de zonas de predominância (pSO₄/pH) do Fe(III) [10].

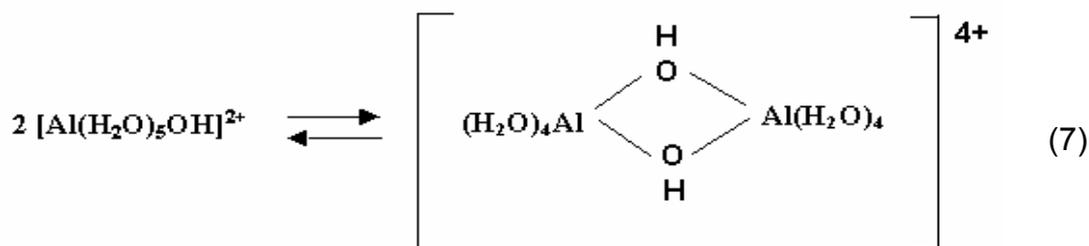
3.3 A química do Alumínio

Estequiometricamente há apenas um óxido de alumínio, denominado alumina (Al₂O₃). Esta simplicidade, entretanto, é compensada pela ocorrência de várias espécies hidratadas; forma haletos com o flúor, cloro, bromo e iodo. Pode formar compostos binários tais como carbetos, nitretos, fosfetos e sulfetos.

O alumínio forma uma ampla variedade de sais incluindo cloretos hidratados, nitratos, sulfatos, percloratos e fosfatos [9].

Os aqua-íons, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, existem tanto nas soluções aquosas como nos sais cristalinos.

O íon $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ tem sido detectado em soluções diluídas, mas possui uma constante muito alta para a dimerização:



3.4 Diagramas de Solubilidade e de Pourbaix.

A utilização dos conceitos da termodinâmica das reações eletroquímicas permite a construção de diagramas de potencial de equilíbrio - pH, conhecidos como diagramas de Pourbaix [11]. Estes diagramas representam as condições de equilíbrio de todas as reações químicas e eletroquímicas possíveis de ocorrer num determinado sistema metal/meio onde o meio é água e a concentração do metal é de 10^{-6}M [12].

Outro tipo de diagrama utilizado, construído em função do pH e das concentrações das soluções, mostra as zonas de predominância do elemento em suas diferentes formas [11]. A Figura 5 apresenta este tipo de diagrama para o cromo hexavalente.

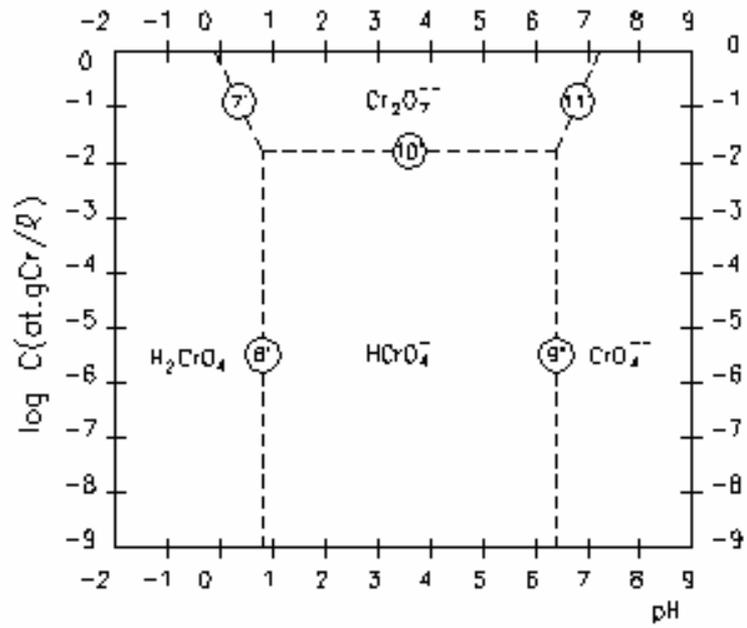


Figura 5- Diagrama de solubilidade do cromo hexavalente [11].

A Figura 6, a Figura 7 e a Figura 8 apresentam os diagramas de Pourbaix para o cromo, ferro e alumínio, respectivamente.

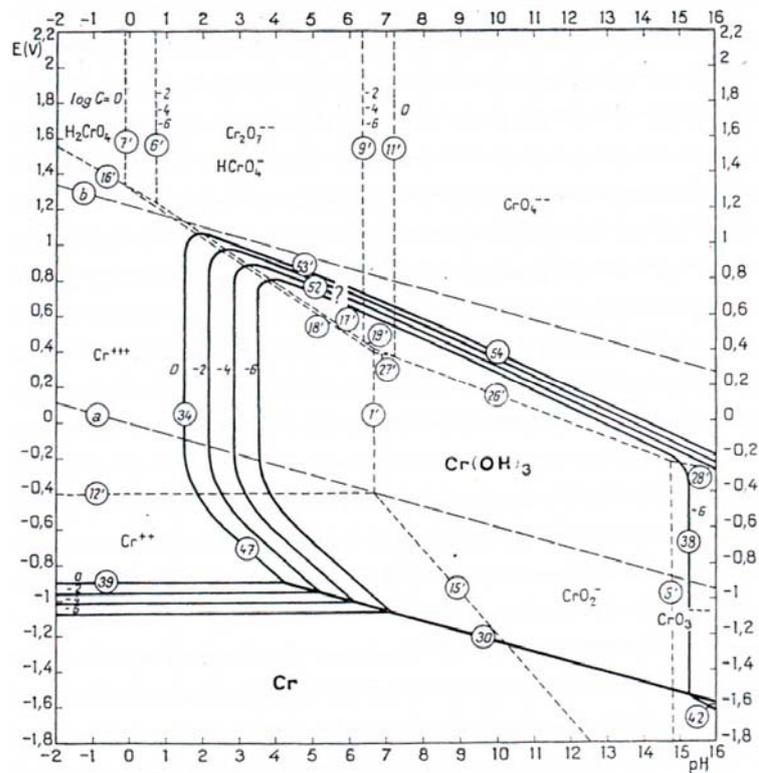


Figura 6- Diagrama de Pourbaix para o cromo [11].

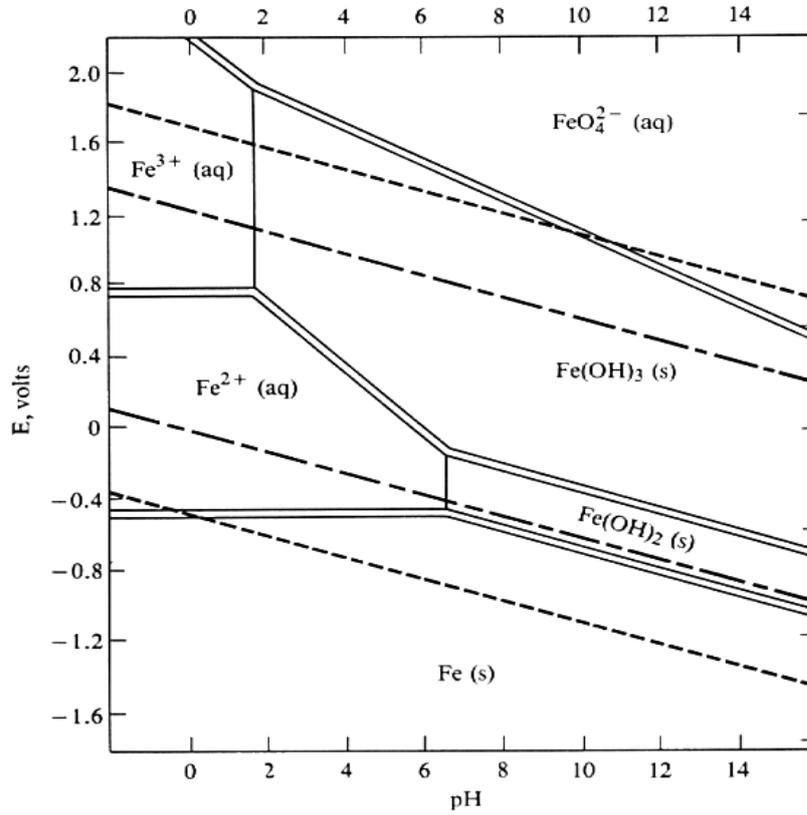


Figura 7- Diagrama de Pourbaix para o Ferro [11].

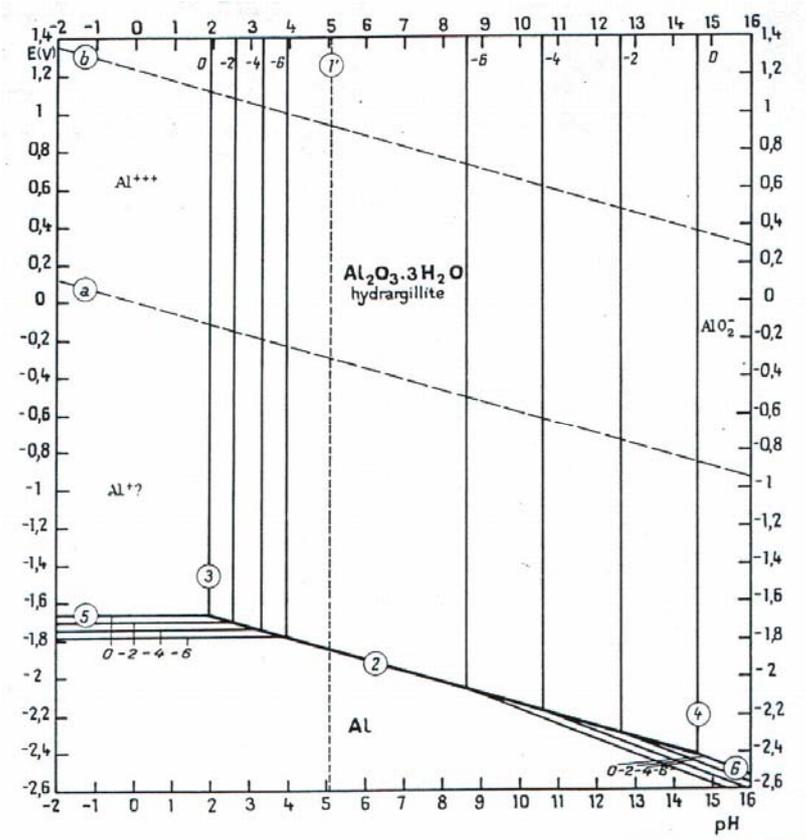


Figura 8- Diagrama de Pourbaix para o Alumínio [11].

Esses diagramas constituem em um auxílio inestimável para identificação de espécies e explicação de sistemas industriais.

Nos processos de membranas, tal como a eletrodialise, tratado na presente tese, é fundamental a identificação das espécies formadas em solução para entender e explicar a eficiência do processo.

3.5 Processo de Cromagem

O cromo pode ser eletrodepositado sobre superfícies para efeito decorativo ou para melhorar algumas propriedades superficiais (dureza e resistência à corrosão). O processo de cromagem decorativa consiste na deposição de uma camada fina de cromo, da ordem de décimos de micron, geralmente aplicado sobre um depósito prévio de níquel ou cobre, visto que os depósitos de cromo são normalmente microfissurados. A cromagem dura, com fins de melhorar as propriedades mecânicas, é obtida aplicando camadas mais espessas, geralmente superiores a 20 micrômetros [13].

Os banhos de cromagem contêm anidrido crômico e diferem dos outros banhos de metais tais como Zn, Cu e Ni pelo fato que o cromo se encontra como um ânion complexo. A solução consiste de anidrido crômico na concentração entre 200-600 g.L⁻¹ e um catalisador, normalmente ácido sulfúrico [14, 15]. A adição de ácido sulfúrico diminui a condutividade, principalmente para altas concentrações de ácido crômico, pois os íons (HSO₄⁻) complexam os íons policromatos aumentando o tamanho dos transportadores de carga na solução. Isto acarreta uma diminuição da mobilidade iônica, sendo este efeito mais significativo para altas concentrações devido ao maior efeito da viscosidade da solução [15- 17].

Embora teoricamente o cromo hexavalente exija uma quantidade de eletricidade maior que o cromo trivalente para se eletrodepositar, uma vez que se encontra mais oxidado, os banhos comerciais de cromagem e cromatização operam quase que exclusivamente com cromo hexavalente. Entre as causas apontadas para esta preferência do Cr(VI) em relação ao Cr(III), pode-se citar [15]:

- a) O cromo trivalente oxida-se a cromo hexavalente em contato com o ânodo. O Cr(VI) assim formado passa a atuar como contaminante, impedindo uma posterior eletrodeposição.

b) O Cr(III) é facilmente complexável, tendendo por isso a estabilizar-se em solução, o que dificulta a eletrodeposição. Devido a ser menor e possuir carga maior do que o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, o íon Cr^{3+} é fortemente solvatado, apresentando uma esfera de coordenação tão estável que se torna difícil sua descarga e conseqüentemente redução a cromo metálico.

A Figura 9 apresenta um fluxograma do processo de cromagem eletrolítica, bem como um exemplo de armazenamento das águas de lavagem para um posterior tratamento.

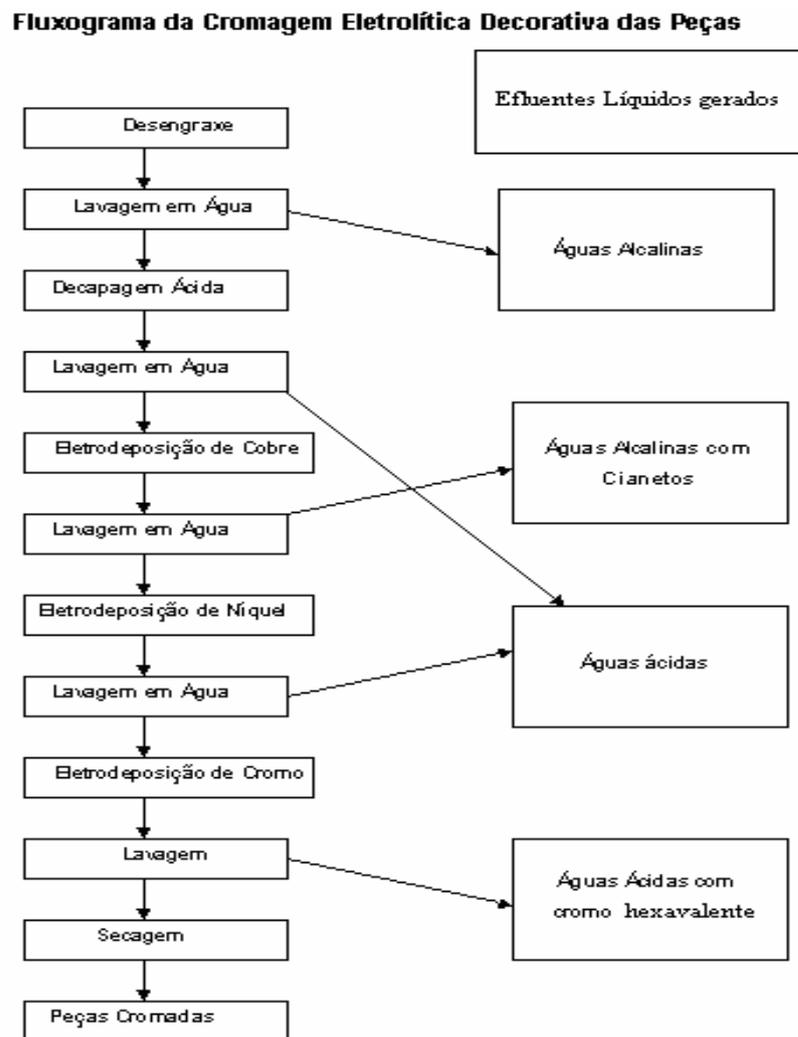


Figura 9- Fluxograma de uma linha de cromagem eletrolítica decorativa.

As soluções de eletrodeposição, usualmente não são descartadas, pois com reposição de sais ou água a sua capacidade é restaurada. Quando ocorrem contaminações, estas soluções são restauradas conforme tratamentos específicos.

Os contaminantes mais comuns no banho de cromo hexavalente são: Cr(III), Ni(II), Fe(III), Cu(II), Al(III) [16, 17].

A indústria começa a usar como alternativa para as soluções de eletrodeposição a base de ácido crômico o processo de cromo trivalente por apresentar algumas vantagens, sendo a principal por não apresentar riscos tão altos para o meio ambiente como o do ácido crômico. A solução utilizada é um complexo combinado de Cr (III) ($5-8 \text{ g.L}^{-1}$), sais condutores (250 g.L^{-1}) e aditivos orgânicos [18].

3.5.1 A recuperação de soluções contendo Cr(III) e Cr(VI)

O cromo está presente em vários efluentes industriais, os quais se originam de processos bastante distintos e com características peculiares.

A literatura apresenta uma quantidade grande de trabalhos que tratam da recuperação de soluções contendo cromo oriundo de diversos processos industriais, principalmente de tratamentos de superfícies metálicas e de curtimento de peles. Nestes trabalhos a concentração de cromo nas soluções se encontra na faixa de ppm e a recuperação do cromo se dá através de diferentes métodos: sistemas de resinas de troca iônica, membranas líquidas, nanofiltração e diálise, recuperação com uso de carvão ativado, redução fotocatalítica e recuperação por eletrólise [19 - 30].

Ahmed [31] desenvolveu um modelo matemático para prever mudanças nas concentrações de contaminantes de banhos de cromo com o tempo, e estimar o fluxo dos contaminantes devido à migração, difusão e convecção em uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana Nafion 117. Os contaminantes utilizados foram Fe(III), Cu(II) e Ni(II). Através dos resultados obtidos, o autor acredita que o transporte através da membrana é inversamente proporcional ao raio iônico, pois os íons maiores (Cu, Ni) apresentaram menor resistência, e que íons menores como o ferro pode ser propenso a interações mais fortes com os grupos sulfonados da membrana.

Para a purificação dos banhos de cromo atualmente os métodos mais utilizados são: sistema de potes cerâmicos, sistema de troca iônica e regeneração por eletrólise [32-42].

Potes cerâmicos: Este sistema é considerado uma técnica de separação eletrolítica onde um pote cerâmico é colocado no tanque contendo ácido crômico ou adjacente a este. O pote cerâmico é na realidade uma membrana cerâmica que separa o cátodo do ânodo. Esta membrana cerâmica não é íon-seletiva. Este sistema pode ser usado em qualquer solução de ácido crômico contaminado com metais. O pote cerâmico age como um filtro, usando a eletricidade para carregar as impurezas através dos poros. Essa ação separa as impurezas dissolvidas da solução de cromo. As impurezas do banho que se acumulam dentro do pote cerâmico podem ser precipitadas formando o lodo ou depositadas sobre o cátodo, com isso, o Cr(III) é em parte precipitado como hidróxido de cromo junto com outros metais, como por exemplo, alumínio. Durante esta operação, há também uma perda do eletrólito de cromo que é arrastado junto com a lama do tanque de circulação. O eletrólito junto com a lama deve ir para a estação de tratamento de efluentes para ser tratado. Uma vantagem deste método é que tem um custo relativamente baixo comparado às resinas de troca iônica e às membranas de eletrodialise, mas possui a desvantagem de produzir o lodo de hidróxidos metálicos que é considerado resíduo perigoso [32, 33].

Troca iônica: Nesse sistema é possível a recuperação dos metais usados no processo. Neste processo utiliza-se uma resina catiônica (normalmente poliestireno/divinilbenzeno), que troca o íon hidrogênio da resina por outros íons, como Cr(III), Fe(III), Al(III). A reação pode ser definida como uma troca reversível de íons entre a fase sólida (a resina de troca iônica) e uma fase líquida (solução).

Alguns cuidados devem ser tomados antes da utilização deste sistema para a purificação dos banhos: a solução deve ser resfriada e diluída em outro tanque antes de sua purificação. Estes cuidados ajudam a prolongar o tempo de vida da membrana e reduzir os efeitos oxidativos do ácido crômico. Entre as desvantagens deste processo estão a necessidade de reconcentrar a solução antes de sua introdução no banho, adicionando-se CrO₃ sólido ou evaporando-se essa solução, e a grande quantidade de H₂SO₄ requerida (93%) para regeneração da resina [34-37].

Eletrólise: A recuperação por eletrólise é um método antigo, e ressurgiu devido a grande variedade de sistemas atuais. Como na troca iônica, é usado primeiramente para remover (ou oxidar, como no caso do Cr(III)) cátions indesejáveis da solução. Este sistema pode ser usado combinado com outros sistemas para otimizar custos e melhorar a eficiência [38]. Neste sistema, os íons Cr(III) são oxidados a

Cr(VI) no ânodo. Dado ao fato de o cromo formar aquo-complexos estáveis com o Cr(III) e o Cr(VI), o sucesso deste sistema depende de um controle rígido de pH, temperatura, densidade de corrente e composição da solução. Ligas de chumbo (como Pb-Sn e Pb-Sb) são tradicionalmente empregadas como ânodo, pois conferem maior resistência mecânica que o chumbo puro além de promoverem a oxidação do Cr(III) a Cr(VI). Os ânodos de chumbo não devem permanecer em solução após a eletrólise, pois um filme de cromato de chumbo pode se formar sobre estes [39-42].

3.6 A Eletrodialise

A eletrodialise é uma combinação do processo de eletrólise com a utilização de membranas íon-seletivas, com a grande vantagem de não haver a precipitação de íons na forma de hidróxidos metálicos, não gerando custos com transporte e deposição controlada de resíduos [43].

Neste processo, as membranas íon-seletivas são usadas para separar íons de moléculas não carregadas [44-49]. O desenvolvimento de novas membranas íon-seletivas e as modificações na seletividade das membranas comerciais impulsionaram a aplicação da eletrodialise [50-52] em processos como:

- Redução da concentração de um eletrólito, como por exemplo, na dessalinização de água salobra para produzir água potável [53- 56].
- Separação de íons de mesma carga ou com cargas diferentes [57, 58].
- Purificação de ácidos orgânicos e inorgânicos, aminoácidos, assim como na obtenção de sais difíceis de sintetizar, a partir de outros facilmente adquiridos comercialmente [43, 59].

O princípio do processo está apresentado na Figura 10, a qual mostra o esquema de uma célula de eletrodialise, consistindo de uma série de membranas íon-seletivas (catiônicas e aniônicas) dispostas alternadamente em um sistema tipo filtro-prensa. À distância entre as membranas deve ser a menor possível, variando normalmente entre 0,5 e 2 mm; espaçadores são colocados entre as membranas para dar suporte e para controlar a distribuição do fluxo. Os espaçadores devem promover fluxo turbulento das soluções na superfície das membranas.

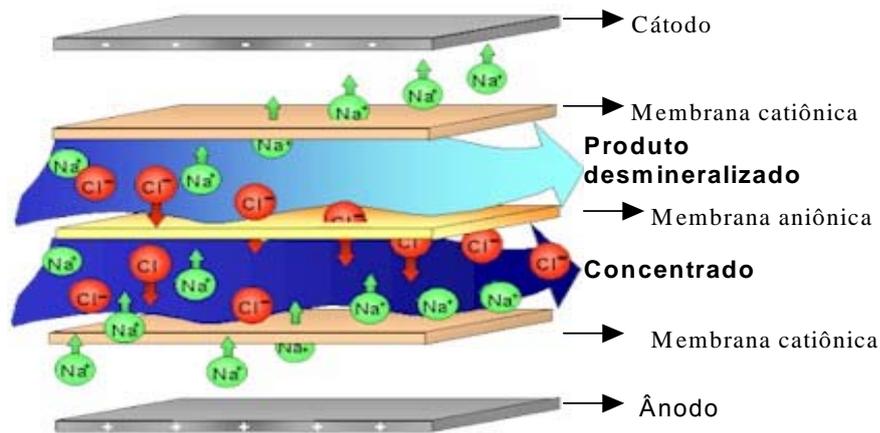


Figura 10– Esquema de uma célula de Eletrodialise [60].

Este tipo de montagem proporciona a formação de compartimentos pelos quais circula a solução a ser tratada. Os eletrodos ficam posicionados nas extremidades da célula e ficam em contato apenas com uma solução de enxágüe, não tendo contato com a solução a ser tratada. A este sistema denominamos stack. Um stack típico de eletrodialise industrial compõe-se de 200 a 500 membranas catiônicas e aniônicas [46, 61]. Teoricamente, um faraday passando através de um par de membranas é capaz de transportar um equivalente grama de eletrólito de um compartimento diluído para um concentrado. Assim sendo, a inserção de n pares de membranas irá aumentar o rendimento do processo n vezes. Do ponto de vista elétrico, tal sistema assemelha-se a um conjunto de resistores em série. A resistência elétrica total resultante compreende as contribuições dos eletrodos, das membranas e das soluções que fluem entre elas. A maioria dos espaçadores usados nos stacks das plantas de eletrodialise pertence a um destes tipos: de caminho tortuoso ou de fluxo laminar. Estas designações referem-se ao tipo de "caminho" que a solução faz nos compartimentos do stack. A velocidade de fluxo no espaçador tipo laminar é de 3 a 10 cm.s^{-1} , enquanto no de caminho tortuoso é de 15 a 50 cm.s^{-1} . Devido a maior velocidade de fluxo no espaçador tipo tortuoso, a possibilidade de reduzir a deposição de sólidos suspensos é maior.

Quando o campo elétrico é aplicado sobre os eletrodos, os cátions migram na direção do cátodo (negativo), passando através da membrana catiônica, ficando retidos no compartimento seguinte, pois a membrana aniônica não permite a passagem de cátions.

De mesmo modo, os ânions migram na direção do ânodo (positivo), passando pela membrana aniônica, ficando retidos no compartimento seguinte, pois, a membrana catiônica não permite a passagem de ânions. Este fenômeno origina a formação de um compartimento mais concentrado e outro mais diluído em espécie iônica.

O arranjo alternado das membranas descrito acima é o mais comum, mas para certos tipos de separações a unidade de eletrodialise pode ser equipada exclusivamente com membranas catiônicas ou aniônicas [45, 46-64].

Em uma solução contendo íons metálicos a migração dos mesmos, quando ocorre a aplicação de um campo elétrico, está baseada nas linhas de campo, sem que se verifique a preferência por determinado íon. Na realidade todos os íons presentes na solução migram ao mesmo tempo ocorrendo uma competição entre íons metálicos e, sendo assim, cada espécie iônica torna-se responsável por parte da corrente total conduzida. Os íons não são removidos de forma uniforme do interior da solução, a remoção ocorre devido às diferentes mobilidades iônicas e às diferentes cargas, havendo uma relação entre mobilidade relacionada com o raio atômico e a carga. Por exemplo, dois íons de mesma carga se diferenciarão pelo raio atômico, isto é, quanto menor o raio atômico maior a mobilidade e dessa forma maior será a migração. Do mesmo modo, dois íons de raios atômicos muito próximos terão seu diferencial nas cargas, ou seja, quanto maior a carga maior será a ação do campo elétrico e, conseqüentemente, a migração será superior.

Os íons H^+ apresentam grande mobilidade, em meio aquoso devido ao fato de possuírem um menor raio atômico, permitindo dessa forma uma migração mais rápida em comparação com os demais íons. Esta migração dos íons H^+ através das membranas, quando submetidas a um campo elétrico, ocorre pelo chamado mecanismo de Grotthus. De acordo com este mecanismo os prótons migram de uma molécula de água para outra. Estes prótons, por apresentarem uma maior mobilidade e um pequeno raio atômico, atravessam com maior facilidade as membranas catiônicas, provocando alterações no pH da solução a ser tratada, diminuindo a condutividade do meio e por conseqüência aumentando a resistividade da solução. A Figura 11 mostra o transporte dos íons H^+ quando o campo elétrico é aplicado, de acordo com o mecanismo de Grotthus.

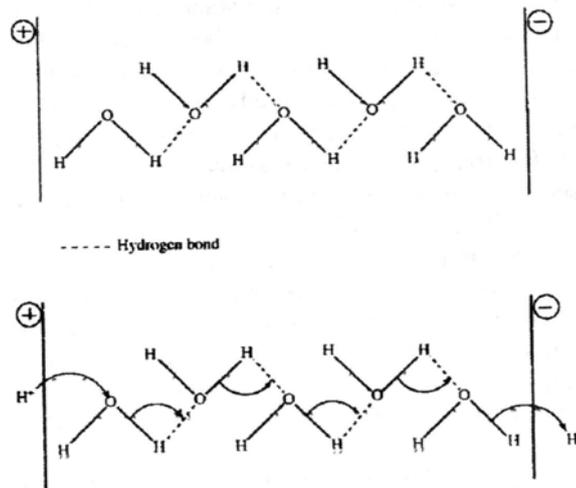


Figura 11- Representação esquemática do transporte dos íons H^+ de acordo com o mecanismo de Grotthuss [65].

3.6.1 Transferência osmótica da água

A Transferência osmótica da água, eletrosmose, refere-se à transferência de água que ocorre do compartimento diluído para o concentrado pelos efeitos de hidratação dos íons, difusão, osmose e pelos gradientes (elétrico, temperatura, pressão mecânica e concentração) através de uma membrana. A água que faz parte da camada de solvatação dos íons que atravessam a membrana acompanha o íon no processo de passagem. Este fluxo de água é proporcional ao fluxo de íons que por sua vez é proporcional à corrente elétrica empregada.

A viabilidade econômica da eletrodialise é afetada pela quantidade de água transferida que ocorre, pois causa um aumento no volume do compartimento concentrado e diminui a quantidade de água no compartimento diluído que pode ser recuperada no processo [66].

3.6.2 Polarização por concentração e corrente limite

Em soluções diluídas, o transporte de uma espécie iônica j é descrito pela equação de Nerst-Planck [67]:

$$J_j = (-D \nabla C_j) - (z_j F / RT) D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad (8)$$

Onde, D_j é o coeficiente de difusão da espécie j , C_j é sua concentração, z_j é a valência, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, ϕ é o potencial eletrostático e \mathbf{v} é o vetor velocidade do fluido.

Os três termos na equação acima representam respectivamente as contribuições da difusão, migração e convecção no fluxo da espécie j , \mathbf{J}_j , na solução.

Na solução ambos os íons (cátions e ânions) transportam a corrente elétrica, porém nas membranas somente um íon pode transportar a corrente, o cátion ou ânion, dependendo do tipo de membrana. A velocidade do transporte de íons no interior da membrana é duas vezes maior que o transporte na solução [53]. Esta diferença na velocidade de transporte pode ocasionar polarização na interface membrana-solução.

A polarização em eletrodialise descreve o conjunto de fenômenos que ocorrem quando uma corrente elétrica passa através de uma interface a uma densidade de corrente maior do que aquela que a interface pode prontamente transmitir [48]. Como a eletrodialise normalmente apresenta células com fluxos de solução, a polarização não ocorre no seio da solução, onde seria destruída pelo fluxo turbulento, mas sim na camada limite formada na interface junto à membrana. Se uma corrente elétrica excessivamente alta for aplicada, a concentração de íons na camada estagnante próxima à membrana cai a zero. Da mesma forma, no outro lado da membrana, vai ocorrer um acúmulo de íons, uma vez que estes chegarão a uma taxa maior do que conseguem difundir para o seio da solução. Quando esta situação for atingida, o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons até a membrana através da camada estagnante. A Figura 12 mostra um esquema simplificado da polarização por concentração.

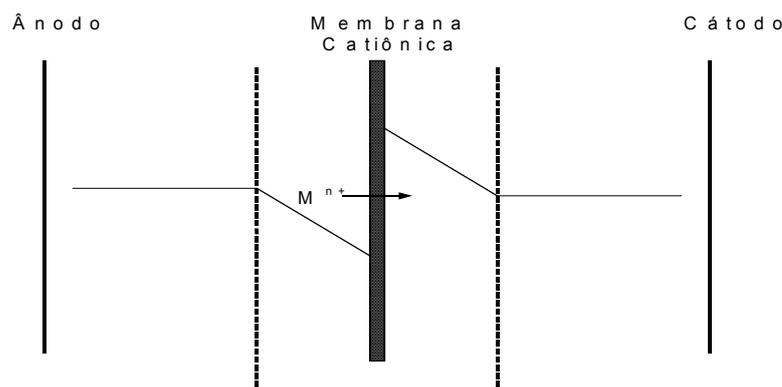


Figura 12- Polarização por concentração em uma membrana de eletrodialise [62].

Para evitar a polarização por concentração, costuma-se utilizar espaçadores entre as membranas, os quais constituem de materiais inertes e com geometria tal que promova um fluxo turbulento na solução [68, 69]. Estudos profundos sobre polarização por concentração foram realizados por diversos autores [66,68-83].

Esses estudos podem ser classificados de acordo com o método utilizado para as medidas:

- Curvas corrente-voltagem [74-77]
- Curvas corrente-pH [78-80]
- Medidas de sobrevoltagem [81]
- Determinação do índice de refração [82]
- Cronopotenciometria [83]

O valor de corrente em que isto ocorre é denominado corrente limite. A corrente limite é, portanto, definida como o primeiro valor de corrente no qual o processo passa a ser limitado por difusão [69, 84]. Um método bastante empregado para a determinação da corrente limite foi desenvolvido por Cowan e Brown [85]. Esse método baseia-se na relação entre a voltagem total da célula e a corrente, através da construção de uma curva V_a / I versus $1/I$. A corrente é aumentada ponto a ponto em incrementos pequenos o suficiente, de modo que valores quase-estacionários de corrente e potencial são obtidos. A curva apresenta-se linear até o ponto em que começa a ocorrer polarização por concentração. O valor de corrente correspondente no ponto de inflexão da curva, é tomado como a corrente limite para o sistema, conforme esquematizado na Figura 13.

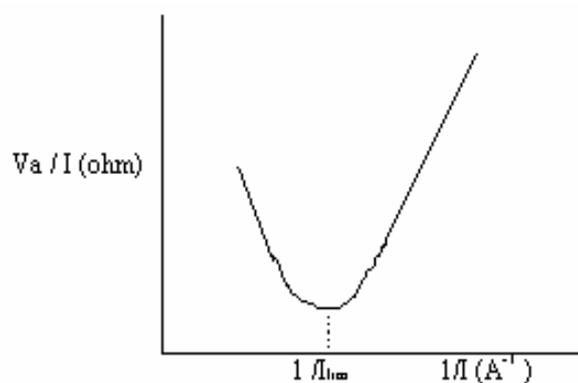


Figura 13- Curva V_a / I versus $1 / I$ para determinação da corrente limite em uma célula de eletrodialise [85].

Outro método utilizado é o de curvas corrente-voltagem (CCV). Este se caracteriza por apresentar três regiões típicas: a primeira região é linear dada pela resistência ôhmica da solução e da membrana entre os eletrodos; a segunda região é caracterizada por um platô causado pela diminuição dos íons na camada limite e uma terceira região na qual a corrente aumenta linearmente. A Figura 14 mostra as três regiões obtidas por este método.

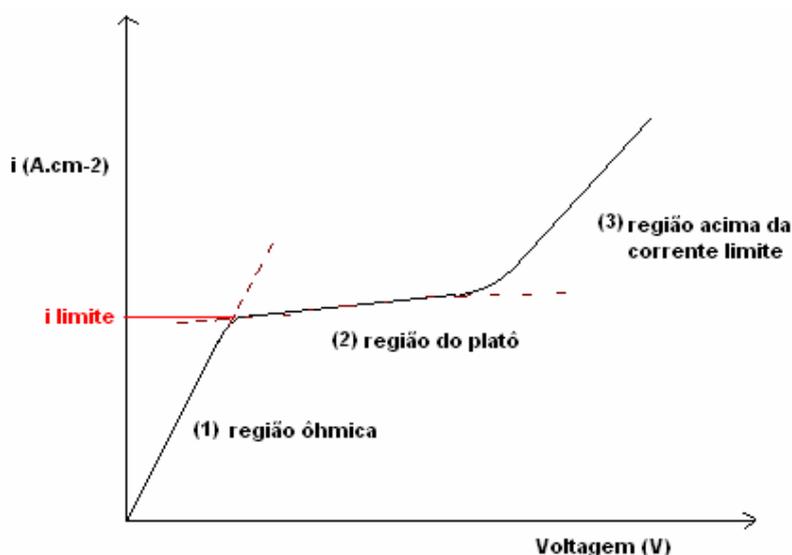


Figura 14- Esquema de uma típica curva corrente-voltagem [86].

Se for aplicada uma corrente acima da corrente limite a dissociação da água vai ocorrer na interface da membrana a fim de fornecer os íons necessários para o transporte elétrico. Como resultado desta dissociação alguns fenômenos são observados: aparecimento de um sobrepotencial de polarização opondo-se ao fluxo de

corrente e aumentando a resistência elétrica do sistema e o consumo de energia; alterações de pH na interface membrana-eletrólito; desenvolvimento de cargas na membrana, o que pode acarretar danos irreversíveis.

3.6.3 Resistência Aparente

Resistência da célula de eletrodialise é a soma total de todas as resistências elétricas presentes no sistema em qualquer momento. Essas resistências elétricas chegam de ambos os lados da membrana e de contribuições da solução e podem ser vistas como um conjunto de resistores em série. A resistência aparente do sistema, R_a , pode ser calculada a partir da equação (9) [66, 87].

$$R_a = V_a A / n I \quad (9)$$

Onde, V_a é a voltagem total observada entre os dois eletrodos, A é a área do par de membranas efetivamente empregada, n é o número de pares de membranas e I é a corrente que passa pelo sistema.

A resistência aparente de um “stack” é calculada considerando-se a diferença de potencial total observada entre os eletrodos. As resistências de soluções dependem do tipo, concentração e temperatura do eletrólito e espessura do compartimento da solução. A resistência das soluções diluídas, concentradas e das membranas aumenta se for verificada a presença de moléculas orgânicas pesadas, que causam um impedimento no fluxo da corrente. Resistências verdadeiras do sistema (R_t) diferem das resistências aparentes por não incluir resistências originadas dos potenciais dos eletrodos. Os valores determinados de ($R_a - R_t$) não são simples de serem obtidos, pois são complexos os mecanismos de interação entre as reações dos eletrodos e das sobrevoltagens. Devido a essa dificuldade, resistências aparentes de sistemas são usadas. A R_t aproxima-se cada vez mais de R_a à medida que o número de pares de células aumenta [66].

3.6.4 Caracterização do processo de eletrodialise.

Duas grandezas são utilizadas para identificar a eficiência de um processo de eletrodialise: a extração percentual e a eficiência de corrente.

3.6.4.1 Extração percentual

A extração percentual de cada espécie iônica da solução é calculada usando a equação (10) [47].

$$Ep\% = ((M_i^0 - M_i^t) / M_i^0) * 100 \quad (10)$$

Onde: M_i é a massa da espécie i e o subscrito 0 e t refere-se ao tempo do início e do final do ensaio, respectivamente.

A transferência de massa em eletrodialise pode ser descrita por várias relações matemáticas [88-,90].

3.6.4.2 Eficiência de corrente

Pela análise da eficiência de corrente, pode ser determinada a relação entre a corrente aplicada, o consumo de energia e o transporte iônico. Não se pode garantir que um aumento da densidade de corrente conduza a um aumento de rendimento do processo, considerando-se apenas a extração percentual efetuada. É importante levar em conta a energia consumida. A eficiência de corrente, E_c é definida como apresentada na equação (11) [66,88].

$$E_c = ZF\Delta n / is\Delta t \quad (11)$$

Onde, Z é a valência do íon, F é a constante de Faraday (96500 Coulombs), Δn é a variação do número de mols de íons transferidos durante o tempo de ensaio Δt (segundos), s é a área ativa da membrana (cm^2) e i é a densidade de corrente aplicada ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

3.6.5 Aspectos econômicos

Os custos do processo de eletrodialise dependem de fatores como: consumo de energia, custos de investimento para uma planta de capacidade desejada, tipo das membranas utilizadas no processo, dimensão das células, velocidade e pressão do fluxo alimentador.

A energia requerida no processo de eletrodialise é a soma da energia elétrica requerida para transferir os íons de uma solução através de membranas para outra solução e da energia requerida para bombear as soluções através da unidade

de eletrodialise. Dependendo da concentração da solução alimentadora e da corrente utilizada, um dos termos pode ser dominante, determinando assim os custos de energia total. Em soluções altamente concentradas em íons a energia necessária para transferir os íons geralmente é o principal gasto de energia [91].

3.6.6 Restrições da Técnica de eletrodialise

A técnica de eletrodialise está sujeita as seguintes restrições [17]:

- Apenas soluções aquosas devem ser utilizadas. Entretanto, contaminação com pequenas quantidades de solventes orgânicos são toleráveis.
- Cuidados devem ser tomados para evitar precipitações de hidróxidos ou sais insolúveis.
- A quantidade de sólidos suspensos deve ser preferencialmente menor que 1ppm.
- Eletrólitos de alto peso molecular (detergentes ou abrillantadores) devem ser controlados, pois podem causar "fouling" nas membranas.
- A temperatura da solução deve ser menor que 60°C, e preferencialmente menor que 40 °C.

O desenvolvimento de novas membranas ou a modificação destas tem sido alvo de estudos para melhoria destas em diversos processos, inclusive para recuperação de banhos de cromo [92-98].

3.7 Membranas

O termo membrana é definido como uma fase permeável ou semipermeável que permite a passagem de certas espécies e restringe o movimento de outras. O fluxo do material através da membrana é favorecido pela variação da força motriz, variação de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura.

As membranas podem ter significantes diferenças estruturais, mas todas têm em comum a característica da seletividade no transporte para diferentes componentes [89]. Processos de separação por membranas têm se mostrado essencial por seu grande crescimento industrial em aplicações em áreas como tratamento de efluentes, biotecnologia e nanotecnologia.

Avanços na tecnologia de membranas, especialmente em novos materiais, pode fazer essa tecnologia mais competitiva. Dentre os vários tipos de membranas fabricados, destacam-se as membranas de troca iônica. Vários tipos de membranas de troca iônica têm sido desenvolvidas para uso em osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração, eletrodialise e células combustíveis.

Os principais processos de separação por membranas com aplicação industrial estão listados na Tabela 2 [99].

Tabela 2- Processos de separação por membranas comerciais.

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Força propulsora
Microfiltração	ΔP (0,5 – 2atm)	Material em suspensão	Água e sólidos dissolvidos	Pressão hidrostática
Ultrafiltração	ΔP (1 – 7atm)	Colóides e macromoléculas	Água e sais solúveis	Pressão hidrostática
Osmose Reversa	ΔP (15 – 80atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solventes)	Pressão hidrostática
Diálise	ΔC	Moléculas PM > 5000	Íons e orgânicos de baixo PM	Gradiente de concentração
Eletrodialise	ΔE	Co-íons	Contra-íons	Potencial elétrico
Permeação de Gases	$\Delta P, \Delta C.$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	Gradiente de concentração

Como se pode notar, as membranas são empregadas em muitos processos, sendo que cada um deles utiliza um determinado tipo de membrana, porém processos diferentes podem usar membranas semelhantes [59].

As aplicações de processos de membranas têm se voltado principalmente na área ambiental, para recuperação e enriquecimento de íons valiosos e a remoção de íons indesejados em efluentes, especialmente íons tóxicos como o Cr^{6+} .

As membranas sintéticas em sua grande maioria são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas das mais variadas. Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas.

De um modo geral as membranas podem ser classificadas em densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas e aniso-

trópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura [99].

O transporte de uma espécie pela membrana é feito pelo emprego de uma determinada força propulsora, que depende de cada processo.

A maioria das membranas de troca iônica pode ser dividida em duas principais categorias: homogêneas e heterogêneas, de acordo com sua estrutura e modo de preparação [100].

De acordo com Molau [101], dependendo do grau de heterogeneidade da membrana de troca iônica, estas podem ser divididas em diversos tipos: (a) membranas de troca iônica homogêneas, (b) membranas interpoliméricas, (c) membranas microheterogêneas enxertadas e em blocos, (d) membranas “presas” e (e) membranas heterogêneas.

3.7.1 Membranas de troca iônica homogêneas

O método usado para a preparação de membranas de troca iônica homogêneas pode ser sumariado em três diferentes categorias:

- ✓ Polimerização ou policondensação dos monômeros; pelo menos uma delas deve conter uma metade que pode ser feita aniônica ou catiônica, respectivamente.
- ✓ Introdução de metades de aniônicas ou catiônicas dentro do filme sólido pré-formado.
- ✓ Introdução de metades aniônicas ou catiônicas dentro do polímero, como a polisulfona, seguida pela dissolução do polímero e fundido dentro de um filme.

Para as membranas do tipo por policondensação, formaldeído é usado como agente cruzante para fazer uma membrana insolúvel a água enquanto usa um material monomérico/polimérico dotado com propriedades de troca iônica.

3.7.1.1 Membranas Fluorinadas

Membranas fluorinadas são preparadas pela polimerização dos monômeros, os quais contêm um grupo que pode ser feito tanto catiônico quanto aniônico para posterior tratamento. Estas são encontradas nas indústrias de células combustíveis e cloro-alcali. A maioria das membranas convencionais degrada-se em temperaturas elevadas e na presença de agentes oxidantes. Membranas de troca iônica ba-

seada em flúor-carbono, que possuem excelentes estabilidades térmica e química foi desenvolvida pela DuPont, com o nome de Nafion. Esta membrana é preparada a partir do politetrafluoretileno e monômeros perfluorados contendo grupos sulfônicos (-SO₃H). Estes grupos são fortemente acidificados e quando suficientemente hidratados dissociam produzindo um contra íon móvel (H⁺). Este mecanismo é responsável pelas propriedades seletivas e pela condutividade de cátions da membrana [102]. As membranas perfluorinadas com alto peso molecular têm aplicações limitadas por causa do alto custo. A Dow Chemical company desenvolveu esse tipo de membrana, só que com baixo peso molecular. Estas membranas são preparadas pela co-polimerização do tetrafluoretileno com o monômero vinil éter. A síntese desta membrana é mais complicada do que a da Nafion. Ambas membranas são comercializadas.

3.7.1.2 Membranas baseadas em estireno-divinilbenzeno

Membranas baseadas em estireno-divinilbenzeno são muitas reportadas na literatura para uso em eletrodialise. As membranas comerciais deste tipo são comercializadas pela Tokuyama Soda Co., (Neosepta) e Asahi Glass Co.(Selemion), as quais são copolímeros do estireno e divinilbenzeno, seguido pela sulfonação e aminação na solução originando membranas catiônicas e aniônicas. Sulfonação do polímero é ativada pelo ácido clorosulfônico ou ácido sulfúrico concentrado em diclorometano, usando sulfato de prata como catalisador.

3.7.1.3 Membranas parcialmente fluorinadas

A preparação do monômero α,β,β trifluorestireno foi desenvolvido por Cohen em 1949 e também por Prober em 1953. Estas membranas são preparadas a partir da combinação do ácido clorosulfônico com o trifluorestireno. Este tipo de membrana tem mostrado ser resistente ao meio oxidante, o qual causa drástica depolimerização oxidativa dos ácidos poliestireno e poliestireno-divinilbenzeno. Isto foi atribuído à substituição do flúor no lugar do átomo benzil-hidrogênio do poliestireno, levando a adição da ligação C-F a força requerida para resistir ao meio oxidante.

3.7.1.4 Membranas poliméricas tri-blocos estireno/etileno-butadieno

Este tipo de polímero está comercialmente disponível (Kraton G 1650) contendo um bloco central de carbono saturado, o qual é inerte a reação de sulfonação. A membrana AMV (Asahi Glass Co.) pertence a esta categoria. Este polímero tem boa estabilidade mecânica e química.

3.7.2 Membranas heterogêneas

Membranas heterogêneas podem ser feitas pela incorporação mecânica de uma resina de troca iônica em pó em lâminas de borracha, PVC, copolímeros de acrilonitrila ou alguma outra matriz extruzável ou moldável. A distribuição das partículas da resina de diferentes tamanhos afeta as propriedades eletroquímica e mecânica das membranas. Quanto mais fina as partículas de resina, mais flexível será a membrana.

Membranas de troca iônica, ambas homogêneas e heterogêneas, são diferentes umas das outras. Membranas homogêneas possuem boas propriedades eletroquímicas, necessitando de força mecânica, enquanto membranas heterogêneas são comparativamente pobres em seu desempenho eletroquímico. Entretanto, escolhendo-se um aglomerante para fazer membranas não reforçadas ou pela escolha de uma fabricada com reforço, é possível se ter boas membranas de troca iônica pela combinação de propriedades eletroquímicas e força mecânica com o método heterogêneo. As membranas comerciais deste tipo são fabricadas pela Ionics Co., HGC e HGA desenvolvidas pela CSMCRI, da Índia.

3.7.3 Membranas para Eletrodialise

As membranas íon-seletivas utilizadas em eletrodialise são sistemas sólidos eletrocarregados quimicamente ou fisicamente através da fixação das cargas em matrizes poliméricas por reações de reticulação em polímeros não funcionalizados [103]. Estas membranas são efetivamente resinas de troca iônica em forma laminar, tendo como principal característica a propriedade de discriminar entre os íons migrantes pelo sinal de sua carga.

Em consequência dessa permeseletividade, a membrana trocadora de íons possui um tempo útil maior de operação em comparação com as resinas pois estas,

após um determinado período de utilização sofrem saturação e necessitam um tratamento para regeneração [104- 106].

A Figura 15 apresenta um diagrama esquemático da estrutura de uma membrana trocadora de cátions.

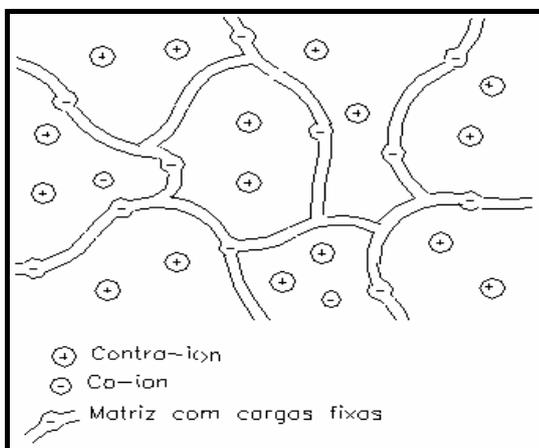


Figura 15- Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions [107].

Membranas íon seletivas devem possuir algumas propriedades que demonstrem a sua eficiência na utilização em eletrodialise. Entre estas propriedades destacam-se:

✓ Alta permeseletividade: permeseletividade refere-se à capacidade que a membrana possui de deixar passar alguns íons mais facilmente que outros; uma membrana trocadora de íons deve ser altamente permeável aos contra-íons, mas deve ser impermeável aos co-íons. O número de transporte e as concentrações dos íons são os parâmetros utilizados para calcular a permeseletividade.

✓ Baixa resistência elétrica e excelente estabilidade química, térmica e mecânica. Quanto menor for a resistência elétrica à passagem de íons, menor o consumo de energia do processo.

✓ Alta resistência mecânica e estabilidade dimensional: a caracterização mecânica das membranas íon seletivas inclui a determinação da espessura, inchamento, estabilidade dimensional, tensão de deformação e permeabilidade hidráulica. A capacidade de inchamento da membrana determina não somente a estabilidade dimensional, mas também afeta a seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. O inchamento da membrana depende da natureza do material polimérico, da capacidade de troca iônica e da densidade de ligações cruzadas. Medidas de permeabilidade hidráulica fornecem informações do transporte de compo-

nentes através da membrana, tendo a pressão hidrostática como sua força motriz. A presença de pequenos furos em uma membrana íon seletiva não somente aumenta a permeabilidade hidráulica, mas invalida sua aplicação [44].

As membranas devem ser flexíveis e resistentes, permitindo o manuseio, devem ter baixo grau de inchamento e não podem sofrer expansão ou contração com variações de temperatura.

✓ Alta resistência química: as membranas devem ser estáveis a diversos produtos químicos na faixa de pH de 0 a 14, e na presença de agentes oxidantes.

✓ Baixa difusão de água: a membrana deve ter uma estrutura morfológica de modo que não seja possível a passagem de qualquer íon através dela por difusão.

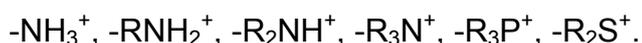
É difícil aperfeiçoar as propriedades das membranas íon-seletivas, pois os parâmetros que determinam as diferentes propriedades geralmente têm efeitos opostos. Um alto grau de reticulação aumenta a resistência mecânica, mas também aumenta a resistência elétrica, enquanto que uma alta concentração de grupos de troca iônica na matriz polimérica baixa a resistência elétrica, mas ocorre uma diminuição na estabilidade mecânica [44].

Na membrana seletiva a cátions, os ânions são fixados na matriz polimérica e a eletroneutralidade é obtida com cátions móveis (contra-íons) no interstício do polímero. Os ânions móveis (co-íons) são parcialmente excluídos da matriz polimérica. Este tipo de exclusão é referido como exclusão de Donnan em homenagem ao trabalho pioneiro de F.S. Donnan. Devido à exclusão de co-íons na membrana trocadora de cátions, a qual transporta grupos fixos carregados negativamente, os cátions carregam toda a corrente elétrica através da membrana. Na membrana seletiva a ânions, cargas positivas são fixas sobre a matriz polimérica excluindo os cátions, assim a corrente é principalmente carregada pelos ânions [105].

Os seguintes íons são usados como cargas fixas nas membranas seletivas catiônicas comerciais [106, 106, 108]:



Nas membranas seletivas a ânions as cargas fixas podem ser:



Estes diferentes grupos iônicos afetam significativamente a seletividade e a resistência elétrica da membrana, pois as características de dissociação destes grupos em função do pH são diferentes [105]. As membranas catiônicas são permeáveis a cátions e repelem os ânions, e o contrário acontece com as membranas aniônicas que repelem os cátions. As membranas devem ser resistentes à osmose e impermeáveis à água sob uma pressão hidrostática [109,110]. Das membranas comerciais mais conhecidas e mais utilizadas em aplicações eletroquímicas é a membrana Nafion[®]. Em especial a membrana Nafion[®] 450 tem recebido grande atenção por causa de sua alta condutividade elétrica e boa estabilidade química, térmica e mecânica [111-114]. A Figura 16 apresenta a sua estrutura geral.

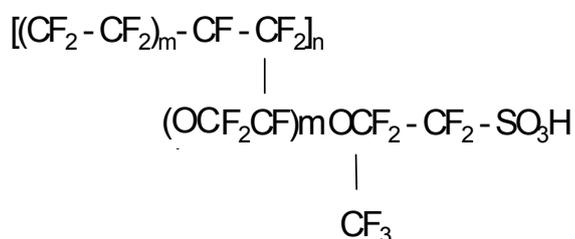


Figura 16- Estrutura de uma membrana Nafion[®] 450 [115].

As membranas trocadoras de íons de cada fabricante possuem características diferentes, como a espessura e a capacidade de troca iônica. Por isso, podem apresentar diferentes índices de recuperação de íons.

3.7.4 Fatores que afetam a Seletividade das Membranas para Eletrodíálise

Vários fatores afetam o processo de transferência de íons através da membrana, sendo um deles a afinidade entre os íons e os grupos de troca da membrana, que está diretamente relacionado à constante de dissociação dos grupos e à valência dos íons. Entre outros fatores que afetam a seletividade, podemos citar [45, 116]:

- Concentração de grupos de troca.
- Valência dos íons.
- Para íons de mesma valência, o raio iônico.
- Concentração do eletrólito.
- Hidrofobicidade da membrana.

- Grau de reticulação.
- Morfologia.

Um fator de estudos recente tem sido a separação de espécies de mesma carga e valência, visto que isso não é apenas importante do ponto de vista industrial, mas também acadêmico, tendo como objetivos a preparação de membranas aniônicas apresentando permeseletividade para ânions específicos.

3.7.5 *Fouling e Scaling* das Membranas

O *fouling* é um depósito sobre a superfície ou dentro dos poros da membrana causada por qualquer espécie que venha a se aderir na superfície da membrana diminuindo a capacidade da difusão dos íons pela mesma. Estas espécies podem ser macromoléculas presentes na água ou oriundas da precipitação de colóides na superfície das membranas. Este é um problema particular no caso de membranas aniônicas, pois os colóides são tipicamente de carga negativa. O *fouling* causa um aumento na resistência da membrana e algumas vezes provocam uma perda da seletividade da mesma. Em consequência do aumento da resistência, uma elevação no consumo de energia do processo também é verificada. Em ocasiões mais esporádicas o *fouling* é irreversível fazendo com que o desempenho da membrana não possa ser restaurado, mesmo após a etapa de limpeza da membrana. Se isto ocorrer, as membranas devem ser mudadas freqüentemente, e o custo da substituição das membranas deve ser computado ao consumo energético causado pelo *fouling* [117].

Os parâmetros físicos do soluto que influenciam no *fouling* na membrana são: a carga, a hidrofobicidade, o tamanho molecular e a solubilidade. A precipitação na membrana é governada pela solubilidade do soluto, e a adsorção é afetada pelas interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o soluto e a superfície da membrana. Além disso, o tamanho da molécula também influencia o *fouling*. Uma molécula grande se move mais lentamente na membrana e bloqueia o caminho para outros íons por um tempo maior em comparação com moléculas menores. O tamanho da molécula também afeta a solubilidade, e por essa razão a probabilidade de precipitação na membrana aumenta [117, 118].

Outro problema é a presença de microorganismo (*biofouling*) que podem causar danos a membrana. Os microorganismos podem ser destruídos por esterilização

com ultravioleta e ou por dosagem de cloro. Pode-se evitar o fenômeno de *fouling* pré-tratando as soluções para remover colóides e acidificando o meio para evitar a formação de precipitado [59].

Em alguns trabalhos [119, 120] a caracterização do *fouling* das membranas tem sido reportada. A maioria das publicações relatadas tem o objetivo de caracterizar as membranas e suas propriedades [121, 122]. Watkins [123] propôs um método para caracterizar o *fouling* de membranas aniônicas utilizando-se macromoléculas aniônicas orgânicas dissolvidas. As medidas da capacitância das membranas aniônicas dão informações sobre o *fouling* das membranas e este pode ser rastreado em tempo real.

O *scaling* é a formação de um precipitado cristalino de sal inorgânico usualmente do lado da membrana aniônica onde a concentração de cátions é alta devido à polarização por concentração. O *scaling* da membrana pode ocorrer em presença de íons de cálcio e magnésio.

O *scaling* afeta a eficiência da eletrodialise significativamente, sendo que os materiais que precipitam na superfície da membrana necessitam ser removidos com soluções de limpeza, e a frequência dessa limpeza depende da concentração de tais materiais na solução de alimentação [91].

Os fenômenos conhecidos como *fouling* e *scaling* que ocorrem nas membranas podem ser evitados aplicando a eletrodialise reversa. Neste modo de operação, a polaridade da corrente muda em intervalos de tempos específicos, variando de uns poucos minutos para algumas horas. Dessa forma, as correntes dos fluxos são variadas simultaneamente, ou seja, o compartimento diluído passará a ser o concentrado e vice-versa. A vantagem da reversão da polaridade consiste na redissolução da precipitação nas células da solução concentrada, na medida em que se processar a mudança na polaridade [98].

3.7.6 Eletrodialise Aplicada ao Cromo (VI)

Na literatura encontram-se trabalhos relativos à aplicação da eletrodialise para soluções de cromo. Em todos os trabalhos apresentados, a concentração de cromo nas soluções variava de 0,1 a 1M de CrO_3 .

Alguns autores [124-127] sugerem a técnica de eletrodiálise para tratamento devido a característica dos efluentes de galvanoplastia apresentarem um alto grau de íons dissolvidos e um baixo teor de matéria orgânica. A recuperação da primeira água de lavagem, após o banho de eletrodeposição de cromo, é realizada encaminhando-a para um sistema de eletrodiálise com a finalidade de concentrar e recuperar o cromo. A solução de cromo recuperada no ânodo poderá ser recolocada no banho original, conforme mostra a Figura 17.

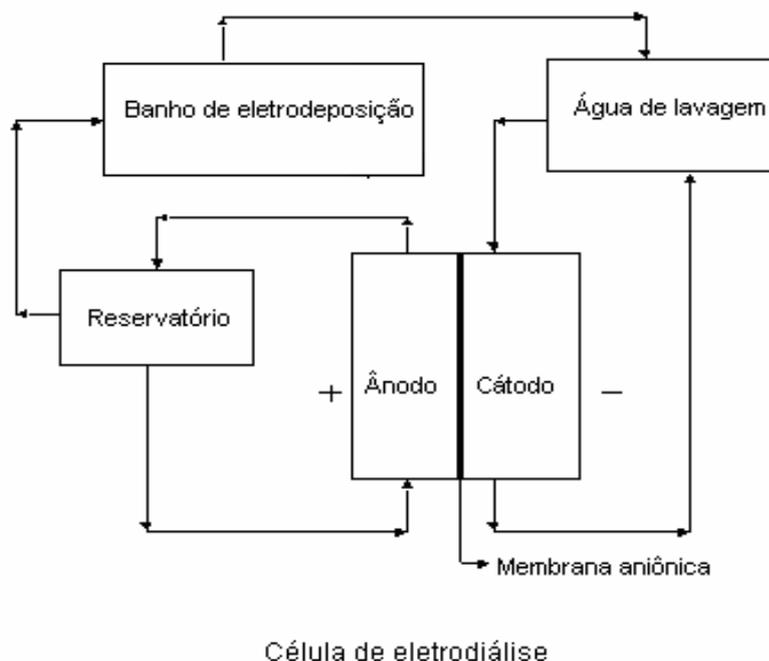


Figura 17- Sistema de tratamento de efluentes por Eletrodiálise [124].

Outros autores [16, 128, 129] sugerem o tratamento de soluções de cromo hexavalente por eletrodiálise, utilizando uma membrana aniônica. Em um dos sistemas propostos [128], a água de lavagem do banho de eletrodeposição do cromo hexavalente é bombeada para um sistema de eletrodiálise, onde o cromo hexavalente migra em direção ao ânodo através de uma membrana aniônica que retém os contaminantes metálicos (Cu, Fe, Ni) no compartimento catódico. Os íons cloretos presentes como contaminantes são oxidados a cloro no ânodo. Os resultados mostram uma remoção dos contaminantes metálicos durante o tratamento em um sistema de eletrodiálise com cinco compartimentos.

Em outro sistema proposto na literatura [129], uma célula de três compartimentos para reconcentração do Cr (VI) foi empregada. O Cr(VI) era transportado

através da membrana aniônica (Ionac MA-3475) e as impurezas (Ni e Na) eram transportados através da membrana catiônica (Nafion 450). O tempo de duração da eletrodialise foi de 8 horas e a densidade de corrente foi de $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A reconcentração do ácido crômico diluído foi alcançada com um baixo número de transporte para o Cr(VI) devido a formação de íons policromatos que davam preferência à passagem do íon H^+ pela membrana aniônica.

Tratamento de soluções ácidas de cromo trivalente e hexavalente por eletrodialise foram estudados por Dalla Costa [130]. O autor utilizou soluções de sulfato de cromo trivalente dissolvido em HCl ou H_2SO_4 e de CrO_3 dissolvido em H_2SO_4 empregando membranas Nafion 450, Selemion CMT e Selemion AMT. Foram identificadas as reações que acontecem nos eletrodos e como estas interferem no tratamento das soluções de cromo por eletrodialise, utilizando diversos tipos de células e materiais para utilização como eletrodos. Foram estudadas: a relação da concentração de cromo com a formação de scaling na membrana e a influência da agitação nos diferentes compartimentos (catódico e anódico) na célula de eletrodialise. Com relação ao comportamento da extração percentual e da eficiência de corrente em função do tempo foi determinado um crescimento linear para a extração percentual e constante para a eficiência de corrente. As melhores condições de tempo, densidade de corrente e concentração de prótons para se obter melhor transporte de cromo pelas membranas são identificadas no trabalho.

Frenzel [131] estudou a concentração de ácido crômico de águas de lavagem, removendo impurezas como Cr(III), Fe(III) e Ni(II). Um sistema de três compartimentos foi utilizado, onde o compartimento central continha a água de lavagem e os demais compartimentos continham H_2SO_4 diluído. As membranas aniônicas utilizadas foram a Ionac 3475 (Sybron Co.) e PC 100D (PCA GmbH), e a membrana catiônica utilizada foi a Nafion 324. Nesse sistema, os ânions cromatos migravam para o compartimento anódico através de uma membrana aniônica, formando o ácido crômico. Assim, o ácido crômico poderia retornar à solução de deposição. O autor demonstrou que a concentração de Cr(VI) no compartimento anódico é dependente da temperatura e do pH do processo. Também demonstrou que a eficiência para remoção dos contaminantes catiônicos é menor comparada com a eficiência anódica.

A Figura 18 mostra o sistema de EED proposto por Frenzel [131] para linhas de cromagem.

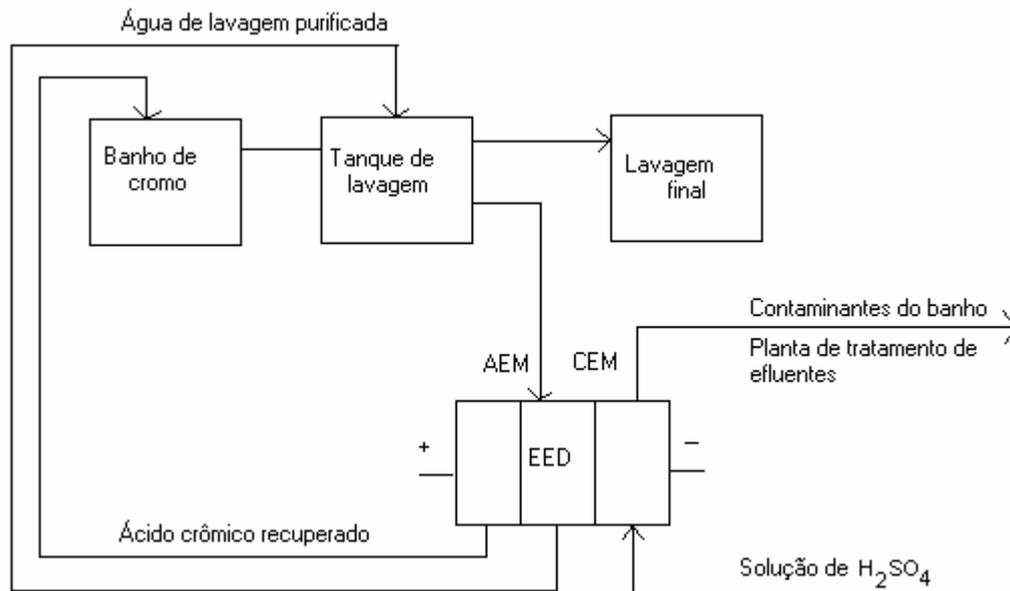


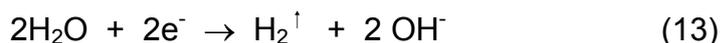
Figura 18- Sistema de EED proposto para linhas de cromagem.

O que se esperava utilizando a eletrodíálise para esses sistemas era uma alta concentração do Cr(VI) através das membranas aniônicas e também a retirada das impurezas metálicas como Ni, Cu, Cr(III), Fe, Al, do banho esgotado através das membranas catiônicas. Contudo, ainda há muitas limitações do processo como a passagem dos íons H^+ pelas membranas aniônicas (proton leakage), e a alta resistência que o sistema apresenta devido as membranas aniônicas principalmente na fase inicial do processo, devido à formação de policromatos na membrana. As membranas catiônicas e aniônicas também apresentaram pouca durabilidade ao meio extremamente oxidante do CrO_3 , à exceção da membrana catiônica Nafion. Nos trabalhos apresentados na literatura, sempre a membrana catiônica era a Nafion (117, 450 ou 324) e as membranas aniônicas eram a Ionac 3475 (Sybron Co.), PC 100D (PCA GmbH) e fumasep® FAP(Fuma-Tech), sendo que a que apresentou maior durabilidade ao meio oxidante foi a Ionac MA-3475, por ser reforçada.

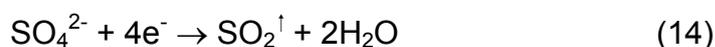
Atualmente, tem sido utilizadas membranas cerâmicas, que são mais resistentes ao meio oxidante e têm apresentado bons resultados em termos de regeneração do Cr(VI) [32, 33, 132].

3.8 Reações de eletrodo

As reações que ocorrem sobre o cátodo e o ânodo dependem da corrente aplicada e da solução com a qual os eletrodos estão em contato. No cátodo, a reação mais comum é a formação de H₂ em meio ácido e a formação de íons OH⁻ em meio alcalino.



Se o meio contiver íons sulfato dissolvidos pode ocorrer a seguinte reação:



Se o meio contiver íons Cr(VI) haverá a redução destes à Cr(III) de acordo com a reação:



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



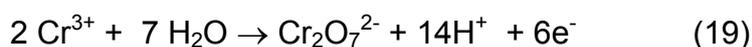
No ânodo normalmente ocorre a reação de formação de O₂,



Se o meio contiver íons cloreto dissolvidos pode ocorrer a seguinte reação:



Se a solução contiver íons Cr(III) em contato com o ânodo, ocorrerá a oxidação deste a Cr(VI) de acordo com a reação:



As reações que ocorrem sobre os eletrodos tendem a acidificar ou alcalinizar as soluções, pela formação de H^+ ou OH^- , dependendo do meio. A alcalinização da solução do cátodo pode levar à precipitação indesejada de sais ou hidróxidos. Para a minimização do efeito de alcalinização ou acidificação das soluções de enxágüe utiliza-se a mesma solução nos dois eletrodos, a qual é continuamente misturada e recirculada em um circuito fechado [53].

4 EXPERIMENTAL

Com o objetivo de obter informações sobre o transporte de espécies iônicas normalmente presentes em processos de cromagem e como o meio fortemente oxidante afeta as membranas íon-seletivas, foram realizados experimentos com diferentes membranas catiônicas comerciais, utilizando-se dois tipos de células e soluções com concentrações semelhantes às aquelas utilizadas industrialmente.

4.1 Materiais

4.1.1 Soluções

Neste trabalho fez-se uso de soluções sintéticas aquosas dos íons alumínio(III), cromo(III), cromo(VI) e ferro(III). Inicialmente utilizaram-se duas soluções aquosas contendo somente sulfato de alumínio ou sulfato férrico para traçar as curvas de polarização.

Para os ensaios de eletrodialise, utilizou-se soluções aquosas de cromo hexavalente, contendo a primeira os contaminantes Cr(III) e Al(III) e a segunda Cr(III) e Fe(III). Posteriormente foram realizados ensaios com os íons Fe(III) e Al(III) separadamente, e então foi adicionado a cada um destes íons o Cr(III). Os reagentes utilizados foram de pureza analítica e a água utilizada foi deionizada.

A tabela 4 indica a composição das soluções empregadas no presente estudo.

As soluções contendo Cr(III) foram oriundas de dois tipos de sais: cloreto e sulfato. O objetivo de utilizar esses ânions era estudar a influência do íon cloreto, visto que, industrialmente, é considerado um “veneno” para a eletrodeposição de cromo.

Tabela 3 – Composição das soluções empregadas no presente estudo.

Reagente	[mol.L ⁻¹]	[g.L ⁻¹]	A	B	C	D	E	F
CrO ₃	2,5	250	x	x	-	-	-	-
CrCl ₃ .6H ₂ O	0,074	19,7	x	x	-	-	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ .16H ₂ O	0,074	23,3	x	-	x	-	-	x
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	0,074	36,2	-	x	-	x	x	-
Cr ₄ (SO ₄) ₅ (OH) ₂	0,074	53,4	-	-	-	-	x	x

A determinação da concentração do cromo(III) e cromo(VI) foi feita colorimetricamente pelo método da difenilcarbazida, a de ferro total foi feita colorimetricamente pelo método da fenantrolina e a de Al(III) por espectroscopia de absorção atômica [133].

4.1.2 Equipamentos Empregados

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Espectrofotômetro de UV-Visível Jasco modelo 7800.
- Espectrofotômetro de absorção atômica simples feixe CG AA 7000 SBC.
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Shimadzu, modelo XRF-1800.
- pH - Metro Analion PM 608.
- Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, modelo JSM-5800.
- Fonte de corrente com tensão de saída de 100V (LACOR).
- Célula de eletrodialise de dois compartimentos confeccionada em teflon (LACOR).
- Célula de eletrodialise de três compartimentos confeccionada em acrílico (LACOR).
- Mutitestes Metex M-4650B.
- Bomba de fluxo contínuo (LACOR).
- Eletrodos: a) cátodo de chumbo e ânodo de Ti/Pt ambos com área de 20 cm² na célula de dois compartimentos.

b) cátodo e ânodo de Ti/Ru ambos com área de 20 cm² na célula de três compartimentos.

- Eletrododos de referência de calomelano saturado (ECS) Analion.

4.1.3 Membranas Utilizadas

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes membranas:

- Catiônica Selemion CMV e CMT
- Catiônica Ionac MC 3470
- Catiônica Ionics CR67-HMR-412
- Catiônica Du Pont Nafion 450
- Catiônica Ultrex CMI 7000
- Catiônica PCA PC- SK
- Aniônica Ionics AR204-SZRA-412

A Tabela 4 mostra as principais propriedades das membranas catiônicas comerciais utilizadas nesse estudo:

Tabela 4- Propriedades das membranas comerciais utilizadas [46].

Membrana	Espessura (mm)	Nº Transporte T- Na	Resistência elétrica ($10^{-1} \Omega m^2$)	Capacidade de troca iônica (meq / g)
<i>Selemion (Asahi Glass)</i>				
CMV	0,14	>0,96	2 - 3,5	3,0 – 4,0
CMT	0,22	>0,96	2,5 – 3,5	3,0 – 4,0
<i>Ionac (Sybron)</i>				
MC 3470	0,60	0,68	2,5	1,5
<i>Ionics (Bayer)</i>				
HMR 67	0,56 - 0,58	0,89	2,0	2,1
<i>Nafion (Du Pont)</i>				
Nafion 450	0,20	0,91	1,5	0,9
<i>Ultrex</i>				
CMI 7000	0,60	0,94	8,0	1,3 – 2,3
<i>PCA (GmbH)</i>				
PC- SK	0,08- 0,10	>0,88	2,5	0,37

4.1.4 Células de eletrodialise

Para realização dos experimentos de eletrodialise foram confeccionadas células de eletrodialise. Dois tipos de célula foram utilizados, sendo um deles de dois compartimentos, e outro de três compartimentos com fluxo no compartimento intermediário.

4.1.4.1 Célula de dois compartimentos

Esta célula, confeccionada em teflon devido ao meio fortemente oxidante das soluções de cromo hexavalente. O compartimento catódico era separado do compartimento anódico por uma membrana catiônica (Figura 19), sendo agitados por meio de agitação mecânica. O compartimento catódico continha a solução de H₂SO₄ 20%, e o compartimento anódico, dependendo do tipo de ensaio a ser realizado, continha ou do banho de cromo hexavalente contaminado, ou de soluções

contendo apenas os contaminantes Fe(III) ou Al(III). O volume de solução em cada compartimento foi de 100mL. Como ânodo utilizou-se uma lâmina de Ti/Pt e como cátodo uma lâmina de Pb, ambas de 20cm². A área de membrana exposta era de 5cm² e as densidades de correntes aplicadas foram de 20 e 30 mA/cm². Estas densidades de corrente foram escolhidas em função de estudos anteriores realizados por Dalla Costa [130], no qual foi verificado que, para a membrana Nafion 450, valores de densidade de corrente entre 20 e 40 mA/cm² conferiam a menor resistência da célula em soluções de cromo trivalente na célula de 2 compartimentos.

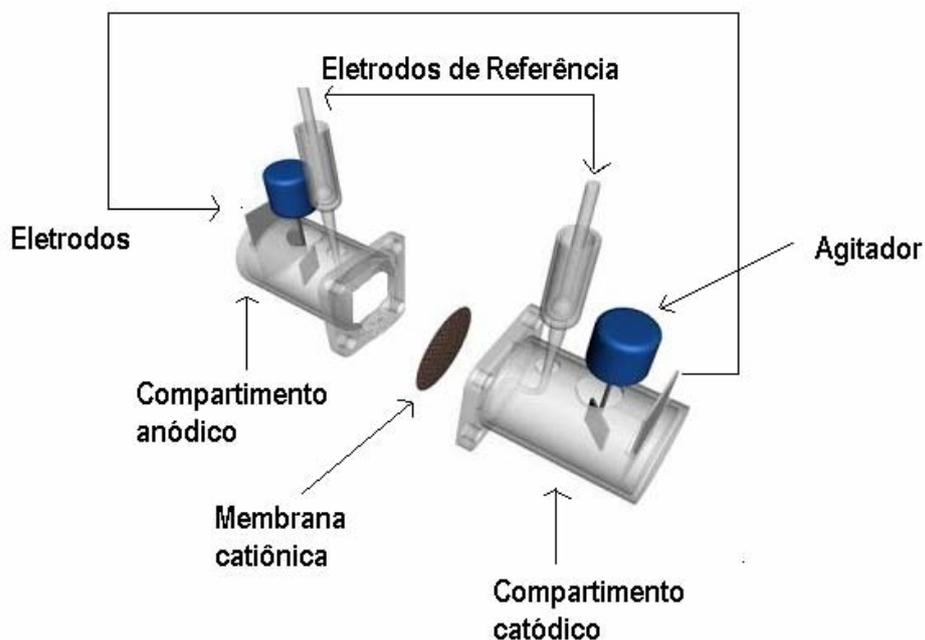


Figura 19- Célula 2 compartimentos utilizada.

4.1.4.2 Célula de três compartimentos

Esta célula, confeccionada em acrílico, permitia fluxo de eletrólito no compartimento intermediário. O compartimento catódico e o anódico continham H₂SO₄ 20% (150 mL em cada compartimento) e pelo compartimento intermediário circulavam 200mL da solução a ser tratada. O compartimento intermediário era separado do anódico por uma membrana aniônica, e do compartimento catódico por uma membrana catiônica. Nessa célula, os eletrodos eram de lâminas de Ti/Ru, ambas de

20cm². A área efetiva exposta de cada membrana foi de 16cm². A Figura 20 mostra a célula de 3 compartimentos utilizada nos experimentos.

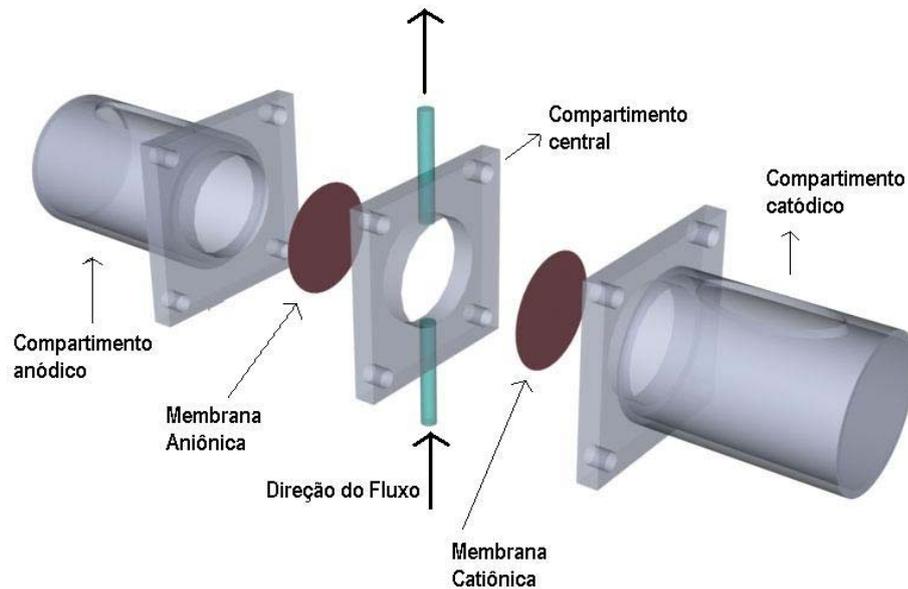


Figura 20- Célula de 3 compartimentos utilizada.

4.1.4.3 Célula para as curvas de polarização

A célula para as curvas foi confeccionada em acrílico com 3 compartimentos. O compartimento intermediário continha a solução de sulfato férrico ou sulfato de alumínio e os demais compartimentos continham H₂SO₄ 2%. Cada compartimento continha 150 mL de solução. Dois eletrodos de Ag/AgCl imersos em capilares de luggin mediam o potencial da membrana catiônica. A corrente elétrica foi aplicada por um galvanostato e a leitura do potencial da membrana catiônica era realizada a cada 3 minutos. Todas as curvas de polarização foram realizadas nas mesmas condições hidrodinâmicas, isto é, sem agitação. Com isso espera-se que a espessura da camada limite tenha sempre o mesmo valor, pois a corrente limite é proporcional à espessura da camada limite de difusão. A área efetiva exposta de cada membrana foi de 16cm². A Figura 21 mostra a célula utilizada para as curvas.

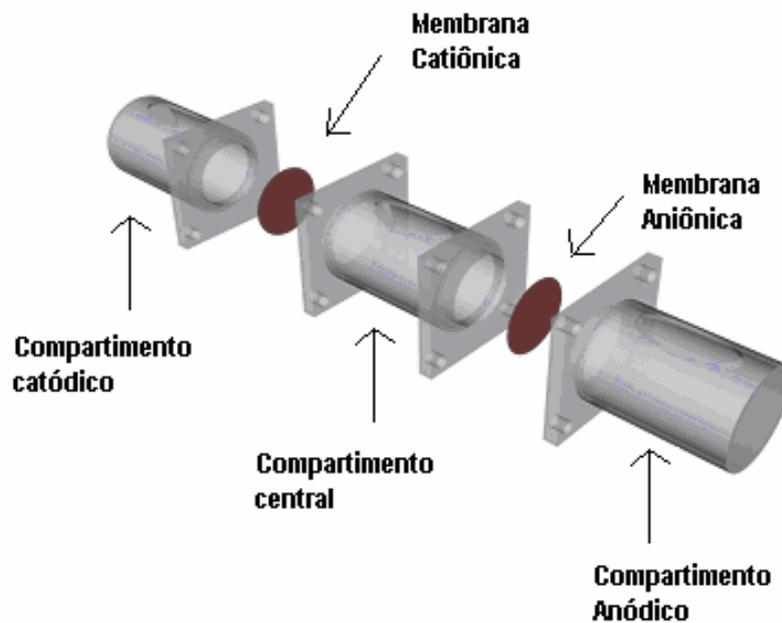


Figura 21- Célula utilizada para curvas de polarização.

4.2 Metodologia

Para verificar o transporte dos íons nas diferentes soluções, os ensaios foram divididos em 6 etapas, conforme demonstrado abaixo. Para uma melhor visualização dos resultados, optou-se por colocar os resultados de fluorescência de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura nas últimas etapas.

Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e no mínimo em triplicata.

ETAPA 1: Curvas de Polarização

Com o objetivo de verificar a região de corrente limite nas soluções de Fe(III) e Al(III) em ausência do cromo, foram realizadas curvas de polarização com as membranas catiônicas estudadas em célula de 3 compartimentos. A membrana aniônica utilizada foi Ionics, a mesma utilizada nos experimentos em célula de 3 compartimentos. A partir das curvas calculou-se a resistência das membranas nas soluções de Fe(III) e Al(III).

ETAPA 2: Ensaios em célula de 2 compartimentos com as soluções A ou B.

Na montagem dos ensaios de eletrodialise com as soluções contendo cromo hexavalente foram coletadas amostras no compartimento catódico, contendo inicialmente H_2SO_4 20%, em intervalos de 1 hora para análise de Al(III), Fe(III) e Cr(VI), e em intervalos de 2 horas para análise de Cr(III).

ETAPA 3: Ensaios em célula de 2 compartimentos com as soluções C ou D.

A fim de se verificar a influência do Cr(VI) e do Cr(III) na passagem dos íons Fe(III) e Al(III), neste tipo de célula, realizou-se ensaios com duas soluções diferentes: a primeira continha o íon Fe(III) em meio de H_2SO_4 2% e a segunda continha o íon Al(III) em meio de H_2SO_4 2%. Amostras foram coletadas no compartimento catódico em intervalos de 3 horas.

ETAPA 4: Ensaios em célula de 3 compartimentos com as soluções C, D, E ou F.

Para poder observar uma possível formação de complexos negativos que não passariam pelas membranas catiônicas e também verificar uma possível competição entre os íons Fe(III) ou Al(III) com o Cr(III) utilizou-se uma célula de 3 compartimentos.

Duas soluções foram utilizadas para cada íon:

- a) Para o íon Fe(III), a primeira solução continha o íon Fe(III) em meio de H_2SO_4 2% a segunda continha o íon Fe(III) juntamente com o Cr(III) em meio de H_2SO_4 2%. Amostras de Cr(III) e Fe(III) foram coletadas nos compartimentos catódico e anódico em intervalos de 3h.
- b) Para o íon Al(III), a primeira solução continha o íon Al(III) em meio de H_2SO_4 2% e a segunda continha o íon Al(III) juntamente com o Cr(III) em meio de H_2SO_4 2%. Amostras de Cr(III) e Al(III) foram coletadas em intervalos de 3h.

Para as soluções contendo ferro foram coletadas amostras de Cr(III) e Fe(III) nos compartimentos catódico e anódico em intervalos de 3 horas. Da mesma forma, para as soluções de alumínio foram coletadas amostras de Cr(III) e Al(III) em intervalos de 3 horas.

Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e, no mínimo, em duplicata.

ETAPA 5: Fluorescência de raios-x

Foram analisadas por fluorescência de raios-x as membranas novas e usadas. As membranas novas ficaram imersas apenas em H₂O deionizada e não foram utilizadas nos ensaios de eletrodialise com banho de cromo. Nas membranas usadas os testes de fluorescência foram realizados em dois diferentes tempos de imersão em água e em ácido sulfúrico diluído. Estas membranas foram utilizadas em pelo menos 60 horas antes de serem retiradas para as análises. Para o primeiro teste, as membranas foram imersas primeiramente em água deionizada por 24 horas e após em ácido sulfúrico diluído por mais 24 horas. Após, foram enxaguadas com água deionizada para posterior secagem ao ar. No segundo teste, as membranas oriundas do primeiro teste foram imersas novamente em água deionizada por mais quatorze dias e após foram secas ao ar para posterior análise.

ETAPA 6: Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Para verificar a deterioração das membranas catiônicas com o passar do tempo, devido ao meio fortemente oxidante, análises de microscopia foram realizadas. As membranas foram mergulhadas no banho de cromo contaminado com alumínio(III) ou ferro(III) por 15, 30 e 60 dias. Após esses tempos, as membranas foram secas ao ar e acondicionadas para posterior análise.

Juntamente com a microscopia foram realizadas análises de EDS para verificar a possível incorporação dos íons dentro das membranas.

5 RESULTADOS

Os resultados obtidos encontram-se divididos em 6 etapas, seguindo a ordem apresentada na metodologia (seção 4).

5.1 ETAPA 1: Curvas de Polarização

Com o objetivo de verificar o comportamento do transporte dos íons acima da corrente limite foram traçadas curvas de polarização, a qual permitiram a verificação da corrente limite e permitiram também calcular a resistência de cada membrana nas soluções de sulfato férrico e sulfato de alumínio. A célula utilizada para confecção das curvas está demonstrada na Figura 21 (Materiais e Métodos), na qual o compartimento central continha 150 mL da solução de sulfato férrico ou sulfato de alumínio e os demais compartimentos continham 150 mL de H₂SO₄ 2%.

As curvas obtidas serão apresentadas a seguir, separadas pelo tipo de membrana utilizada.

5.1.1 Membrana Ionac 3470

As figuras 22 e 23 apresentam as curvas de polarização obtidas com a membrana Ionac 3470 nas soluções de Sulfato de Alumínio e Sulfato Férrico.

Resistência da membrana = $1 / (0,4297 * 16) = 0,145 \text{ ohms.cm}^{-2}$

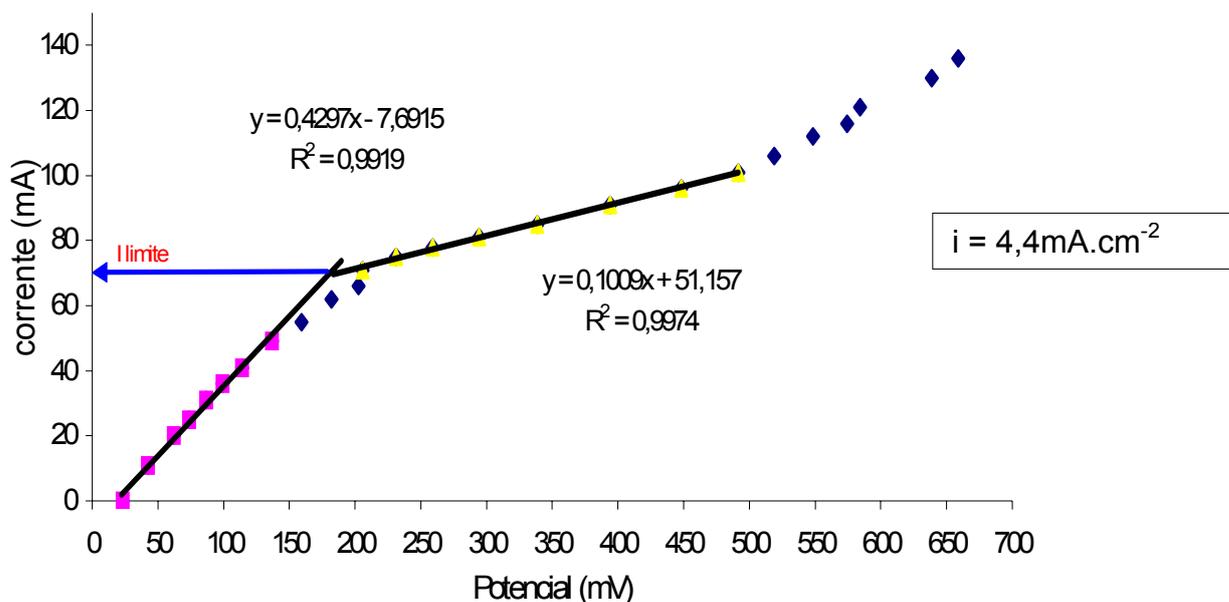


Figura 22- Curva de polarização para a membrana Ionac 3470 em solução de sulfato de alumínio.

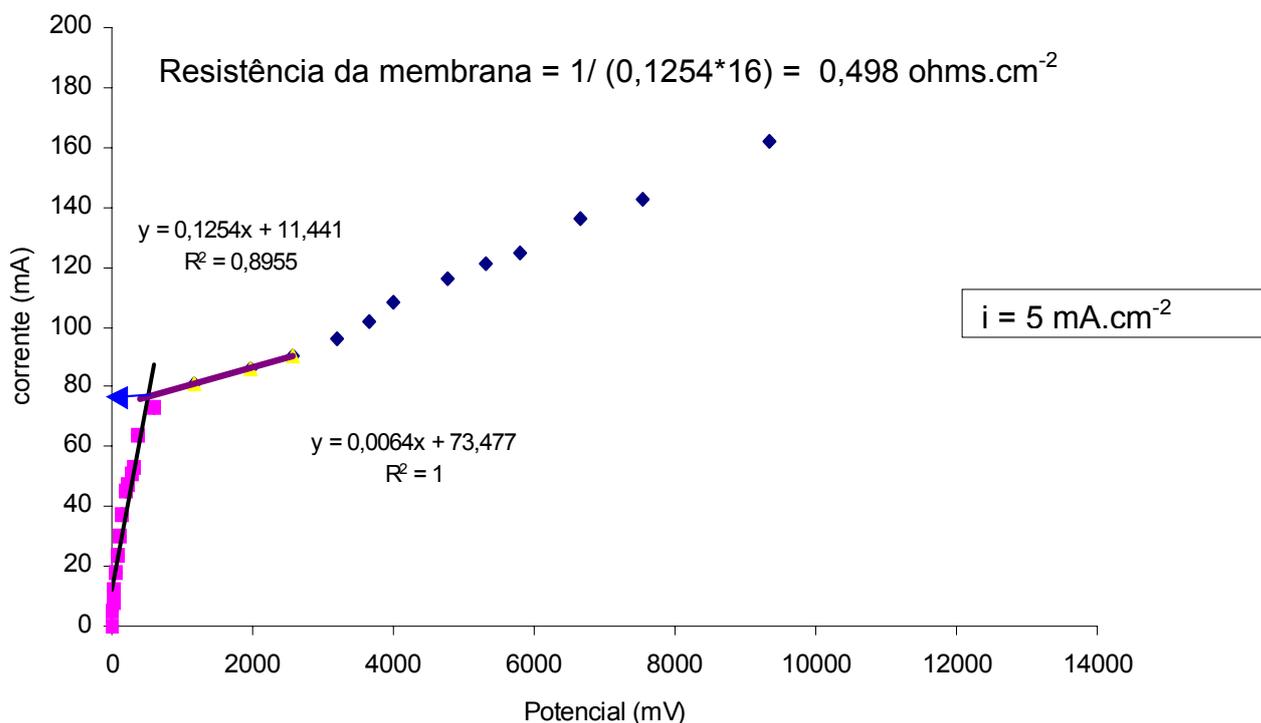


Figura 23- Curva de polarização para a membrana Ionac 3470 em solução de sulfato férrico.

Pode-se observar que há formação das três zonas características nas duas soluções. As correntes limite alcançadas foram semelhantes, sendo em torno de

70mA ($4,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) com a solução de sulfato de alumínio e em torno de 80mA ($5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) para a solução de sulfato férrico. Nos experimentos realizados com a célula de 2 compartimentos as correntes utilizadas foram de 100 e 150 mA ($20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente). Com a célula de 3 compartimentos as correntes empregadas foram de 320 mA e 480 mA ($20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente). Como as curvas foram obtidas sem agitação nos compartimentos, pode-se supor que provavelmente o valor da corrente limite seria maior com agitação.

5.1.2 Membrana Nafion 450

As figuras 24 e 25 apresentam as curvas de polarização obtidas com a membrana Nafion 450 nas soluções de Sulfato de Alumínio e Sulfato Férrico.

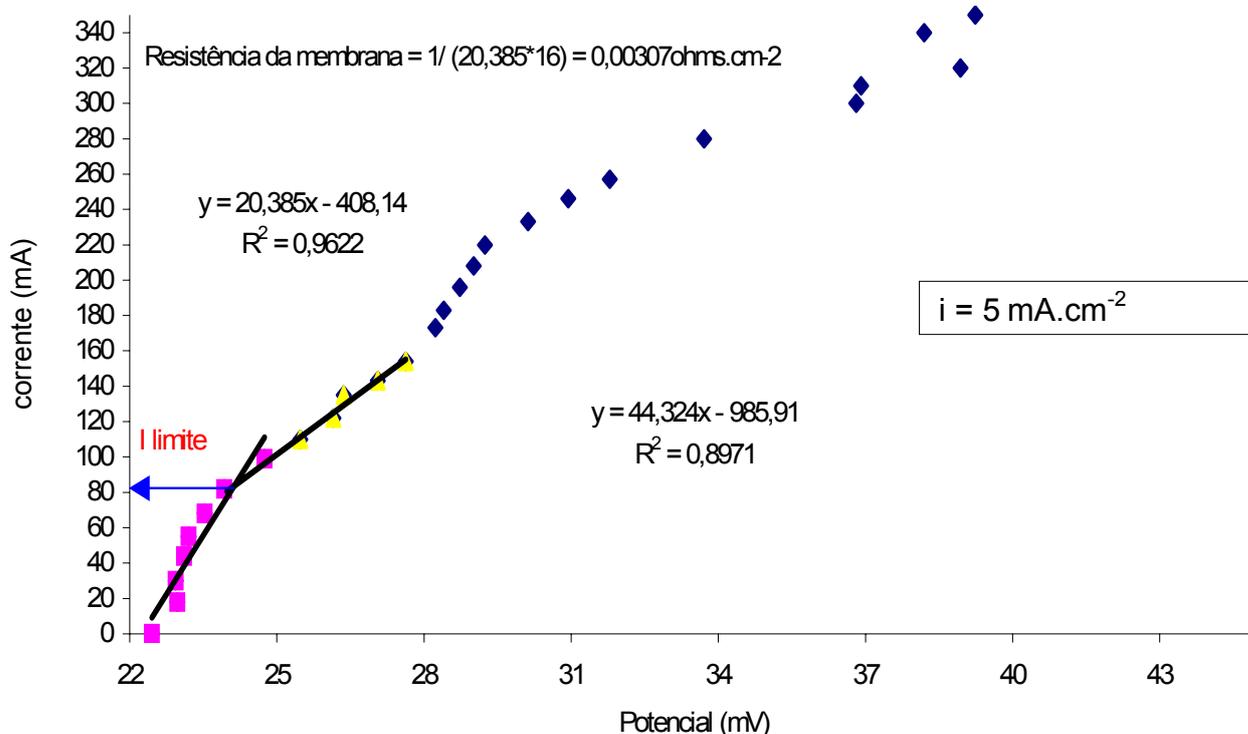


Figura 24- Curva de polarização para a membrana Nafion 450 em solução de sulfato de alumínio.

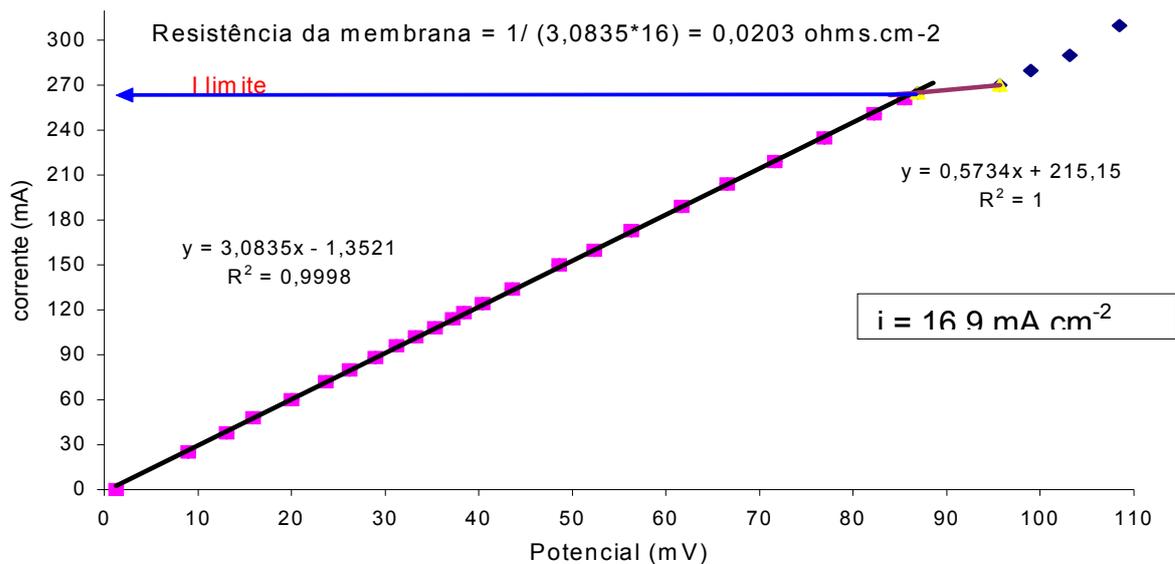


Figura 25- Curva de polarização para a membrana Nafion 450 em solução de sulfato férrico.

Para a membrana Nafion 450, nas duas soluções ocorre a formação das três zonas características. Observa-se que a corrente limite alcançada na solução de sulfato de alumínio (90mA) foi bem menor que na solução de sulfato férrico (270mA). As resistências das membranas foram extremamente baixas, e novamente a membrana mostrou ser mais resistiva na solução de sulfato férrico. A corrente limite alcançada para a solução de sulfato de alumínio para esta membrana se assemelha muito à da membrana Ionac.

5.1.3 Membrana Selemion CMV

As figuras 26 e 27 apresentam as curvas de polarização obtidas com a membrana Selemion CMV nas soluções de Sulfato de Alumínio e Sulfato Férrico.

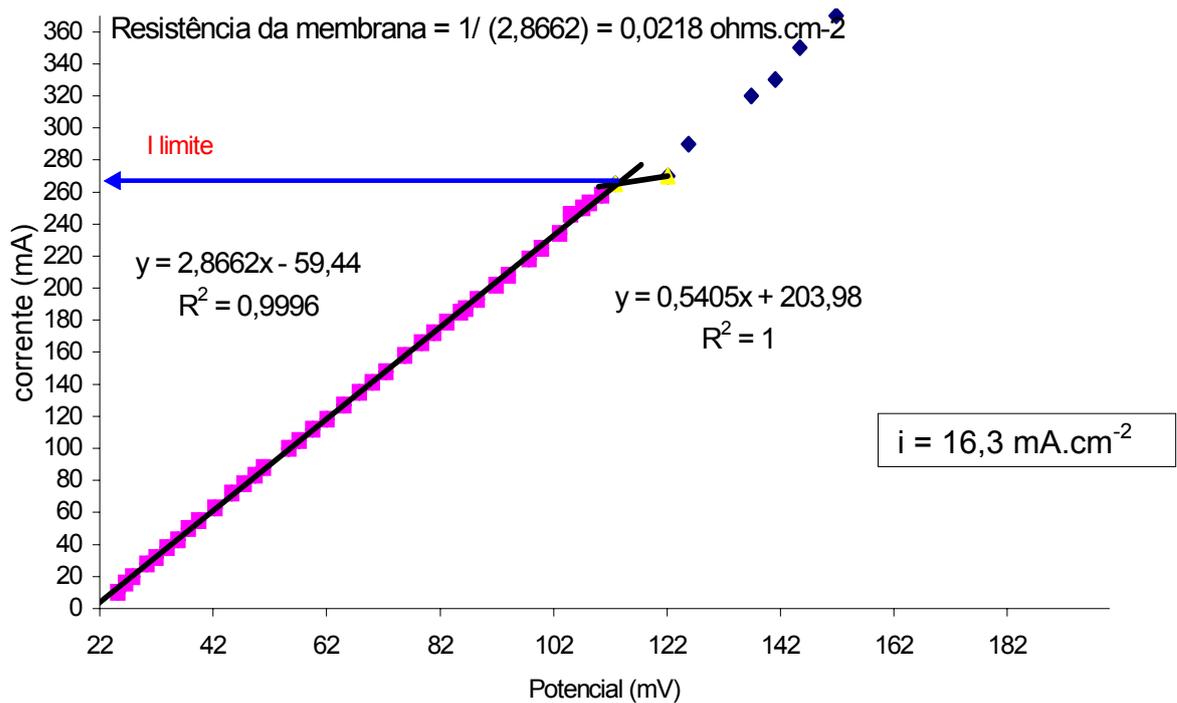


Figura 26- Curva de polarização para a membrana Selemion CMV em solução de sulfato de alumínio.

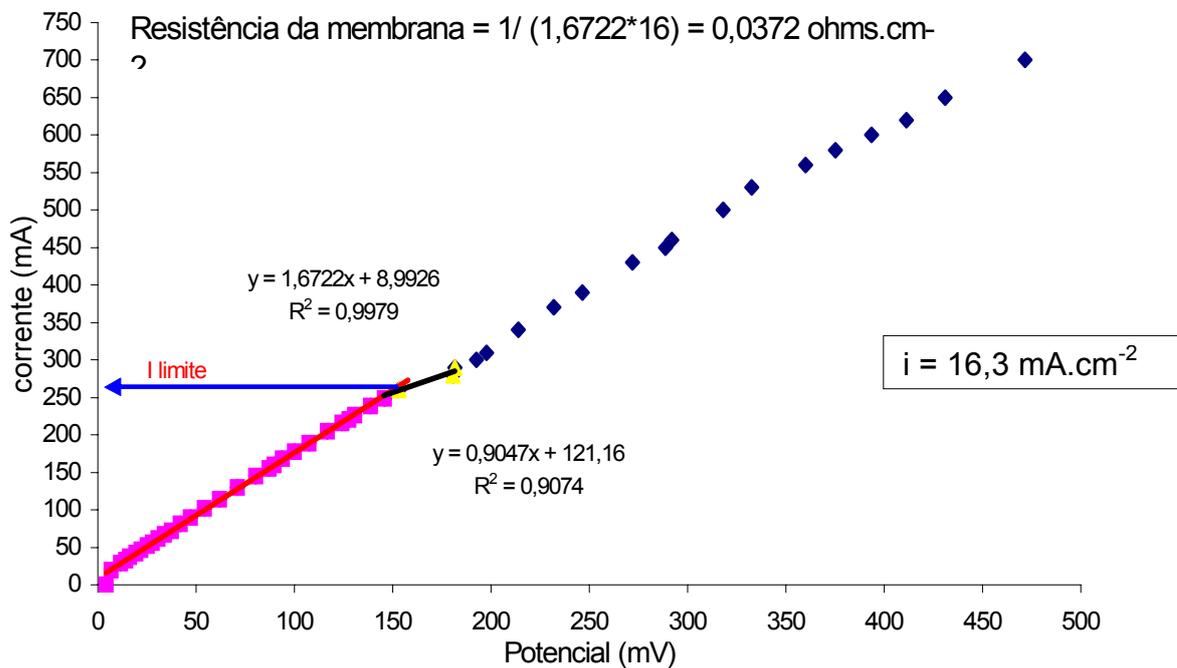


Figura 27- Curva de polarização para a membrana Selemion CMV em solução de sulfato férrico.

Para a membrana Selemion CMV as correntes limites alcançadas foram semelhantes, em torno de 265 mA na solução de sulfato de alumínio e 260mA para a solução de sulfato férrico. A membrana apresentou resistências baixas e semelhantes às resistências da membrana Nafion. As correntes limite alcançadas para esta membrana se assemelha à da membrana Nafion 450 em solução de sulfato férrico.

5.1.4 Membrana CMI

As figuras 28 e 29 apresentam as curvas de polarização obtidas com a membrana Selemion CMV nas soluções de Sulfato de Alumínio e Sulfato Férrico.

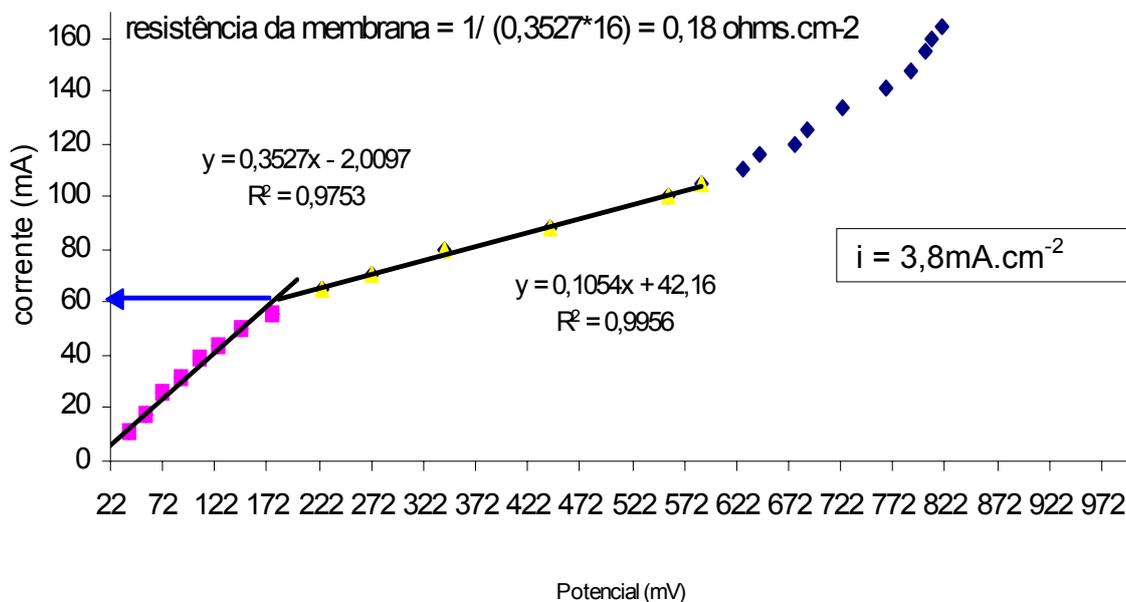


Figura 28- Curva de polarização para a membrana CMI 7000 em solução de sulfato de alumínio.

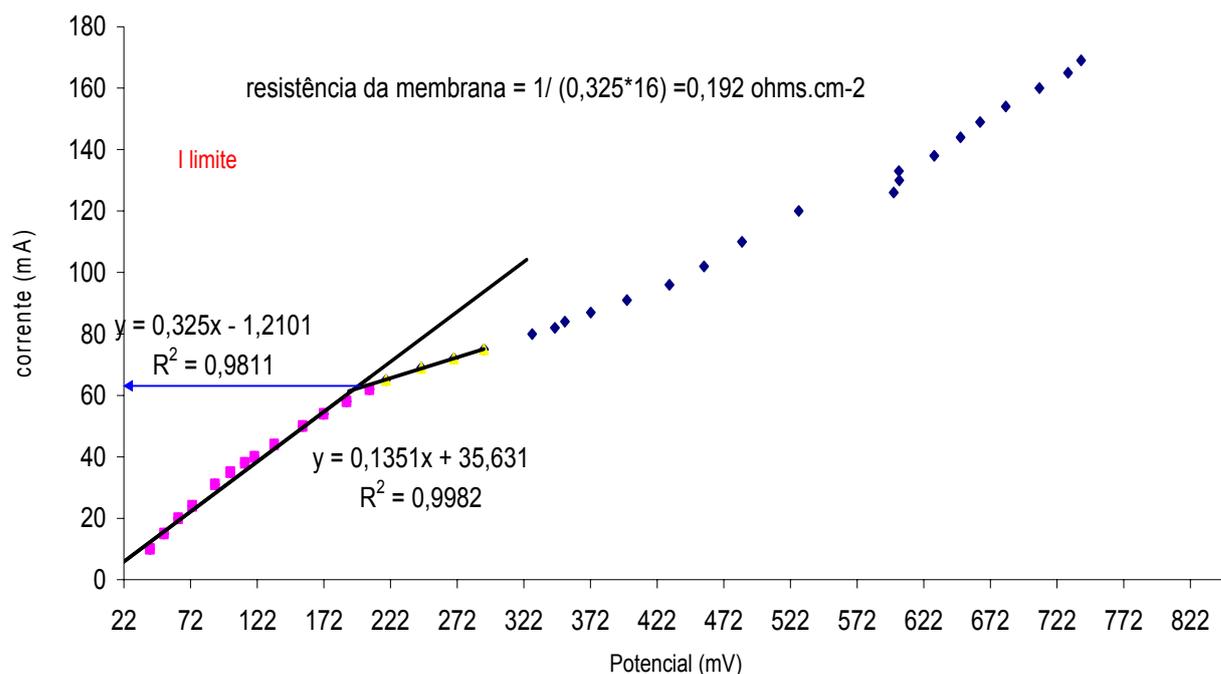


Figura 29- Curva de polarização para a membrana CMI 7000 em solução de sulfato férrico.

Pode-se observar a formação das três zonas nas duas soluções. As correntes limite alcançadas foram praticamente a mesma para as duas soluções. As resistências da membrana também foram bem semelhantes para as duas soluções.

As correntes limite alcançadas para esta membrana se assemelham às obtidas para a membrana Ionac nas duas soluções e a obtida para a membrana Nafion 450 em solução de sulfato de alumínio.

5.1.5 Membrana Selemion CMT

As figuras 30 e 31 apresentam as curvas de polarização obtidas com a membrana Selemion CMV nas soluções de Sulfato de Alumínio e Sulfato Férrico.

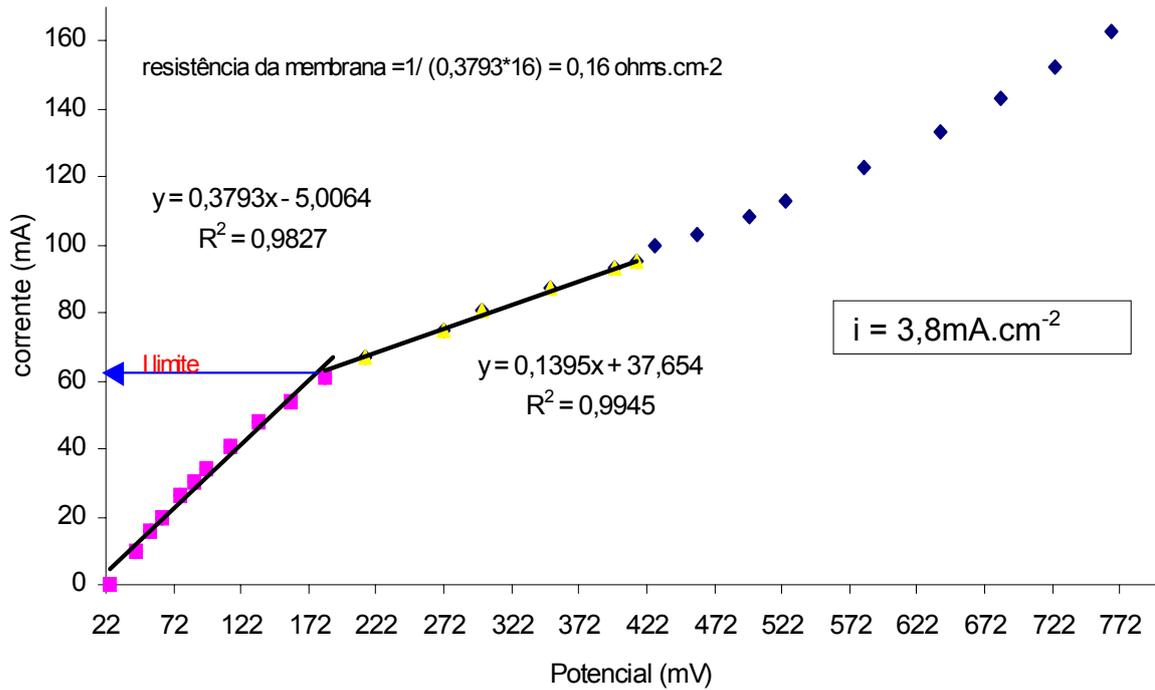


Figura 30- Curva de polarização para a membrana Selemion CMT em solução de sulfato de alumínio.

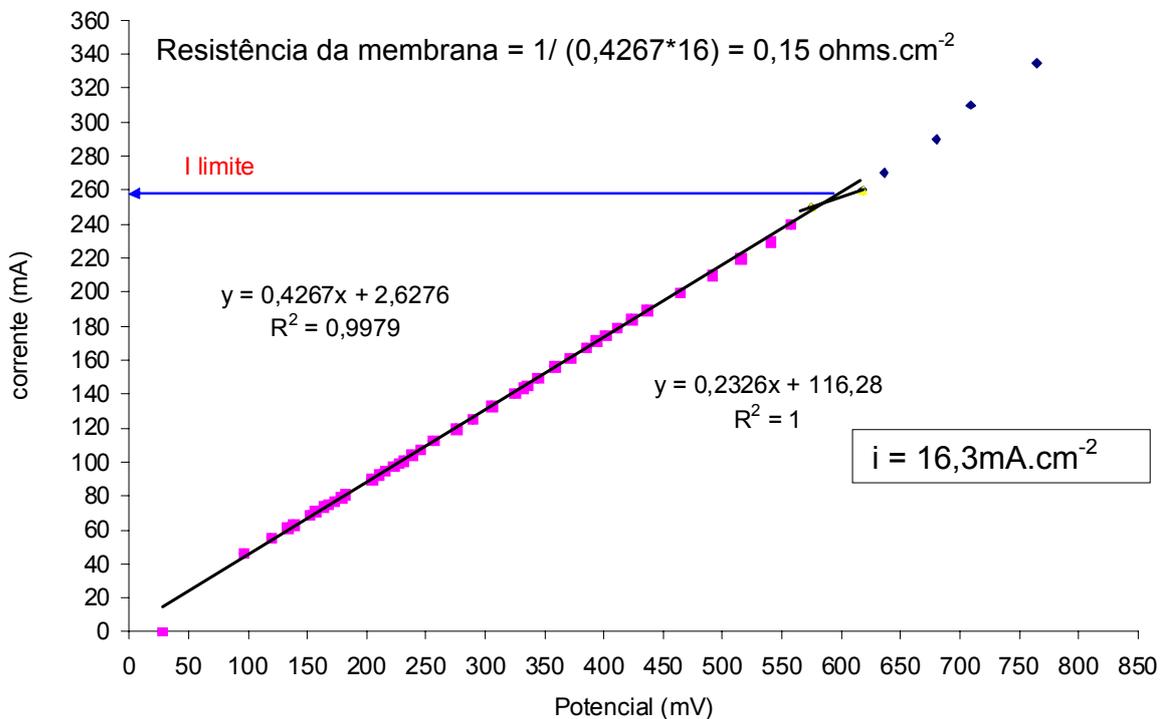


Figura 31- Curva de polarização para a membrana Selemion CMT em solução de sulfato férrico.

Pode-se observar a formação das três zonas. Para a solução de sulfato de alumínio, a corrente limite foi bem menor (60mA) que para a solução de sulfato férrico (260mA). As resistências nas duas soluções para esta membrana foram praticamente iguais, em torno de 0,15 ohms/cm².

A corrente limite alcançada para esta membrana na solução de sulfato férrico se assemelha às alcançadas para as membranas Nafion 450 e Ionics 67 HMR na solução de sulfato férrico, e CMV nas soluções de sulfato férrico e sulfato de alumínio.

5.1.6 Membrana Ionics 67 HMR

As figuras 32 e 33 apresentam as curvas de polarização obtidas com a membrana Ionics 67 HMR nas soluções de Sulfato de Alumínio e Sulfato Férrico.

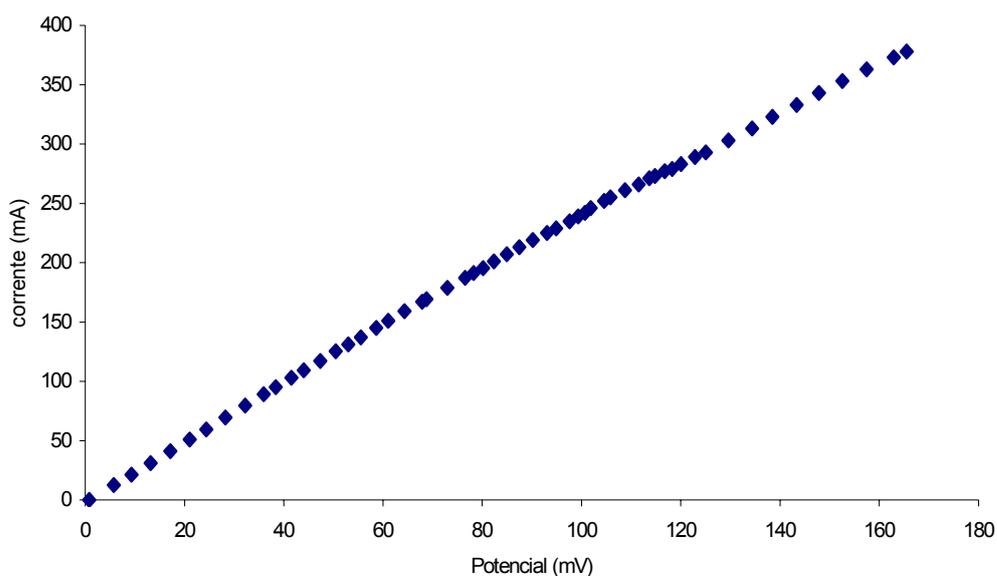


Figura 32- Curva de polarização para a membrana Ionics 67 HMR em solução de sulfato de alumínio.

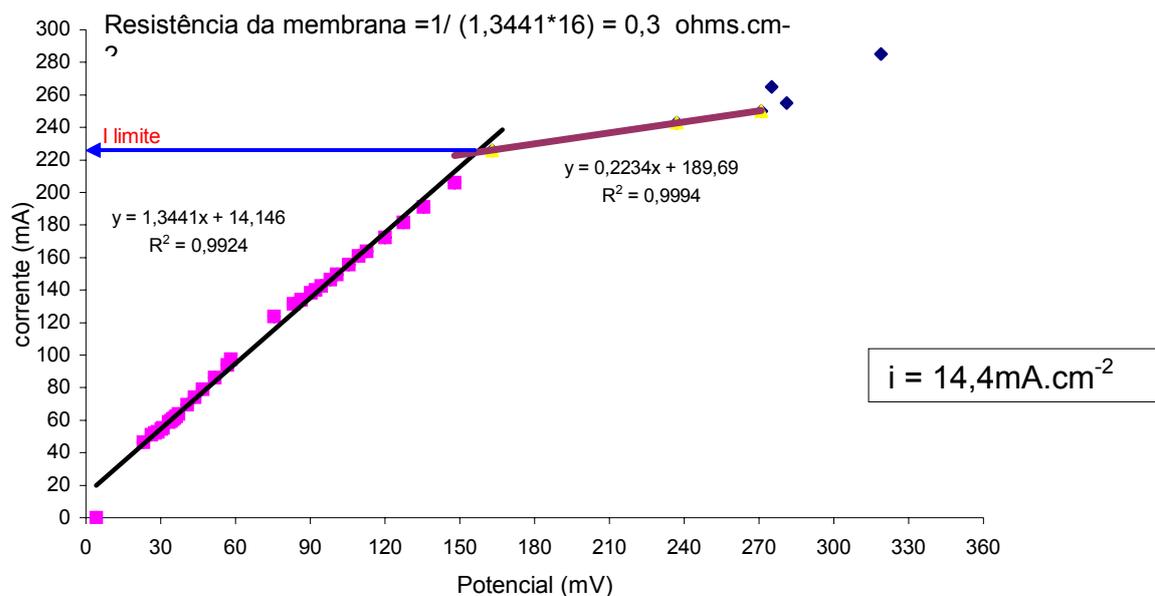


Figura 33- Curva de polarização para a membrana Ionics 67 HMR em solução de sulfato férrico.

Para a solução de sulfato de alumínio, a curva ficou apenas na primeira zona, a zona ôhmica, não podendo ser identificada a corrente limite. Para a solução de sulfato férrico a corrente limite ficou em torno de 220 mA e a resistência da membrana ficou em $0,3 \text{ ohms/cm}^2$. A corrente limite alcançada para a solução de sulfato férrico se assemelha às obtidas para a membrana Nafion em solução de sulfato de alumínio, CMV nas duas soluções e CMT na solução de sulfato férrico.

5.1.7 Membrana PC-SK

As figuras 33 e 34 apresentam as curvas de polarização obtidas com a membrana Selemion CMV nas soluções de Sulfato de Alumínio e Sulfato Férrico.

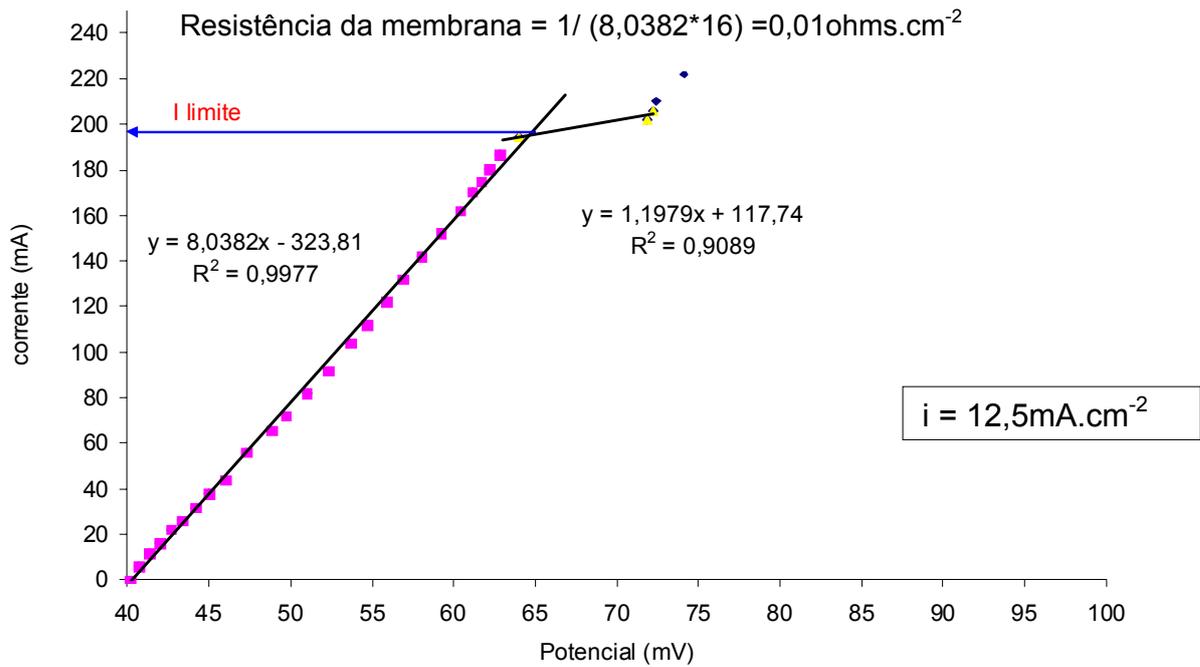


Figura 34- Curva de polarização para a membrana PC-SK em solução de sulfato de alumínio.

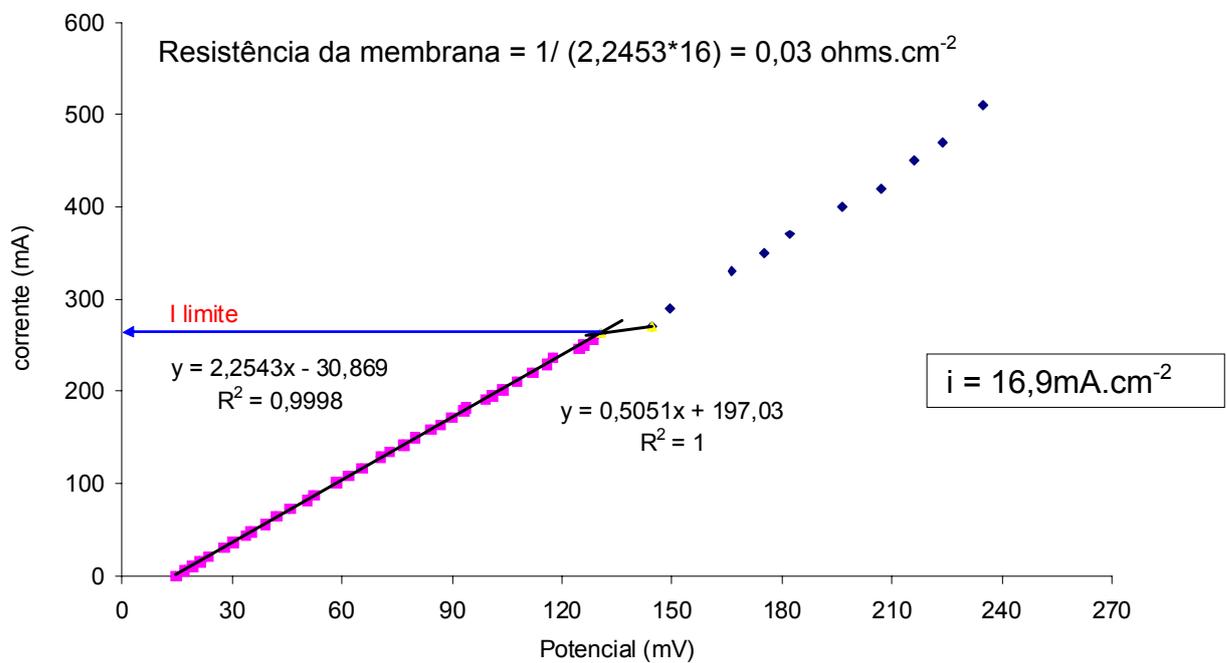


Figura 35- Curva de polarização para a membrana PC-SK em solução de sulfato férrico.

Para a membrana PC-SK a corrente limite foi maior para a solução de sulfato férrico, em torno de 260 mA. As resistências da membrana nas duas soluções foram baixas, e na solução de sulfato férrico a resistência três vezes maior que na solução de sulfato de alumínio.

Em função dos resultados obtidos nas curvas de polarização, poderá ser comprovado que, para todos os experimentos realizados com as 7 membranas, a corrente de 150mA em célula de 2 compartimentos era muito alta, por isso apresentou resultados baixos de extração percentual, pois optou-se por trabalhar acima da corrente limite.

5.2 ETAPA 2 – Transporte de íons Cr(VI), Cr(III), Al(III) e Fe(III) através de diferentes membranas catiônicas.

5.2.1 Difusão do Cr(VI)

Ao se iniciar os ensaios com as diferentes membranas, observou-se que havia passagem do Cr(VI) pelas membranas catiônicas mesmo sem aplicação de corrente (devido a coloração amarela observada na solução de H₂SO₄ 20% contido no compartimento anódico). Sendo o Cr(VI) um ânion, este não deveria passar pelas membranas catiônicas, já que estas só permitem a passagem de cátions.

Os resultados obtidos de difusão do Cr(VI) encontram-se na Figura 36.

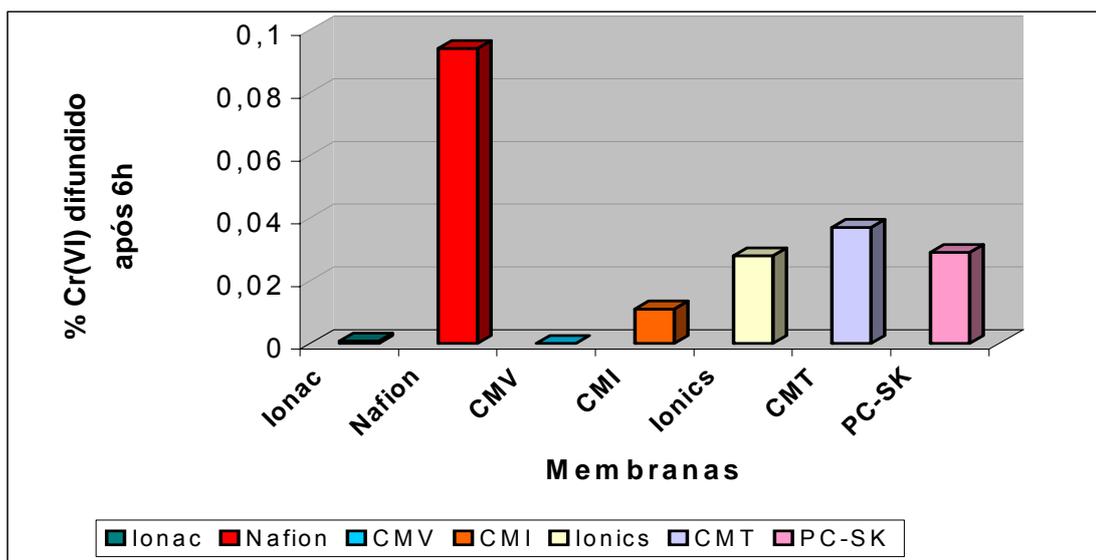


Figura 36- Percentagem do ânion cromato que passa por difusão pelas membranas catiônicas após 6 horas de ensaio.

Pode-se notar que em praticamente todas as membranas há difusão de Cr(VI). Nas membranas Ionac 3470 e Selemion CMV a passagem de Cr(VI) foi praticamente nula. Observa-se também que em termos percentuais, a passagem por difusão é pequena em relação à concentração inicial de cromo hexavalente no banho (250g/L). Estes resultados estão de acordo com Knill [16] e Patrick [21] que citam que as membranas não são 100% eficientes, de modo que uma pequena quantidade de ânion cromato irá passar pela membrana catiônica, o que contamina a solução onde se encontrarão apenas os cátions metálicos.

5.2.2 Passagem do Cr(VI) através das membranas nas soluções A e B com densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm².

Com o objetivo de se verificar o comportamento da difusão do Cr(VI) aplicando-se corrente, com as soluções A e B, testes foram realizados com densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm². Os resultados obtidos estão mostrados nas figuras 37 a 43.

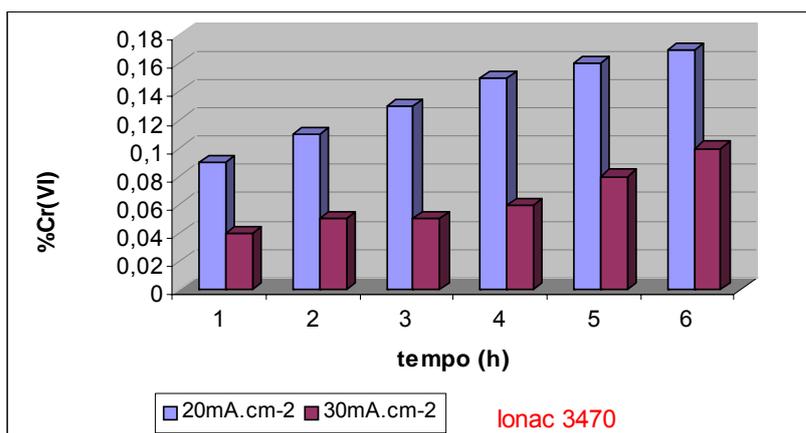


Figura 37- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Ionac 3470 por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.

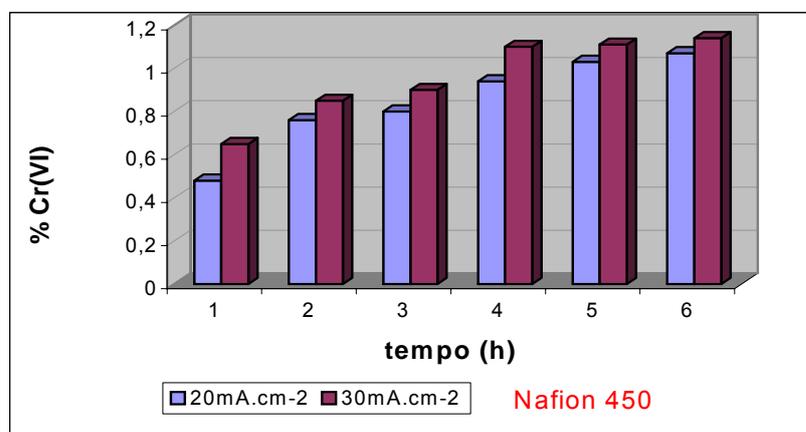


Figura 38- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Nafion 450 por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.

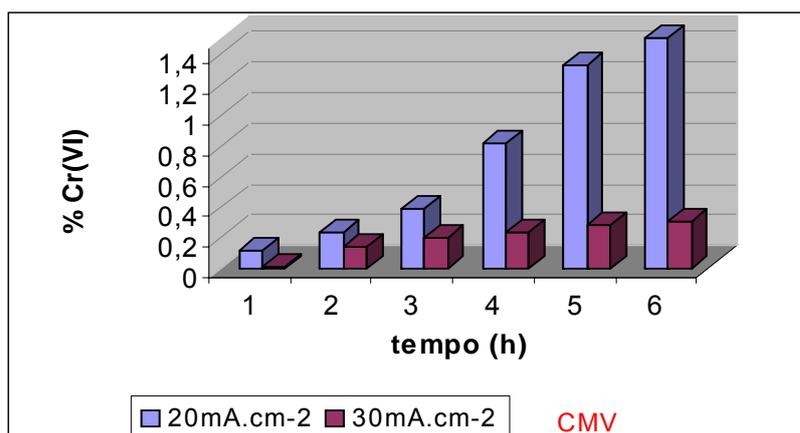


Figura 39- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Selemion CMV por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.

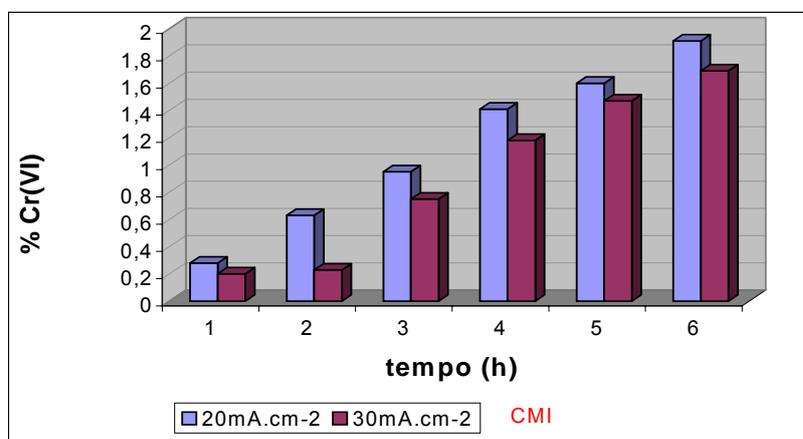


Figura 40- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica CMI por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.

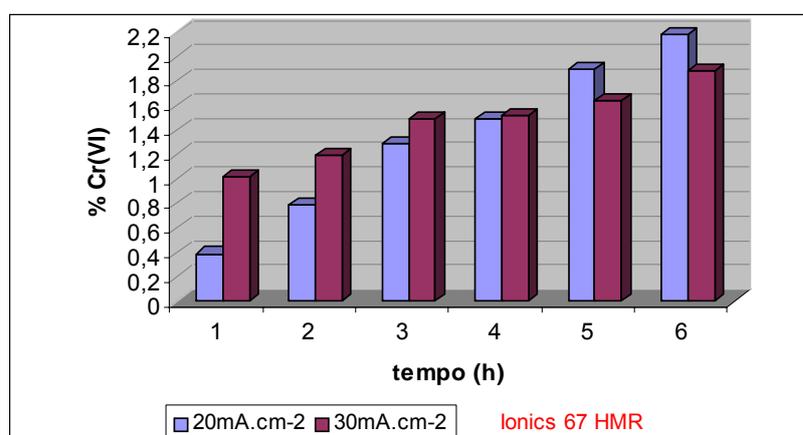


Figura 41- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Ionics 67HMR por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.

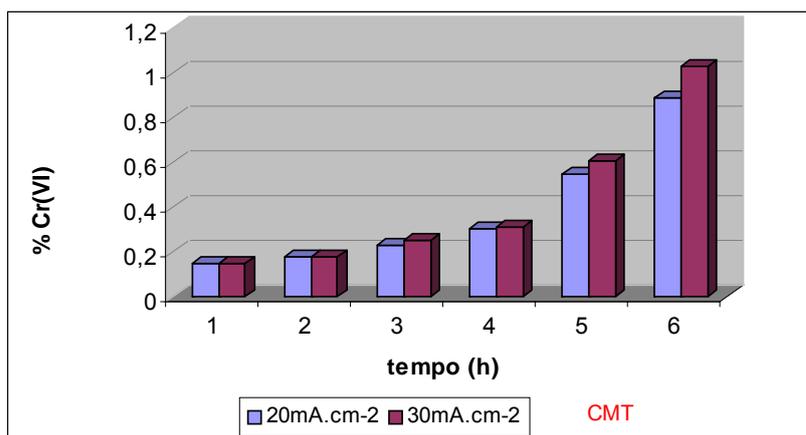


Figura 42- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica Selemion CMT por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.

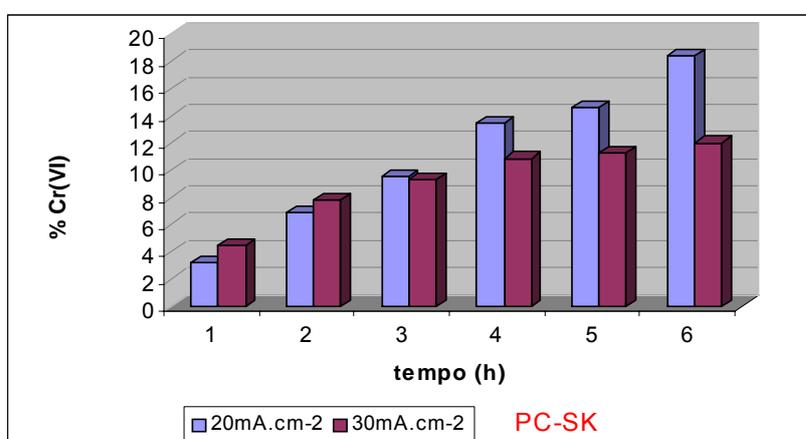


Figura 43- Passagem de Cr(VI) através da membrana catiônica PC-SK por eletrodialise – $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ e 30 mA/cm^2 nas soluções A e B.

Pode-se notar que o transporte do ânion cromato através das membranas catiônicas ocorre com e sem passagem de corrente.

Ao comparar a passagem do Cr(VI) nas duas densidades de corrente aplicadas observou-se que, após 6 horas de ensaio, a passagem é bem semelhante com ambas densidades de corrente para as membranas Nafion 450, CMI, Ionics e CMT. Para as membranas CMV, PC-SK e Ionac a passagem foi sempre menor em densidade de corrente de 30 mA/cm^2 . Em comparação às demais membranas, a membrana PC-SK mostrou uma passagem de Cr(VI) pelo menos 10 vezes maior que as demais membranas. Para visualizar as possíveis formas em que o Cr(VI) poderia encontrar-se com os íons presentes na solução, utilizou-se um software gráfico [134]. As possíveis formas estão mostradas na Figura 44.

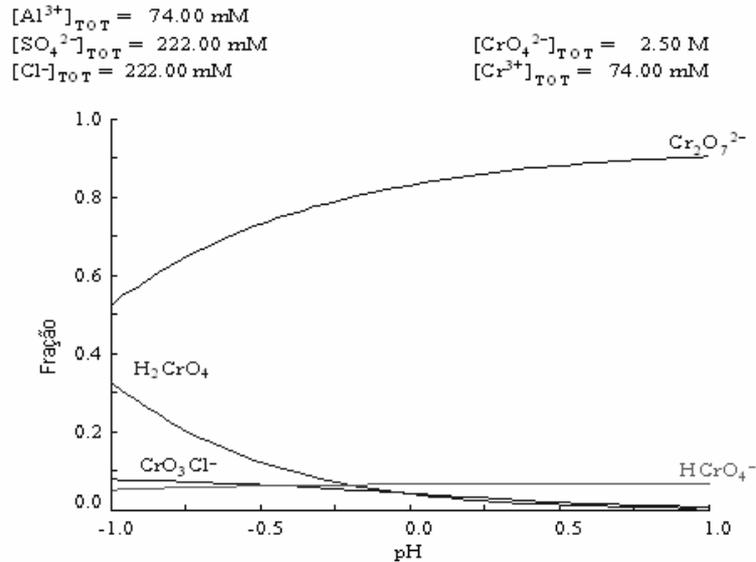


Figura 44- Diagrama de distribuição das espécies iônicas do Cr(VI) no banho de cromo hexavalente contaminado com alumínio [134].

De acordo com o diagrama o cromo está quase todo (90%) na forma de $Cr_2O_7^{2-}$, um ânion, o qual não deveria passar pelas membranas catiônicas. Nenhum íon complexo positivo é formado, o que poderia justificar sua passagem pelas membranas, o que indica que a passagem deste pelas membranas catiônicas é por difusão, visto que no lado catódico somente há H_2SO_4 . Foram testadas concentrações de CrO_3 de 50 até 250 g.L^{-1} e em todas as concentrações houve passagem do ânion cromato pelas membranas catiônicas. O diagrama de distribuição das espécies iônicas do Cr(VI) para o banho de cromo contaminado com ferro(III) é exatamente igual ao apresentado na Figura 30, portanto optou-se por representar apenas o diagrama para o banho de cromo contaminado com alumínio.

5.2.3 Passagem do Cr(III) através das membranas catiônicas nas soluções A e B usando-se densidade de corrente de 20 e 30mA/cm².

As Figuras 45 a 51 mostram a passagem do Cr(III) através das diferentes membranas catiônicas com as soluções A e B, utilizando-se as densidades de corrente de 20mA/cm² e 30mA/cm². A concentração inicial de Cr(II) era de 3,85 g.L⁻¹.

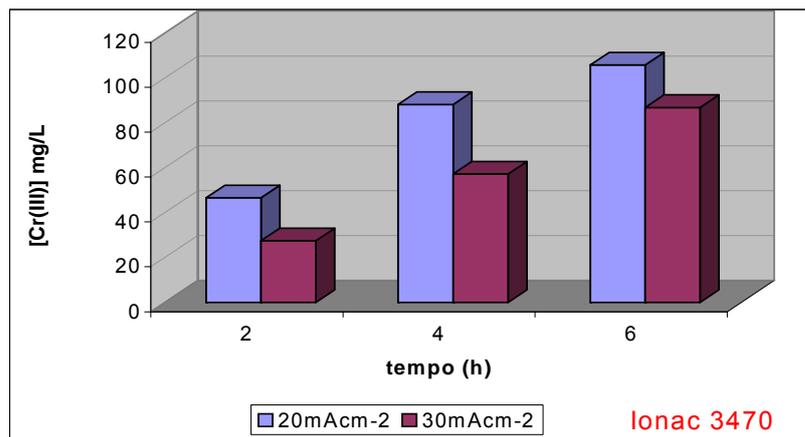


Figura 45- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Ionac 3470 nas soluções A e B.

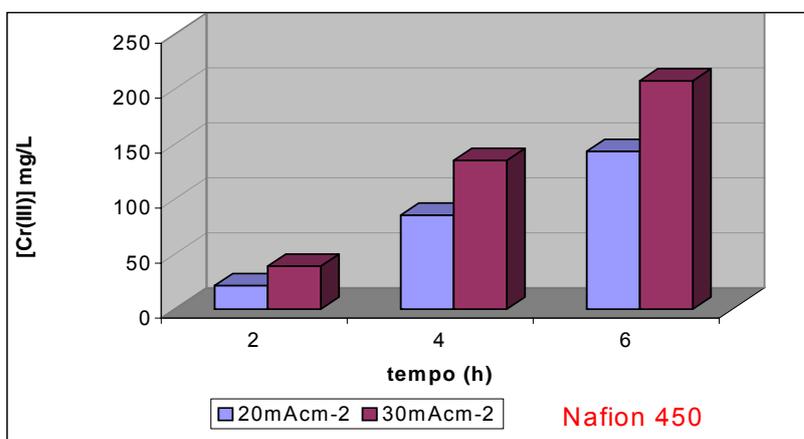


Figura 46- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Nafion 450 nas soluções A e B.

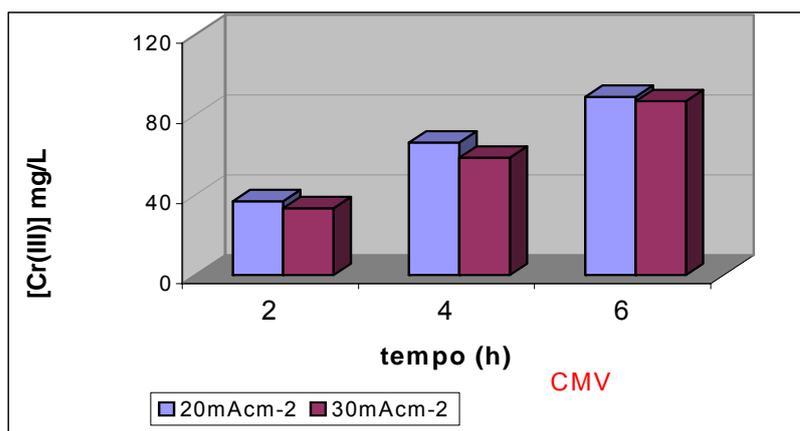


Figura 47- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Selemion CMV nas soluções A e B.

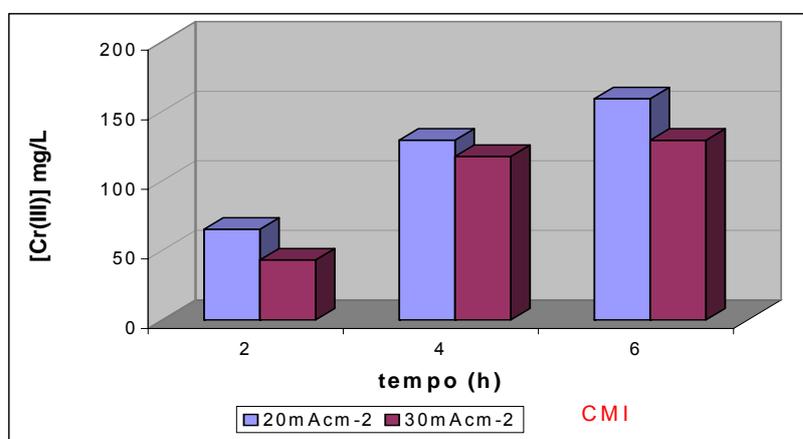


Figura 48- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica CMI nas soluções A e B.

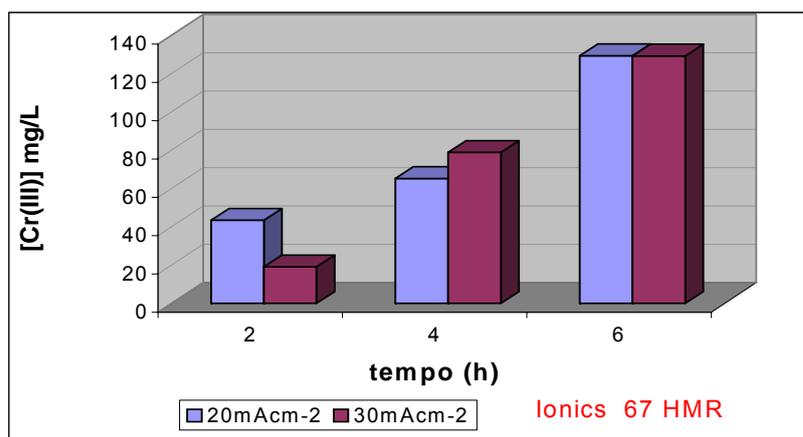


Figura 49- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Ionics nas soluções A e B.

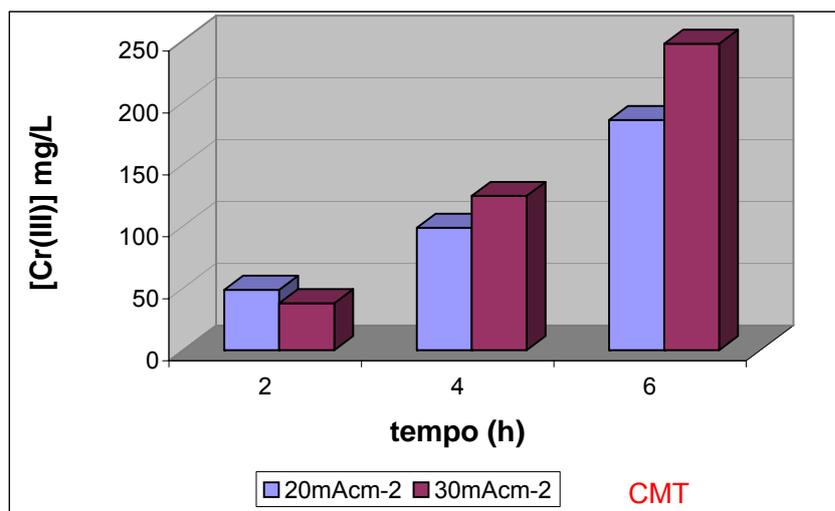


Figura 50- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica Selemion CMT nas soluções A e B.

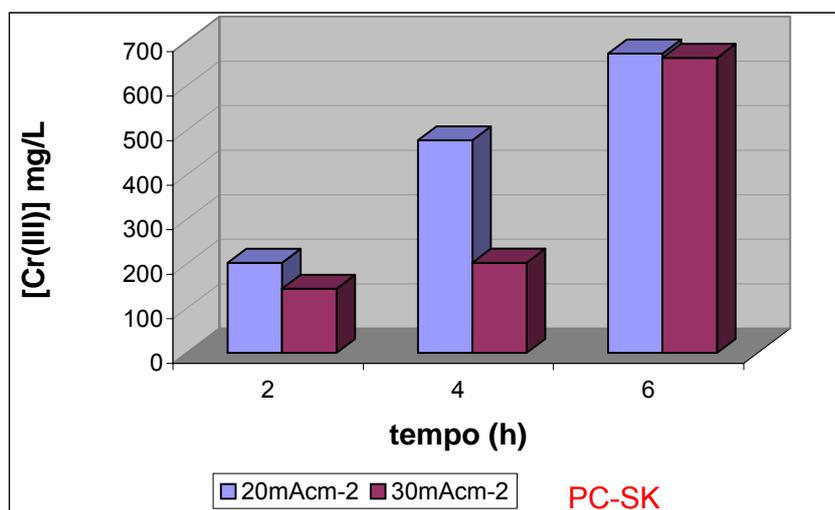


Figura 51- Passagem de Cr(III) através das membrana catiônica PCA PC-SK nas soluções A e B.

Todas as membranas apresentaram um valor crescente de passagem de Cr(III) com o tempo. Nota-se também que a passagem do Cr(III) é dependente do tipo de membrana utilizada, e que ao comparar os resultados obtidos para as densidades de corrente de 20 mAcm⁻² e 30mAcm⁻², pode-se observar que cada membrana apresentou um comportamento. Entretanto não é possível calcular com exatidão a extração percentual de Cr(III) que passa pela membrana sob efeito do campo elétrico pois no compartimento catódico ocorrem reações de redução sobre o eletrodo, como mostrado nas reações de eletrodo (página 41); em função disso, sempre haverá formação do Cr(III) no compartimento catódico, pois ocorre a difusão do Cr(VI) pelas

membranas em direção ao compartimento catódico e conseqüentemente a redução deste a Cr(III).

Se todo Cr(VI) que passasse pelas membranas catiônicas fosse reduzido a Cr(III) ter-se-ia-a a seguinte recuperação de Cr(III) em termos de extração percentual:

- Para a membrana Ionac 3470: 2,86% ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 2,31% ($30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).
- Para a membrana Nafion 450: 4,42% ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 6,1% ($30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).
- Para a membrana CMV : 3,29% ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 2,45% ($30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).
- Para a membrana CMI : 5,37% ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 4,45% ($30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).
- Para a membrana Ionics: 4,78% ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 4,45% ($30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
- Para a membrana CMT: 5,4% ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 7,09% ($30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).
- Para a membrana PC-SK: 29,45% ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 25% ($30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

A membrana PC-SK, a qual apresentou maior difusão de Cr(VI), foi a que apresentou maior passagem de Cr(III). Somente as membranas Ionac e CMI apresentaram passagem de Cr(III) menor nas 6 horas com densidade de corrente de $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e as membranas Nafion 450 e Selemion CMT apresentaram passagem maior nessa densidade de corrente. A membrana CMV apresentou passagem semelhante nas duas densidades de corrente. As membranas Ionics e CMT apresentaram passagem menor de Cr(III) nas duas primeiras horas com densidade de corrente de $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, e nas demais horas apresentaram passagem maior. A menor concentração é encontrada nos ensaios com a membrana CMV.

Os resultados obtidos para Cr(III) com densidade de corrente de 20 e $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ são em parte obtidos pela passagem deste pelas membranas catiônicas e em parte pela reação de redução do Cr(VI), pois nas membranas onde a difusão do Cr(VI) é muito pequena ou praticamente zero nos primeiros ensaios, a passagem do Cr(III) pelas membranas é bem visível pela cor esverdeada da solução no compartimento catódico.

As possíveis formas em que o Cr(III) se encontra com os íons presentes em solução estão mostradas na Figura 52.

$[Al^{3+}]_{IOI} = 74.00 \text{ mM}$
 $[SO_4^{2-}]_{IOI} = 222.00 \text{ mM}$
 $[Cl^-]_{IOI} = 222.00 \text{ mM}$
 $[CrO_4^{2-}]_{IOI} = 2.50 \text{ M}$
 $[Cr^{3+}]_{IOI} = 74.00 \text{ mM}$

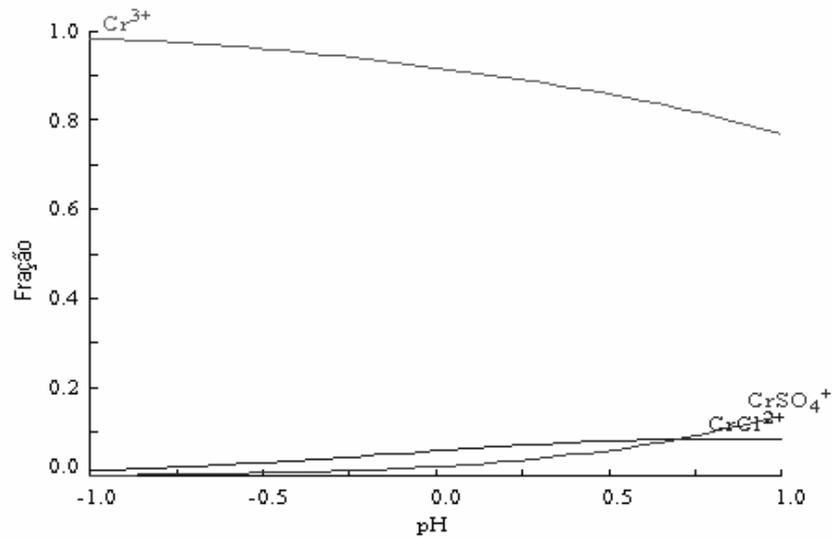


Figura 52- Possíveis formas do Cr(III) presentes em solução no banho contaminado com alumínio [134].

Observa-se que o Cr(III) está sob a forma livre ou sob a forma de complexos positivos, não havendo maiores interferências para a passagem deste pelas membranas. As competições possíveis seriam a do Cr(III) com o Al(III) ou com o Fe(III), pois possuem a mesma carga. Do mesmo modo que para o Cr(VI), o diagrama de espécies iônicas do Cr(III) para o banho de cromo contaminado com Fe(III) é exatamente igual ao representado na Figura 52, optando-se por colocar apenas o diagrama do banho de cromo contaminado com alumínio.

5.2.4 Passagem de Al(III) através das membranas catiônicas na solução A com densidades de corrente de 20 e 30 mA/cm².

As figuras 53 a 59 mostram a passagem de alumínio pelas diferentes membranas em termos de extração percentual em 20 mA/cm² e 30 mA/cm² com o banho de cromo contaminado com alumínio.

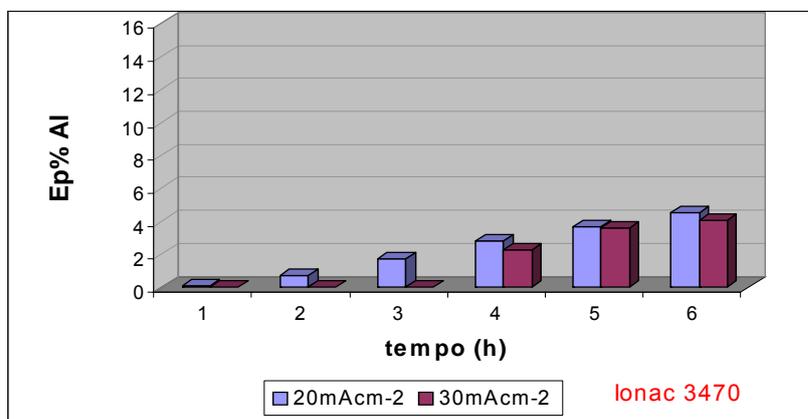


Figura 53- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Ionac 3470 na solução A.

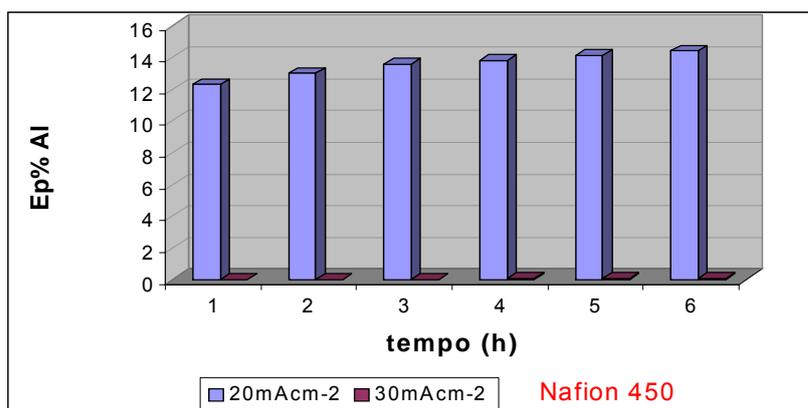


Figura 54- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Nafion 450 na solução A.

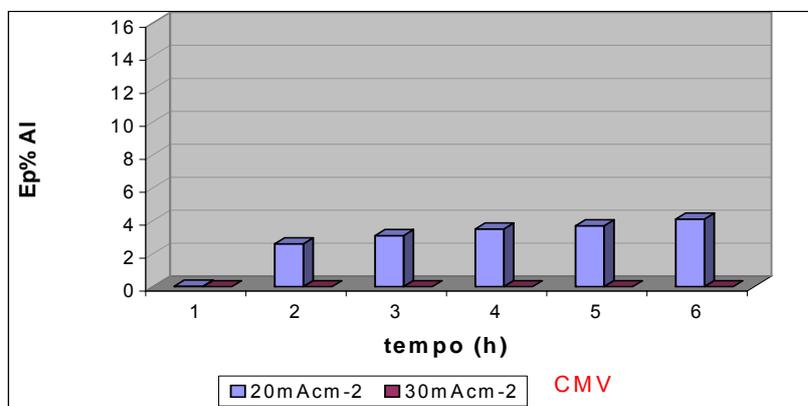


Figura 55-Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Selemion CMV na solução A.

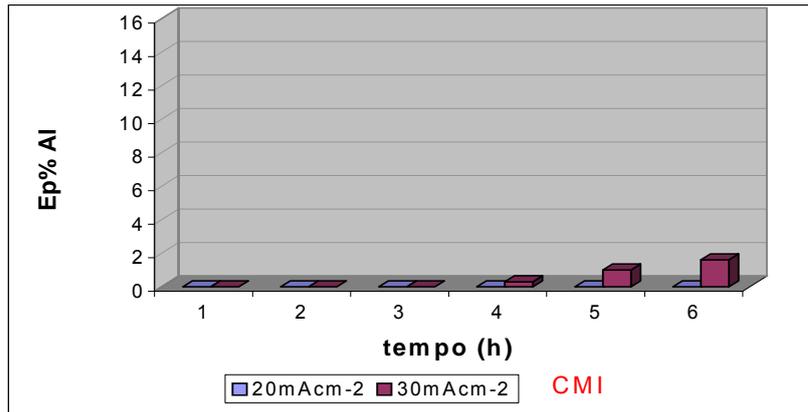


Figura 56- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica CMI 7000 na solução A.

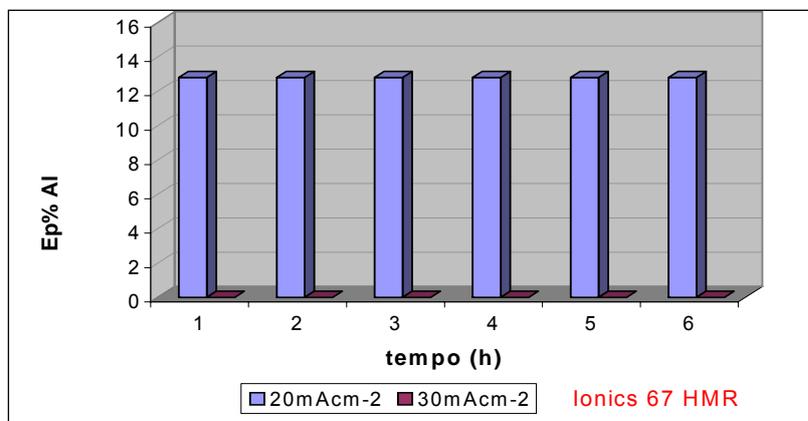


Figura 57- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Ionics 67 HMR na solução A.

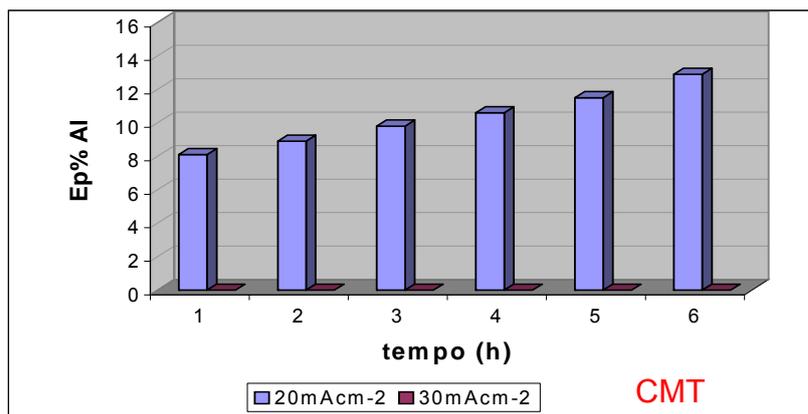


Figura 58- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica Selemion CMT na solução A.

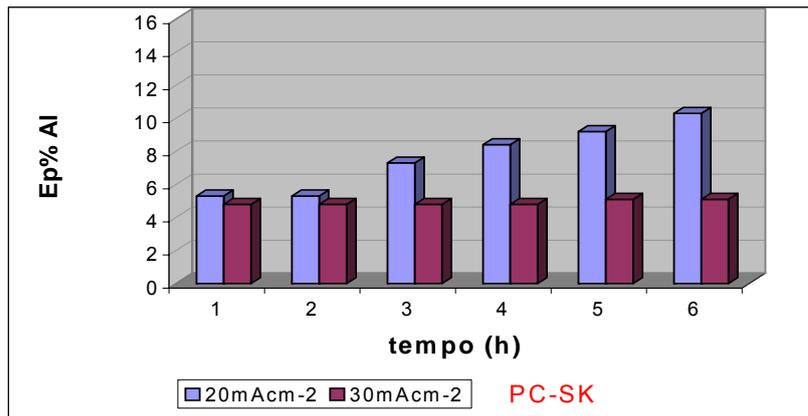


Figura 59- Extração percentual de alumínio na membrana catiônica PCA PC-SK na solução A.

Excetuando-se a membrana CMI que apresentou valor praticamente zero de extração percentual de alumínio, todas as demais apresentaram melhor passagem na densidade de corrente de 20 mA.cm⁻². Analisando-se os gráficos de extração percentual, nota-se que a membrana que apresentou melhor desempenho foi a membrana Nafion 450. A membrana Ionics apresentou uma extração de 12,8% desde a primeira hora e esse valor não se alterou mais com o tempo. Talvez tenha ocorrido alguma interação entre este íon com algum íon presente na solução e/ou com a membrana, impedindo a passagem deste pela membrana. Para a densidade de corrente de 30 mA.cm⁻² as membranas CMT, CMV, Nafion 450 e Ionics apresentaram valor zero para a passagem de alumínio. No caso das membranas CMI e Ionac, a passagem de alumínio só começa após 4h de ensaio. A diminuição do transporte de alumínio com densidade de corrente de 30 mA.cm⁻² ocorreu por ter-se ultrapassado a corrente limite utilizando a célula de 2 compartimentos, a qual permite apenas a passagem de prótons. Para comprovar-se este fato, foram feitas curvas de polarização com as soluções contendo apenas sulfato férrico ou sulfato de alumínio com as membranas estudadas. Os resultados estão apresentados na etapa 4. Como as membranas possuem composições químicas diferentes, a interação entre estas e a solução de cromo hexavalente influencia no transporte do alumínio. Isto estaria de acordo com Pourcelly [135] que diz que a seletividade das membranas depende principalmente dos parâmetros de síntese.

Na tentativa de explicar possíveis interações entre o alumínio e outros íons, que poderia estar prejudicando a passagem deste íon, construíram-se os possíveis complexos formados com o programa Hydra medusa [134].

Os possíveis complexos formados para o alumínio com os íons presentes em solução gerados através do programa estão apresentados na Figura 46.

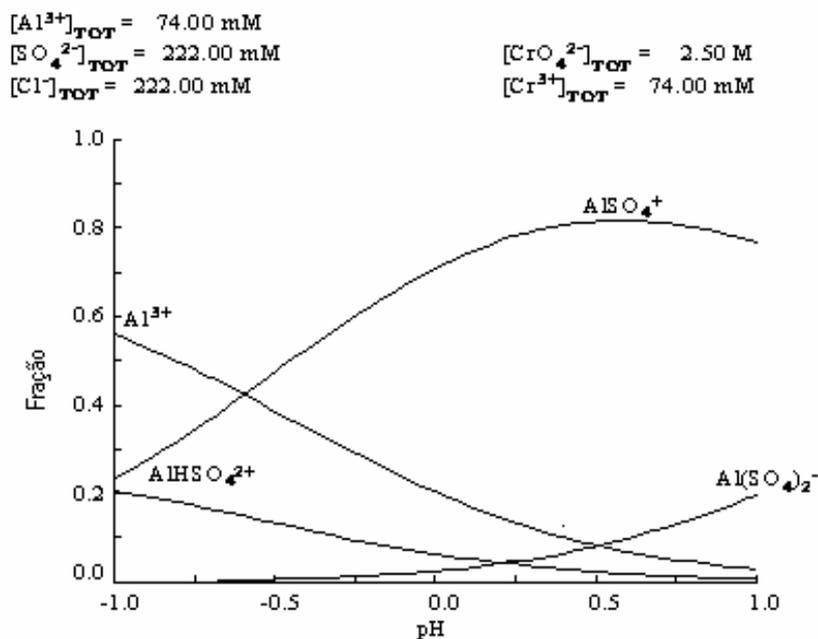


Figura 60- Possíveis complexos formados do Al(III) com os íons presentes em solução.

Pode-se notar que a maioria do alumínio (80%) está presente na forma de $AlSO_4^+$ em pH 0,5, e dá uma pequena diminuída em pH 1 que corresponde ao pH após 6 horas de ensaio. Este complexo positivo não seria impedido de passar pelas membranas catiônicas. Segundo o diagrama não há formação de complexos entre o Al(III) e o Cr(VI). Poderia estar ocorrendo competição entre os íons Al(III) e os íons Cr(III) por terem a mesma carga, ou estar havendo uma passagem maior de íons H^+ , prejudicando a passagem do alumínio.

5.2.5 Passagem de Fe(III) através das membranas catiônicas na solução B com densidades de corrente de $20mA.cm^{-2}$ e $30mA.cm^{-2}$.

As Figuras 61 a 67 amostram a passagem de Fe(III) pelas diferentes membranas em termos de extração percentual para as densidades de corrente de 20 e $30mA.cm^{-2}$ no banho de cromo contaminado com Fe(III).

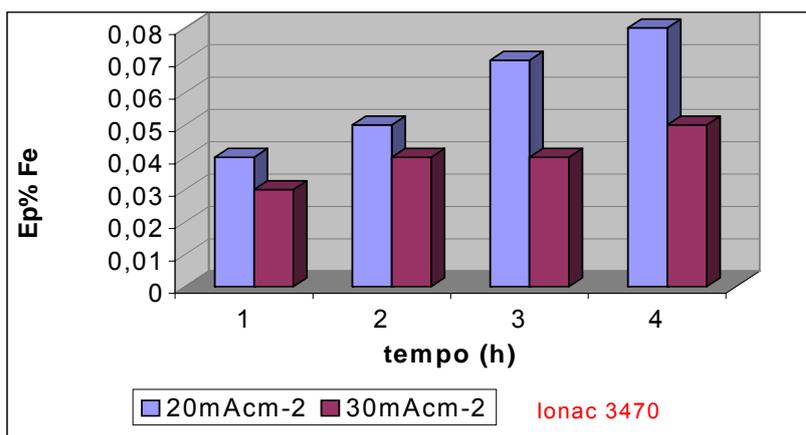


Figura 61– Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Ionac 3470 na solução B.

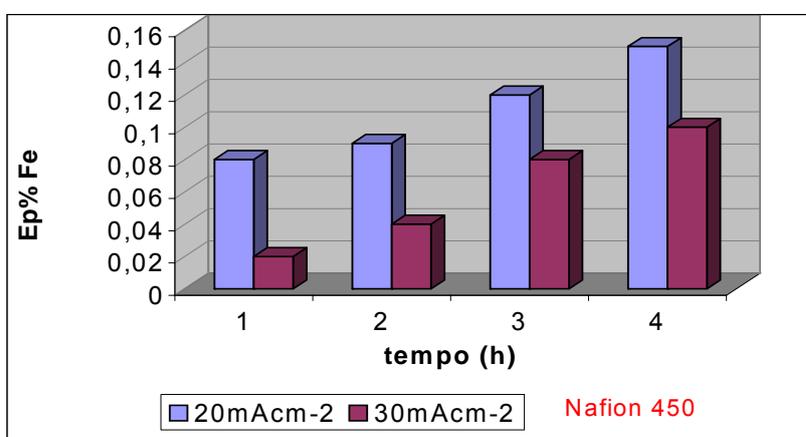


Figura 62– Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Nafion 450 na solução B.

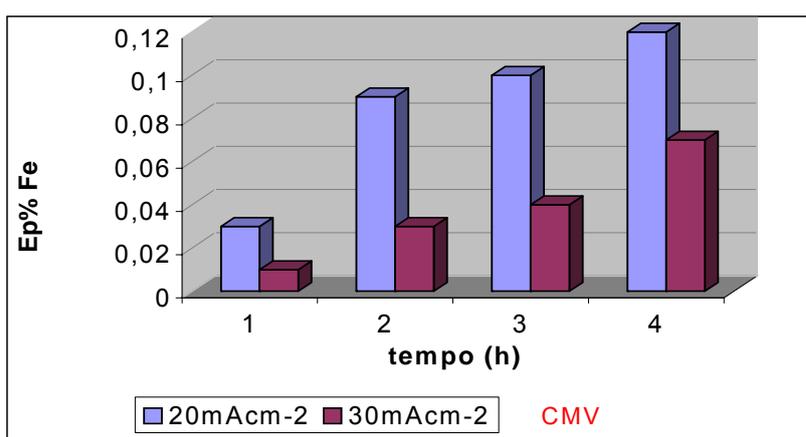


Figura 63- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Selemion CMV na solução B.

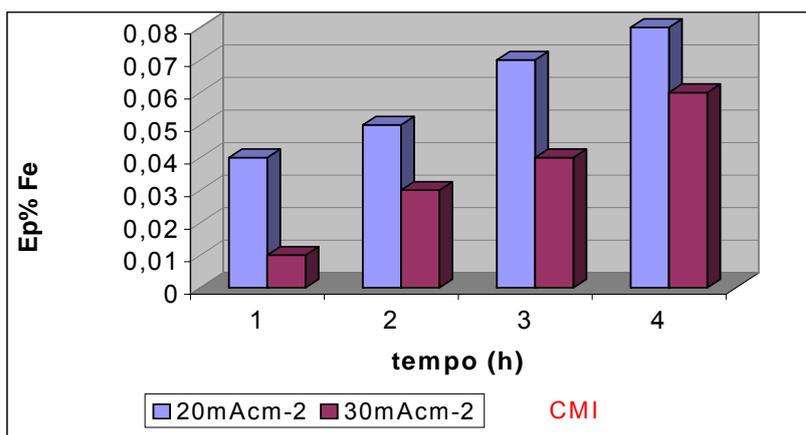


Figura 64- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica CMI 7000 na solução B.

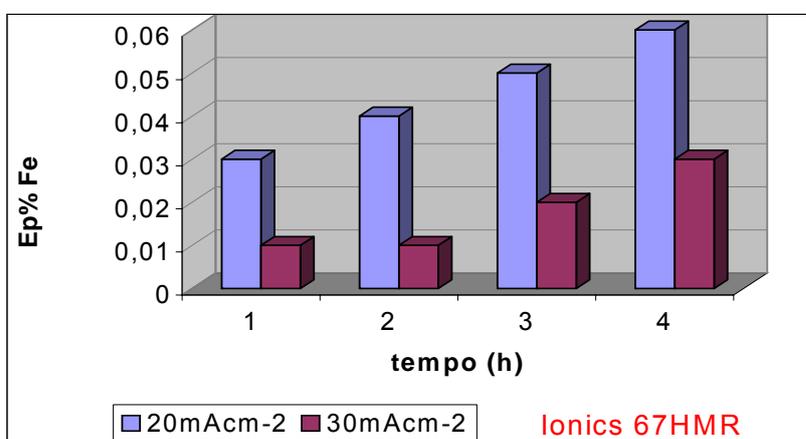


Figura 65- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Ionics 67 HMR na solução B.

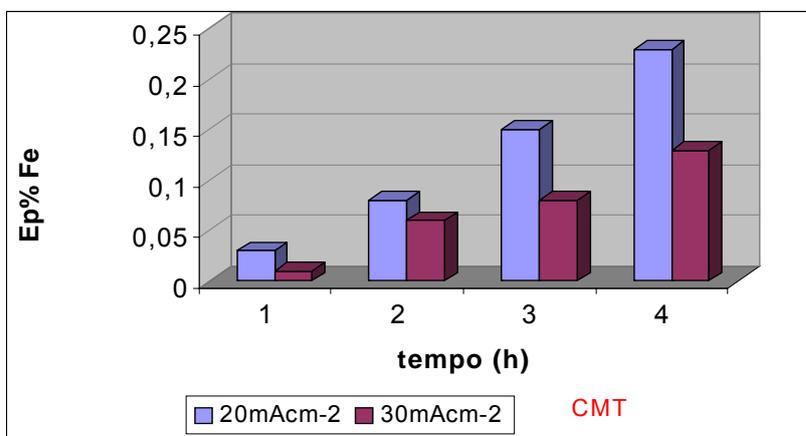


Figura 66- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica Selemion CMT na solução B.

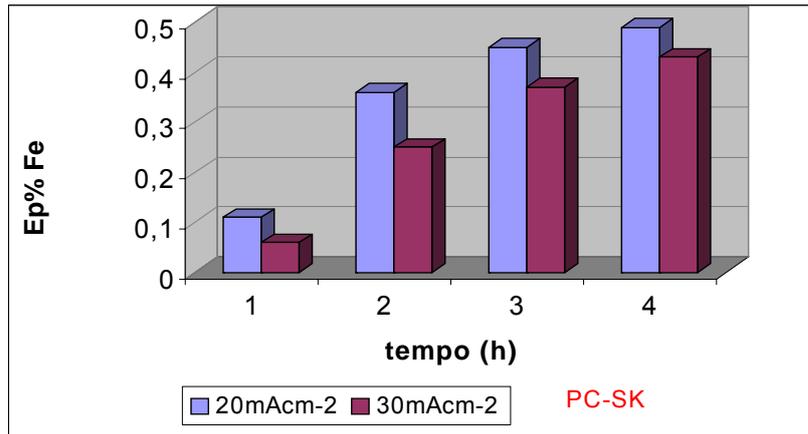


Figura 67- Extração percentual de Fe(III) na membrana catiônica PCA PC-SK na solução B.

Pode-se notar que a passagem de Fe(III) pelas membranas é muito pequena, tendo-se uma extração percentual máxima próxima a 0,5%. As membranas que apresentaram maior passagem de Fe(III) foram a PC-SK e a Selemion CMT. À exceção das membranas CMI e Ionac, que apresentavam potencial inicial em torno de 20V, todas as demais membranas apresentavam um potencial inicial do sistema em torno de 5V. Os resultados estão apresentados até o tempo de 4 horas, pois o potencial do sistema aumentava com o tempo e após 4 horas superava o limite da fonte (80V), sendo então interrompido o ensaio. Esse comportamento pode ser explicado através do diagrama de espécies apresentado abaixo na Figura 68, a qual mostra a formação de um composto cristalino a partir do pH 0. Este composto aumenta consideravelmente sua formação até o pH 0,5. Como o pH da solução aumenta até 1,0 no final de 6 horas, em 4 horas de ensaio é possível a existência de uma grande proporção desse composto, o qual acarreta um aumento do potencial do sistema, não permitindo a passagem dos íons. Um composto foi visualizado sobre a membrana e confirmado sendo a base de ferro por fluorescência de raios-X. A membrana utilizada na análise de fluorescência de raios-X não foi enxaguada nem imersa em água, apenas seca ao ar.

Além da formação deste composto cristalino que impede a passagem do Fe(III), estudos realizados por Ahmed [31] demonstraram que, entre os íons estudados, Cu(II), Ni(II) e Fe(III), o íon Fe(III) tem maior resistência ao transporte mesmo sendo o menor íon, sugerindo que o Fe(III) pode complexar com o íon sulfato.

Os possíveis complexos formados para o Fe(III) no banho de cromo utilizando-se o programa Hydra Medusa estão apresentados na Figura 68.

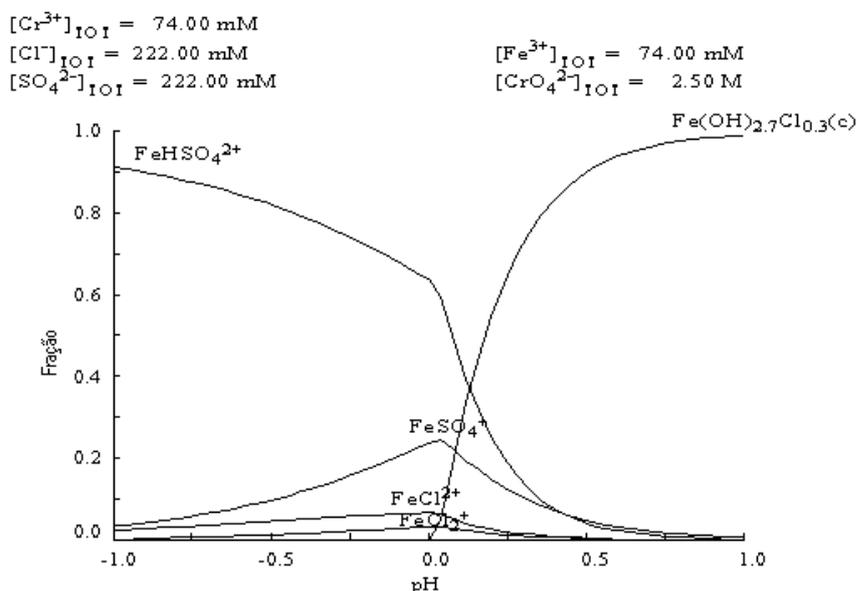


Figura 68- Possíveis complexos formados do Fe(III) com os íons presentes em solução.

Pode-se observar que não há Fe(III) livre em solução, e que até pH 0 os complexos iônicos formados são positivos. A quantidade formada de complexos $FeHSO_4^{2+}$ e $FeSO_4^+$ que também poderiam passar pelas membranas diminuem à medida que aumenta o pH da solução, restringindo assim a probabilidade de passagem do complexo pelas membranas. Este diagrama estaria de acordo com Gil [10], o qual mostra as zonas de predominância das espécies químicas do Fe(III) e do Fe(II).

O diagrama de espécies, elaborado apenas com o ânion sulfato, na ausência de cloreto, apresenta como predominante a espécie cristalina Fe_2O_3 em pH 1. A Figura 69 mostra o diagrama de espécies nas mesmas condições da figura 68, apenas substituindo-se o cloreto de cromo(III) pelo sulfato de cromo(III).

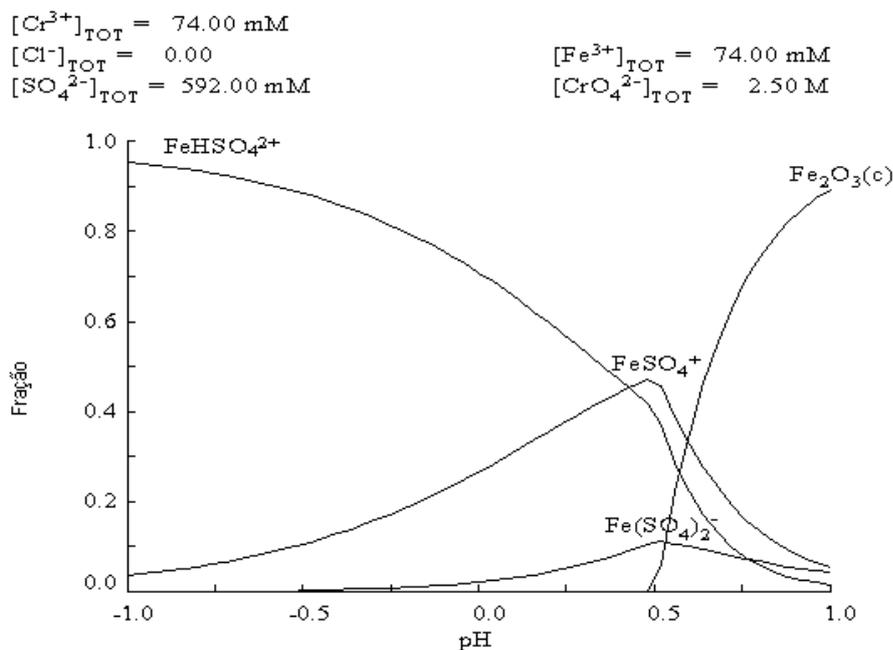


Figura 69- Possíveis complexos formados do Fe(III) com os íons presentes em solução, somente na presença de íons sulfato [134].

Pode-se observar que a troca do íon cloreto pelo íon sulfato não elimina a formação de um composto cristalino, apenas este é formado em pH mais elevado, comprovando que não somente é a presença do íon cloreto que interfere na passagem do Fe(III) pelas membranas.

5.3 ETAPA 3 – Transporte de íons Fe(III) e Al(III) através das membranas catiônicas sem a presença de cromo (soluções C e D) em célula de 2 compartimentos.

Na tentativa de verificar se o cromo presente nas soluções estaria influenciando a passagem dos íons Al(III) e Fe(III) realizou-se ensaios aplicando-se a densidade de corrente que apresentou os melhores resultados (20mA/cm²) nos mesmos tempos de ensaio, sem a presença do íon Cr no banho.

5.3.1 Transporte dos íons Al(III) sem a presença de cromo (solução C).

Os resultados obtidos para o alumínio estão apresentados em termos de extração percentual na Tabela 5. Amostras foram retiradas em 3 e 6 horas de ensaio.

Tabela 5- Extração percentual de alumínio na solução C em célula de 2 compartimentos. $i = 20 \text{ mA/cm}^2$.

Ep% Al		
Membrana	3h	6h
Ionac 3470	0	0
Nafion 450	11,3	18,2
Selemion CMV	0,06	0,21
CMI	0	0
Ionics 67 HMR	12,8	17,5
Selemion CMT	2,6	20,6
PC-SK	10,7	36,6

A comparação da tabela 5, na ausência de cromo, com as figuras 53 a 59, na presença de cromo, mostra que a extração percentual de alumínio foi bem maior para a membrana PC sem a presença de cromo no banho; as membranas Nafion, CMT e Ionics apresentaram valores de extração ligeiramente maiores e as membranas CMV e Ionac apresentaram valores inferiores. O pH das soluções aumentava até 1 após 6 horas de ensaio. O potencial dos sistemas normalmente era baixo, em torno de 5V, somente para as membranas Ionac e CMI o potencial inicial era maior, em torno de 20V.

Para as membranas Nafion 450, CMT Ionics, observa-se que o cromo interfere pouco na passagem do íon Al(III) , pois os valores de extração percentual obtidos foram semelhantes aos obtidos com a presença de cromo no banho. Sobre as membranas CMV, Ionac e CMI observaram-se precipitados brancos, que foram analisados por fluorescência de raios-x, indicando ser um composto a base de alumínio. Acredita-se que o cromo esteja interagindo com a membrana, pois o diagrama de espécies (figura 60) não mostra interações entre o cromo e o alumínio.

5.3.2 Transporte dos íons Fe(III) sem a presença de cromo (solução D).

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos de extração percentual de Ferro após 3 e 6 horas de ensaio sem a presença de cromo na solução.

Tabela 6- Extração percentual de Ferro na solução D em célula de 2 compartimentos. $i = 20 \text{mA/cm}^2$.

Ep% Fe		
Membrana	3h	6h
Ionac 3470	5,8	8,9
Nafion 450	9,6	9,6
Selemion CMV	0,6	1,0
CMI	1,8	2,0
Ionics 67 HMR	0,4	0,7
Selemion CMT	3,4	3,9
PC-SK	8,1	9,7

Pode-se notar pela Tabela 6 que há passagem de Fe(III) por todas as membranas e que a membrana PCA, da mesma maneira que para o íon Al(III), apresentou os melhores valores de extração percentual. Comparando a Tabela 6, na ausência de cromo, com as figuras 61 a 67, em presença de cromo, nota-se que a presença de cromo dificulta a passagem do íon Fe(III) provavelmente por interações íon-membrana, pois o diagrama de espécies não mostra interações entre o cromo e o ferro, talvez haja competição entre os íons Cr(III) e Fe(III) por terem a mesma carga. Na ausência do cromo (Tabela 6) a extração percentual do Fe(III) foi maior para todas as membranas após 6 horas de ensaio. A diferença de se conseguir 6 horas de ensaio, e maior recuperação se deve ao fato de que o potencial do sistema não subia tanto (alcançava ao final em torno de 25V), nem o pH da solução (ficava em torno de 0,4 no final), portanto não havia a formação do composto cristalino. Para as membranas CMV, CMI e Ionics verificou-se um precipitado branco ao final dos ensaios, o qual foi analisado por fluorescência de raios-x. O resultado demonstrou ser composto de ferro, devido ao fato do pH da solução alcançar 0,6 no final.

5.4 ETAPA 4: Ensaios em célula de 3 compartimentos com os íons Fe(III) e Al(III) na presença e ausência de Cr(III) (soluções C, D, E e F).

Nos resultados anteriores, poderia estar ocorrendo certa competição entre o Cr(III) e os íons Fe(III) e Al(III). Para comprovar melhor essa competição foram realizados ensaios destes íons na presença e ausência de cromo, mas em célula de 3 compartimentos, onde a solução não entra em contato direto com os eletrodos. Para estes ensaios, utilizou-se 2 das 7 membranas catiônicas testadas em ensaios anteriores (Nafion 450 e CMI 7000). Como membrana aniônica utilizou-se a Ionics SZRA 204. A concentração das soluções foi a mesma apresentada na tabela 4.

Amostras foram coletadas para análise de ferro total a cada 3 horas dos compartimentos catódico e anódico. A densidade de corrente utilizada foi de 20mA/cm².

5.4.1 Passagem de Fe(III) na solução D.

Para esses ensaios, utilizou-se uma solução contendo apenas sulfato férrico em célula de 3 compartimentos. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para as membranas Nafion 450 e CMI 7000.

Tabela 7- Extração percentual de Fe(III) em célula de 3 compartimentos sem a presença de cromo.

	Ep% Fe em célula de 3 compartimentos		
	Tempo (h)	Nafion 450	CMI 7000
Cátodo	3	11,17	11,32
	6	17,44	14,80
Ânodo	3	0,23	0,23
	6	0,44	0,44

Comparando-se os resultados obtidos com aqueles obtidos em célula de dois compartimentos, nota-se que a passagem de ferro(III) pela membrana Nafion 450 foi maior, e que praticamente não há formação de íons complexos negativos, conforme mostra o diagrama de espécies (Figura 68).

Observa-se que a extração percentual de Fe(III) em célula de três compartimentos foi significativamente maior que na célula de dois compartimentos para as duas membranas. Este resultado pode ser explicado pelo melhor balanceamento de cargas, já que na célula de três compartimentos há a presença de uma membrana aniônica que permite a passagem dos ânions. Novamente a quantidade de complexos aniônicos que se formam é muito baixa, e observando-se o diagrama de espécies do Fe(III) acredita-se que essa espécie seja o ânion $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$.

5.4.2 Passagem de Fe(III) na solução E em célula de 3 compartimentos

Para estes ensaios, utilizou-se uma solução contendo os íons Fe(III) e Cr(III) com concentrações conforme mostrado na tabela 6. Os resultados obtidos para a membrana Nafion 450 e CMI 7000 estão demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8- Extração percentual de Fe(III) em célula de 3 compartimentos com o íon Cr(III) na solução.

	Ep% Fe em célula de 3 compartimentos		
	Tempo (h)	Nafion 450	CMI 7000
Cátodo	3	16,98	4,69
	6	23,98	8,3
Ânodo	3	0,25	0,25
	6	0,47	0,43

Observa-se que o Cr(III) influencia na passagem do Fe(III) para as duas membranas, mas de modos diferentes. Para a membrana Nafion 450 ao final de 6h de ensaio a extração percentual foi maior que em ausência de Cr(III), mostrando que não houve competição entre os íons. A presença do Cr(III) fez com que aumentasse a extração percentual de ferro. Para a membrana CMI 7000 observa-se que a presença do Cr(III) influencia negativamente na passagem do Fe(III) pois, após 6 horas de ensaio, a extração percentual de Fe(III) caiu de 14% para 8%. A formação de íons complexos negativos está em quantidades insignificantes, pois nessa célula utilizou-se o sulfato de cromo (III). De acordo com a Figura 68 esse íon complexo deve ser o composto $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$. A não passagem do íon Fe(III) na solução B pode ser então devido ao meio extremamente oxidante do íon dicromato, devido a sua

alta concentração (250g.L^{-1}) ou pela formação do composto cristalino, já que estava sendo utilizada a célula de 2 compartimentos. Essa diferença na influência do Cr(III) com as membranas Nafion 450 e CMI 7000 poderia ser porque a membrana Nafion 450 é homogênea e a CMI 7000 é heterogênea. As membranas homogêneas apresentam melhor passagem de íons, mas a durabilidade é menor. Para as membranas heterogêneas é o contrário, apresentam maior durabilidade, mas menor eficiência [100]. Não se tem como saber se o íon dicromato estaria influenciando na célula de 3 compartimentos, pois não foram feitos ensaios com os banhos de cromo neste tipo de célula.

5.4.3 Passagem de Al(III) na solução C em célula de 3 compartimentos.

Para esses ensaios, utilizou-se uma solução contendo apenas sulfato de alumínio. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para as membranas catiônicas Nafion 450 e CMI 7000.

Tabela 9- Extração percentual de alumínio na solução C em célula de 3 compartimentos.

	Ep% Al em célula de 3 compartimentos		
	Tempo (h)	Nafion 450	CMI 7000
Cátodo	3	5,0	2,5
	6	13,5	6,0
Ânodo	3	0,3	0,32
	6	0,49	0,51

Comparando-se a passagem do alumínio em célula de 2 e 3 compartimentos (solução C) observa-se que a passagem do alumínio foi um menor para a membrana Nafion 450 (no período de 6 horas) e bem maior para a membrana CMI 7000 em célula de 3 compartimentos. Poderia ser suposto que o íon dicromato estivesse influenciando a passagem do alumínio, mais para a membrana Nafion, interagindo com os grupos funcionais da membrana. Na realidade, os resultados confirmam a literatura, ou seja, uma maior passagem de alumínio pela membrana Nafion 450 (membrana homogênea) e menor pela CMI 7000 (membrana heterogênea) pois as

membranas homogêneas apresentam melhor passagem dos íons mas menor durabilidade, o contrário das membranas heterogêneas [100].

5.4.4 Passagem de Al(III) na solução F em célula de 3 compartimentos.

Para estes ensaios, utilizou-se uma solução contendo os íons Al(III) e Cr(III) com concentrações conforme mostrado na tabela 4. Os resultados obtidos para as membranas Nafion 450 e CMI 7000 estão demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10- Extração percentual de alumínio na solução F em célula de 3 compartimentos.

	Ep% Al em célula de 3 compartimentos		
	Tempo (h)	Nafion 450	CMI 7000
Cátodo	3	6	0,1
	6	13,5	0,3
Ânodo	3	2,5	0,1
	6	6,0	0,29

Pode-se observar que para a membrana CMI a presença do cromo trivalente na solução prejudicou a passagem do íon alumínio, mostrando competição entre estes íons. Para a membrana Nafion, a extração percentual em célula de três compartimentos foi praticamente igual, não interferindo na passagem do íon alumínio.

Através desses resultados pode-se observar que não houve competição entre os íons alumínio e cromo(III) para a membrana Nafion 450, e que há formação de complexos negativos, conforme mostra o diagrama das espécies formadas (Figura 60), e que provavelmente o complexo negativo formado seja o $Al(SO_4)^{2-}$.

Essa diferença de resultados entre as membranas pode ser explicada pela membrana CMI ser heterogênea e a Nafion homogênea.

5.5 ETAPA 5: Fluorescência de raios-x

As membranas que são utilizadas na eletrodialise podem, com o tempo, incorporar os íons das soluções às quais foram submetidas. Para verificar possíveis incorporações de íons nas membranas utilizadas por pelo menos 60 horas nos banhos de cromo contaminados, com exceção da membrana PCSK que não suporta mais que 6 horas de ensaio, realizou-se fluorescência de raios-x nas membranas estudadas.

Os resultados estão apresentados na tabela 11 com as seguintes classificações:

- ⇒ Membranas novas (1)
- ⇒ Membranas usadas e imersas em água deionizada por 24h e depois imersas em H₂SO₄ 2% por mais 24h. (2)
- ⇒ Membranas oriundas da lavagem (2) e depois mergulhadas em água deionizada por mais 14 dias. (3)

Tabela 11- Elementos presentes nas membranas nas condições (1), (2) e (3).

membrana	Pb (1)	Pb (2)	Pb (3)	Cr (1)	Cr (2)	Cr (3)	Cl (1)	Cl (2)	Cl (3)	S (1)	S (2)	S (3)	Fe (1)	Fe (2)	Fe (3)	Al (1)	Al (2)	Al (3)	Ca (1)	Ca (2)	Ca (3)	Ti (1)	Ti (2)	Ti (3)
IONAC	N.D	P	P	N.D	P	P	N.D	P	P	P	P	P	N.D	P	N.D	N.D	P	P	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
NAFION	N.D	P	N.D	N.D	P	P	N.D	P	N.D	P	P	P	N.D	P	N.D	N.D	P	P	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
CMV	N.D	P	P	N.D	P	P	N.D	P	P	P	P	P	N.D	P	P	N.D	P	P	P	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
CMT	N.D	P	P	N.D	P	P	N.D	P	P	P	P	P	N.D	N.D	N.D	N.D	P	P	P	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
IONICS	N.D	P	P	N.D	P	P	N.D	P	P	P	P	P	N.D	N.D	N.D	N.D	P	N.D	P	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
CMI	N.D	P	P	N.D	P	P	N.D	P	P	P	P	P	N.D	P	P	N.D	P	N.D	P	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
PC-SK	N.D	P	P	N.D	P	P	P	P	P	P	P	P	N.D	P	P	N.D	P	N.D	P	P	P	N.D	N.D	N.D

N.D - Não detectado

P - Presente

Pode-se observar na Tabela 11, que todas as membranas novas apresentaram enxofre, oriundo da própria estrutura. As membranas novas Selemion CMT e CMV, Ionics, CMI e PC-SK apresentaram cálcio que também deve estar presente na estrutura. O titânio foi analisado pois os eletrodos continham titânio em sua estrutura.

As membranas CMT e CMV apresentaram cloro, provavelmente por terem sido utilizadas em ensaios de eletrodialise com águas de lavagem. Como não foi possível obter uma amostra de uma membrana CMT e CMV novas, optou-se por nomear como nova uma amostra que havia sido utilizada apenas em águas de lavagem de galvanoplastia.

Comparando-se os resultados obtidos podemos observar que houve incorporação de íons nas membranas. O elemento chumbo que aparece nas membranas pode ser devido a dissolução do eletrodo catódico utilizado inicialmente na célula de 2 compartimentos que era de chumbo. A única membrana que não ficou com o elemento chumbo retido foi a Nafion 450. De todas as membranas utilizadas, sabe-se que essa é a única com teflon em sua estrutura. Essa estrutura diferenciada das demais membranas poderia estar auxiliando que a membrana não estivesse incorporando tanto os íons. Também se observou que o ferro ficou retido nas membranas CMV, CMT e PCA. O cloro presente nas membranas é oriundo do CrCl_3 utilizado na preparação do banho de cromo.

A partir destes resultados pode-se constatar que, ao utilizar membranas para recuperar banhos, alguns íons presentes na solução podem ficar retidos nas membranas mesmo após imersão por 15 dias em H_2O deionizada e 1 dia em H_2SO_4 diluído.

Chaouki [136], estudou o envenenamento de membranas aniônicas para eletrodialise por complexos metálicos, mostrando através de medidas em Raman que complexos de HgCl_4^- ficam retidos dentro da membrana mesmo após imersão da membrana em água por diversos dias. Estes complexos fazem uma forte interação eletrostática com os sítios fixos da membrana. Da mesma forma íons, como o chumbo, poderiam estar se fixando aos sítios da membrana impedindo sua remoção.

O que se esperava era que após um determinado tempo mergulhado em água deionizada todos os íons incorporados nas membranas fossem trocados pelos íons H^+ da água. Como as estruturas das membranas são diferentes, ou seja, al-

gumas são homogêneas e outras heterogêneas a incorporação dos íons pode se dar de maneira diferenciada.

6 Etapa 6 : Degradação das membranas catiônicas em função do contato destas com o banho de cromo VI através de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Poucos estudos têm sido realizados na área de modificações estruturais e morfológicas das membranas, principalmente em soluções extremamente oxidantes. Pelos experimentos realizados observou-se que tanto a membrana CMT quanto à membrana PCA são menos resistentes ao banho de cromo que as demais utilizadas. A baixa durabilidade destas foi detectada em função da passagem do banho pela membrana, pois quando já deterioradas, deixavam passar a solução de cromo hexavalente de um compartimento ao outro instantaneamente. Para comprovar esse fato, foram avaliadas as modificações estruturais e morfológicas de todas as membranas catiônicas usadas em soluções de Cr(VI) através de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e EDS. Desta maneira, verificou-se de que maneira as membranas catiônicas são afetadas pelo banho de cromo hexavalente.

6.1 Modificações na coloração das membranas.

As figuras 70 a 77 mostram as colorações das membranas novas e após ficarem mergulhadas no banho de cromo por 15, 60 e 90 dias.



Figura 70- Colorações da membrana CMI 7000 nova e depois de mergulhada no banho de cromo.

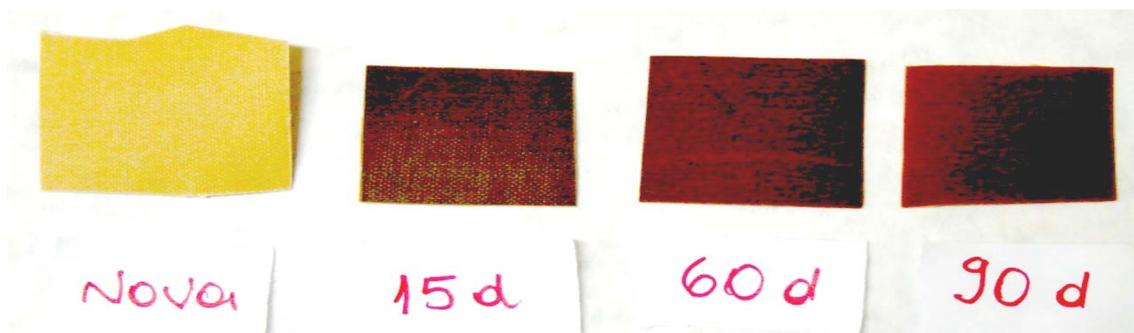


Figura 71 - Colorações da membrana Ionac 3470 nova e depois de imersa no banho de cromo.

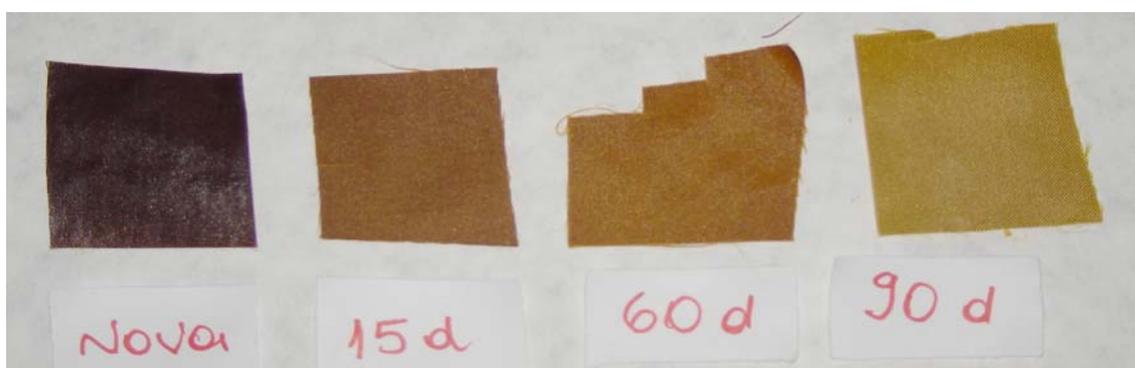


Figura 72- Colorações da membrana Selemion CMT nova e depois de imersa no banho de cromo.

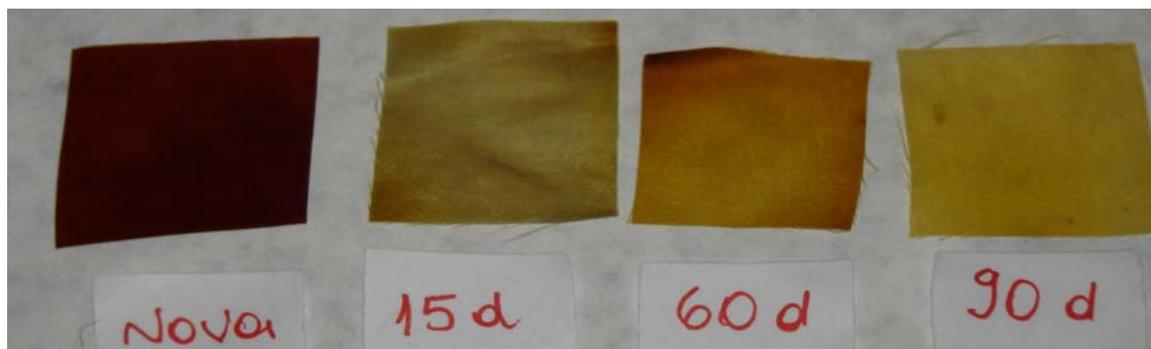


Figura 73- Colorações da membrana Selemion CMV nova e depois de imersa no banho de cromo.

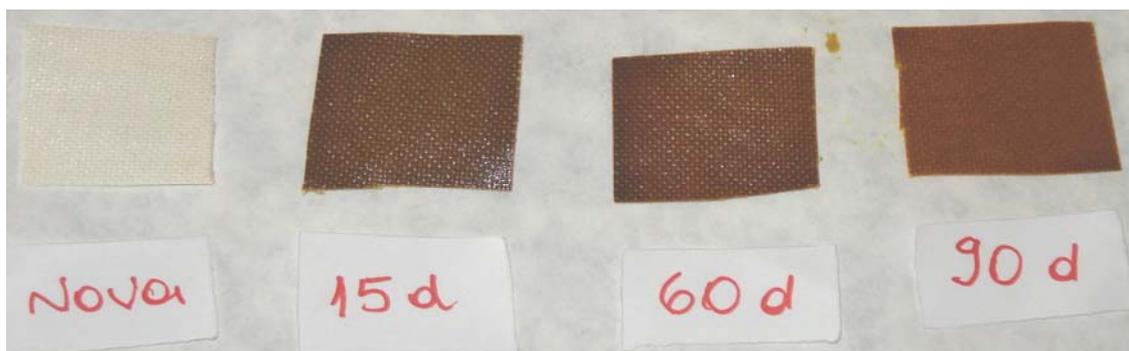


Figura 74- Colorações da membrana Ionics 67 HMR nova e depois de imersa no banho de cromo.

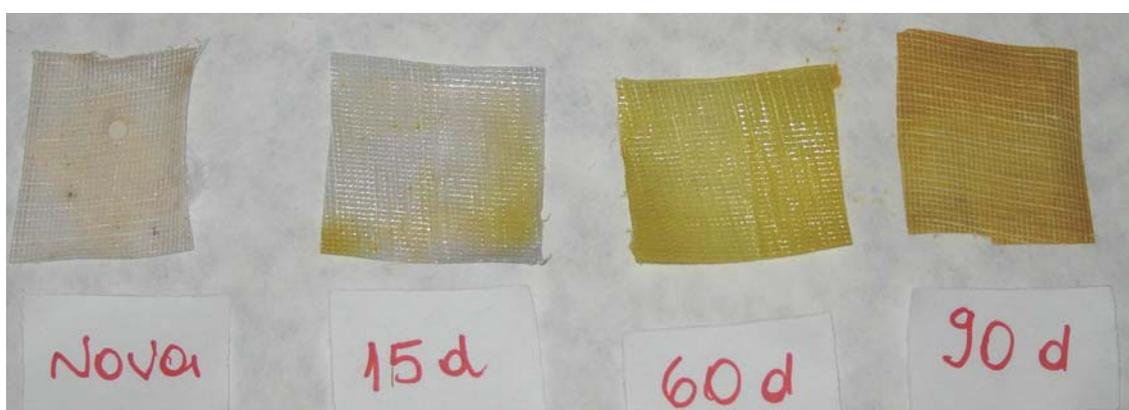


Figura 75- Colorações da membrana Nafion 450 nova e depois de imersa no banho de cromo.

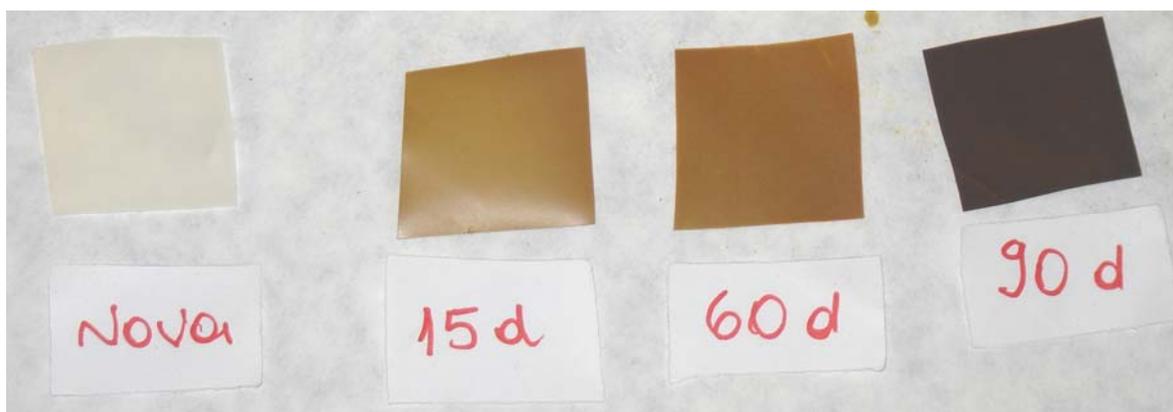


Figura 76- Colorações da membrana PC-SK nova e depois de imersa no banho de cromo.

Pode-se notar que todas as membranas tiveram alterações na coloração após terem sido mergulhadas no banho de cromo. As membranas escuras como

as Selemion CMT e CMV ficaram mais claras depois de mergulhadas no banho de cromo, enquanto as membranas claras escureceram.

A alteração na coloração das membranas poderia afetar o rendimento dos metais que deveriam passar pelas membranas, pois estas poderiam estar incorporando cromo (em função da coloração amarelada típica do Cr(VI)), provocando alterações na estrutura da membrana.

Para visualizar uma possível alteração estrutural as membranas foram observadas ao MEV.

6.2 MEV-EDS das membranas utilizadas

As figuras abaixo mostram as microscopias com EDS para cada membrana utilizada novas e depois de 15, 30 e 60 dias imersas no banho de cromo contaminado com sulfato de alumínio ou sulfato férrico.

Nos EDS realizados, o pico que aparece em torno de 10KeV é o pico do ouro, elemento utilizado na metalização da membrana. Algumas membranas como a PC-SK também foram metalizadas com carbono para evitar o “carregamento” da membrana.

6.2.1 Membrana Ionac 3470

6.2.1.1 Membrana Ionac 3470 nova

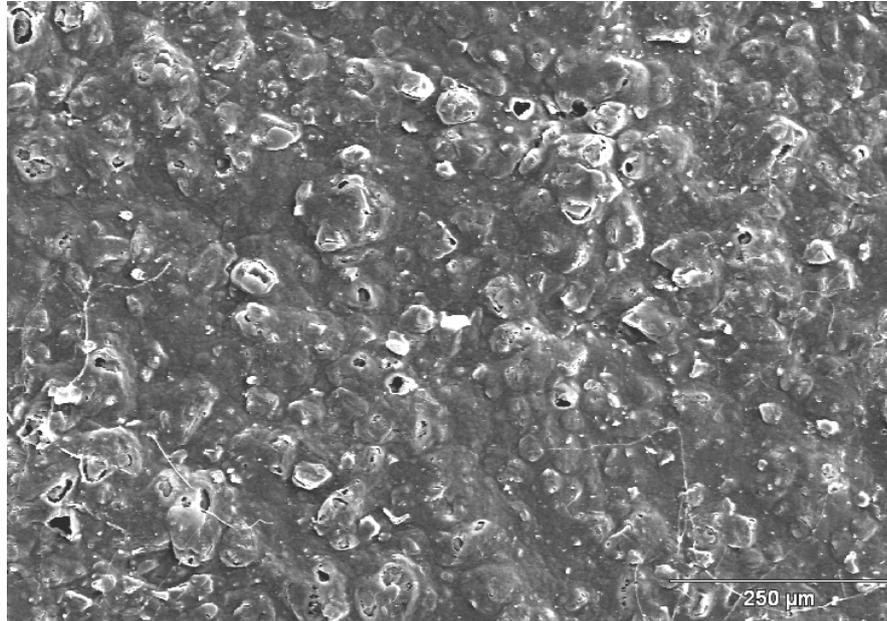


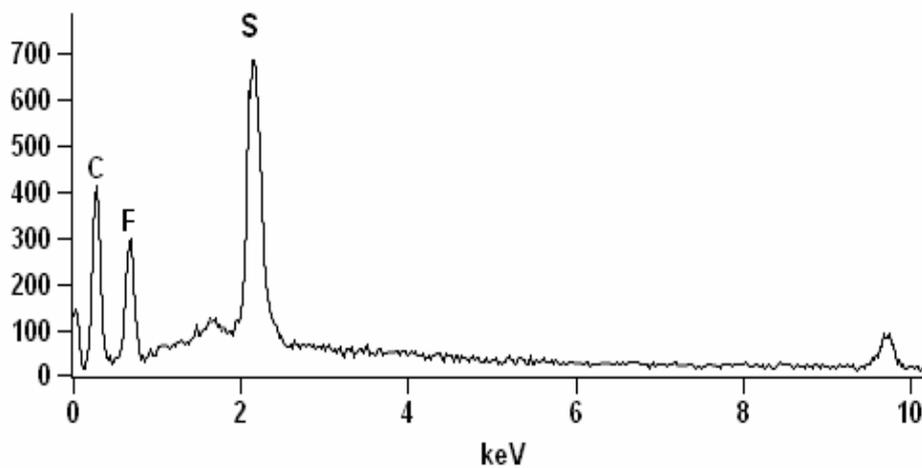
Figura 77- Microscopia da membrana Ionac nova.

Observa-se pela micrografia que a membrana é heterogênea, apresentando sobre a base, pontos elevados. Segundo Volodina [137] essas regiões elevadas correspondem às partículas da resina de troca iônica distribuídas na superfície da membrana.

A Figura 78 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana nova.

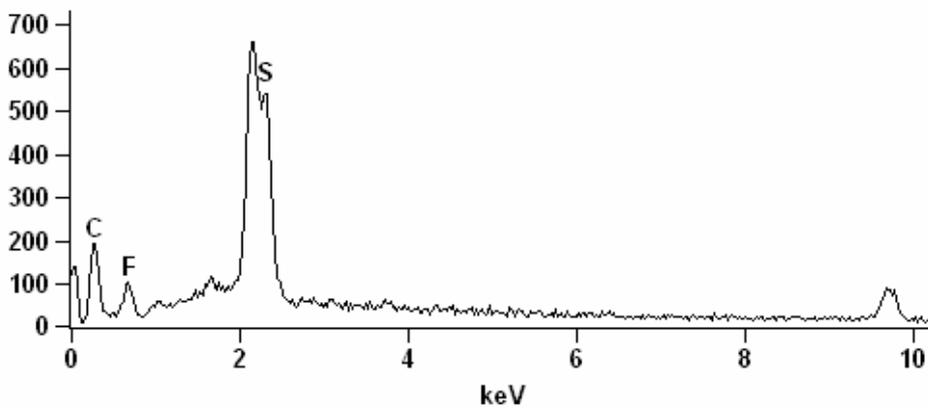
Full scale counts: 706

ionac nova b_pt1



Full scale counts: 658

ionac nova b_pt2



Full scale counts: 657

ionac nova b_pt3

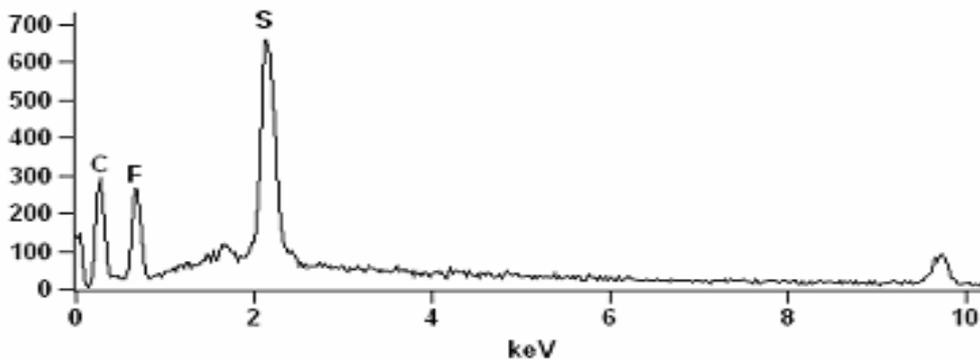


Figura 78- EDS em três regiões diferentes para a membrana Ionac 3470 nova.

Nota-se pelos EDS que a membrana é composta basicamente pelos elementos flúor, carbono e enxofre. O elemento flúor provavelmente se deve a um reforço na membrana. Pode-se observar que as três regiões apresentaram EDS praticamente iguais independentes do ponto onde foi feita a varredura.

6.2.1.2 Membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

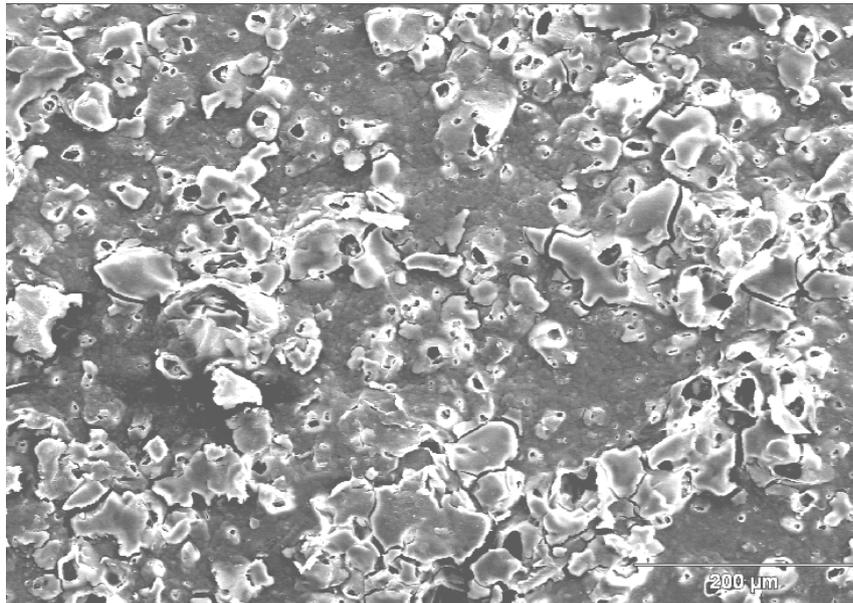
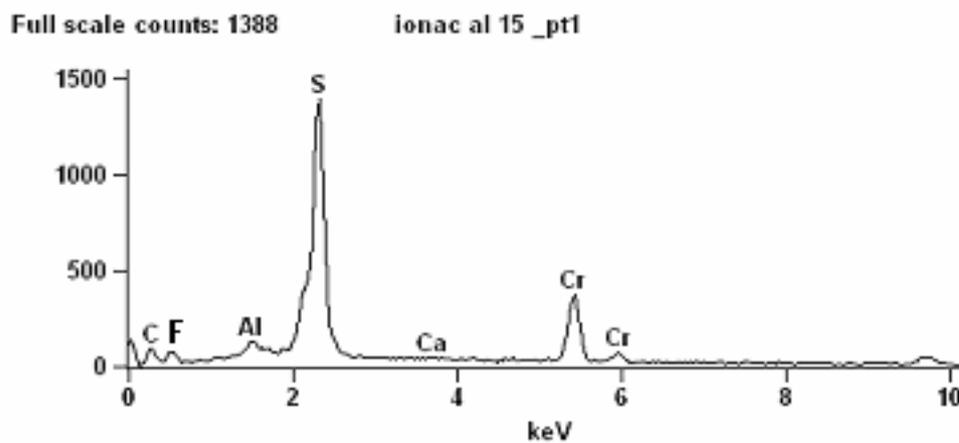


Figura 79- Micrografia da membrana Ionac depois de imersa por 15 dias em banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se o rompimento da membrana em diversos pontos, o que indica o início da deterioração da membrana.

A Figura 80 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



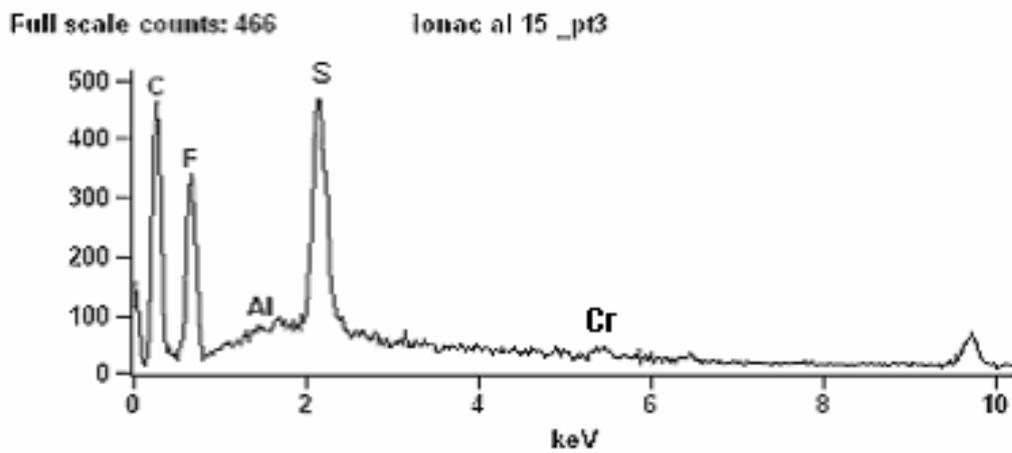
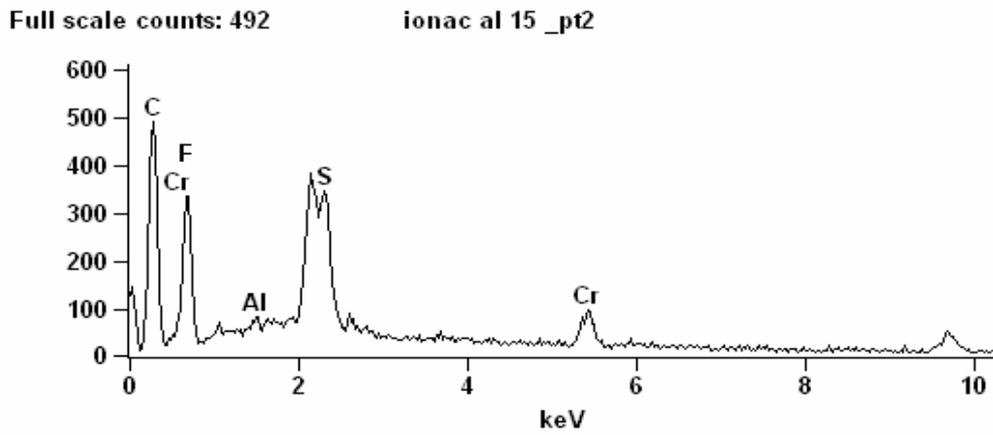


Figura 80- EDS em três regiões diferentes da membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se pelos EDS que houve incorporação do alumínio e do cromo na membrana. Os elementos flúor, carbono e enxofre fazem parte da estrutura da membrana.

6.2.1.3 Membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

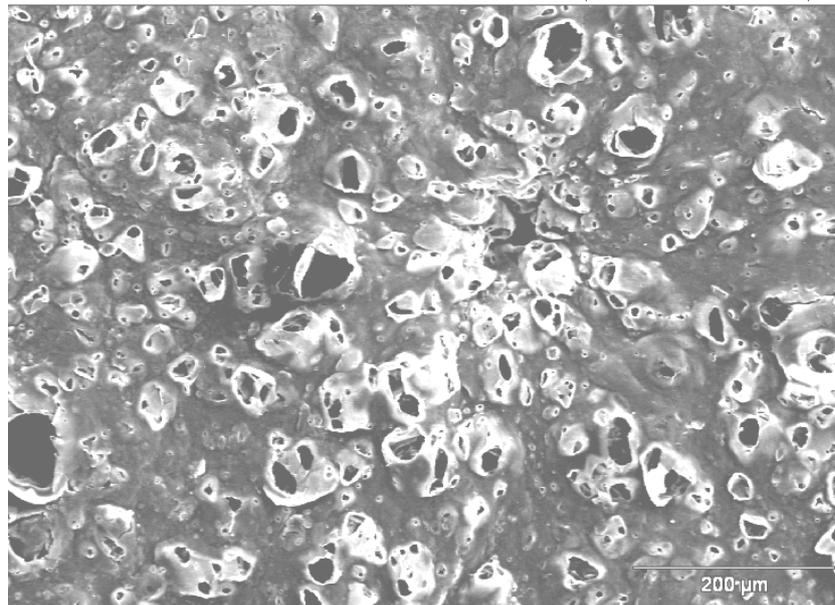
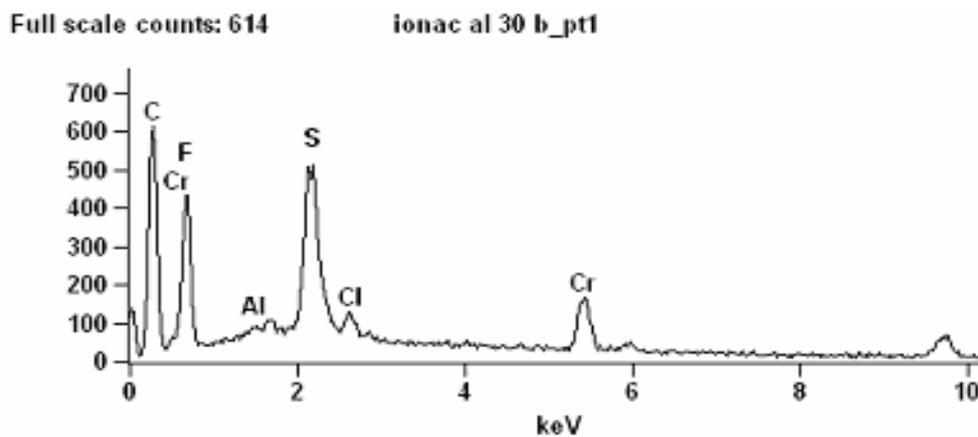


Figura 81- Micrografia da membrana Ionac depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se um aumento no número de pontos rompidos na membrana em comparação à micrografia de 15 dias.

A Figura 82 apresenta os EDS realizados em quatro regiões da membrana.



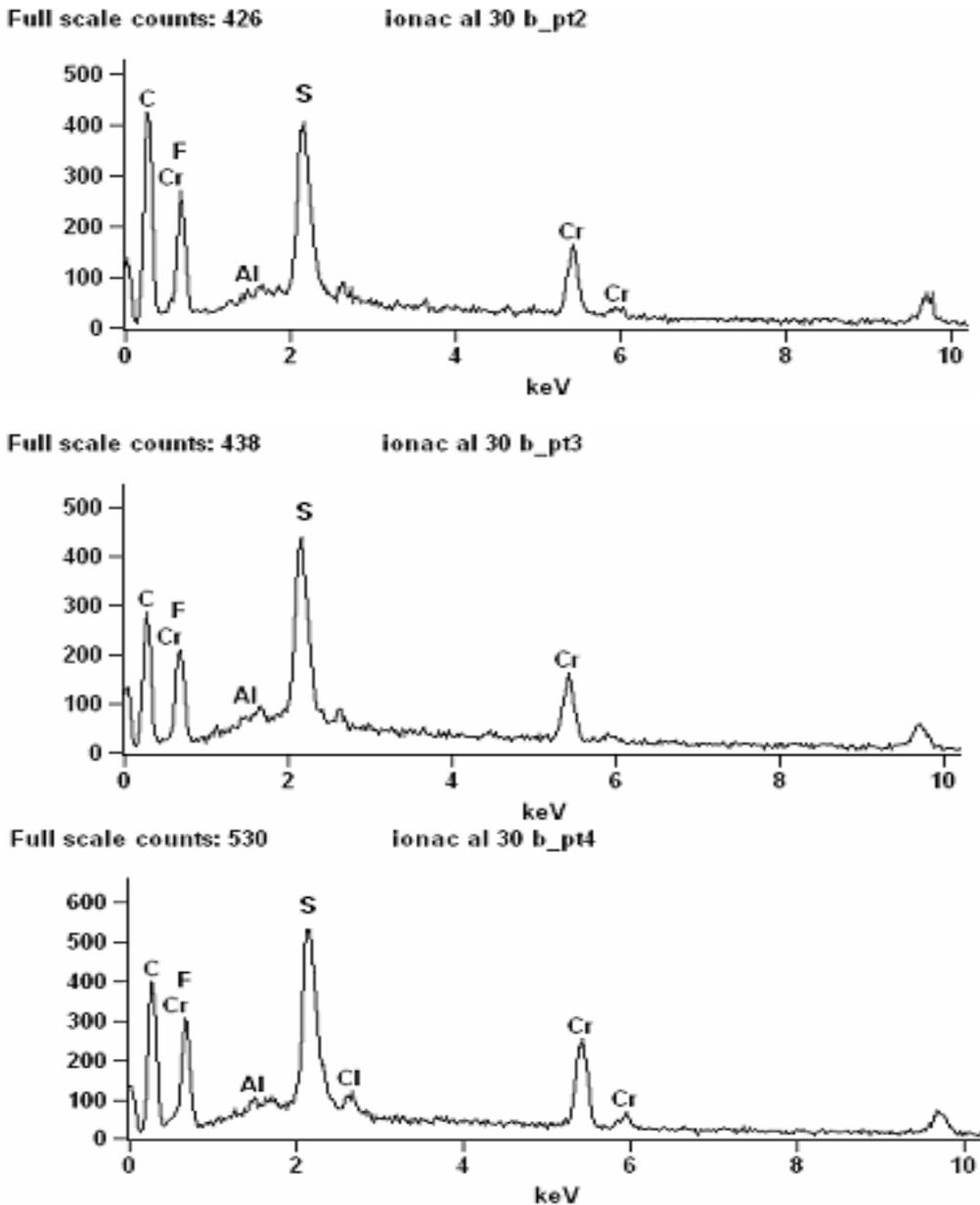


Figura 82- EDS em 4 regiões da membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Novamente houve incorporação do alumínio e do cromo na membrana. Em algumas regiões analisadas houve o aparecimento de mais de um pico de cromo, mostrando que com o passar do tempo, este vai se aderindo mais à membrana.

6.2.1.4 Membrana Ionac 3470 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

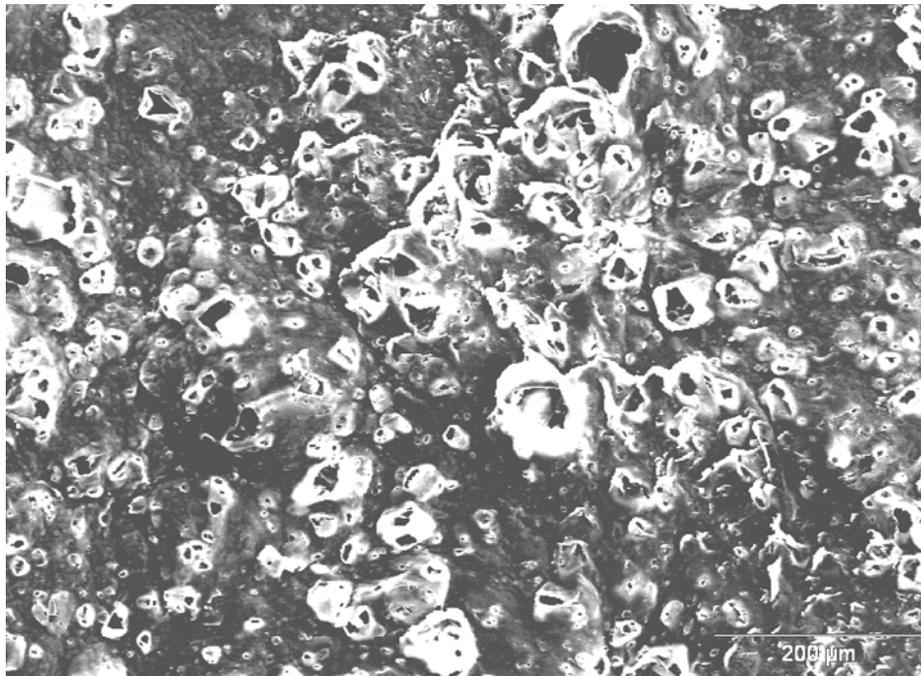
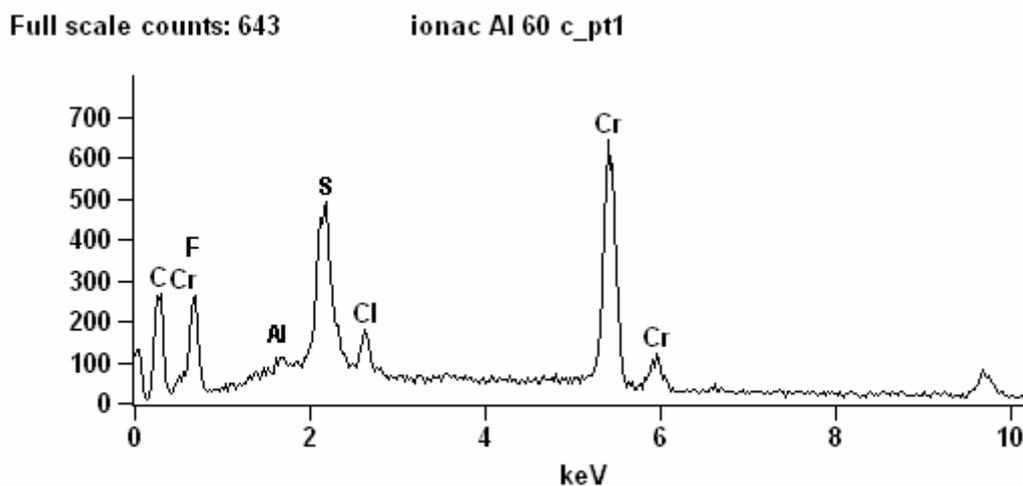


Figura 83- Microscopia da membrana Ionac depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

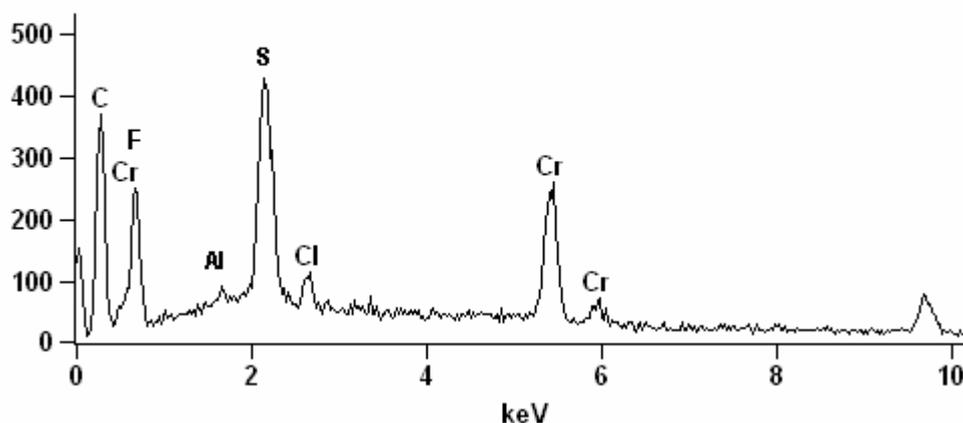
A membrana depois de 60 dias imersa no banho de cromo apresentou uma maior deterioração, apresentando além dos pontos incrustações em alguns pontos.

A Figura 84 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



Full scale counts: 427

ionac Al 60 c_pt2



Full scale counts: 382

ionac Al 60 c_pt3

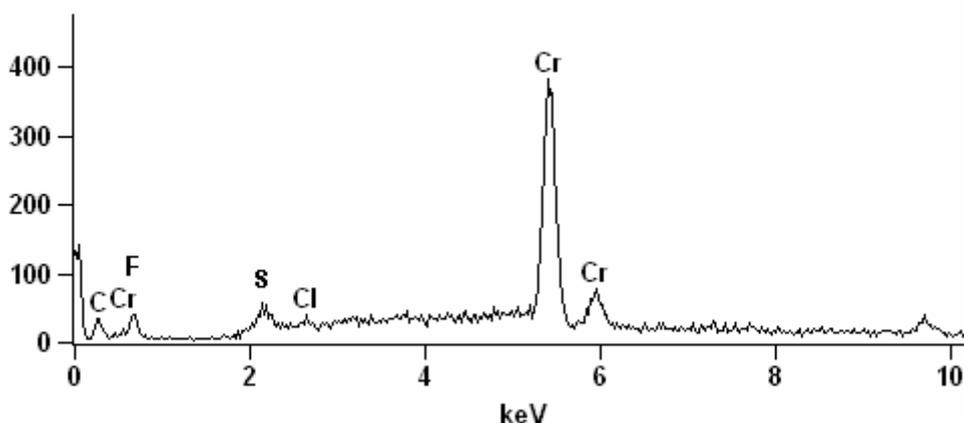


Figura 84- EDS em três regiões diferentes da membrana Ionac depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que em apenas um dos EDS não apareceu incorporado o alumínio, podendo este elemento apresentar zonas preferenciais de incorporação na membrana. O cromo agora aparece em todos os pontos analisados e em quantidades maiores, pois em todas as regiões analisadas apareceram três picos de cromo. Isto poderia indicar que o cromo se incorpora mais facilmente na membrana. O cloro pode ser oriundo do cloreto de cromo (III) utilizado na preparação dos banhos.

6.2.1.5 Membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

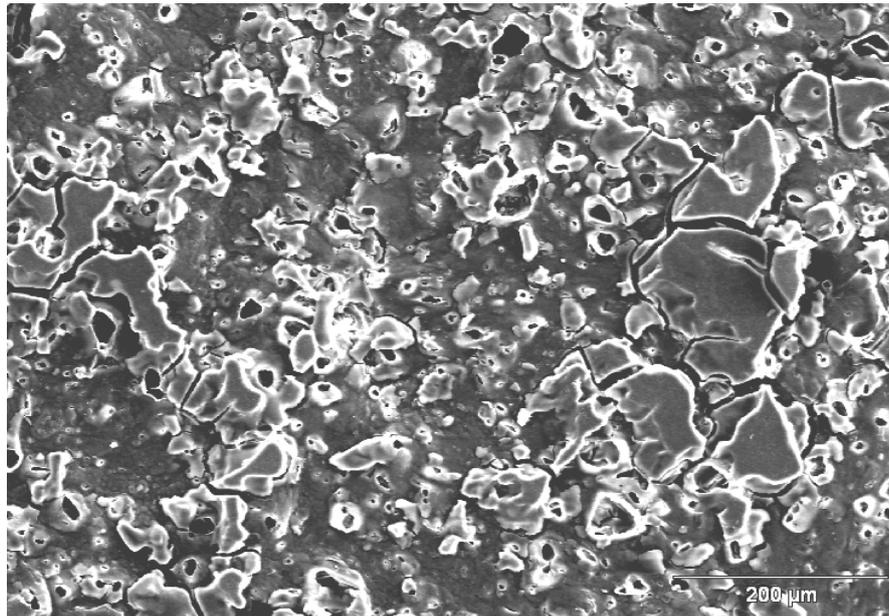
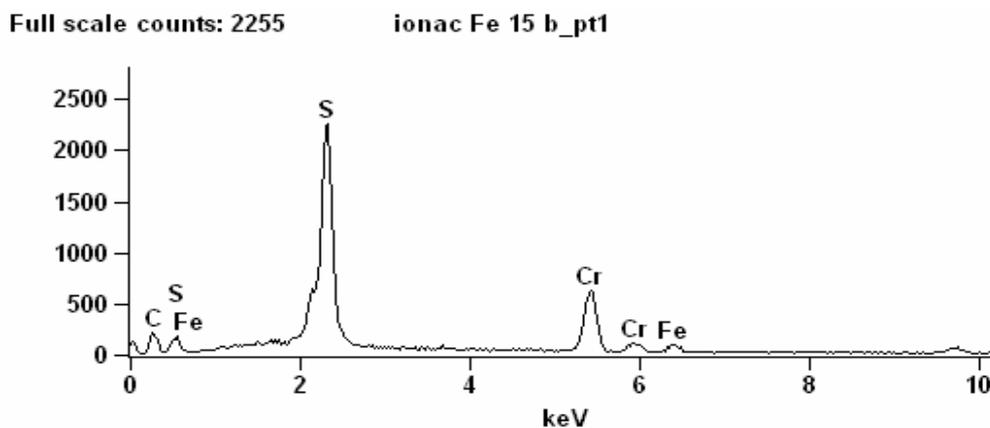


Figura 85- Membrana Ionac depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se uma perda da plasticidade da membrana após 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro, semelhante ao que ocorreu com a membrana mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio. Pode-se observar então que em 15 dias, o íon ferro ou alumínio não alteraram a morfologia da membrana, mas sim o cromo, pois as micrografias foram semelhantes. A Figura 86 apresenta os EDS realizados em quatro regiões desta membrana.



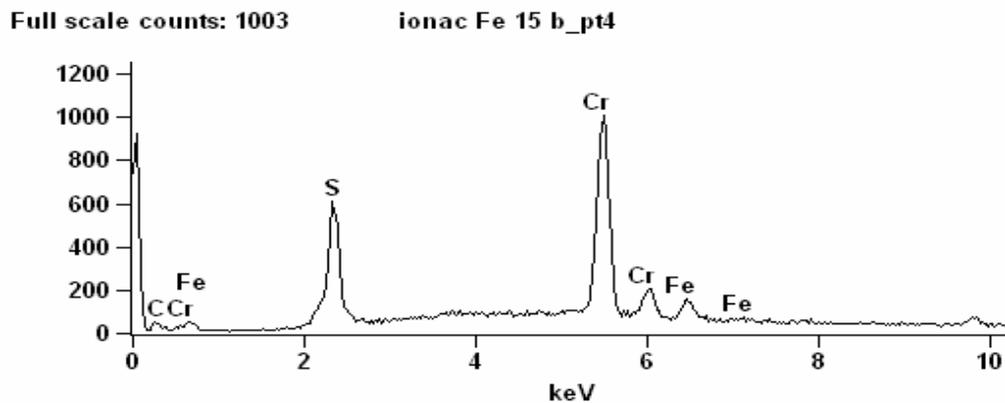
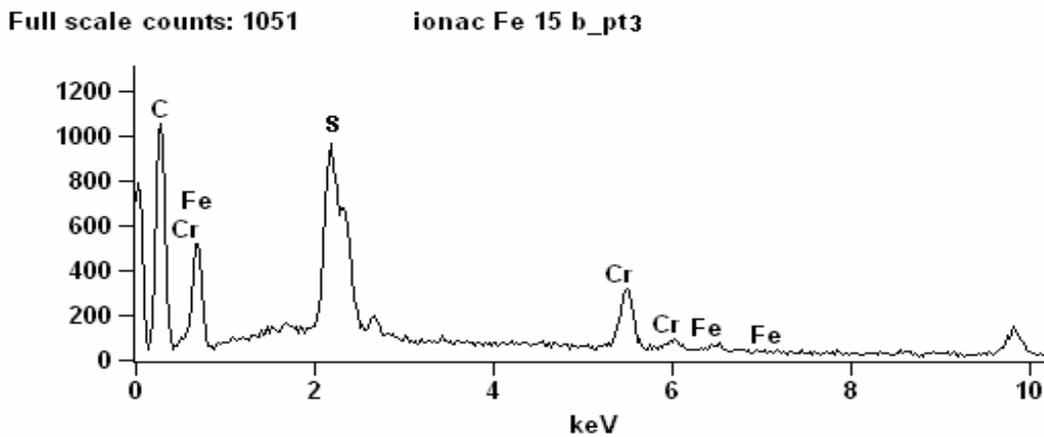
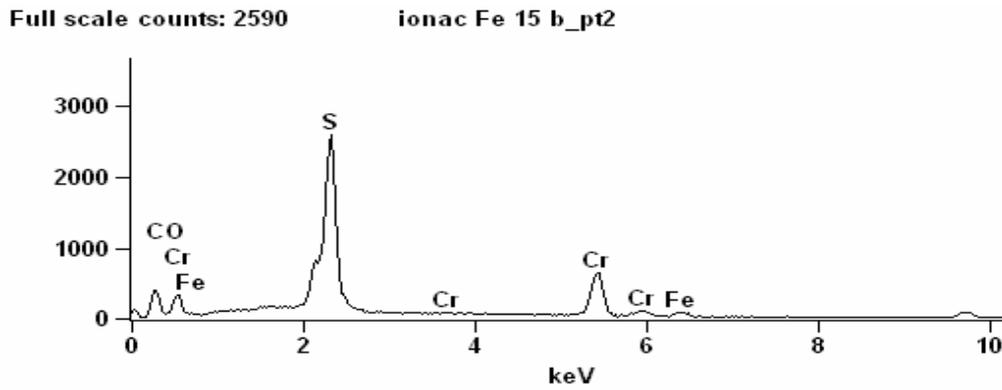


Figura 86- EDS em 4 regiões da membrana Ionac 3470 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Nota-se que todas as regiões analisadas apresentaram picos de cromo e ferro. Semelhante à membrana mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio, o cromo e o ferro se concentraram mais em algumas regiões da membrana.

6.2.1.6 Membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

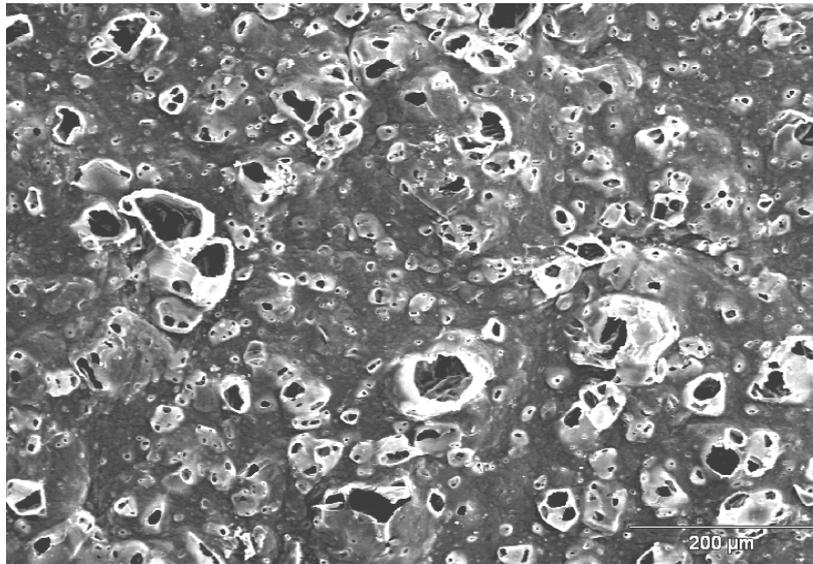
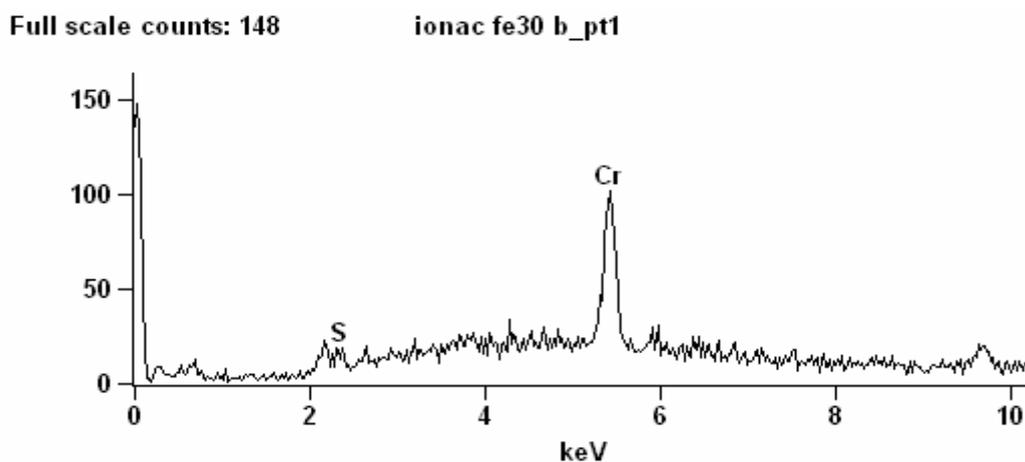


Figura 87- Micrografia da membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que houve alterações na morfologia da membrana, aumentando a quantidade de pontos onde houve o rompimento da membrana. Visualmente, o rompimento da membrana não foi observado.

A Figura 88 apresenta os EDS realizados em cinco regiões da membrana.



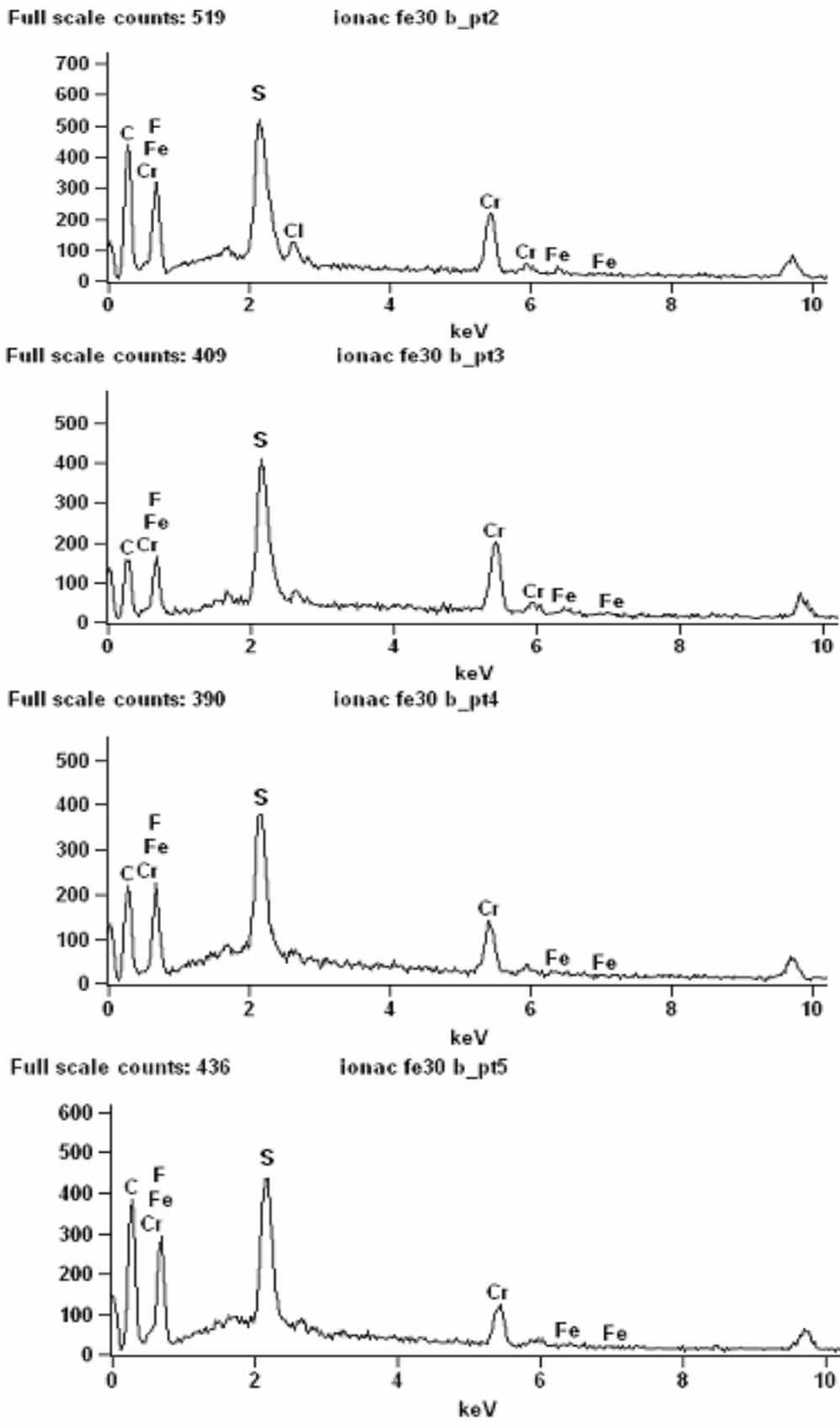


Figura 88- EDS em cinco regiões diferentes da membrana Ionac 3470 depois de 30 dias imersa no banho de cromo com Fe(III).

O primeiro EDS foi realizado onde havia um rompimento da membrana, e apresentou basicamente os elementos cromo e enxofre, e as demais regiões apresentaram principalmente ferro e cromo. Excetuando-se a primeira região do EDS, as demais apresentaram mais de um pico de ferro, mostrando que este se adere à membrana facilmente.

Os elementos flúor, carbono e enxofre que apareceram nos EDS são elementos que compõem a membrana.

6.2.1.7 Membrana Ionac 3470 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

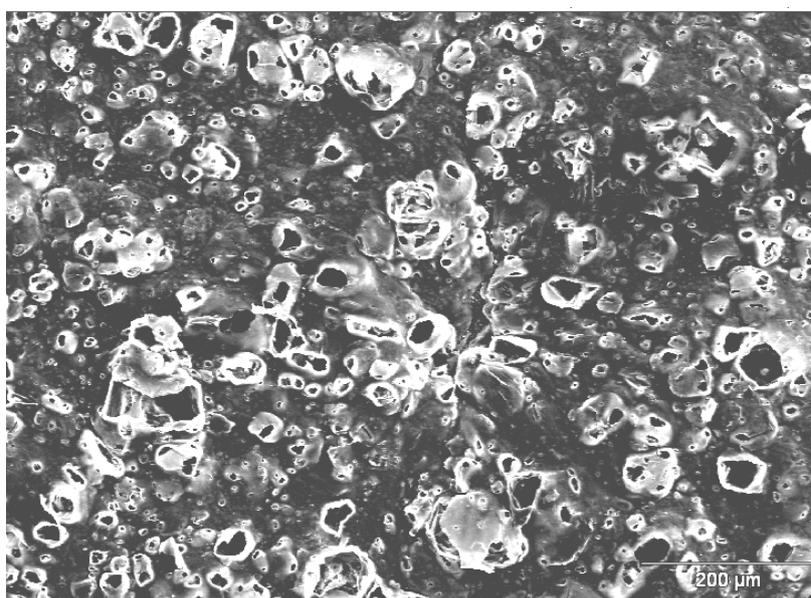


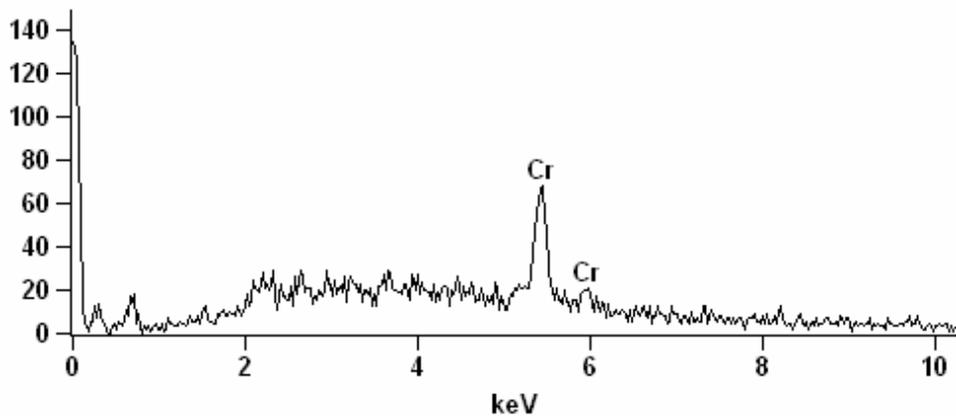
Figura 89- Micrografia da membrana Ionac depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que depois de 60 dias mergulhada no banho de cromo, a membrana apresentou uma maior deterioração, um maior número de incrustações.

A Figura 90 apresenta os EDS realizados em três regiões desta membrana.

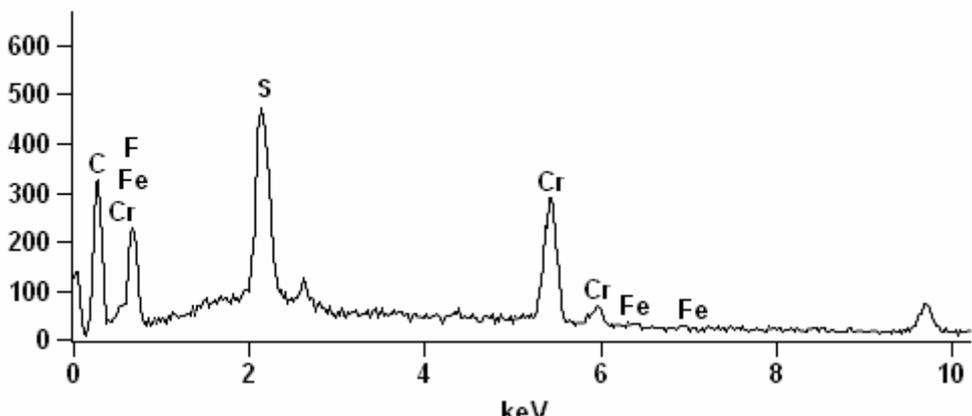
Full scale counts: 135

ionac Fe 60 c_pt1



Full scale counts: 471

ionac Fe 60 c_pt2



Full scale counts: 657

ionac Fe 60 c_pt3

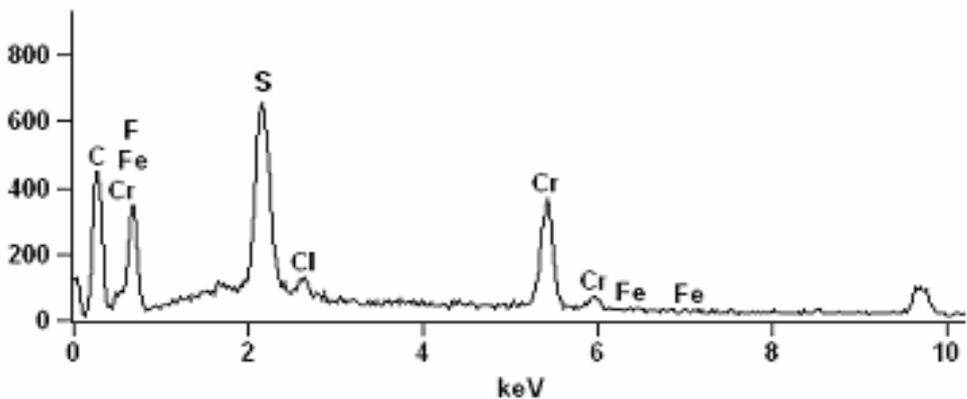


Figura 90- EDS em 3 regiões da membrana Ionac 3470 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

O primeiro EDS, o qual foi realizado onde havia um rompimento da membrana, apresentou somente cromo. As demais regiões analisadas apresentaram diversos picos de ferro e cromo, mostrando que com o passar do tempo, estes elementos se incorporam cada vez mais à membrana. Os elementos flúor, carbono e enxofre fazem parte da estrutura da membrana.

A partir dos resultados obtidos para esta membrana, verificou-se que houve incorporação de cromo, alumínio, ferro e cloro na membrana, assim como deterioração desta no banho de cromo já em 15 dias mergulhada, mostrando ser pouco resistente ao meio extremamente oxidante.

6.2.2 Membrana Nafion 450

6.2.2.1 Membrana Nafion 450 nova

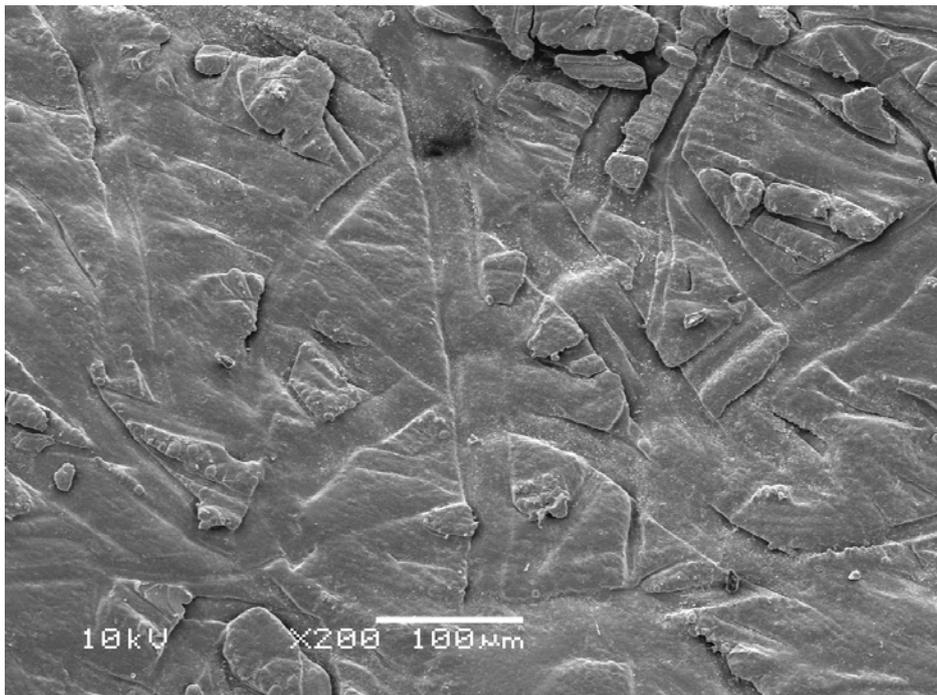


Figura 91- Micrografia da membrana Nafion 450 nova.

Pela literatura [138] sabe-se que a membrana Nafion é uma membrana homogênea do tipo fluorinada. Pela micrografia comprova-se que a superfície é homogênea, não apresentando os pontos elevados da resina de troca iônica característicos das membranas heterogêneas.

A Figura 92 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana nova.

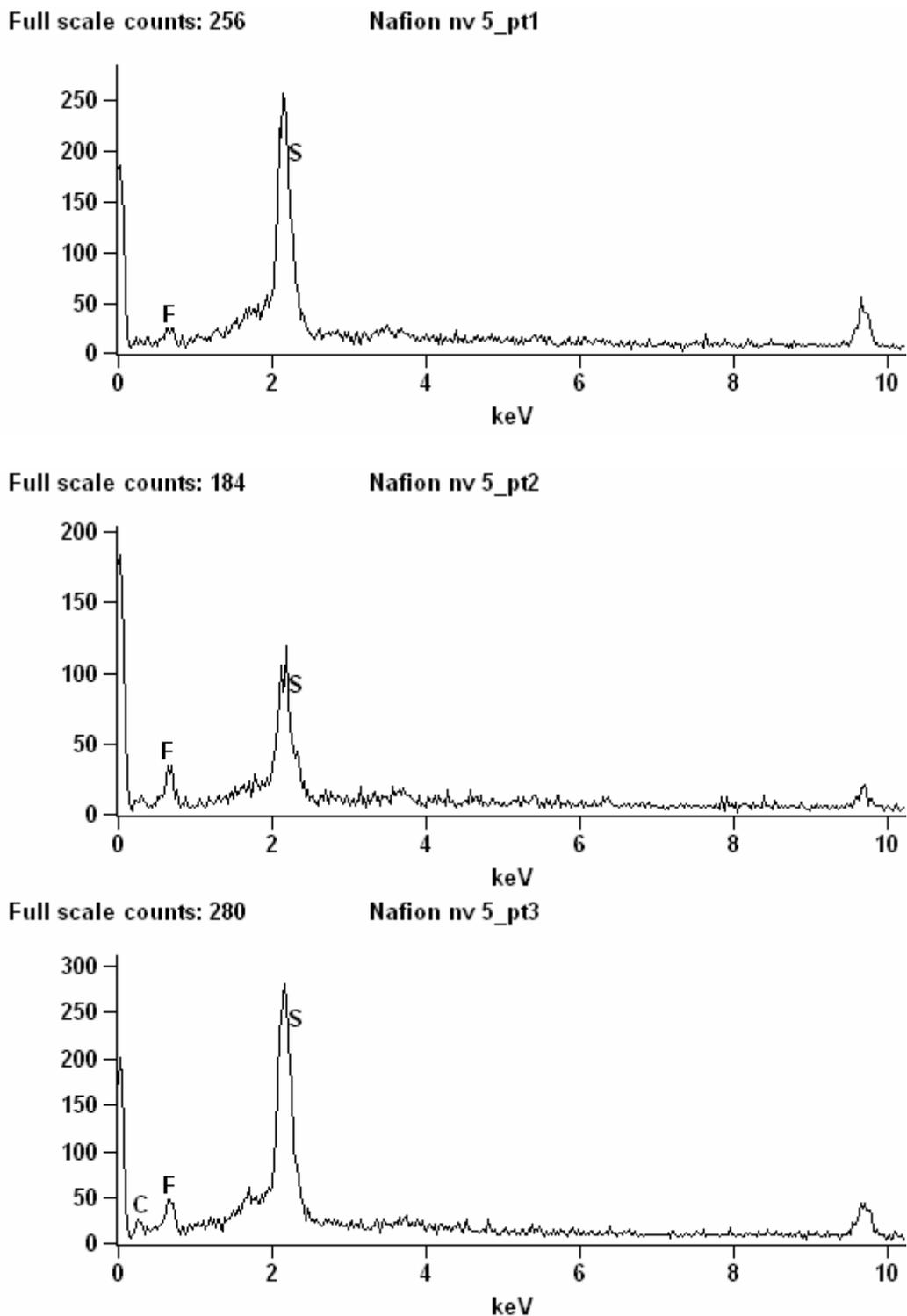


Figura 92- EDS em três regiões da membrana Nafion 450 nova.

Observa-se que os picos que apareceram foram dos elementos flúor, carbono e enxofre, os quais já são conhecidos na literatura [115] fazem parte da estrutura da membrana.

6.2.2.2 Membrana Nafion depois de 15 dias imersa no banho de cromo com alumínio.

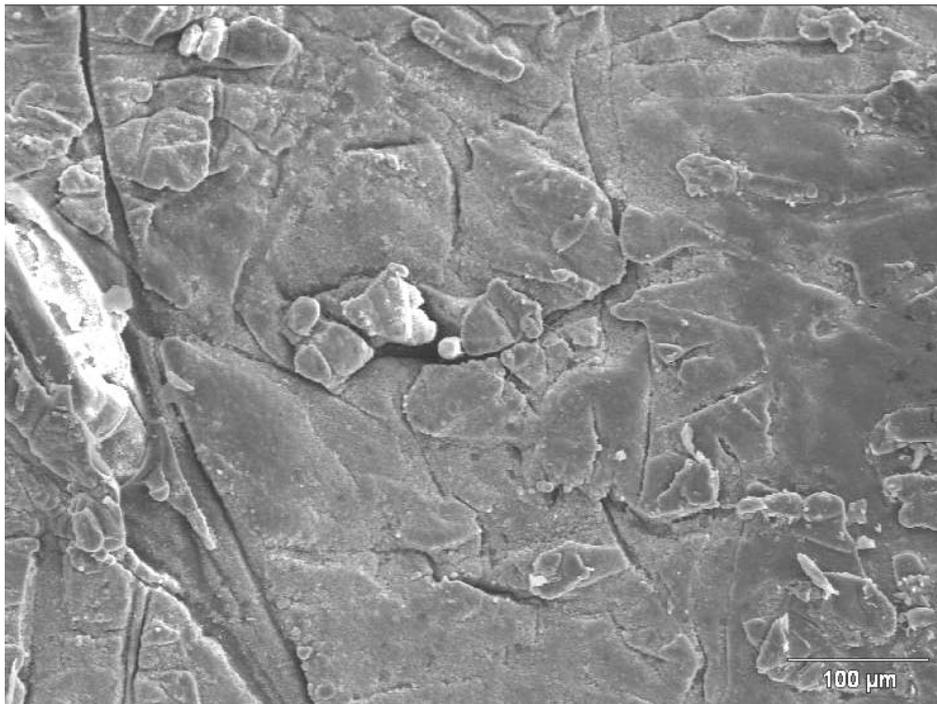
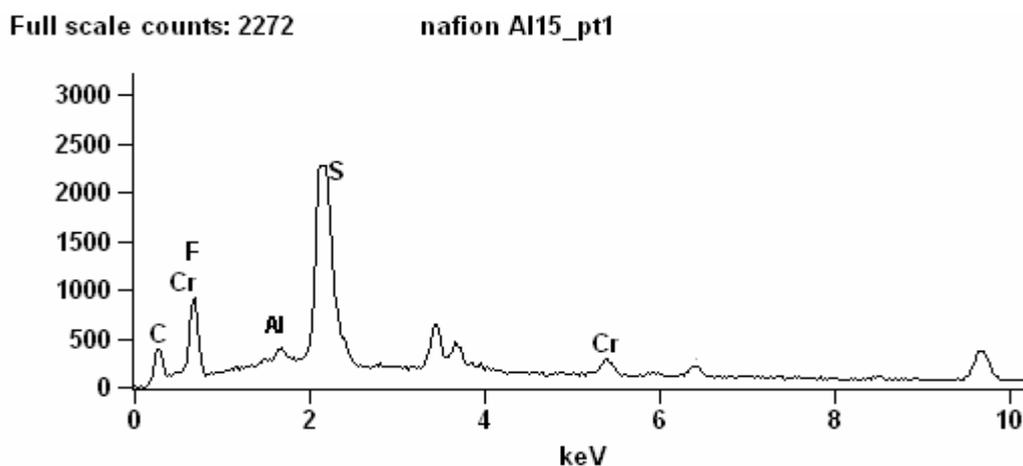


Figura 93- Micrografia da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se observar que houve poucas alterações na membrana durante os 15 dias em que ficou imersa. A membrana não apresentou “buracos” nem incrustações, apenas a superfície começa a apresentar regiões mais planas, o que poderia indicar um início de deterioração.

A Figura 94 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



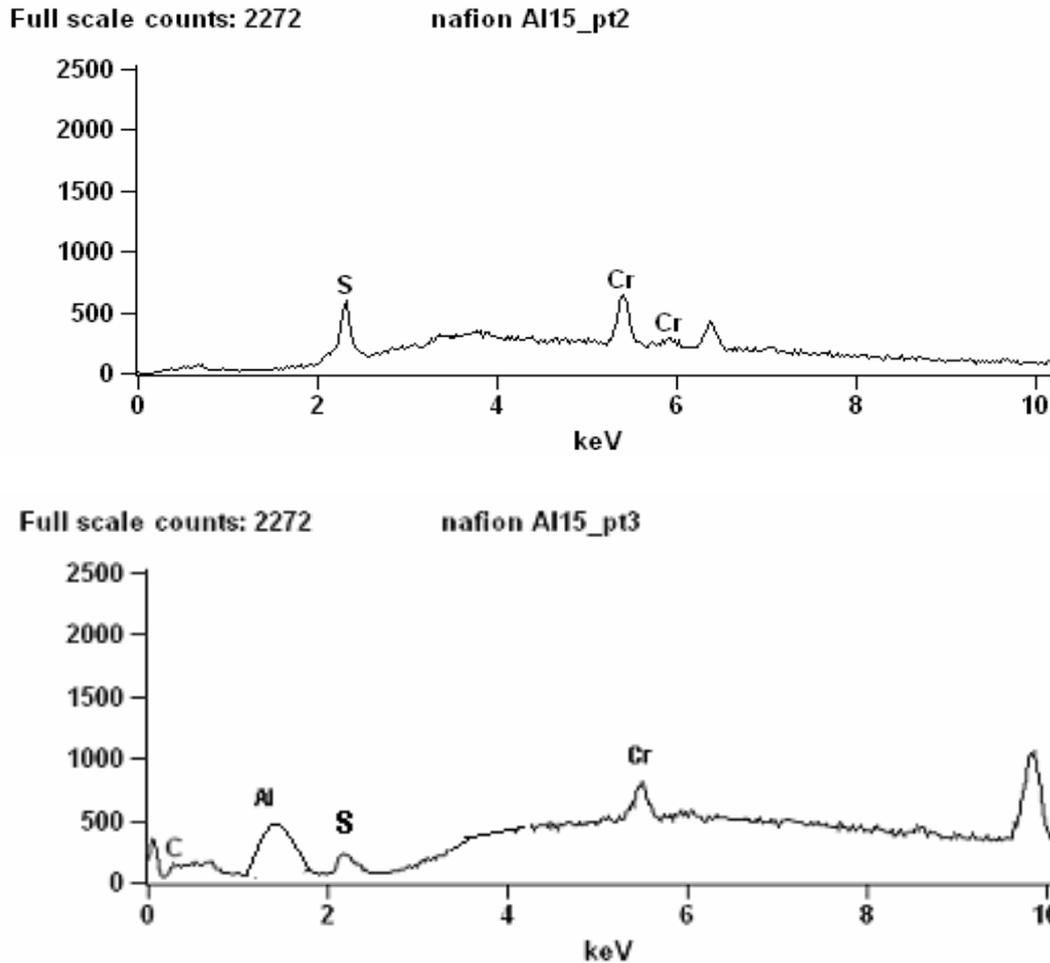


Figura 94- EDS em três regiões da membrana Nafion depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se pelos EDS que houve incorporação de cromo em todas as regiões, o alumínio aparece incorporado em duas regiões. Os picos do flúor e o enxofre que aparecem nos EDS são da própria estrutura da membrana.

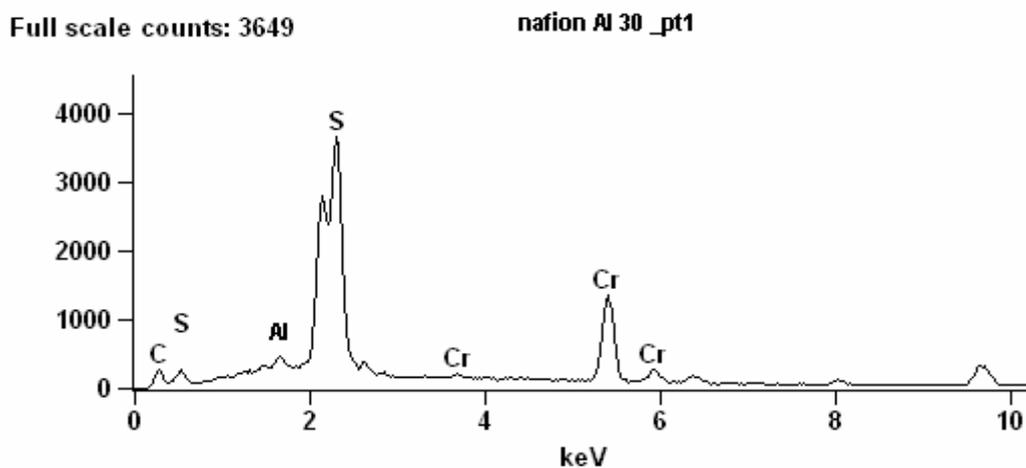
6.2.2.3 Membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.



Figura 95- Micrografia da membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

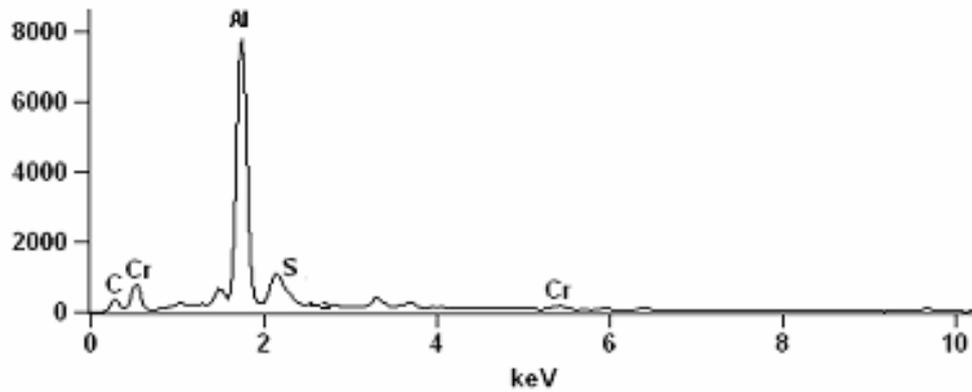
Observa-se pela micrografia que há poucas alterações na membrana durante os 30 dias em que a membrana ficou mergulhada. Começa a aparecer uma região da membrana com a estrutura modificada, o que poderia indicar deterioração da membrana.

A Figura 96 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



Full scale counts: 7779

nation 30 _pt2



Full scale counts: 2637

nation Al 30 -pt3

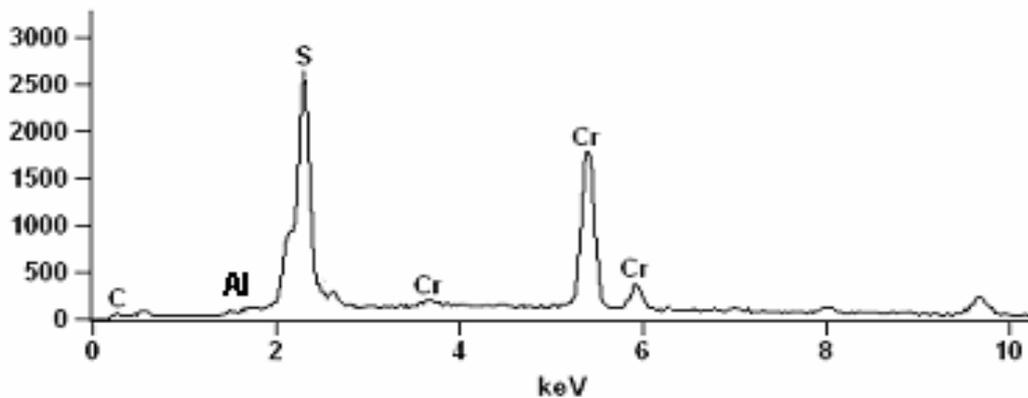


Figura 96- EDS em três regiões diferentes da membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Os picos do cromo e do alumínio apareceram em todos os EDS realizados. Os picos dos elementos carbono e enxofre que aparecem fazem parte da estrutura da membrana.

6.2.2.4 Membrana Nafion 450 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

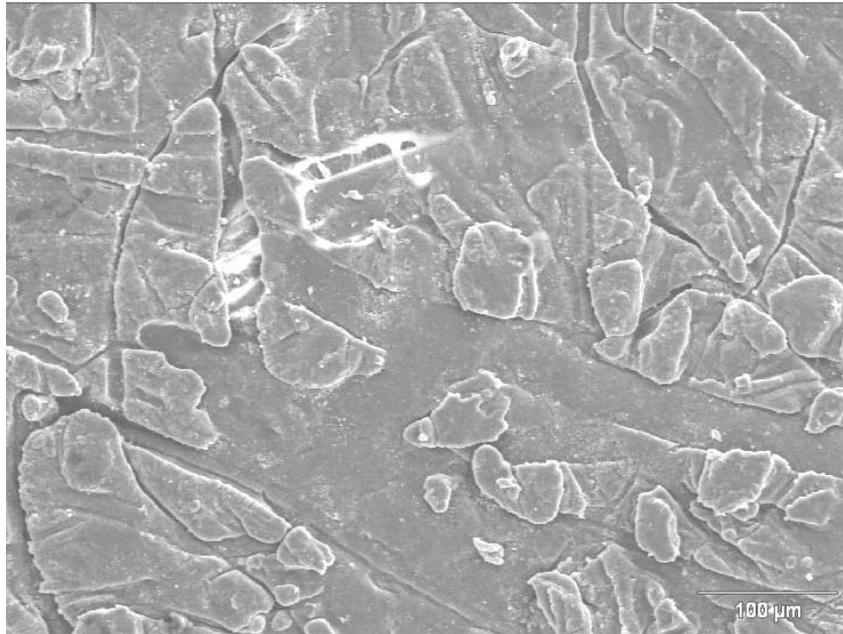
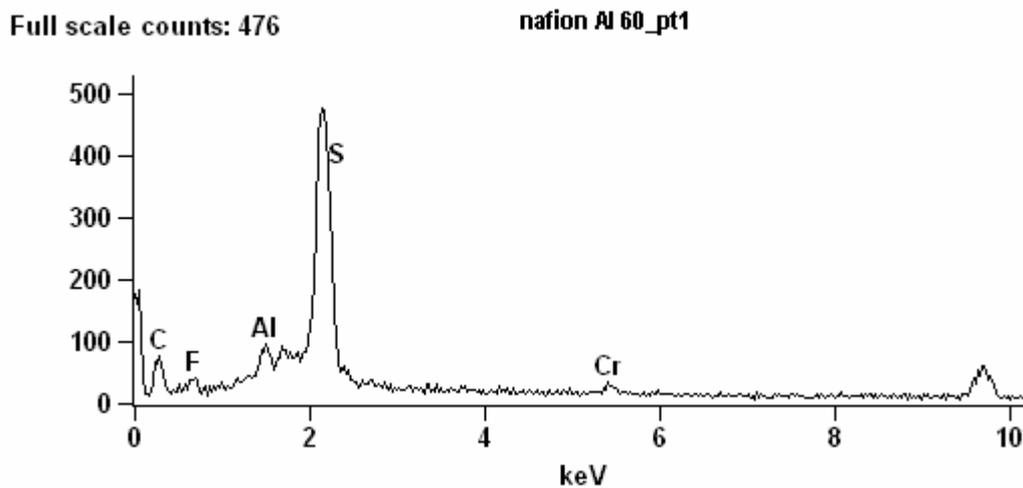


Figura 97- Microscopia da membrana Nafion 450 depois de 60 dias imersa no banho de cromo com alumínio.

Pode-se observar que a membrana foi muito pouco atacada pelo banho de cromo. Não apresenta maiores modificações do que quando mergulhada por 30 dias.

A Figura 98 apresenta os EDS realizados em duas regiões da membrana.



Full scale counts: 250

nafion Al 60_pt2

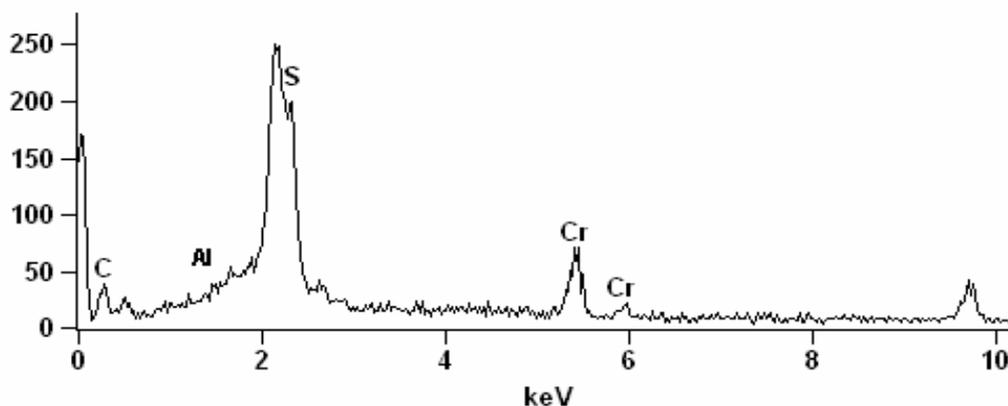


Figura 98- EDS em duas regiões diferentes da membrana Nafion 450 depois de 60 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se pelos EDS que houve incorporação de cromo e alumínio na membrana. Os picos dos elementos carbono, flúor e enxofre fazem parte da estrutura da membrana.

6.2.2.5 Membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

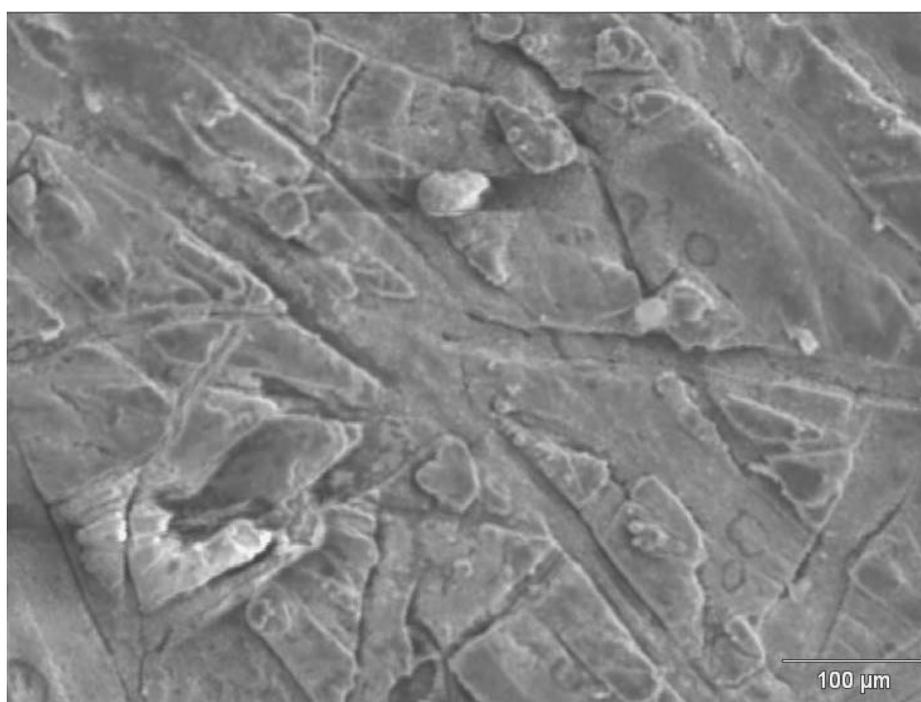
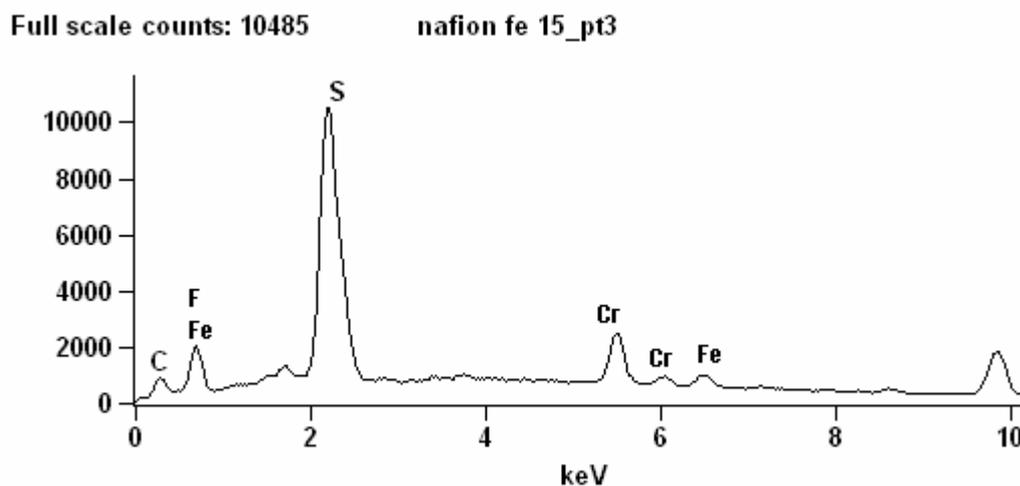
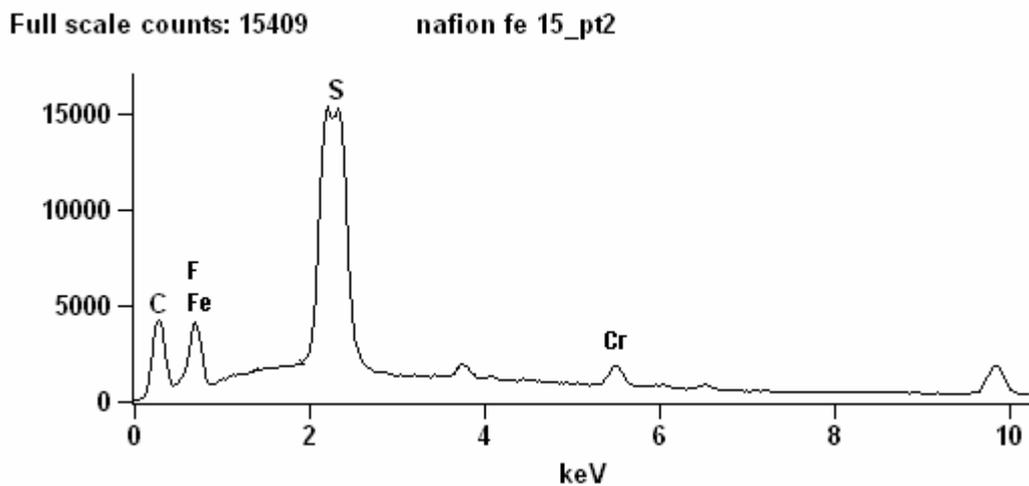
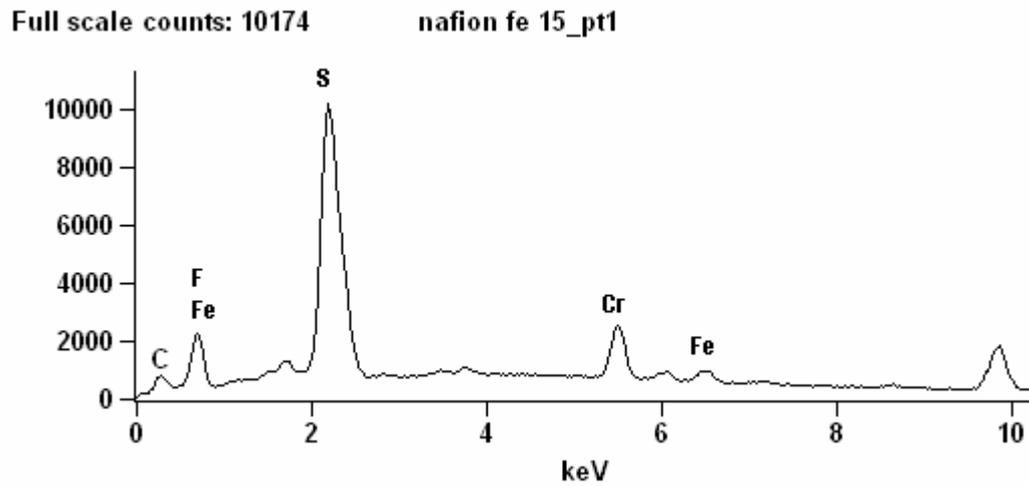


Figura 99- Microscopia da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que há poucas mudanças na morfologia da membrana depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo. Até este ponto a membrana aparentemente não foi afetada pelo meio extremamente oxidante.

A Figura 100 apresenta os EDS realizados em quatro regiões da membrana.



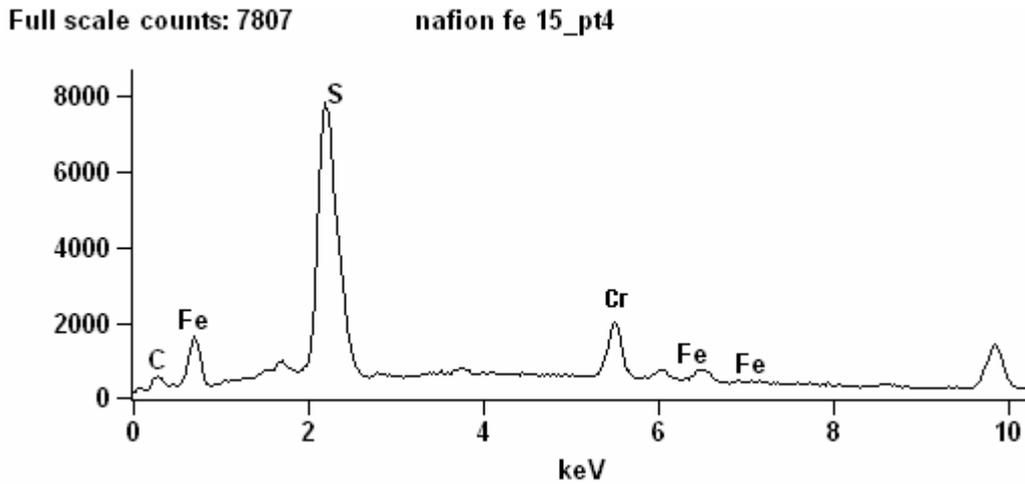


Figura 100- EDS em quatro regiões da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que houve incorporação do ferro e do cromo na membrana. Os picos dos elementos carbono, enxofre e flúor fazem parte da estrutura da membrana.

6.2.2.6 Membrana Nafion 450 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

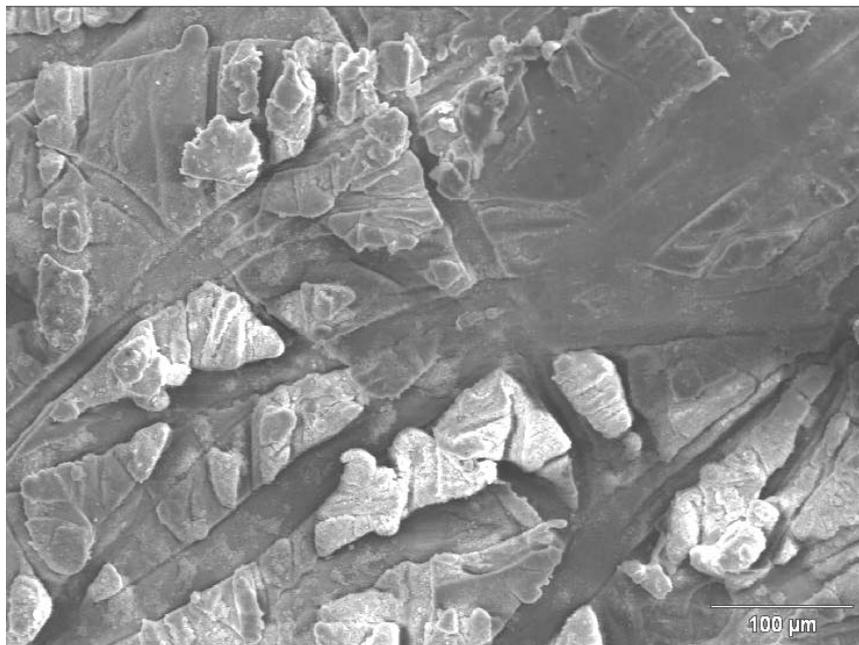


Figura 101- Micrografia da membrana Nafion 450 depois de 30 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que depois de 30 dias mergulhada no banho de cromo a membrana começa a mostrar sinais de deterioração, pois já aparece uma região bem à direita na figura, uma região mais plana, da mesma forma que no banho de cromo contaminado com alumínio.

A Figura 102 mostra os EDS realizados em três pontos da membrana.

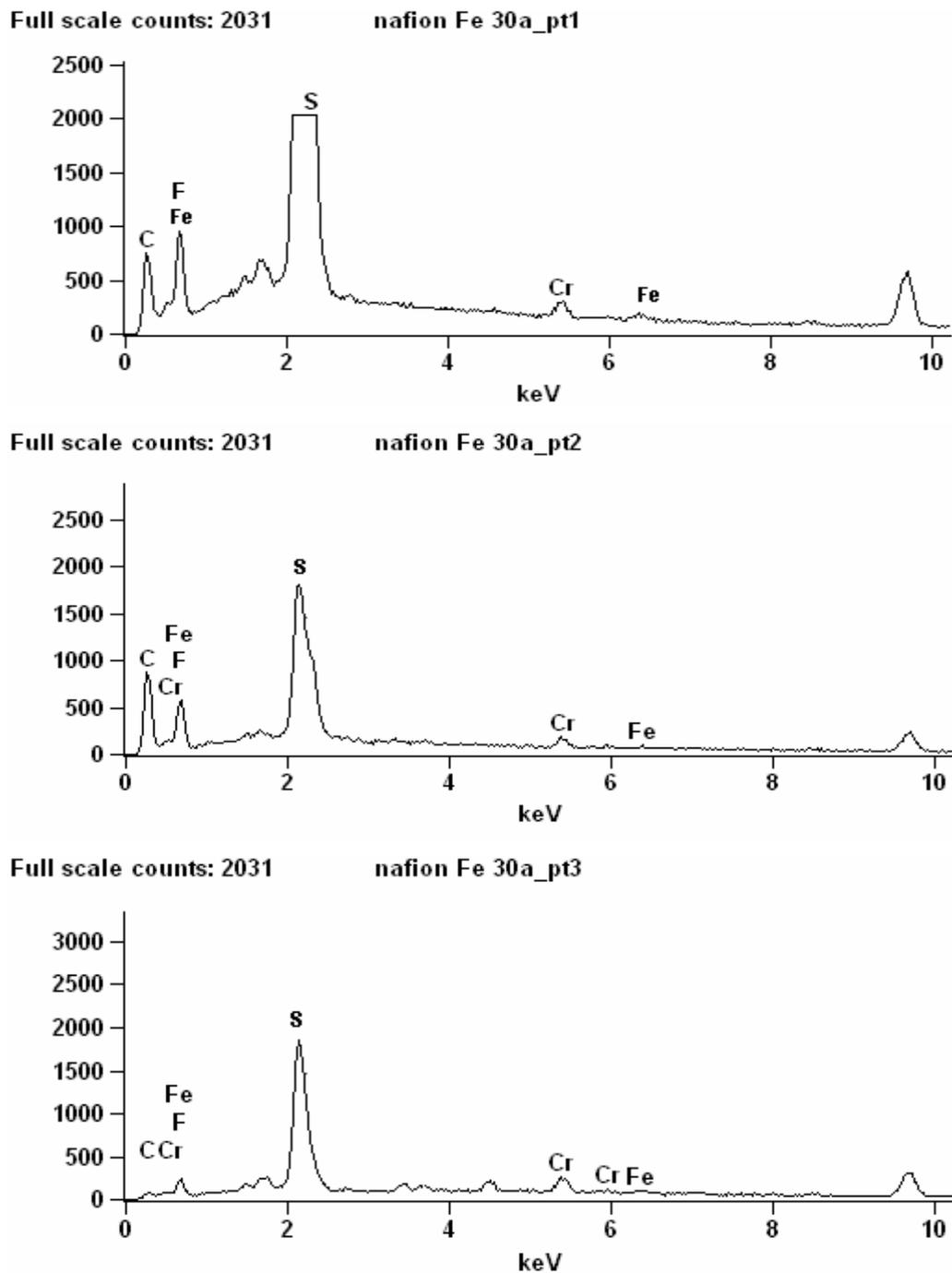


Figura 102- EDS em três regiões da membrana Nafion 450 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que os picos dos elementos ferro e cromo apareceram em todas as regiões analisadas. Os picos dos elementos carbono, enxofre e flúor fazem parte da estrutura da membrana.

6.2.2.7 Membrana Nafion 450 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

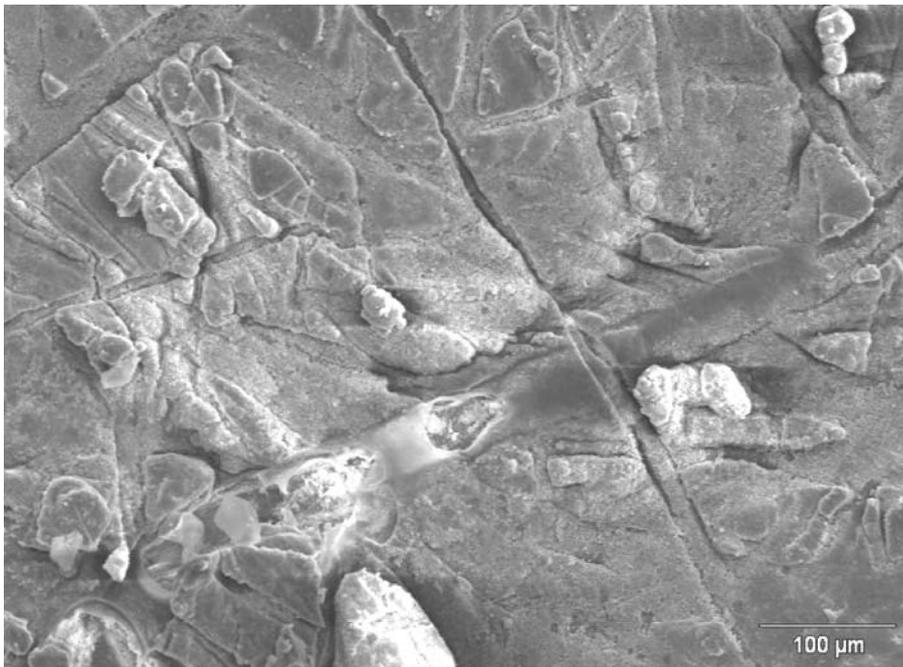


Figura 103- Micrografia da membrana Nafion depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Comparando-se a membrana mergulhada por 60 dias com a que foi mergulhada por 30 dias, não houve muitas mudanças. Nota-se que há mais zonas planas do que antes, podendo então a membrana estar se degradando.

A Figura 104 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.

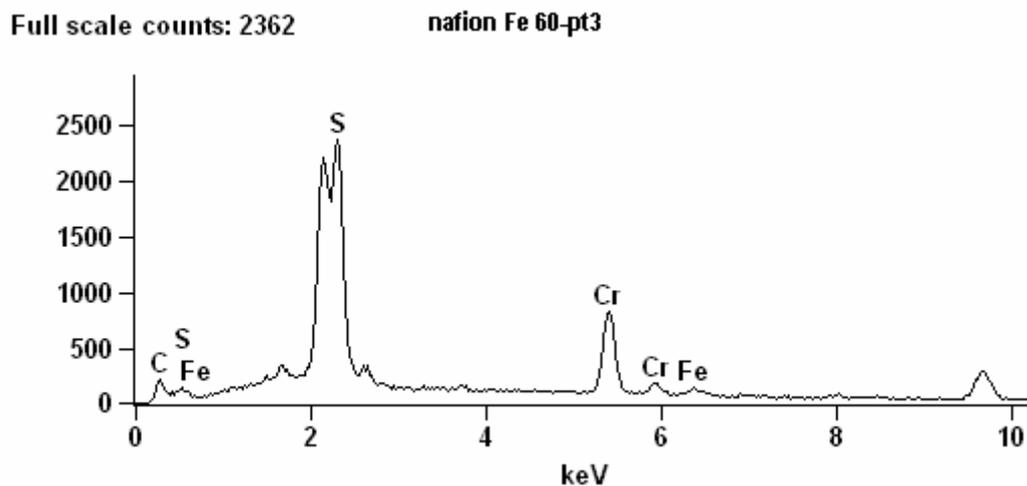
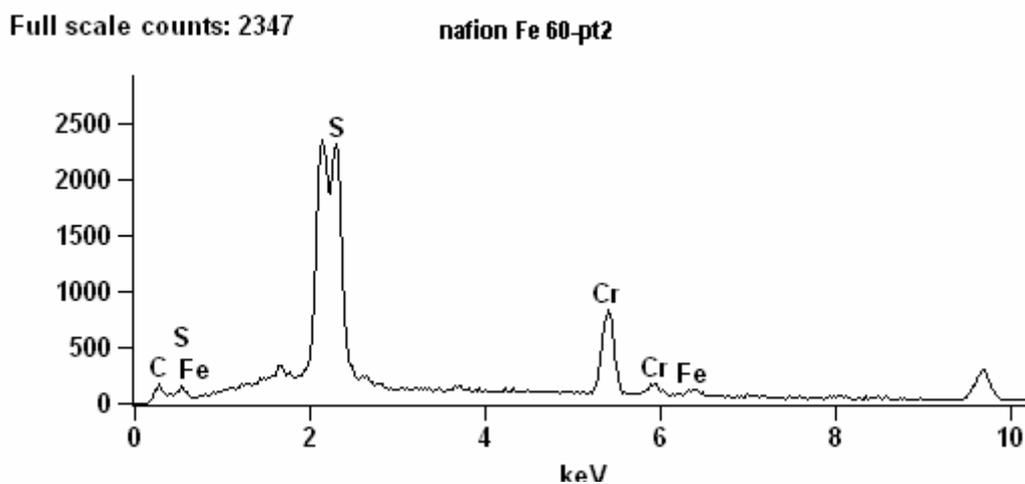
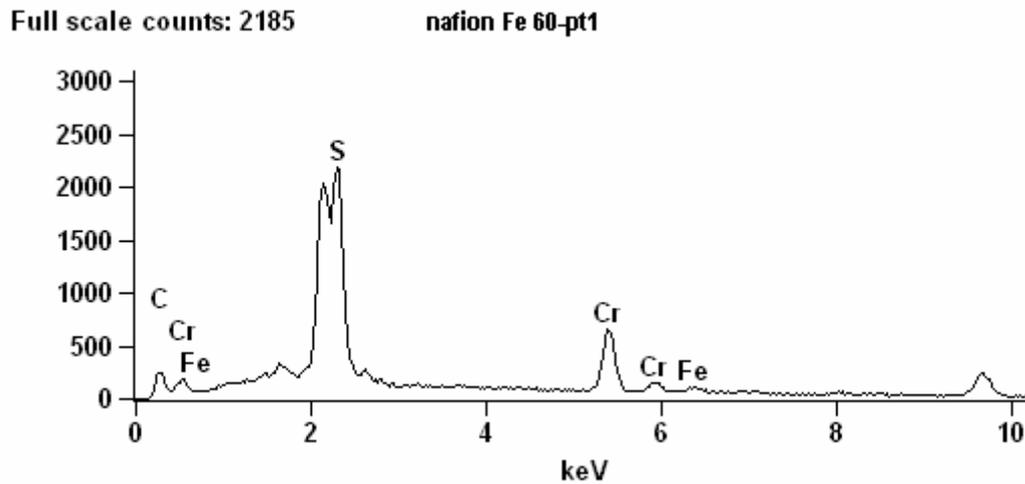


Figura 104- EDS em três regiões da membrana Nafion 450 depois de 60 dias i-
mersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que há incorporação do ferro tanto quanto do cromo. Os picos dos elementos enxofre e carbono fazem parte da estrutura da membrana.

Comparando-se os resultados obtidos para esta membrana, pode-se ver que os elementos ferro, cromo e alumínio se incorporam à membrana. Depois de 60 dias mergulhada no banho de cromo, notou-se pouca deterioração da membrana. Observa-se que possivelmente há um início de deterioração da membrana, mas que essa deterioração não é vista a olho nu, nem apresentou diferenças quando usada.

6.2.3 Membrana Selemion CMV

6.2.3.1 Membrana Selemion CMV nova

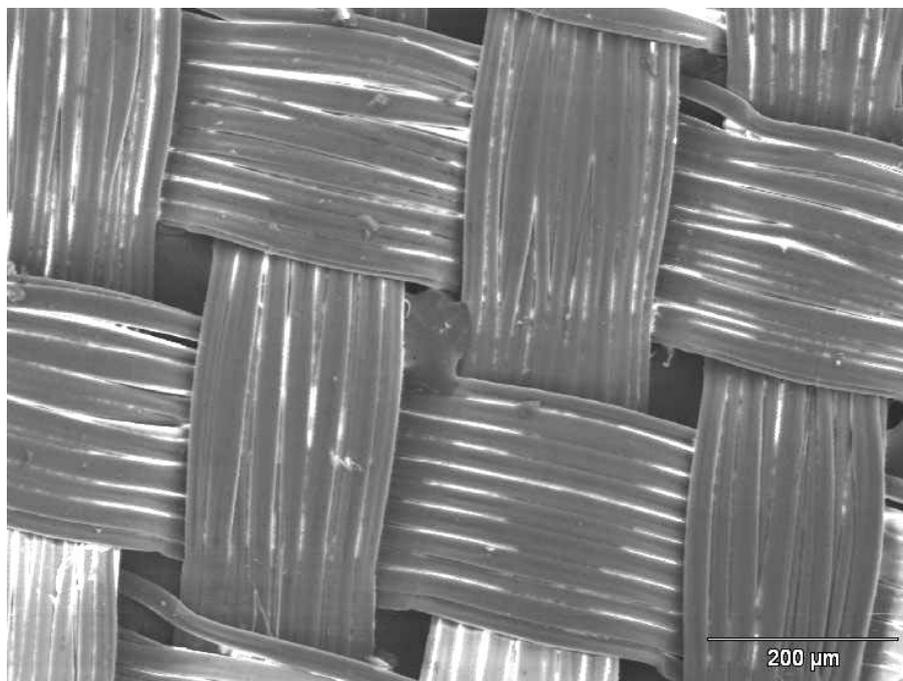


Figura 105- Micrografia da membrana CMV nova.

Sabe-se da literatura que a membrana é homogênea, à base de estireno/divinilbenzeno [138]. Observa-se que a membrana é toda trançada. Os pontos mais claros que aparecem é devido ao “carregamento” na membrana que faz com que apareçam interferências. Esse fenômeno ocorre mais em membranas mais finas. Para evitar o “carregamento” da membrana normalmente se metaliza com ouro e depois com carbono por cima, mas o carbono pode provocar alterações na membrana.

A Figura 106 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana nova.

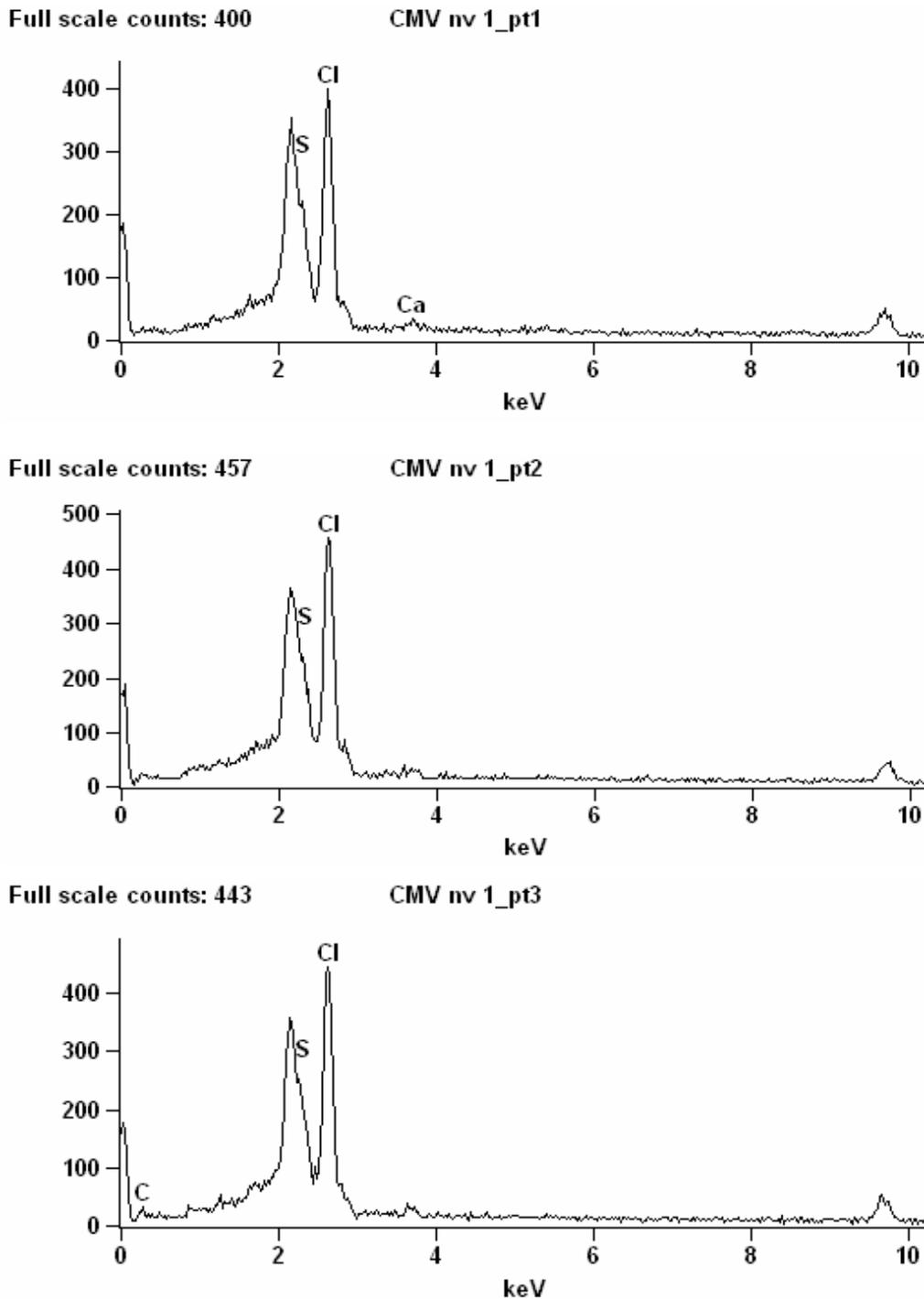


Figura 106- EDS em três regiões da membrana CMV nova.

Pode-se notar que alguns dos picos que apareceram referem-se aos elementos que compõe a membrana: enxofre e carbono. O pico do cloro pode ser

parte da estrutura da membrana ou ter sido oriundo do cloreto de cromo (III) utilizado na preparação do banho. O elemento cálcio provavelmente já estava aderido à membrana, pois a membrana CMV classificada como nova, já havia sido utilizada para outros efluentes que não o banho de cromo.

6.2.3.2 Membrana Selemion CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

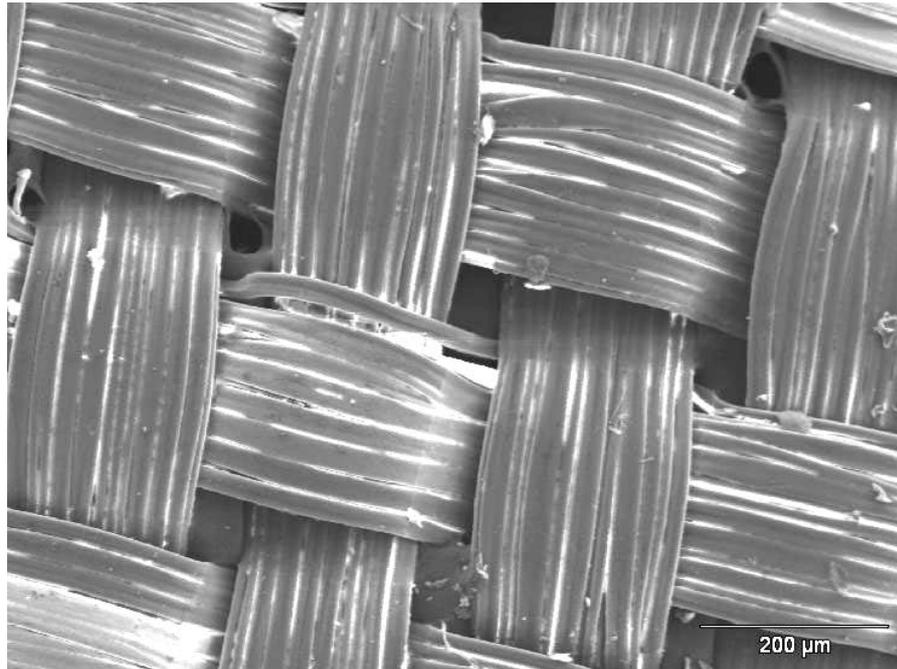


Figura 107- Membrana CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que quase não há modificações na membrana comparada com a membrana nova. Alguns pontos aparecem sobre as fibras, o que poderia indicar um início de deterioração da membrana.

A Figura 108 mostra os EDS realizados em três regiões da membrana.

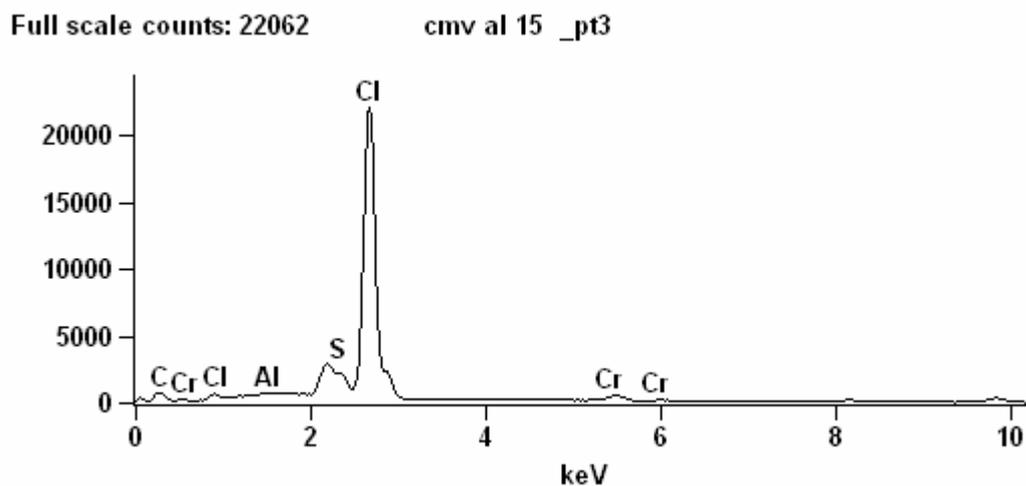
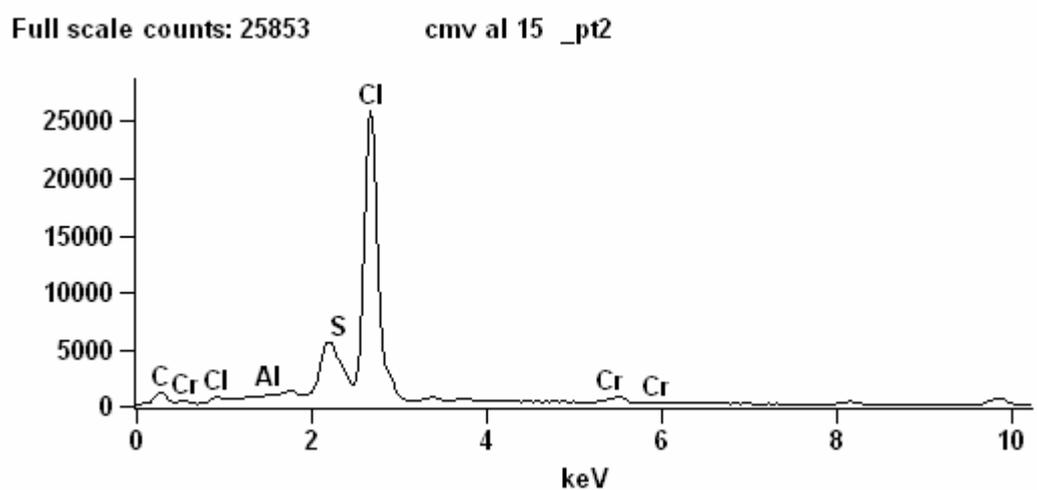
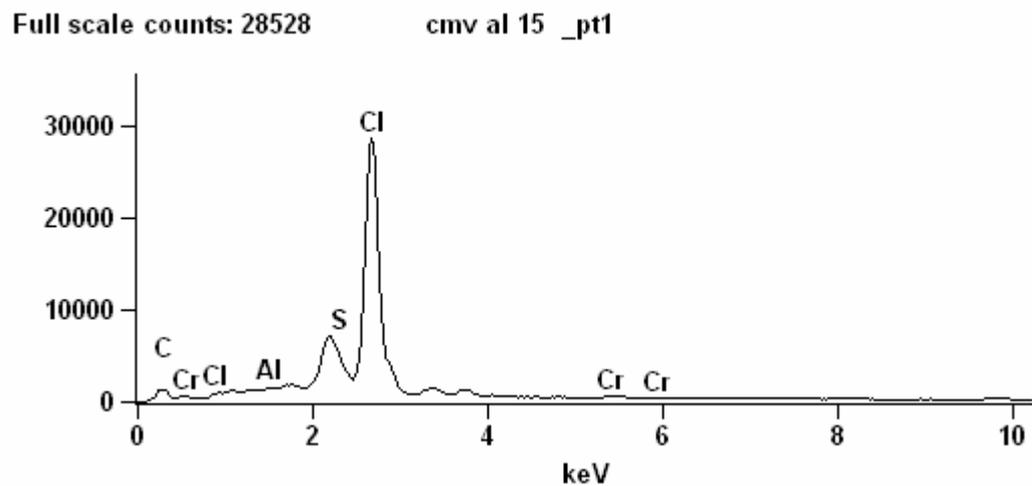


Figura 108- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que após 15 dias há incorporação do cromo, alumínio e cloro. Os picos dos elementos enxofre e carbono são da própria estrutura da membrana.

6.2.3.3 Membrana Selemion CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo com alumínio.

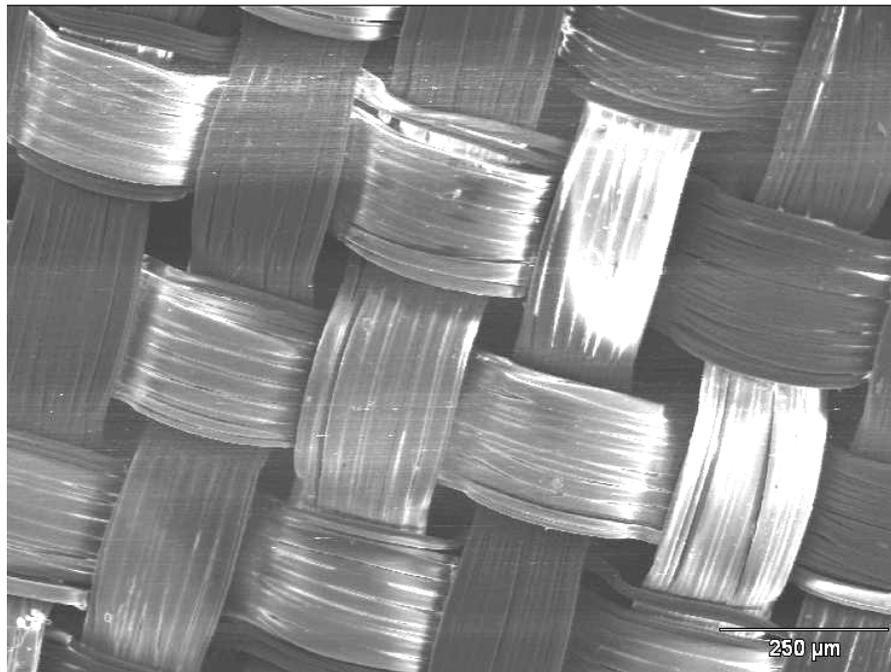


Figura 109- Membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo com alumínio.

Comparando-se a membrana imersa por 30 dias com àquela de 15 dias, nota-se que praticamente não há diferenças. Algumas das fibras parecem um pouco mais abertas e aparece apenas um ponto de incrustação.

A Figura 110 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.

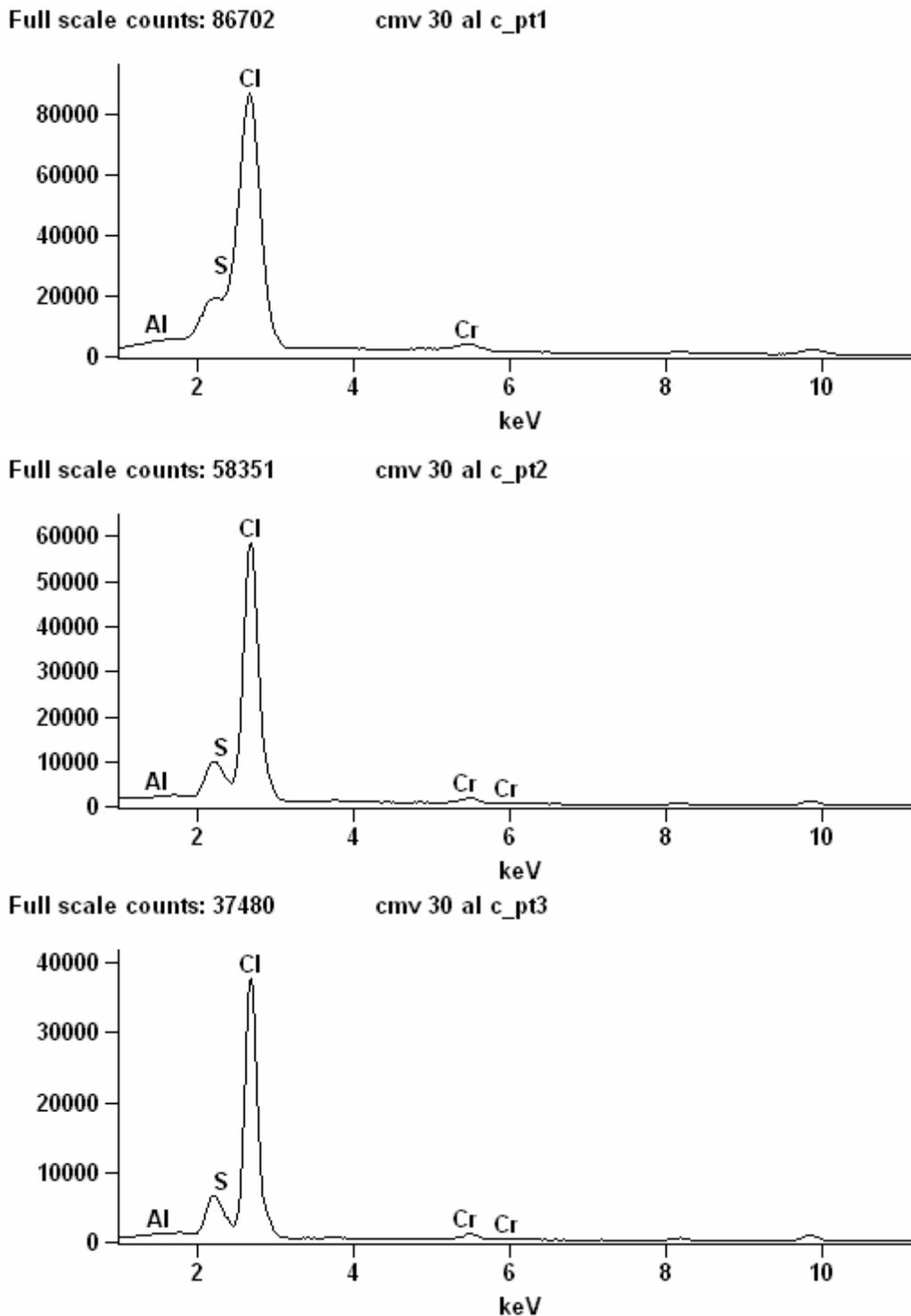


Figura 110- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se a incorporação do cromo, alumínio e cloro. O pico do elemento enxofre faz parte da estrutura da membrana.

6.2.3.4 Membrana Selemion CMV depois de 60 dias mergulhada no banho de cromo com alumínio.

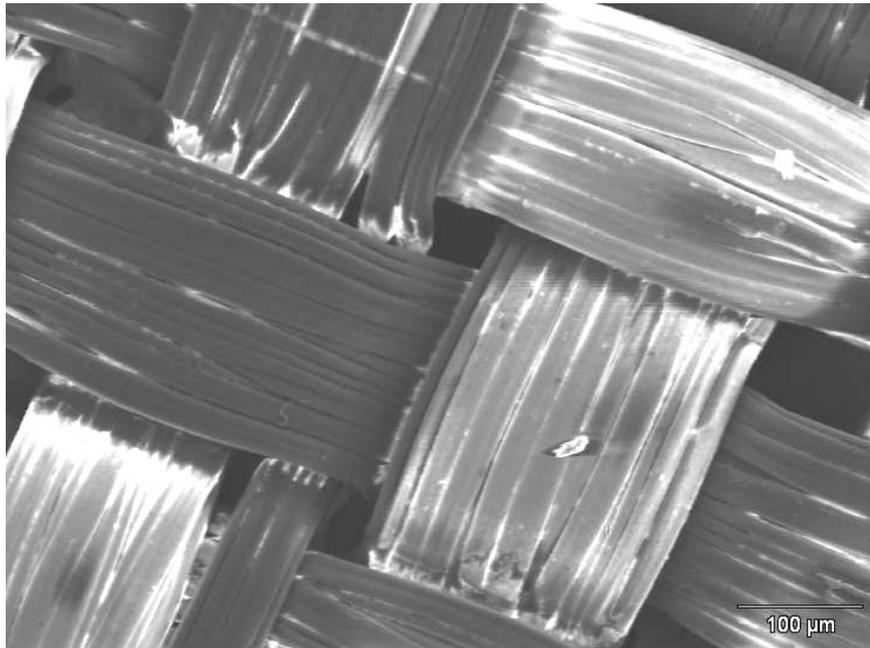
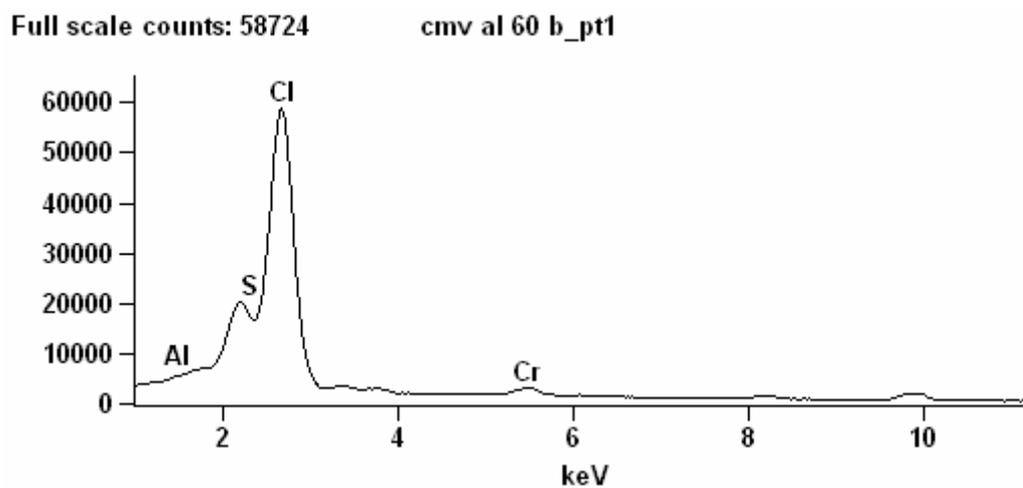


Figura 111- Membrana CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se observar que aparecem mais incrustações nas fibras da membrana. A membrana depois de 60 dias já apresenta algumas deteriorações.

A Figura 112 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



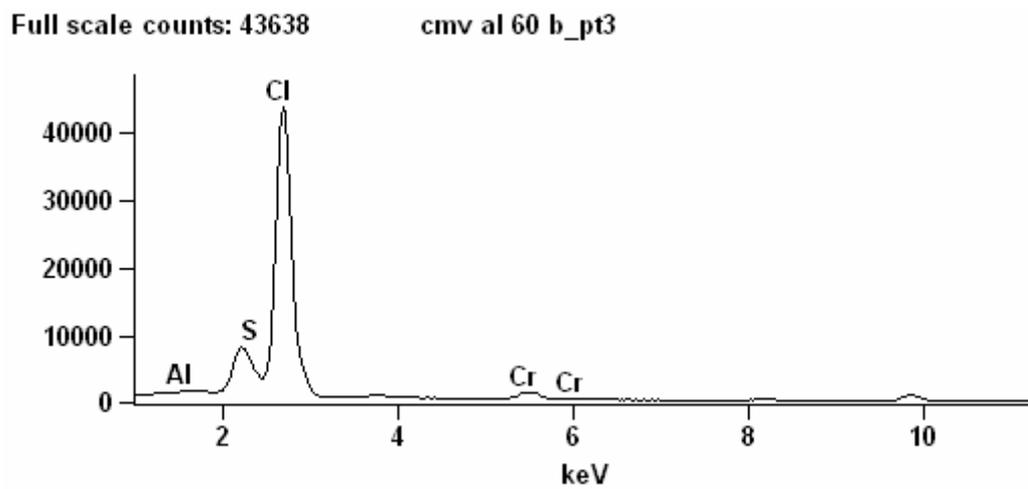
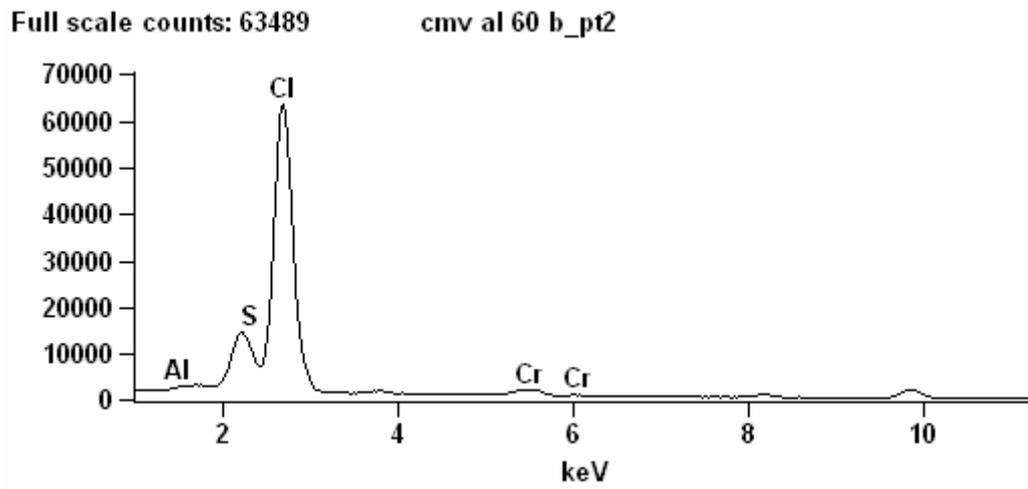


Figura 112- EDS realizado em três regiões da membrana depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se observar que há incorporação do cromo e do alumínio. Duas das três regiões analisadas apresentaram cromo, o que poderia indicar que esse elemento tem maior facilidade para se incorporar à membrana.

6.2.3.5 Membrana Selemion CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

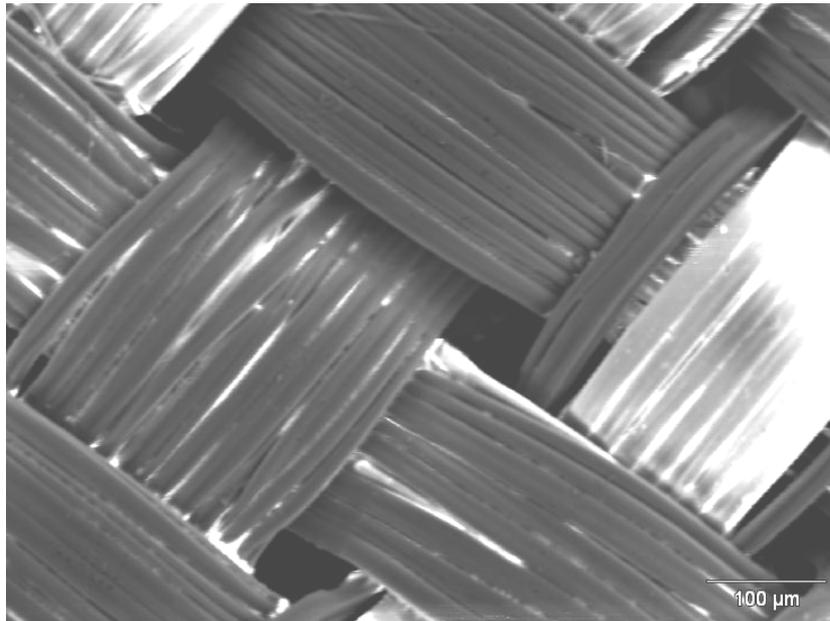
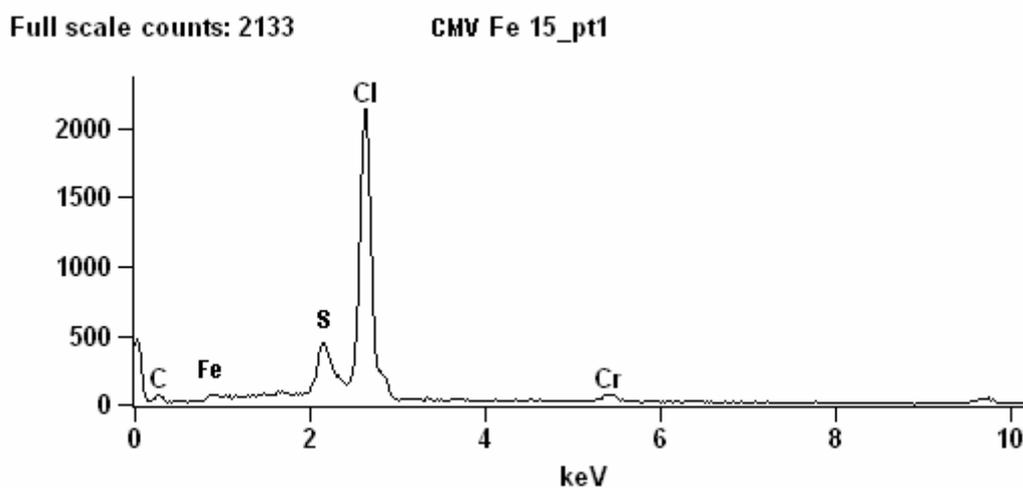


Figura 113- Membrana CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que praticamente não houve alterações na membrana depois de 15 dias. As zonas mais claras que aparecem na figura são devido ao “carregamento” da membrana.

A Figura 114 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



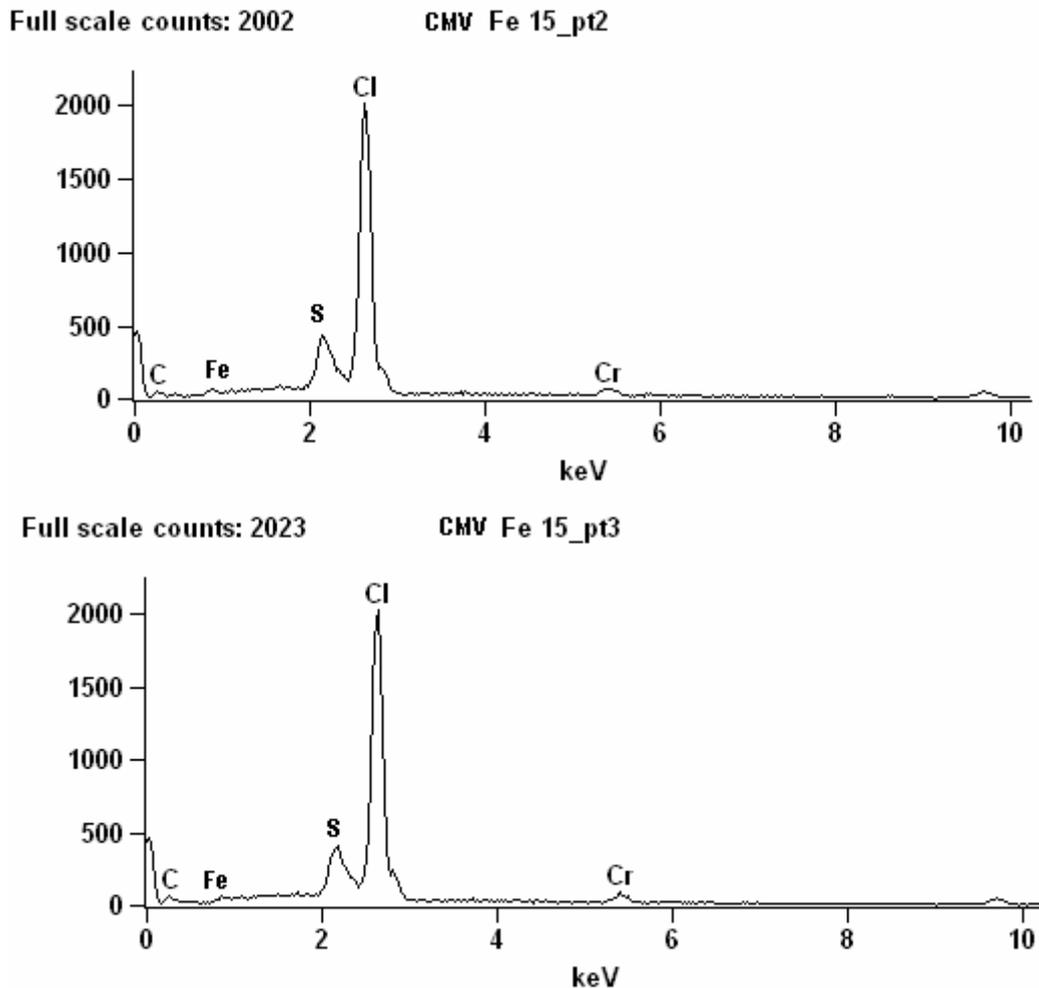


Figura 114- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que há incorporação de ferro, cloro e cromo na membrana. Os picos dos elementos carbono e enxofre são da própria estrutura da membrana. Também se pode observar que o pico do cloro é muito maior que os outros, demonstrando que talvez nessa membrana o cloro tenha uma maior facilidade de se aderir à membrana. O pico do cloro é oriundo do cloreto de cromo(III) utilizado na preparação do banho.

6.2.3.6 Membrana Selemion CMV depois de 30 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com ferro.

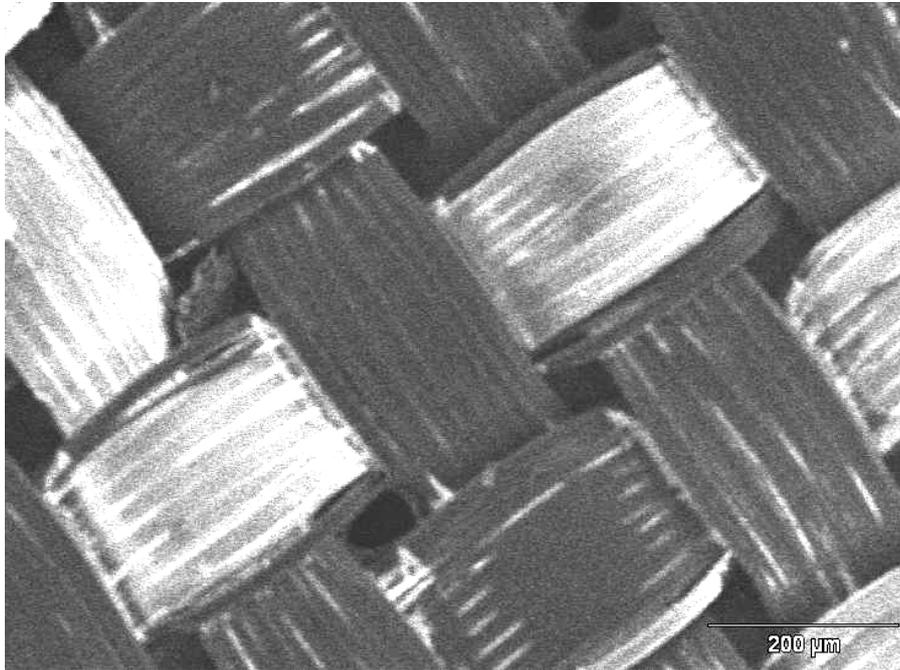
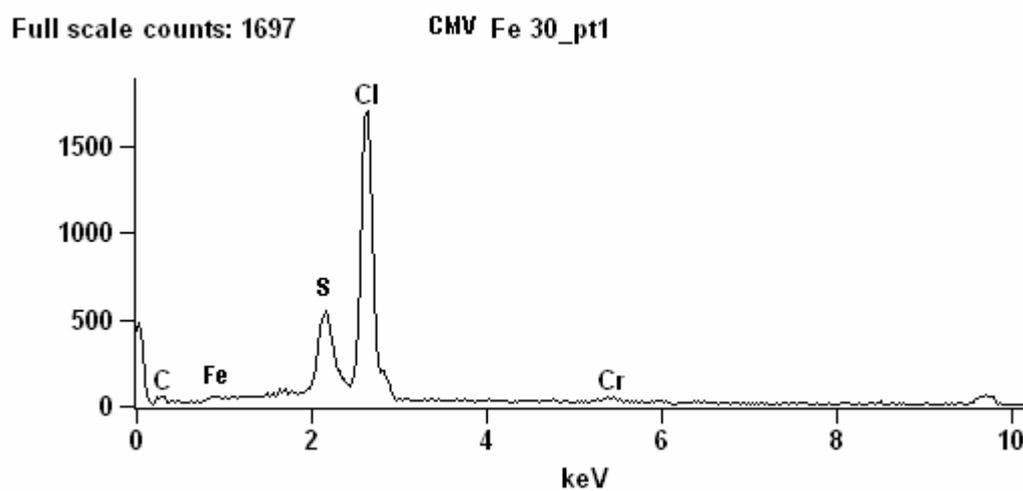


Figura 115- Membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que poucos sinais de deterioração da membrana. Comparado às outras micrografias da membrana, nota-se que esta membrana se apresentou muito semelhante às demais.

A Figura 116 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



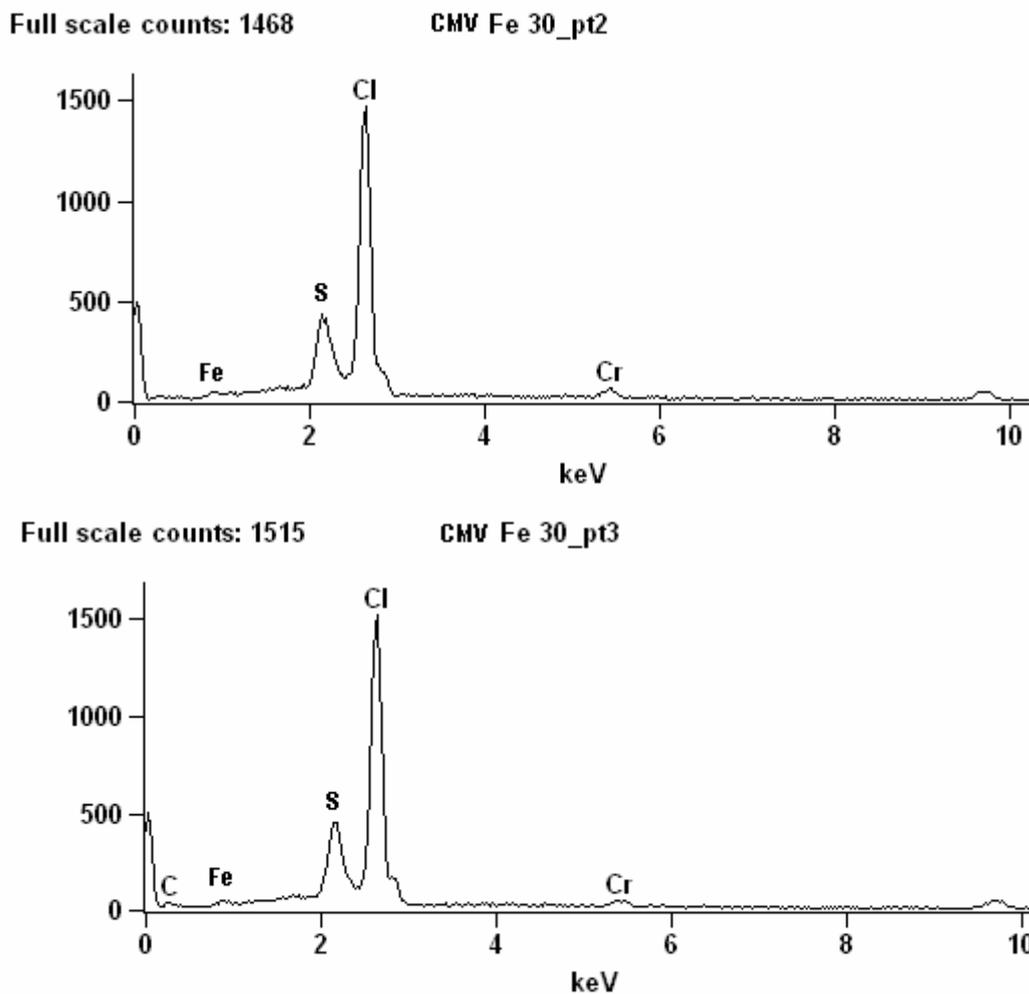


Figura 116- EDS em três regiões da membrana CMV depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que houve incorporação do ferro, cloro e do cromo na membrana. O pico de cloro se deve ao cloreto de cromo(III) utilizado na preparação do banho. Os picos dos elementos enxofre e carbono se referem a elementos que compõe a membrana.

6.2.3.7 Membrana Selemion CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

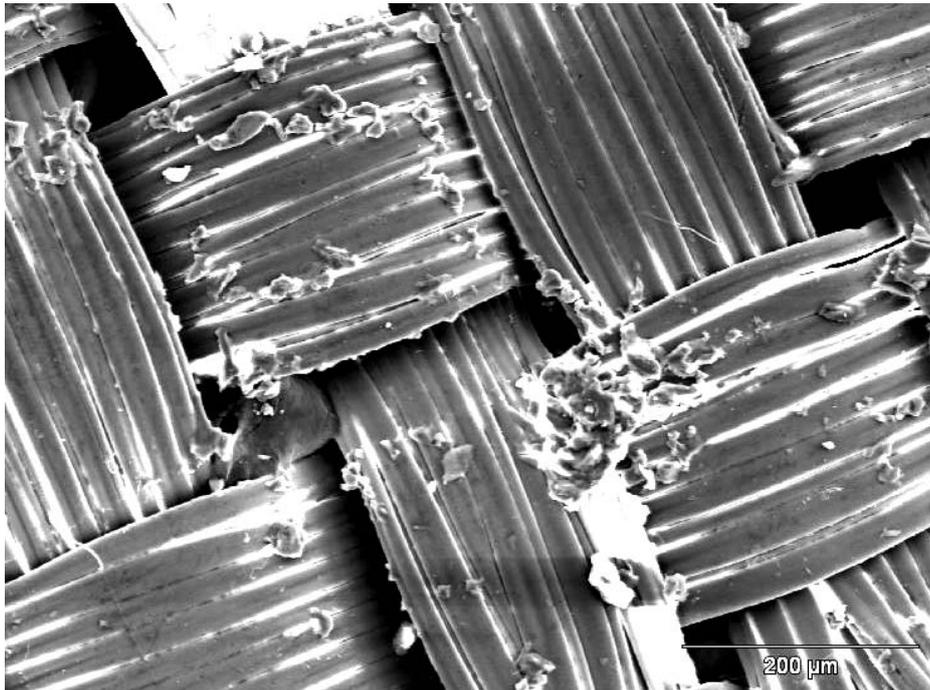
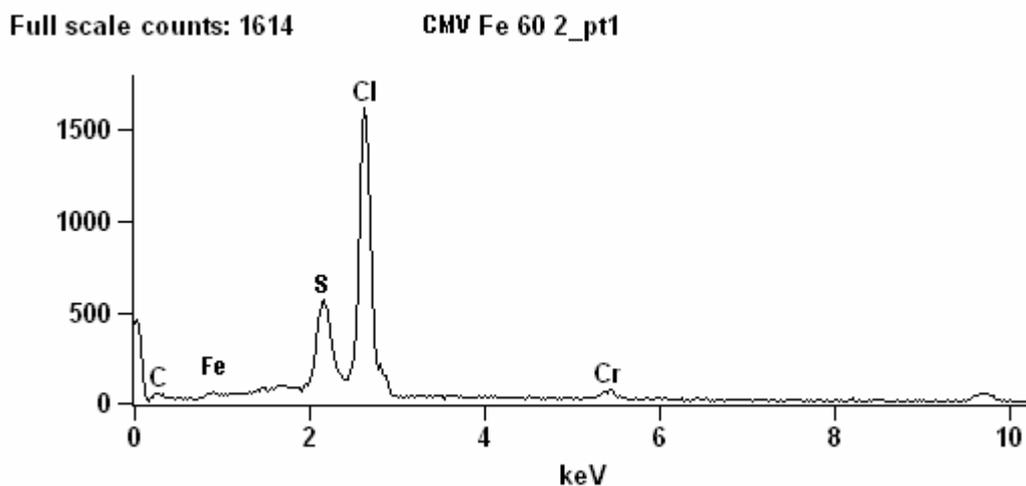


Figura 117- Membrana CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se uma grande deterioração das fibras da membrana, havendo muitas incrustações nesta. Até o período de 30 dias a membrana CMV apresentou poucas modificações, mas em 60 dias, a deterioração da membrana avançou rapidamente.

A Figura 118 mostra os EDS realizados em três regiões da membrana.



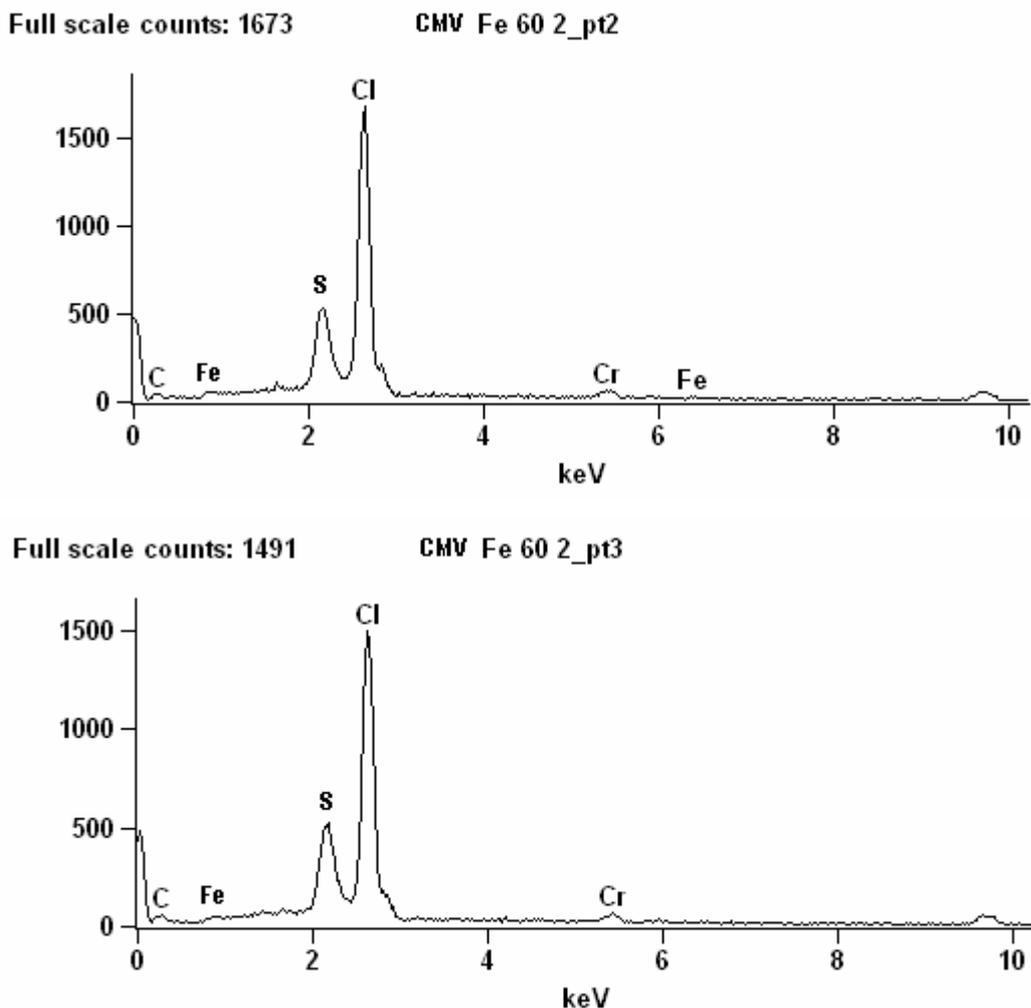


Figura 118- Membrana CMV depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que houve incorporação de cromo, cloro e ferro na membrana, e como os demais EDS realizados nessa membrana, o pico do cloro é bem maior que os demais. Os picos dos elementos enxofre e carbono são elementos que compõem a membrana.

Comparando-se todos os EDS da membrana CMV observa-se que os elementos cromo, cloro, ferro e alumínio apareceram incorporados em todos os EDS analisados, mostrando essa membrana ter uma grande tendência de incorporar íons, o que poderia prejudicar nos experimentos, pois poderiam estar ocupando lugar dos co-íons da membrana.

6.2.4 Membrana CMI 7000

6.2.4.1 Membrana CMI 7000 nova

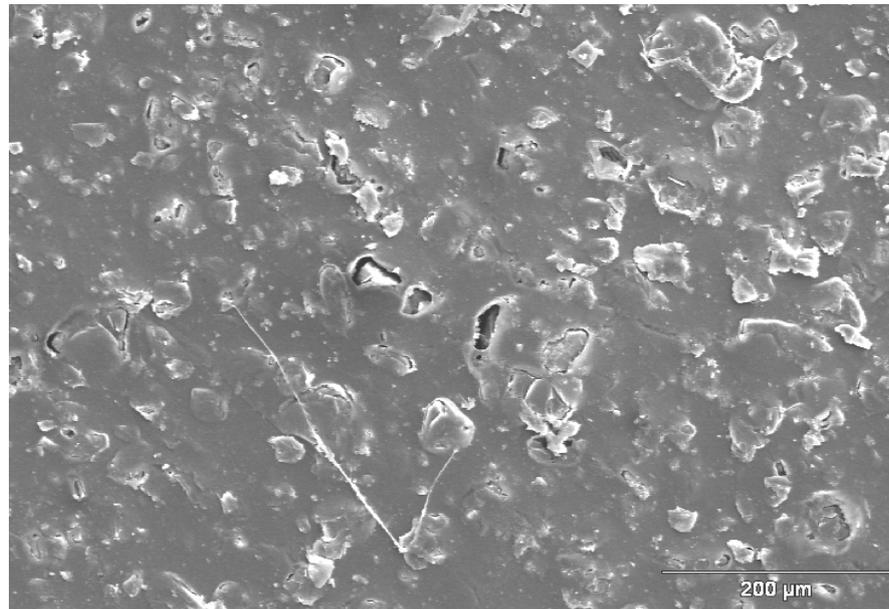
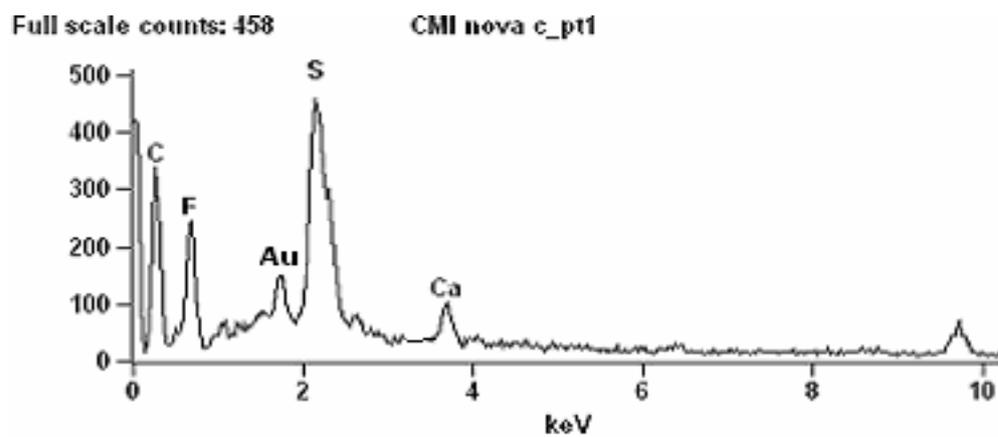


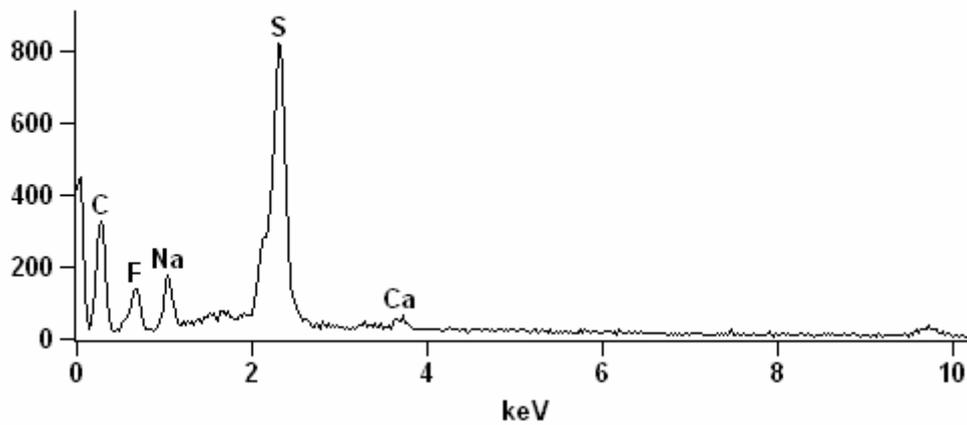
Figura 119- Micrografia da membrana CMI nova.

Observa-se que a membrana é heterogênea possuindo pontos elevados que são as resinas de troca iônica. A Figura 120 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



Full scale counts: 822

CMI nova_pt2



Full scale counts: 458

CMI nova_pt3

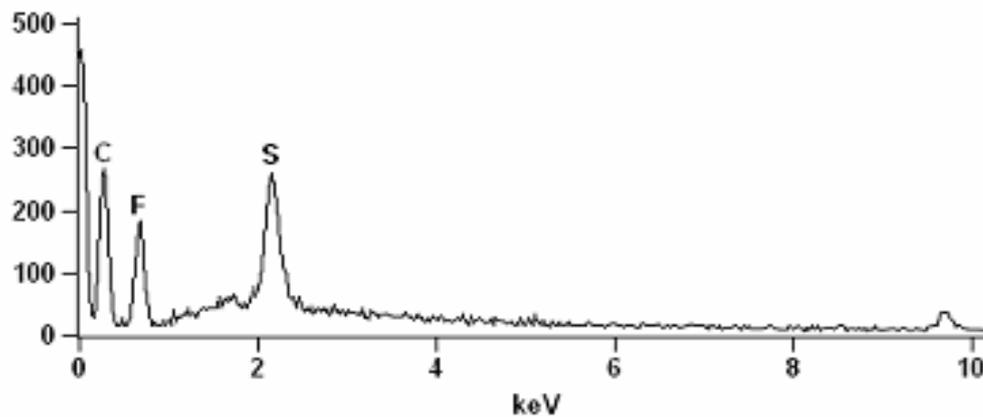


Figura 120- EDS em três regiões da membrana CMI nova.

Nota-se que os picos que apareceram na membrana nova foram dos elementos carbono, enxofre e flúor. Em duas regiões analisadas o pico do elemento cálcio estava presente, podendo indicar que este elemento faz parte da composição da membrana. O pico do carbono é alto para esta membrana porque para evitar o fenômeno de “carregamento” que interfere na obtenção da imagem, a membrana foi metalizada primeiramente com ouro e depois com carbono.

6.2.4.2 Membrana CMI 7000 depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com alumínio.

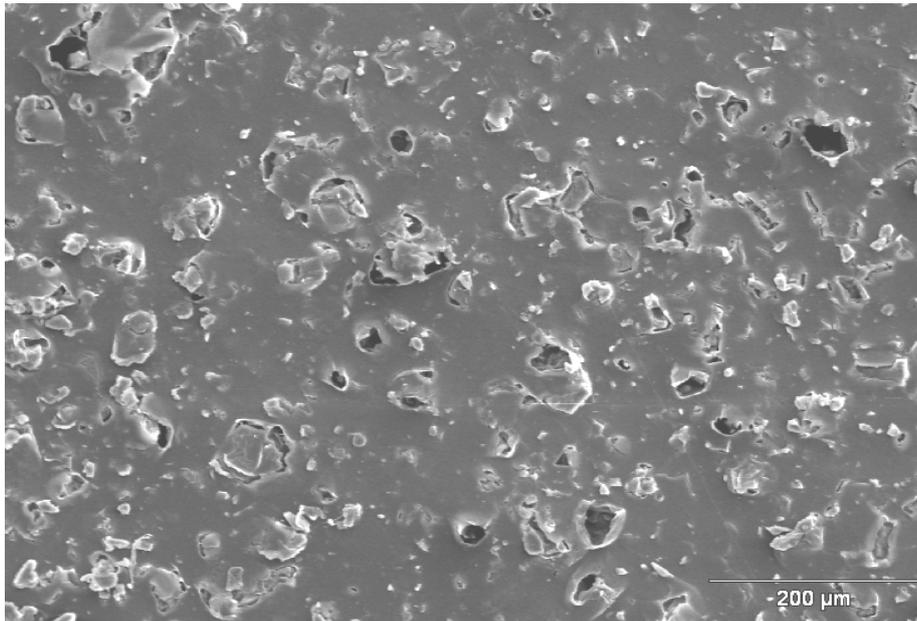
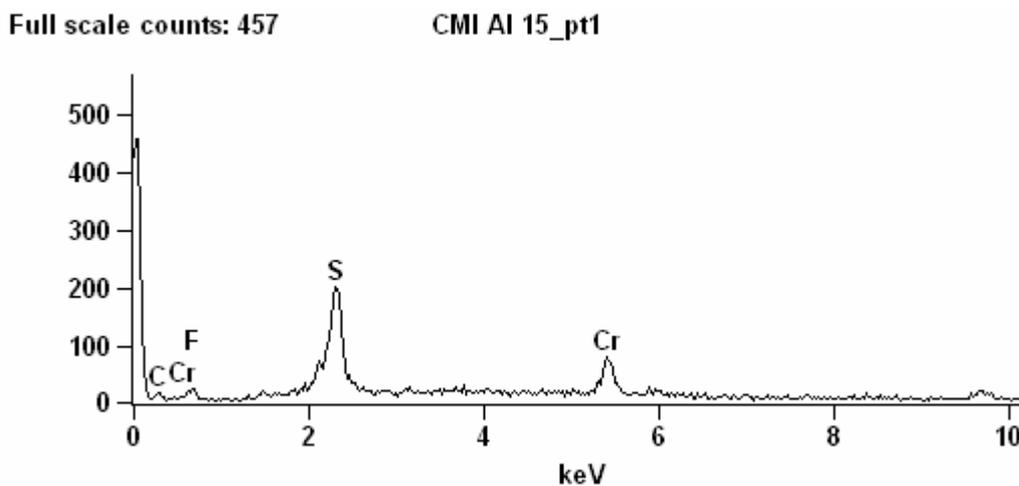


Figura 121- Micrografia da membrana CMI depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

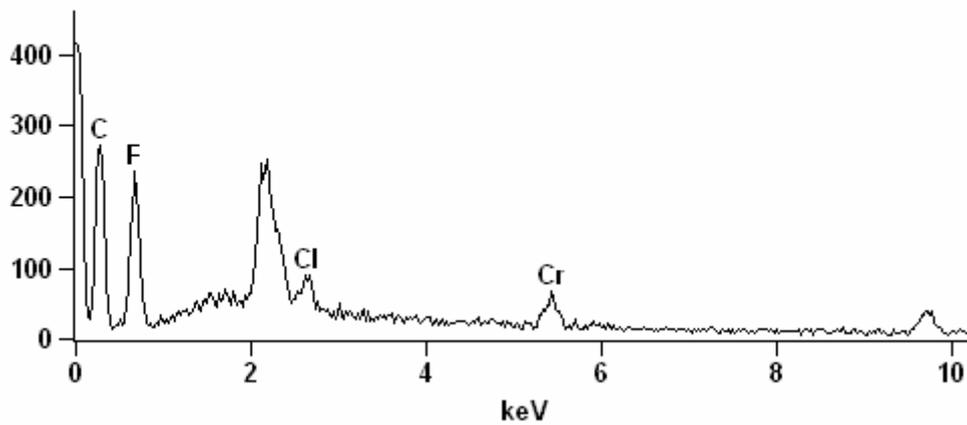
Pode-se observar que depois de 15 dias imersa no banho de cromo a membrana já começa a apresentar alguns “buracos” na sua estrutura, indicando um começo de deterioração da membrana.

A Figura 122 apresenta os EDS realizados em quatro regiões da membrana.



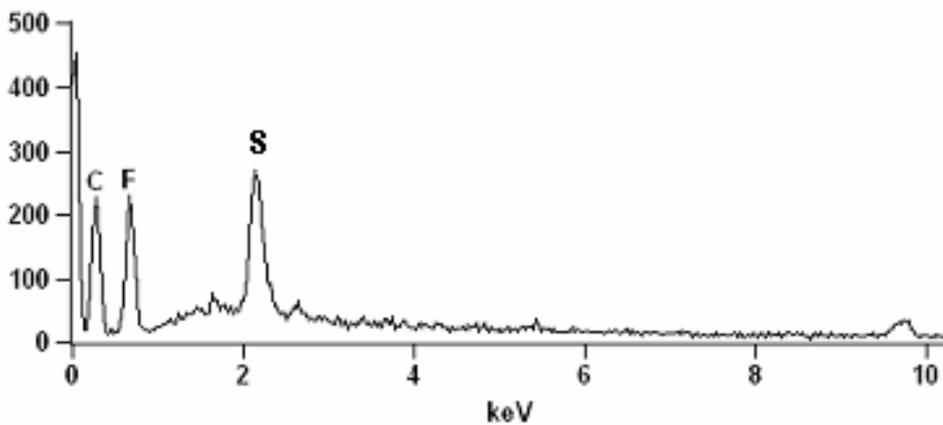
Full scale counts: 415

CMI AI 15_pt2



Full scale counts: 454

CMI AI 15_pt3



Full scale counts: 1065

CMI AI 15_pt4

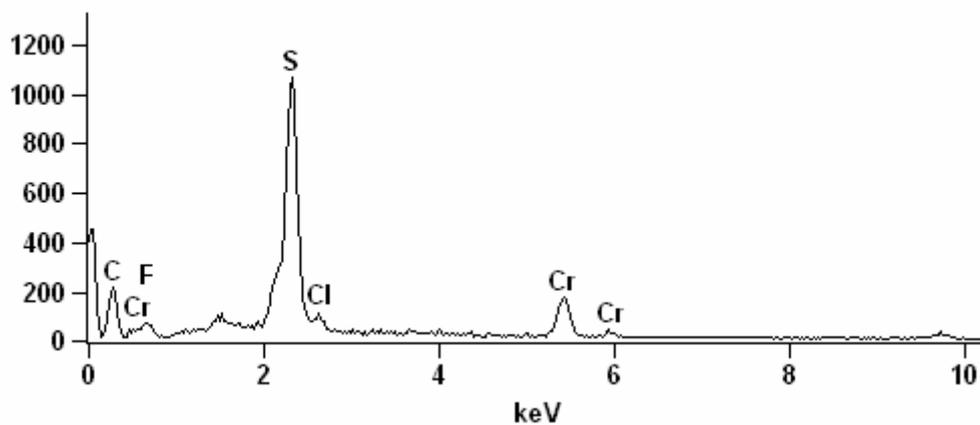


Figura 122- EDS em quatro regiões da membrana CMI depois de 15 imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que não há incorporação do alumínio à membrana, apenas cromo e cloro. Os elementos enxofre, flúor e carbono fazem parte da estrutura da membrana. Nota-se também que os elementos sódio e cálcio desapareceram dos EDS, provavelmente trocaram de lugar com os íons cromo e cloro.

6.2.4.3 Membrana CMI 7000 depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

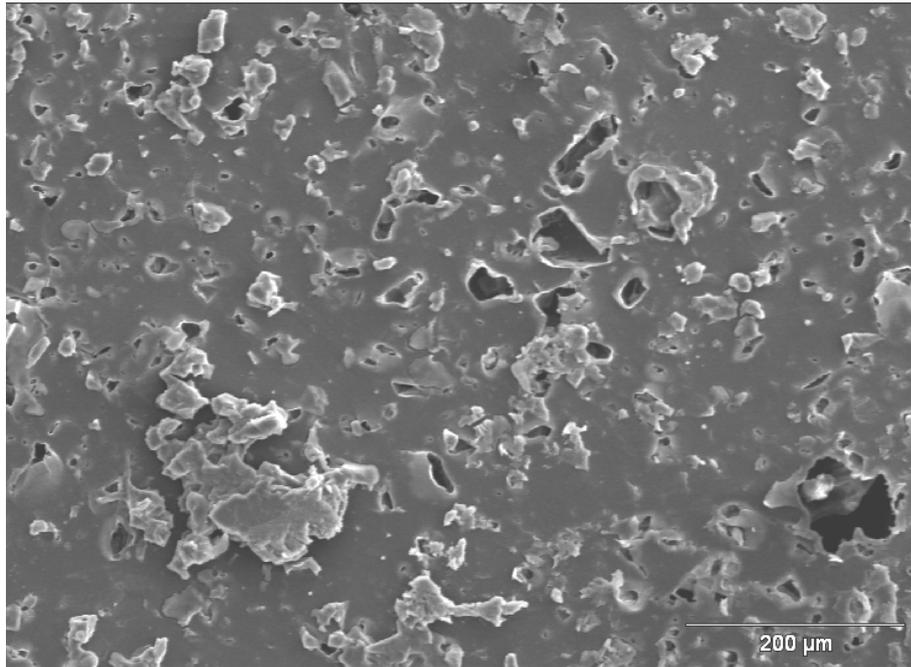


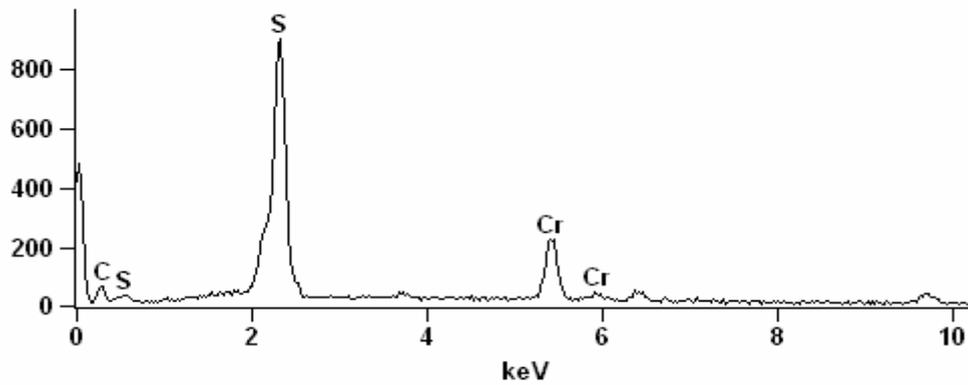
Figura 123- Micrografia da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo com alumínio.

Pode-se observar que aumentou a quantidade de “buracos” na membrana e que houve incrustações em alguns pontos da membrana.

A Figura 124 apresenta os EDS realizados em quatro regiões da membrana.

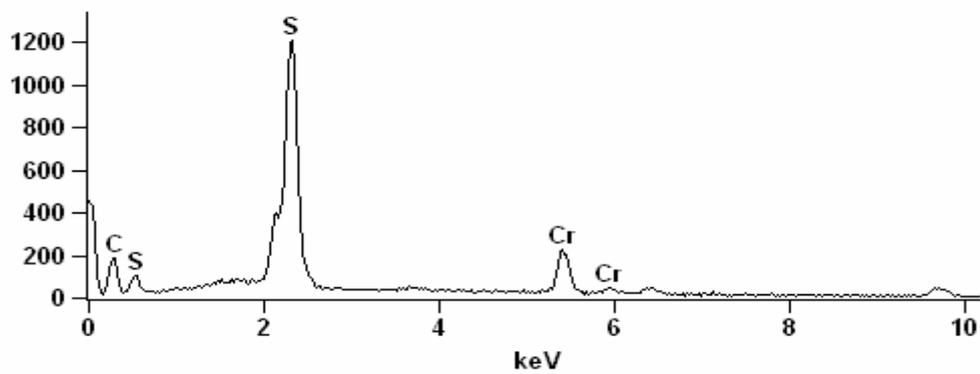
Full scale counts: 902

CMI Al 30 d_pt1



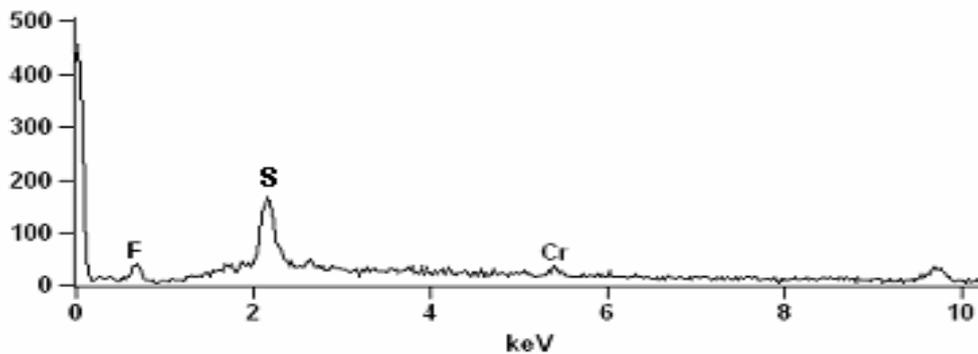
Full scale counts: 1208

CMI Al 30 d_pt2



Full scale counts: 456

CMI Al 30 d_pt3



Full scale counts: 1277

CMI Al 30 d_pt4

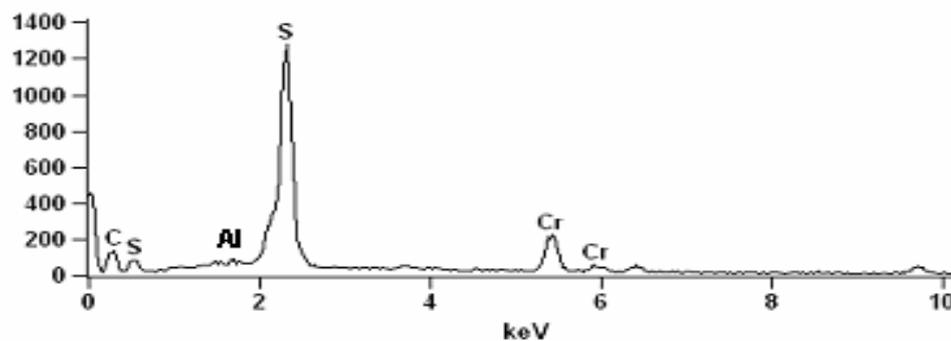


Figura 124- EDS em quatro regiões da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Basicamente sempre aparece incorporado à membrana o cromo, mas dependendo do ponto da membrana onde é realizado o EDS apareceram os elementos flúor e alumínio. Isso pode demonstrar que tanto o cromo tem maior facilidade de incorporar à membrana que o alumínio.

6.2.4.4 Membrana CMI 7000 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

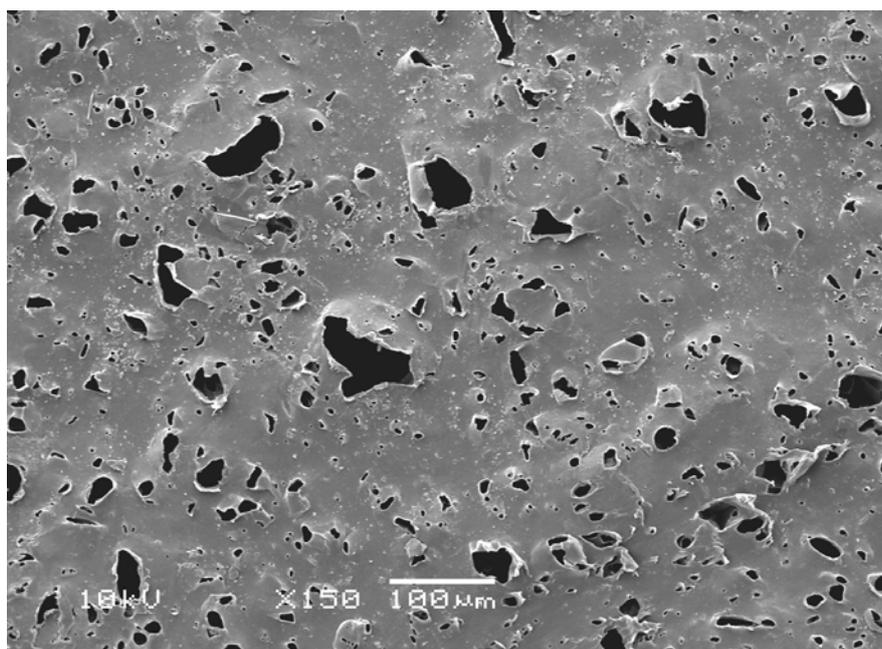


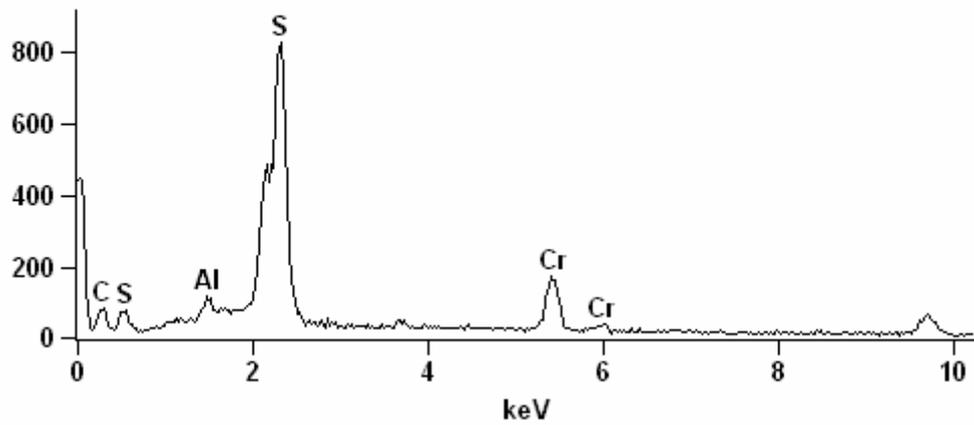
Figura 125- Micrografia da membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se notar que a quantidade de “buracos” aumentou em toda a membrana, caracterizando uma deterioração da membrana e que as superfícies que apresentavam crescimento desapareceram.

A Figura 126 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.

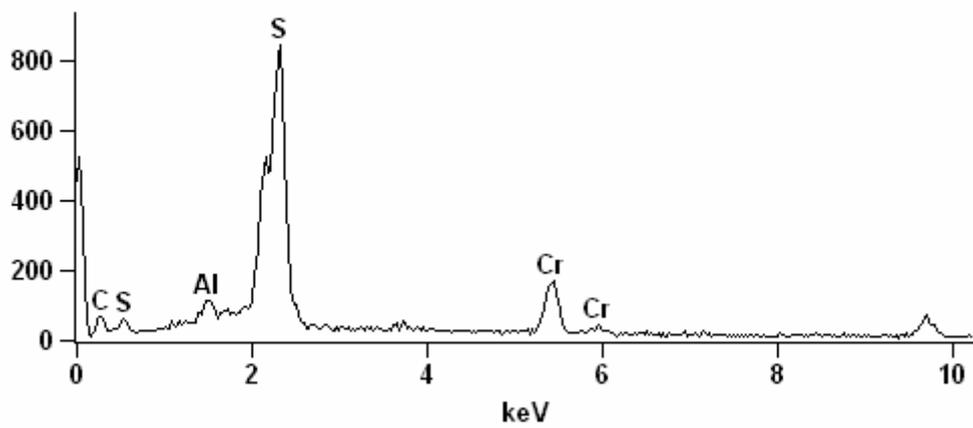
Full scale counts: 826

CMI 60_pt1



Full scale counts: 842

CMI 60_pt2



Full scale counts: 848

CMI 60 pt_3

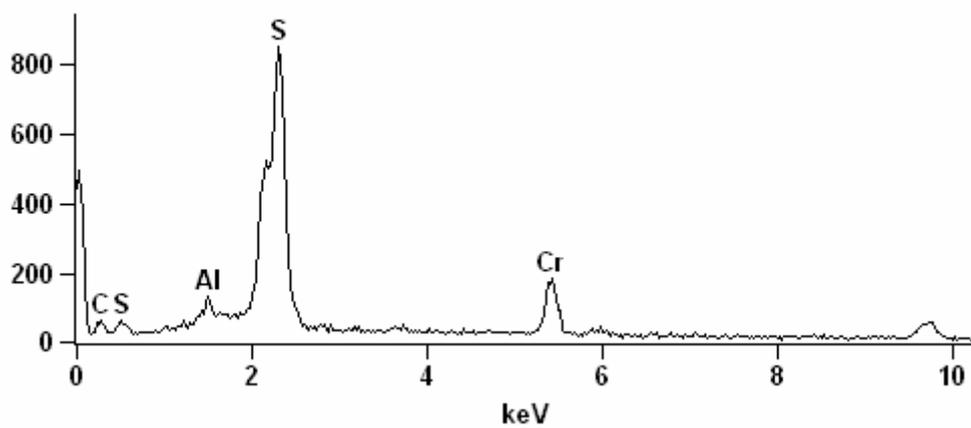


Figura 126- EDS realizado em três regiões da membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se observar que houve incorporação de cromo e alumínio à membrana. Os picos dos elementos carbono e enxofre são elementos que constituem à membrana.

6.2.4.5 Membrana CMI 7000 depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

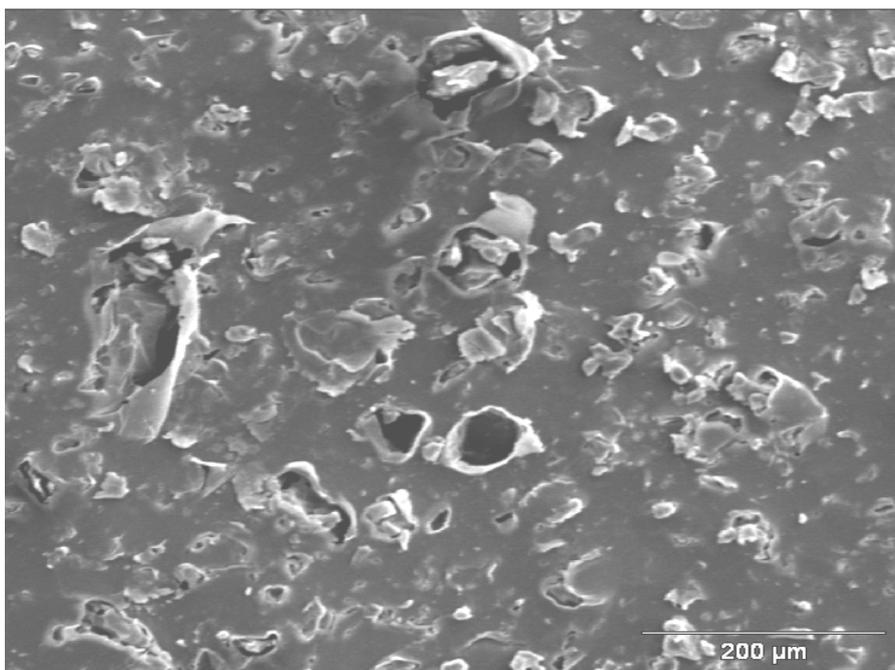
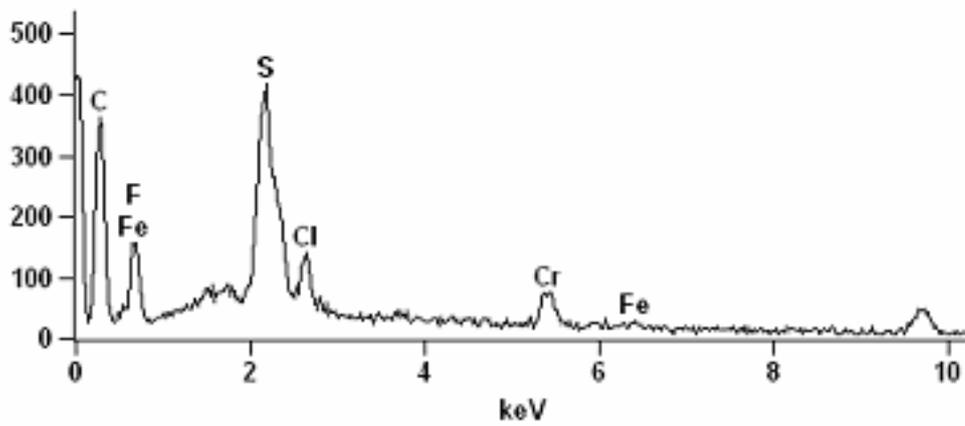


Figura 127- Micrografia da membrana CMI depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com Ferro.

Observa-se o aparecimento de “buracos” na membrana, sendo estes maiores que quando mergulhada no banho de cromo com alumínio, mostrando que o ferro(III) estaria atacando mais a membrana que o alumínio. A Figura 128 mostra os EDS realizados em cinco regiões da membrana.

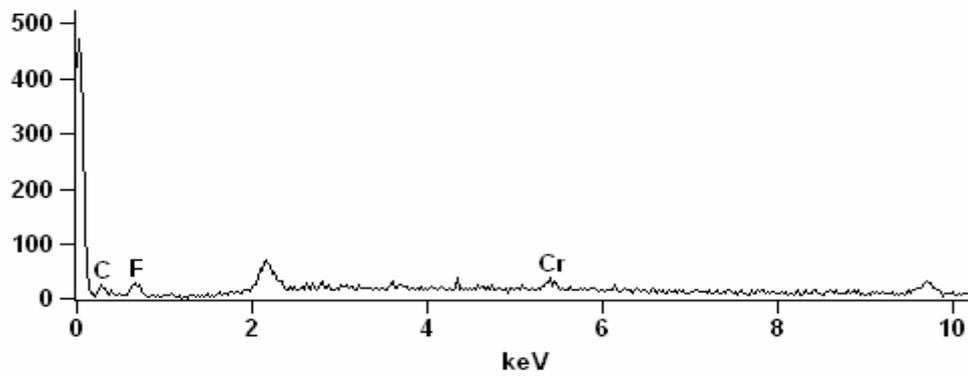
Full scale counts: 431

CMI Fe 15_pt1



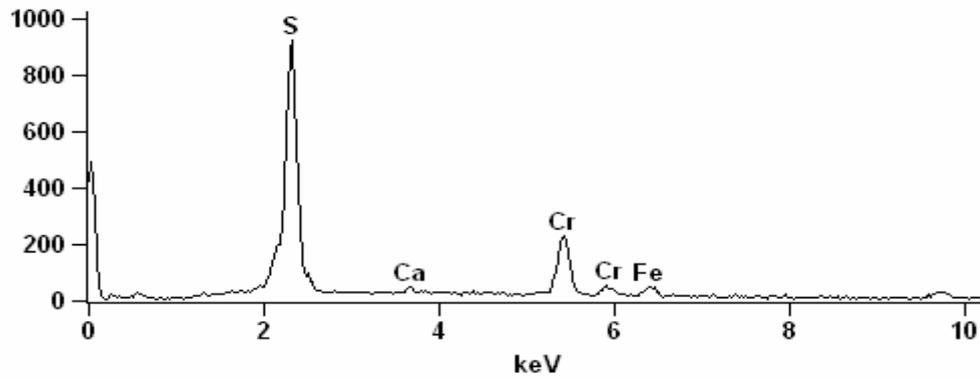
Full scale counts: 471

CMI Fe 15_pt2



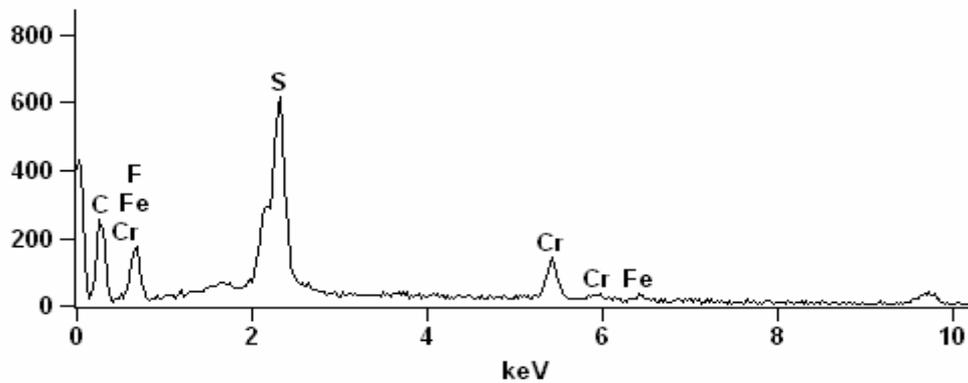
Full scale counts: 923

CMI Fe 15_pt3



Full scale counts: 615

CMI Fe 15_pt4



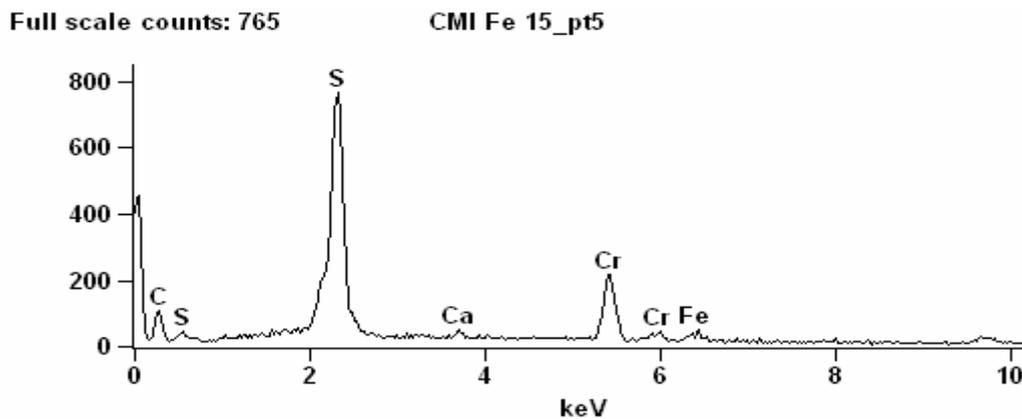


Figura 128- EDS em cinco regiões da membrana CMI depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se pelos EDS que o ferro é incorporado à membrana. No EDS realizado no ponto 2, que era em um “buraco” da membrana, não houve a presença de ferro, apenas do cromo e dos elementos constituintes da membrana.

6.2.4.6 Membrana CMI 7000 depois de 30 dias imersa no banho de cromo com Fe(III)

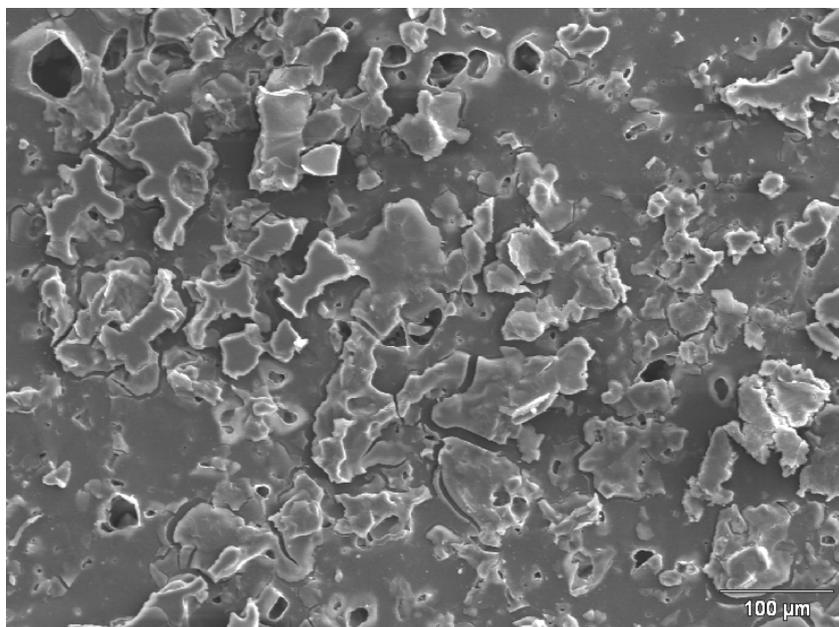


Figura 129- Micrografia da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que houve uma grande quantidade de incrustações na membrana depois desta mergulhada por 30 dias no banho de cromo. A quantidade de “buracos” diminuiu, sendo estes substituídos pelas incrustações.

A Figura 130 apresenta os EDS realizados em duas regiões da membrana.

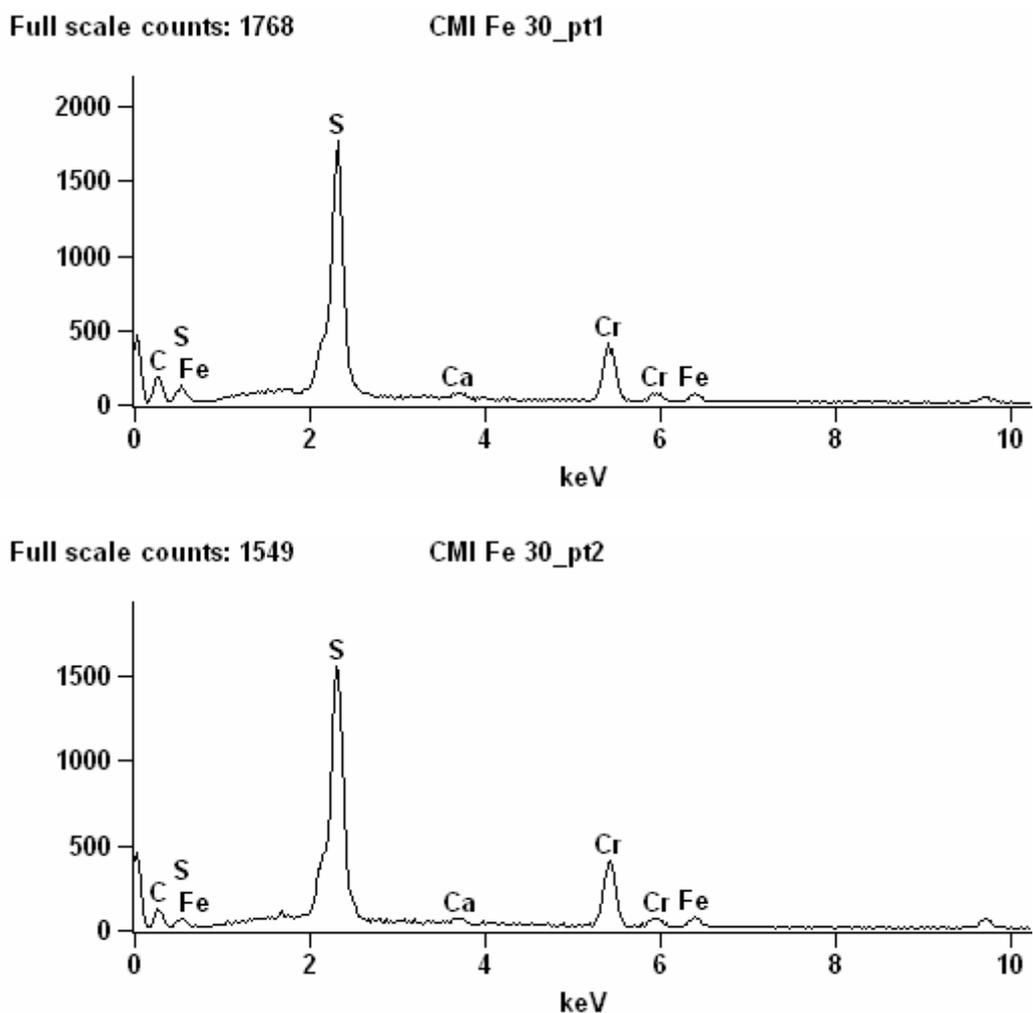


Figura 130- EDS em duas regiões da membrana CMI depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que os EDS realizados nas duas regiões da membrana deram exatamente iguais, apresentando ferro e cromo incorporados à membrana. Os picos dos elementos carbono e enxofre são elementos que constituem a membrana.

6.2.4.7 Membrana CMI 7000 depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

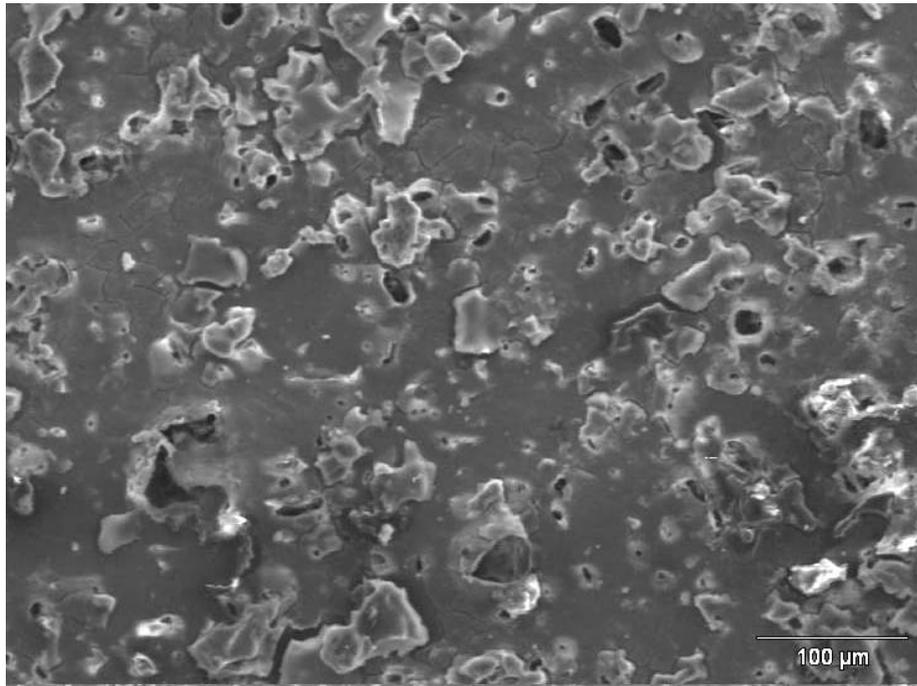
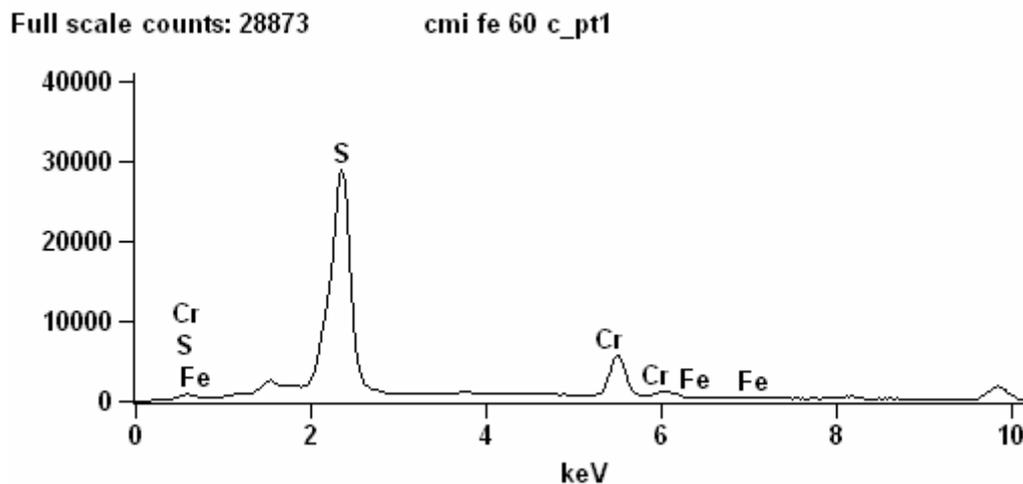


Figura 131- Membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar a presença de diversos “buracos” na membrana, se mostrando muito semelhante à micrografia de 30 dias, portanto não havendo maior deterioração da membrana.

Da mesma forma que em outras membranas, essa deterioração não é vista a olho nu. A Figura 131 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



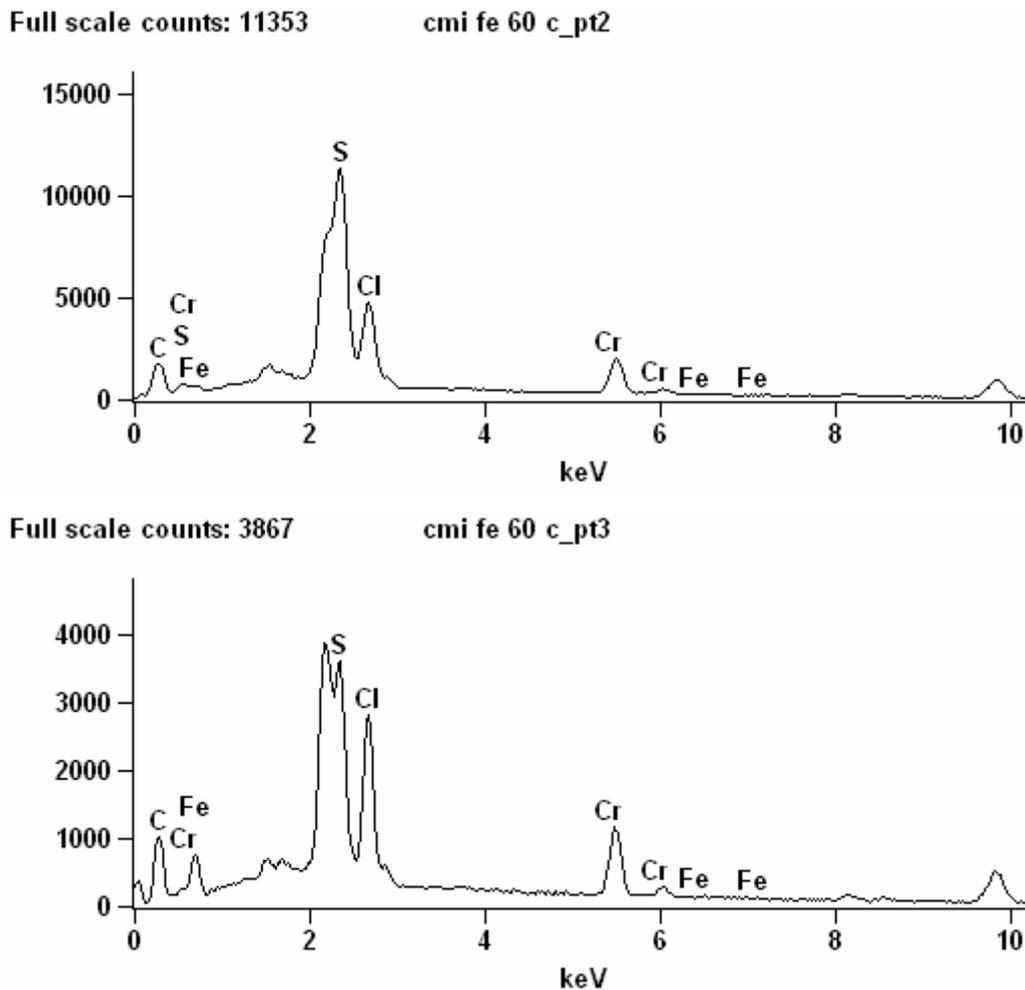


Figura 132- EDS realizado em três regiões da membrana CMI depois de 60 dias imersa no banho contaminado com ferro.

Pode-se observar que houve incorporação de cromo, ferro e cloro à membrana. Em apenas uma das regiões não houve incorporação do cloro. Os elementos carbono e enxofre são elementos que compõem a membrana.

6.2.5 Membrana Ionics MC-67 HMR

6.2.5.1 Membrana Ionics nova

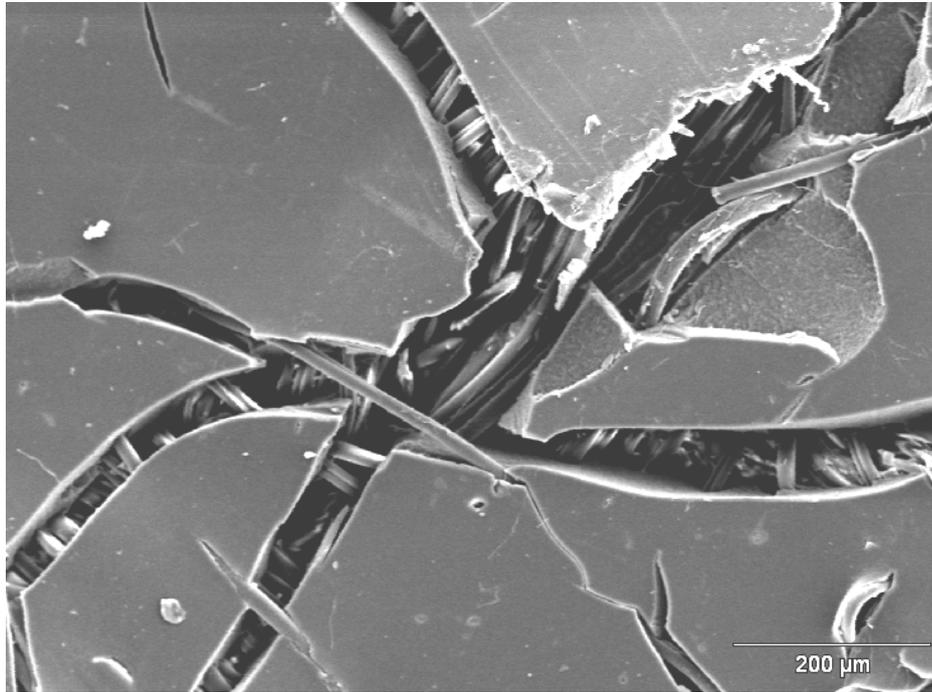
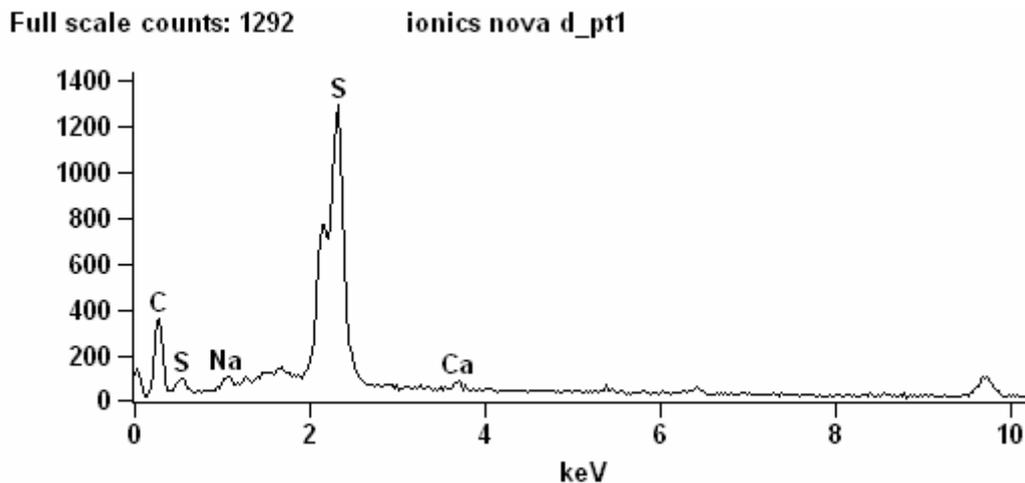


Figura 133- Micrografia da membrana Ionics MC-67 HMR nova.

Nota-se que a estrutura da membrana é composta por uma base fibrosa com “placas” poliméricas sobre esta base de diversos tamanhos, e que há espaços entre estas placas.

A Figura 134 apresenta os EDS realizados em duas regiões da membrana nova.



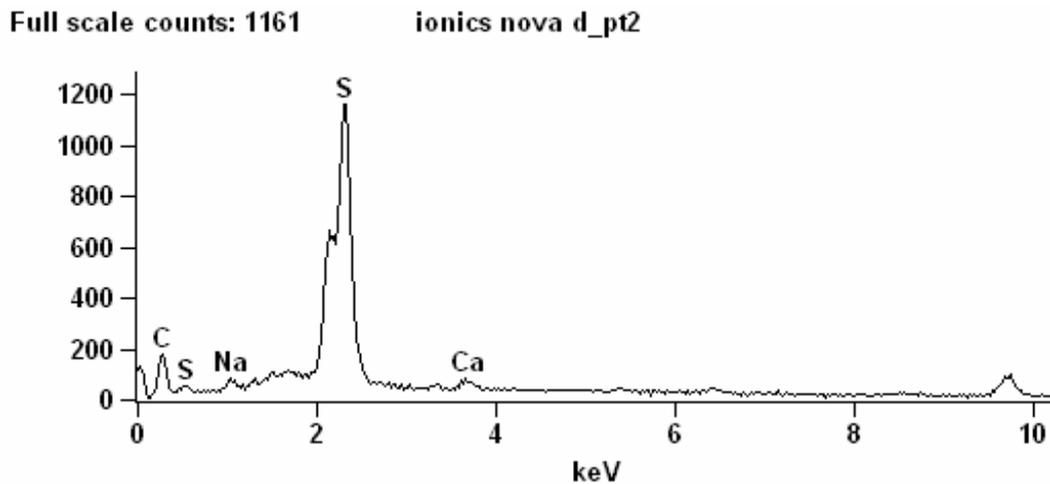


Figura 134- EDS em duas regiões da membrana Ionics MC-67 HMR nova.

Nota-se que a membrana é composta basicamente de carbono, enxofre, sódio e cálcio e que os EDS são praticamente iguais, independente do ponto da membrana onde foi feito o EDS.

6.2.5.2 Membrana Ionics 67 HMR depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

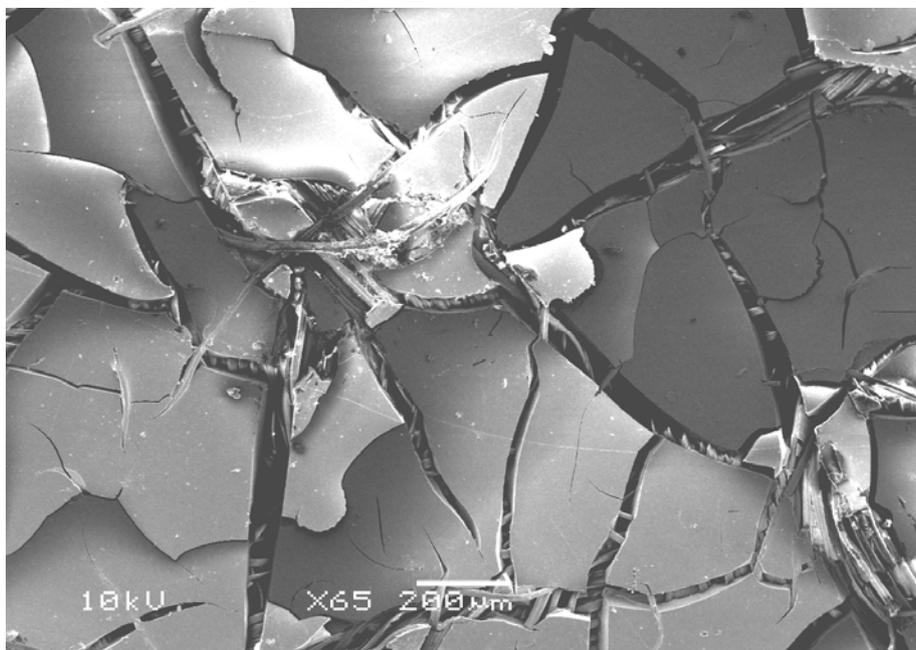


Figura 135- Micrografia da membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que depois de 15 dias a membrana já começa a apresentar deterioração em alguns pontos, apresentando alguma incrustação sobre esta.

A Figura 136 apresenta os EDS realizados em três regiões desta membrana.

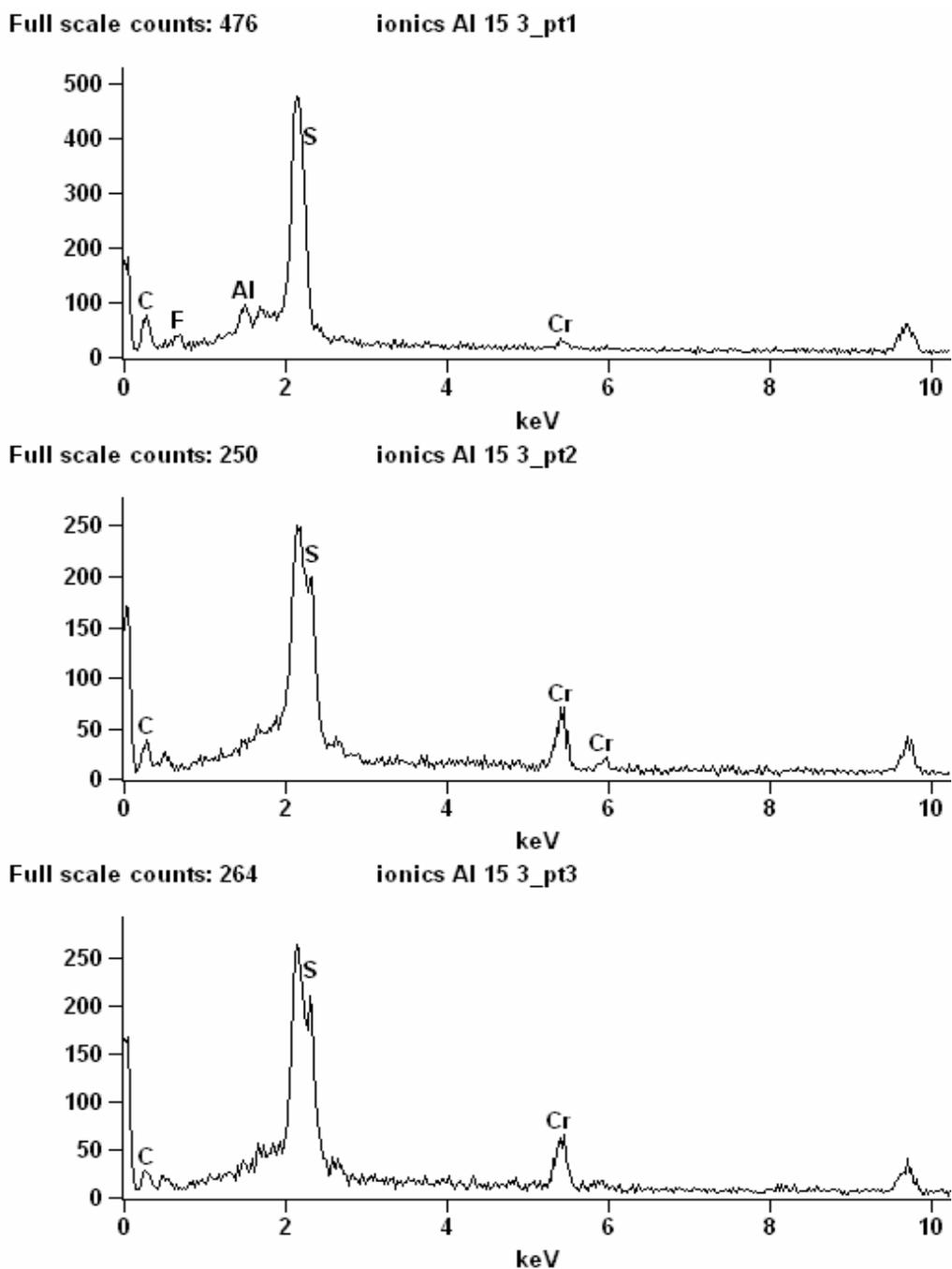


Figura 136- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

6.2.5.3 Membrana Ionics 67 HMR depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

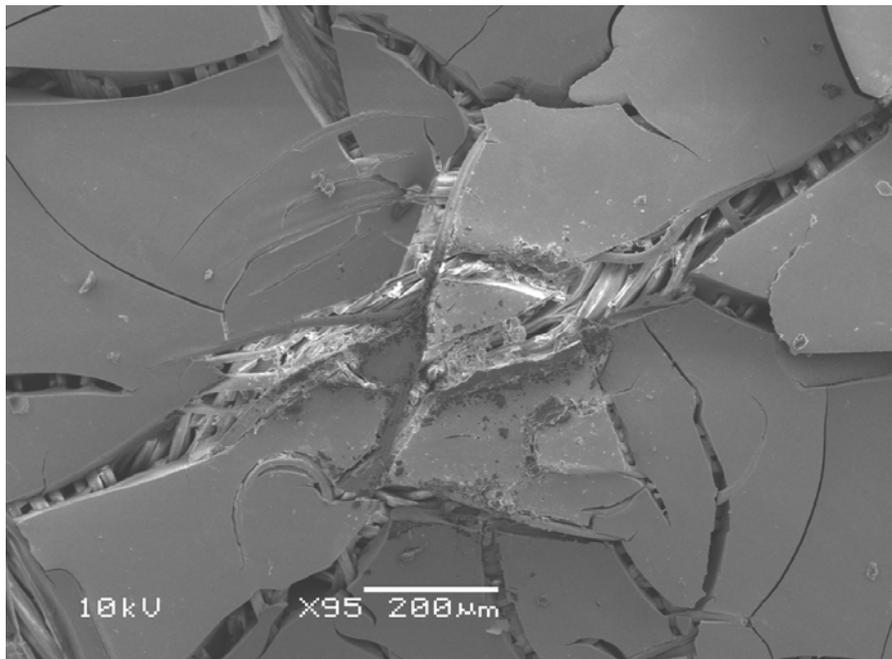
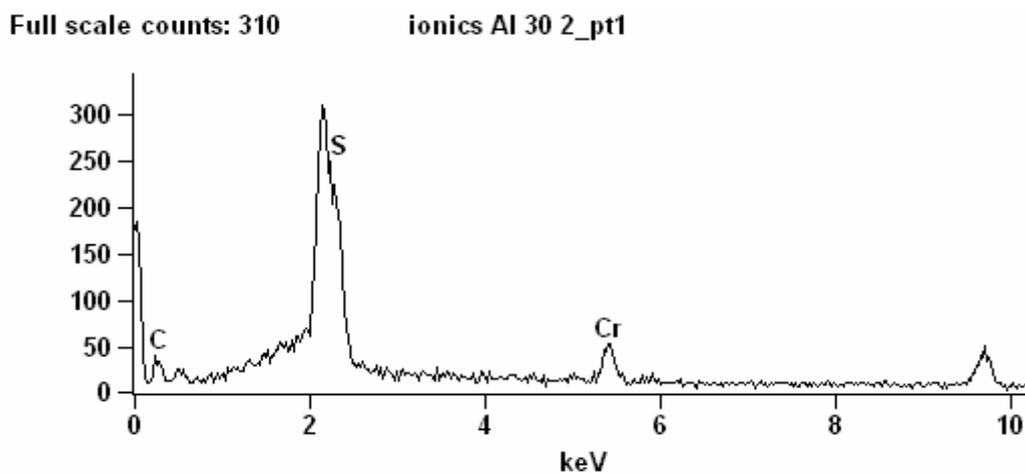


Figura 137- Micrografia da membrana Ionics MC-67 HMR depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

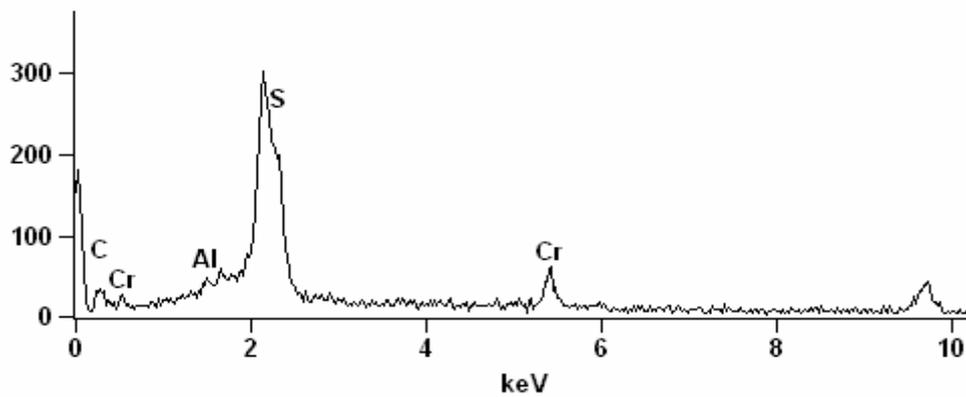
Observa-se que depois de 30 dias a deterioração da membrana foi maior, apresentando defeitos em diversos pontos de sua estrutura.

A Figura 138 apresenta os EDS realizados em três pontos desta membrana.



Full scale counts: 302

ionics Al 30 2_pt2



Full scale counts: 342

ionics Al 30 2_pt3

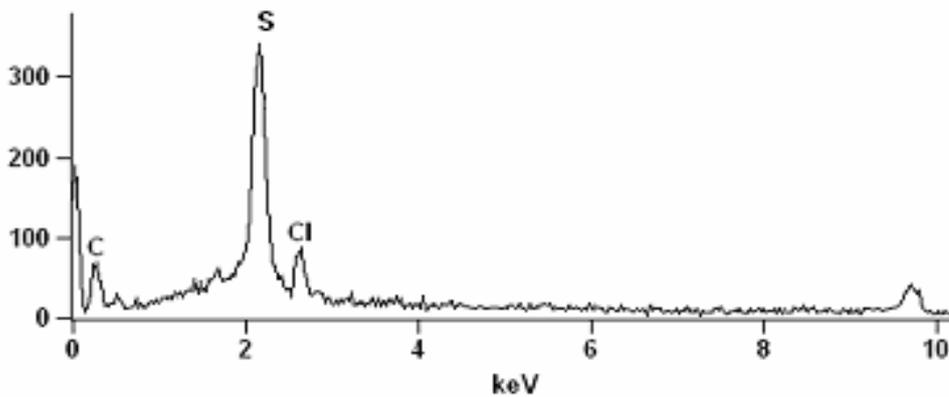


Figura 138- EDS em três pontos diferentes da membrana Ionics depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se observar que houve incorporação de cromo, cloro e alumínio, mas os picos desses elementos não se apresentaram em todas regiões, demonstrando que a incorporação destes elementos é pontual na membrana.

6.2.5.4 Membrana Ionics 67 HMR depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

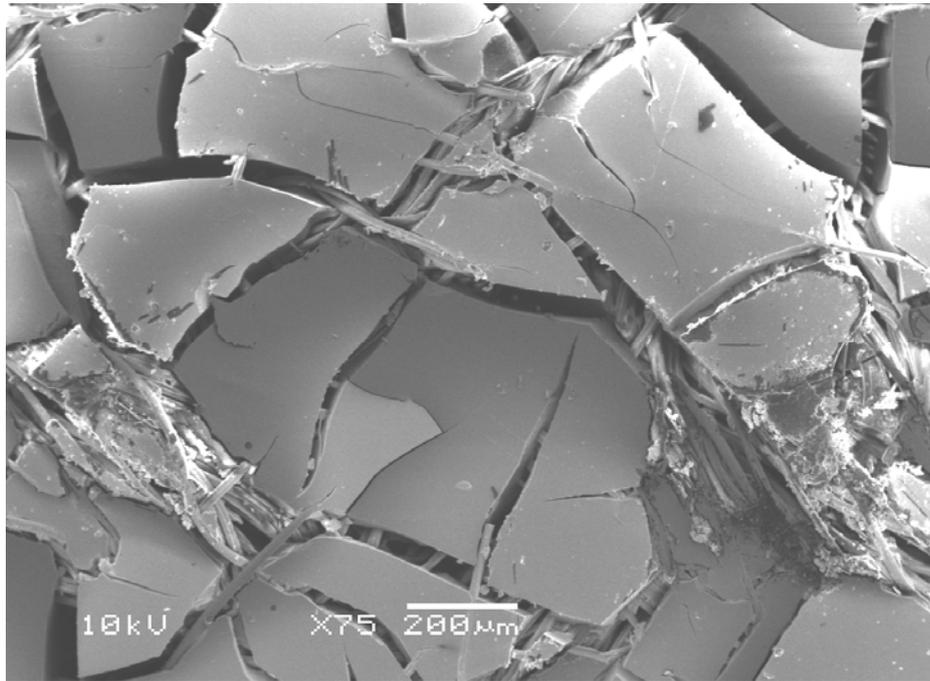
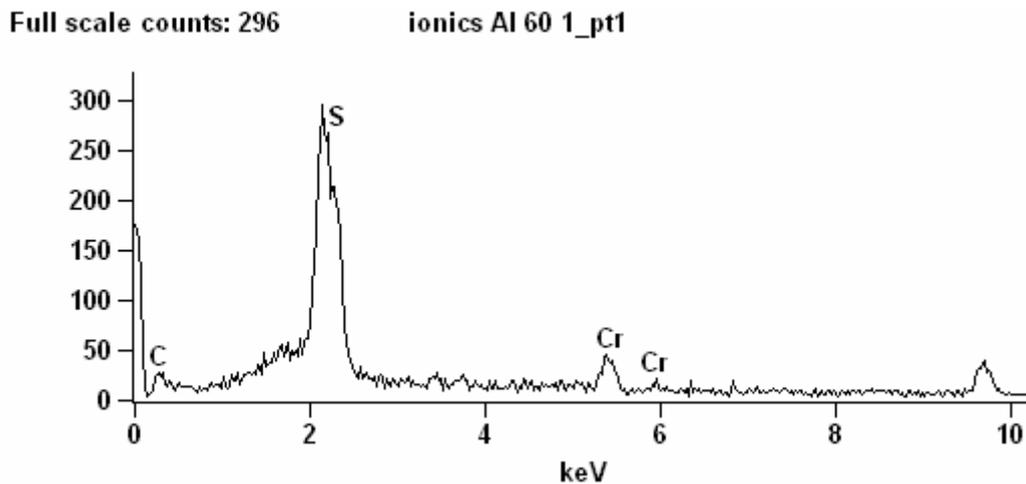


Figura 139- Micrografia da membrana Ionics MC-67 HMR depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se observar que depois de 60 dias mergulhada no banho de cromo a membrana apresentou deterioração em diversos pontos. Em alguns desses pontos há completa destruição da estrutura da membrana.

A Figura 140 apresenta os EDS realizados em três regiões desta membrana.



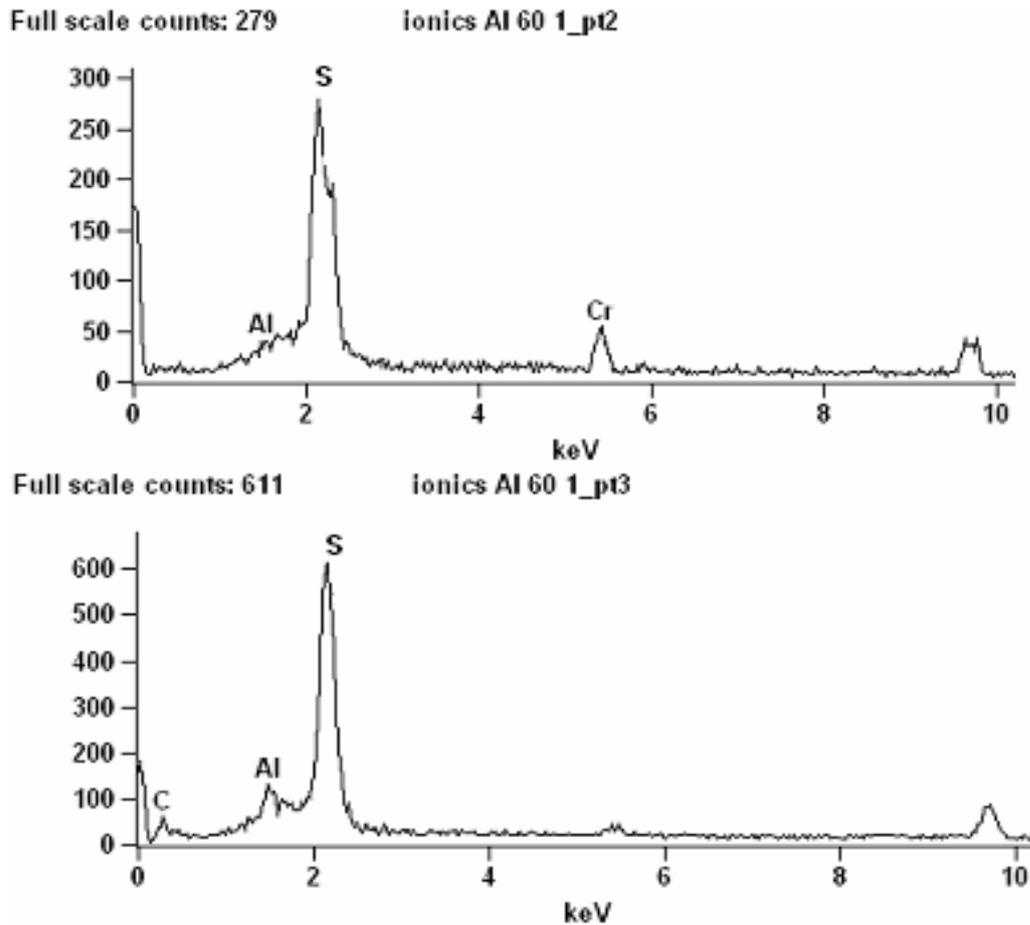


Figura 140- EDS em três regiões diferentes da membrana Ionics depois de 60 dias imersa no banho de cromo com Al(III).

Das três regiões analisadas, duas apresentaram os picos do alumínio e do cromo. A membrana depois de 60 dias apresentou deterioração, mas os pontos onde a membrana não estava deteriorada houve incorporação tanto de alumínio quanto de cromo.

6.2.5.5 Membrana Ionics 67 HMR depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

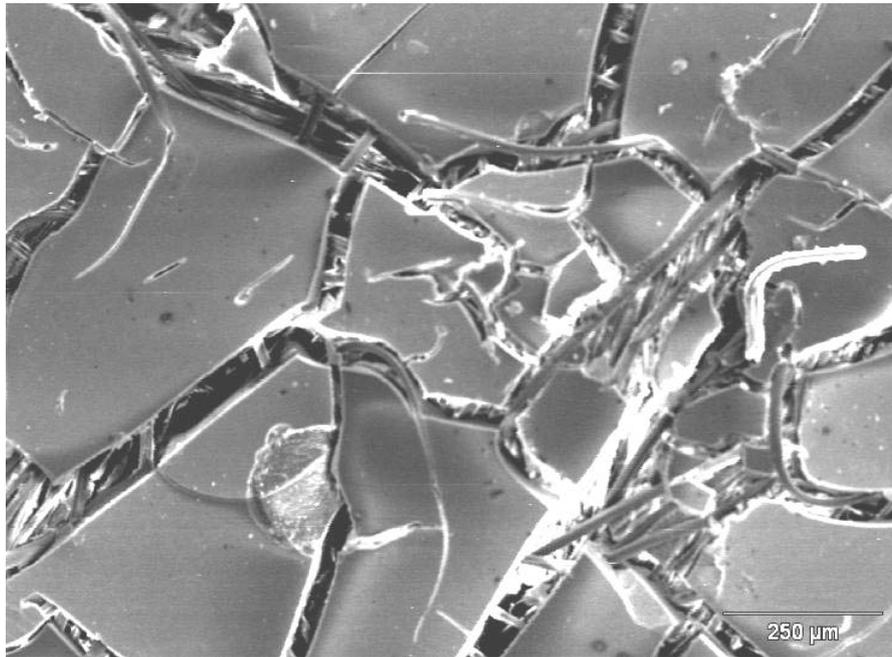
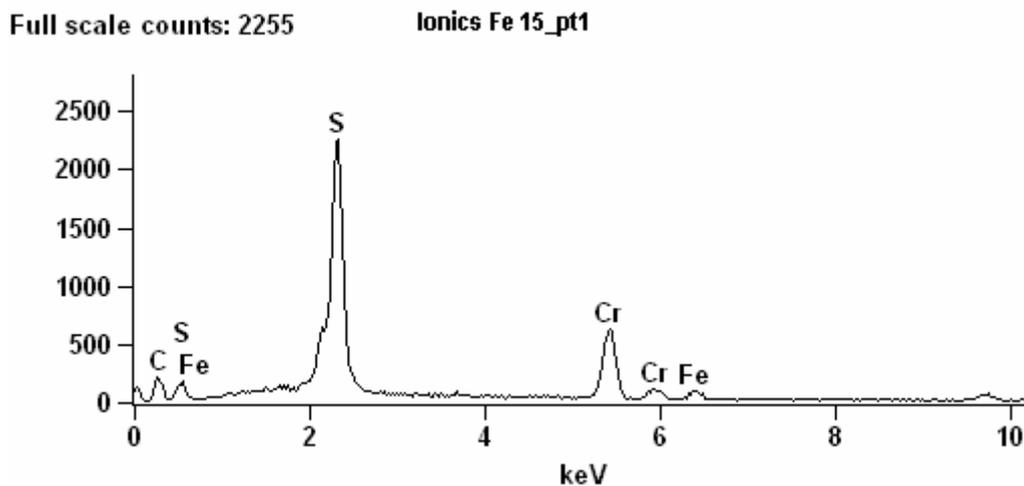


Figura 141- Membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

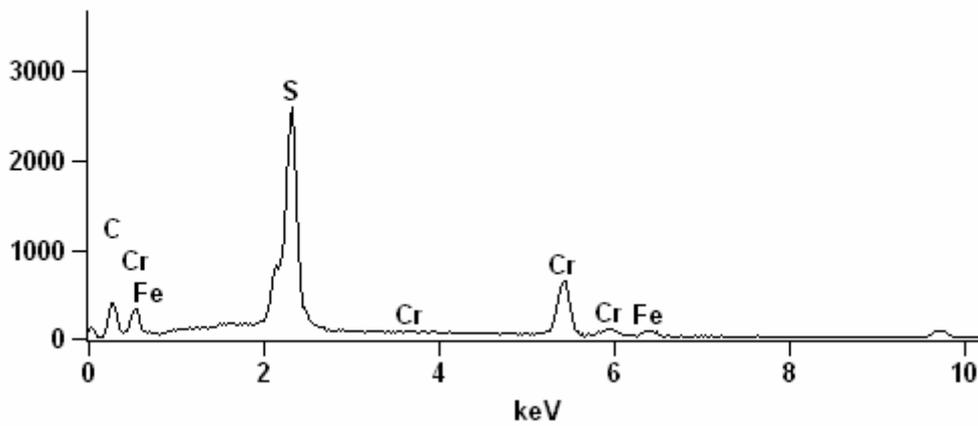
Observa-se já uma deterioração da membrana em alguns pontos, estando quebradiça e aparecendo bastante as fibras da membrana.

A Figura 142 mostra os EDS realizados em três pontos da membrana.



Full scale counts: 2590

Ionics Fe 15_pt2



Full scale counts: 1003

Ionics Fe 15_pt3

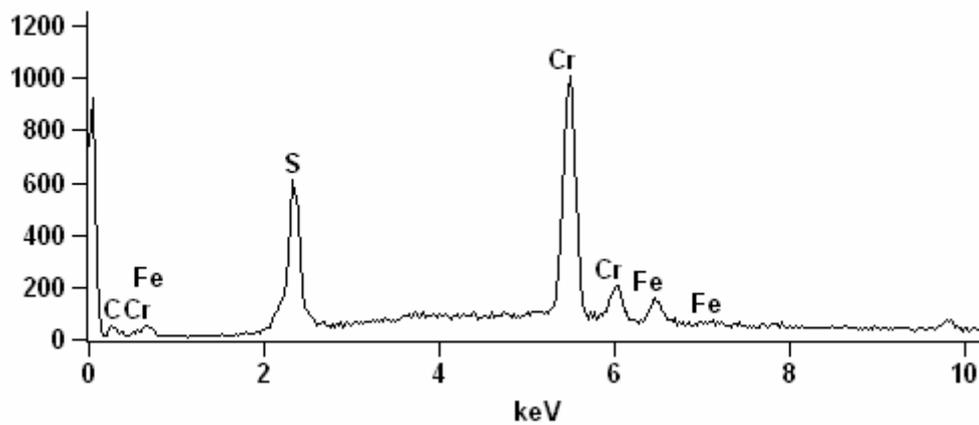


Figura 142- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que houve incorporação de ferro e cromo em todas as regiões analisadas. Os elementos enxofre e carbono os quais aparecem nos EDS são da própria estrutura da membrana.

6.2.5.6 Membrana Ionics 67 HMR depois de 30 dias imersa no banho de cromo com ferro.

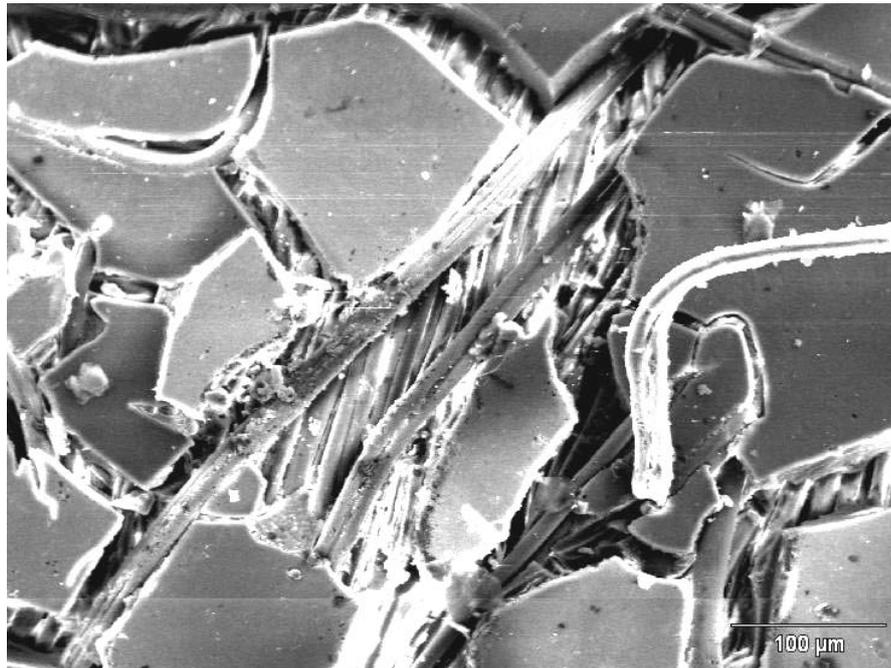
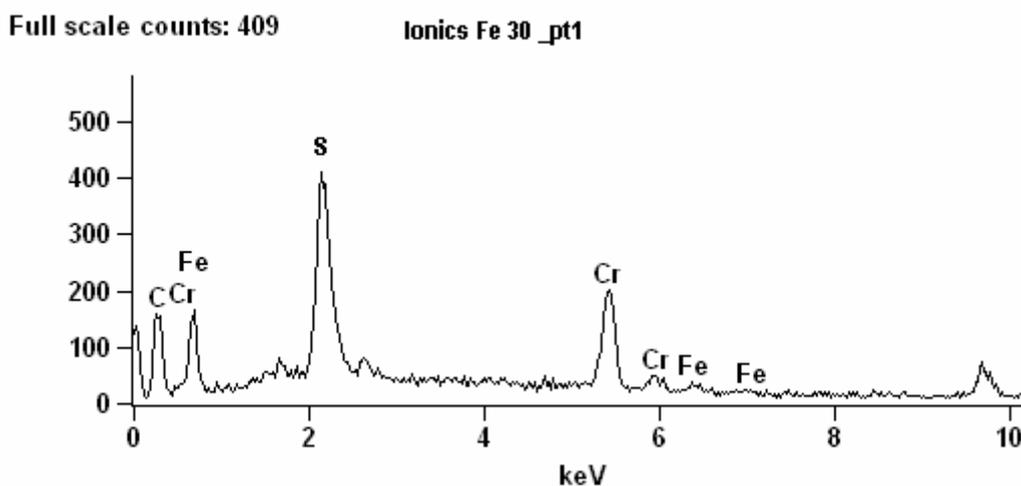


Figura 143- Membrana Ionics depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

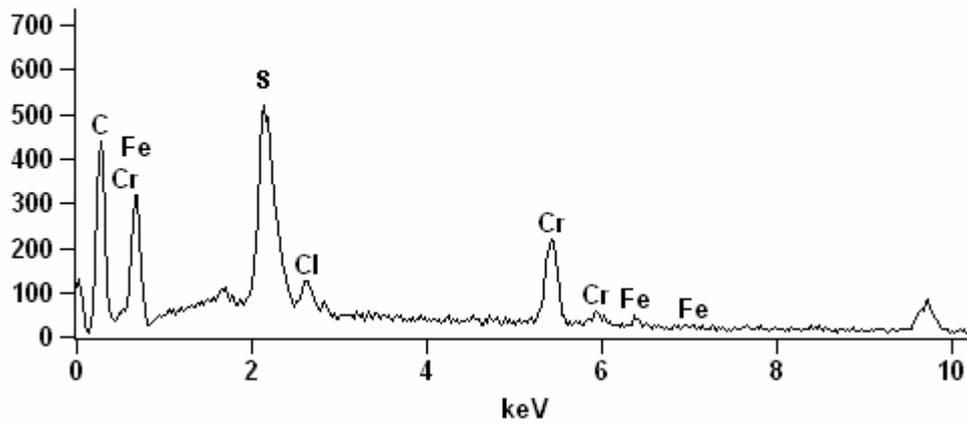
Pode-se observar uma maior deterioração da membrana após 30 dias. A membrana está com a estrutura bem mais quebradiça e as fibras da membrana já aparecem bem mais.

A Figura 144 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



Full scale counts: 519

Ionics Fe 30 _pt2



Full scale counts: 436

Ionics Fe 30_pt3

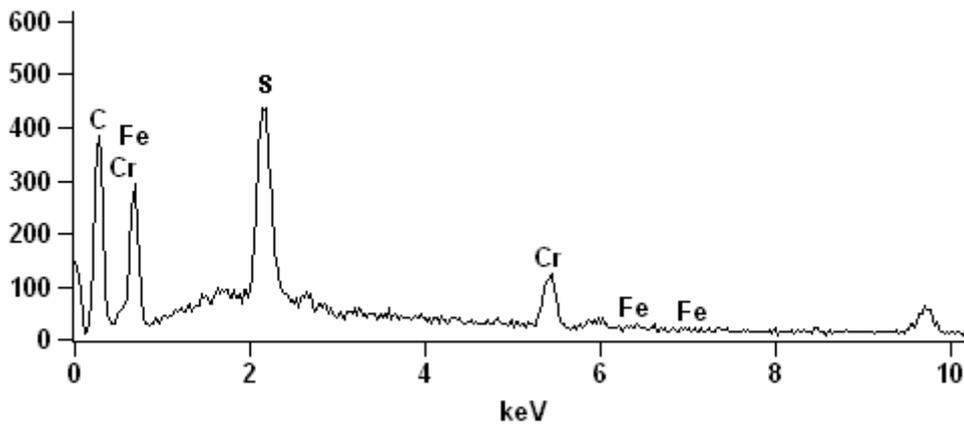


Figura 144- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar que houve incorporação do ferro e do cromo. O pico elevado do carbono se deve ao fato dessa amostra ter sido metalizada com ouro e carbono para evitar o “carregamento da membrana”. Os elementos carbono e enxofre são elementos que compõem a membrana.

6.2.5.7 Membrana Ionics 67HMR depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

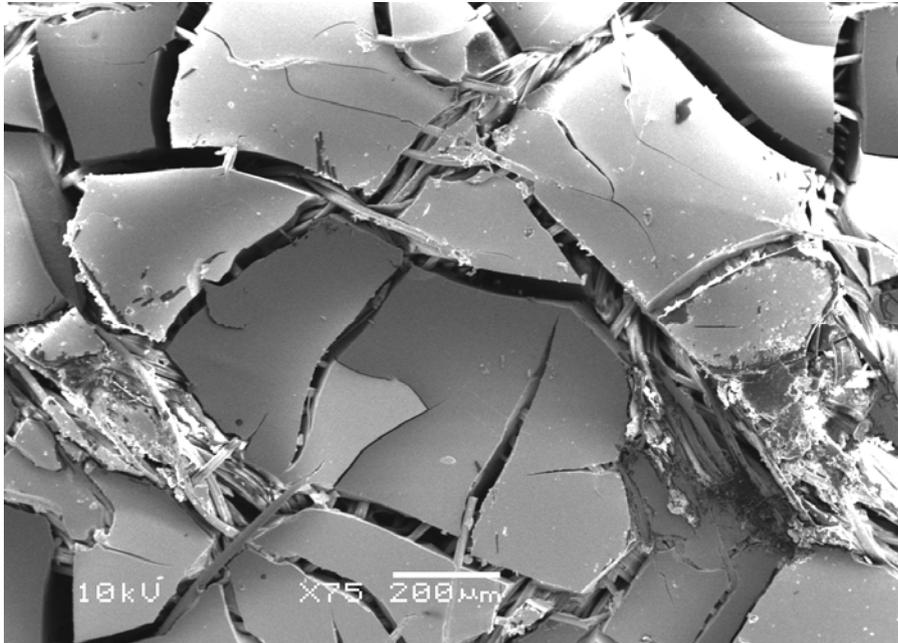
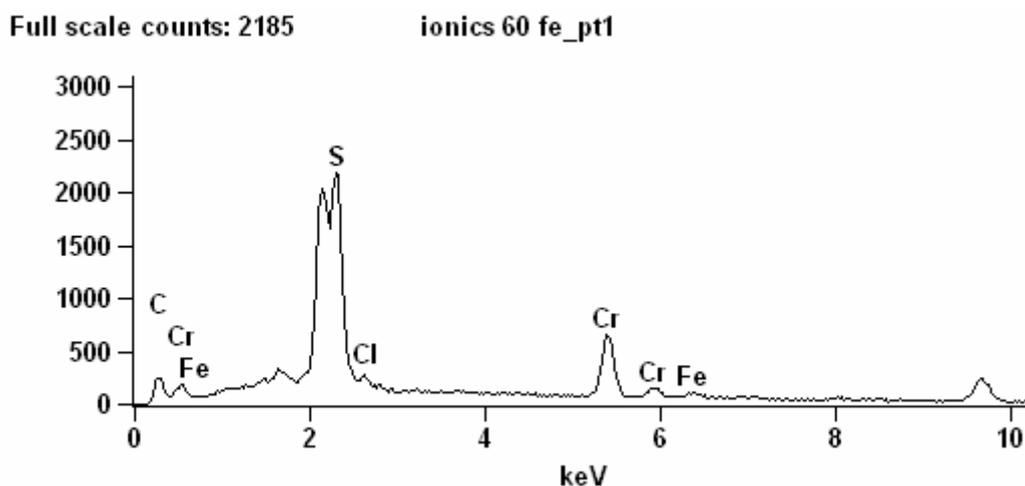


Figura 145- Membrana Ionics depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pode-se observar grande deterioração da membrana, em muitos pontos já aparecendo as fibras da membrana.

Comparando-se todas as micrografias apresentadas para esta membrana pode-se concluir que a deterioração desta já iniciou depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo. Essa “quebra” da membrana não é vista a olho nu.

A Figura 146 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



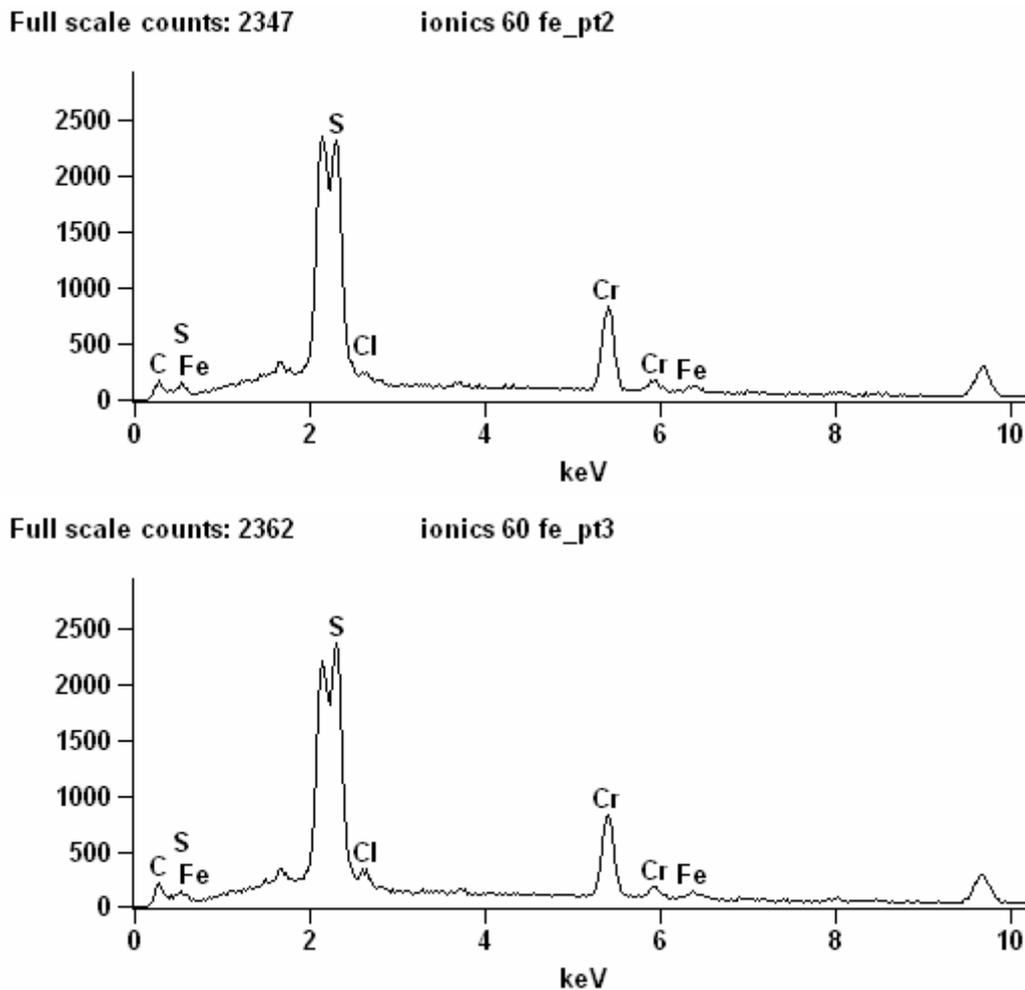


Figura 146- EDS em três regiões da membrana Ionics depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Pelos EDS nota-se que houve incorporação de ferro, cloro e cromo na membrana. Os elementos enxofre e carbono fazem parte da estrutura da membrana.

6.2.6 Membrana Selemion CMT

6.2.6.1 Membrana CMT nova

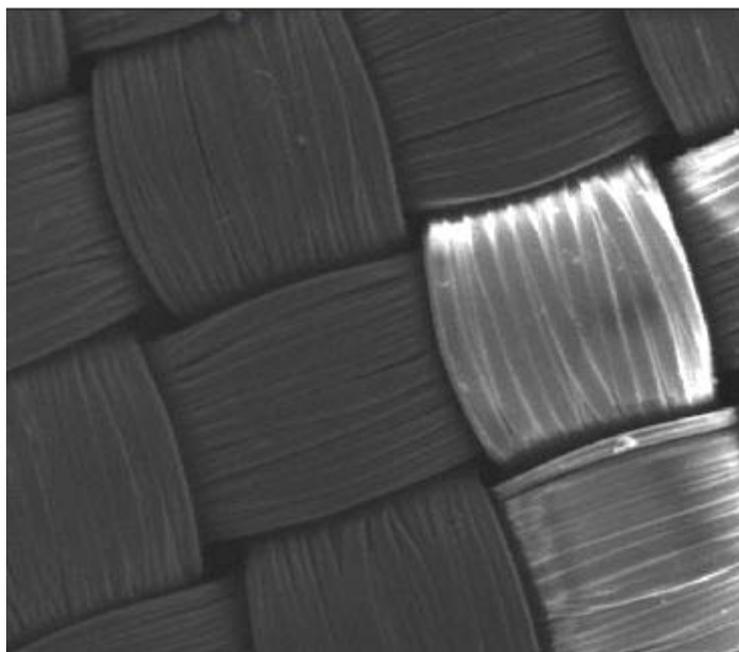


Figura 147- Microscopia da membrana CMT nova.

Observa-se que a membrana é toda trançada e bem semelhante a membrana CMV. Da literatura [138] sabe-se que esta membrana é homogênea à base de estireno/divinilbenzeno. Os pontos mais claros que aparecem na figura são devido ao fenômeno de “carregamento” da membrana, que ocorre em algumas membranas quando são metalizadas apenas em ouro ou quando não são metalizadas.

A Figura 148 apresenta os EDS realizados para a membrana nova.

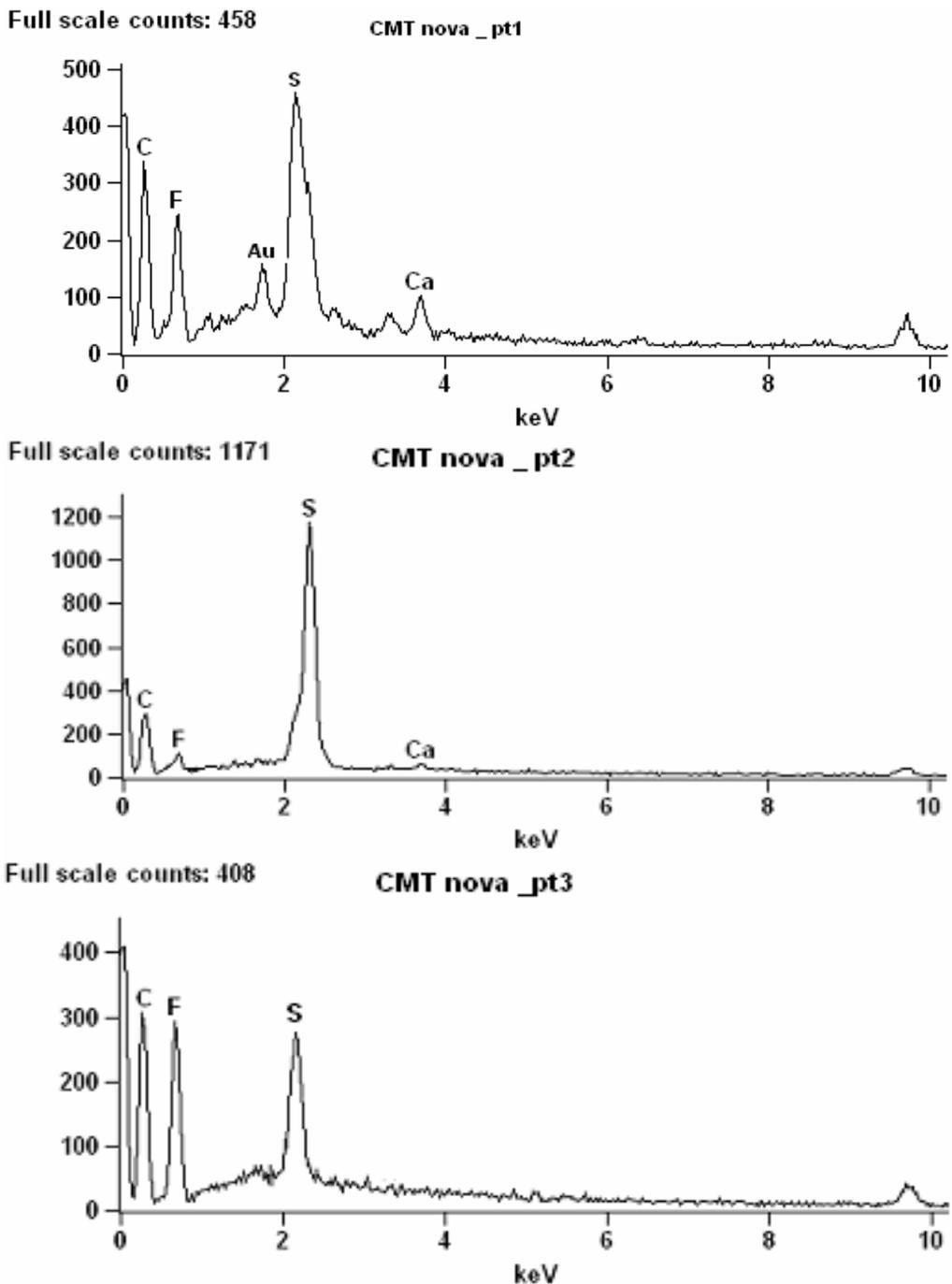


Figura 148- EDS em três pontos diferentes da membrana CMT nova.

Observa-se que a membrana é composta basicamente de carbono, enxofre e flúor. Em um dos pontos analisados apareceu um pico de sódio. Dependendo do ponto onde foi analisado, o pico do flúor parece bem mais saliente.

6.2.6.2 Membrana Selemion CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

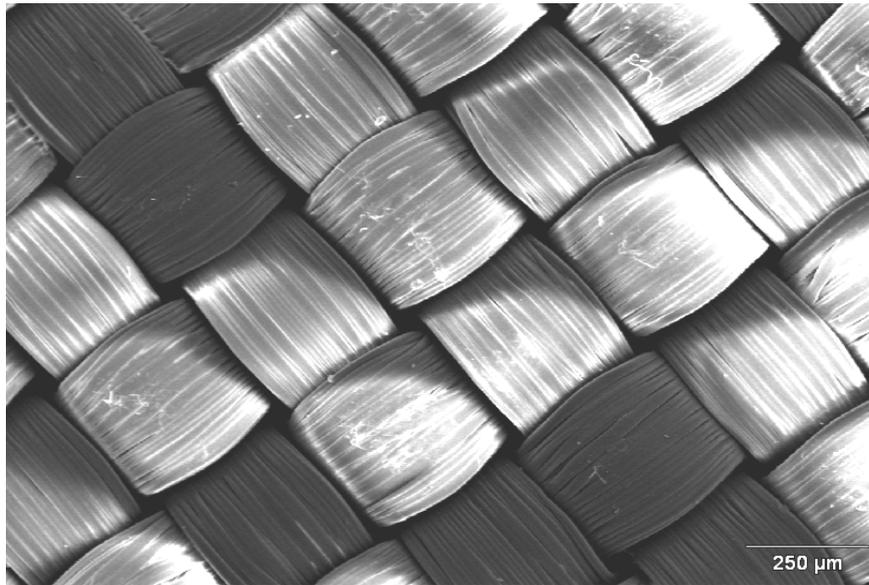
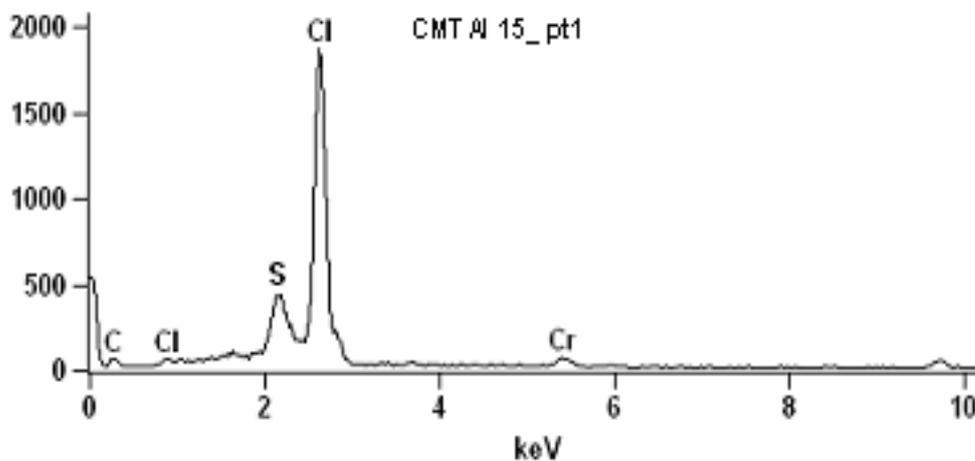


Figura 149- Micrografia da membrana CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se notar que em alguns pontos a membrana começa a mostrar fissuras. Os pontos mais claros ocorrem porque a membrana ficava “carregada” então aparecem pontos mais claros e outros mais escuros. A Figura 150 apresenta os EDS realizados em duas regiões desta membrana.



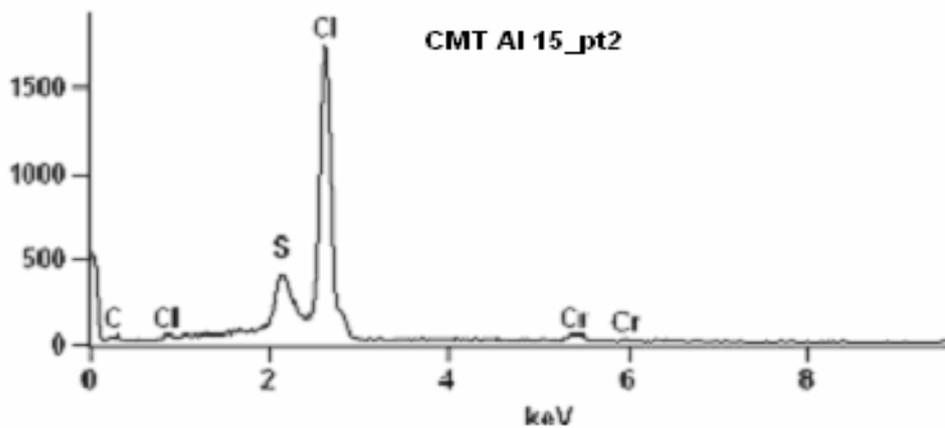


Figura 150- EDS realizado em duas regiões da membrana CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se notar que os EDS nos dois pontos da membrana são bastante semelhantes, apenas no segundo ponto apareceu um pico a mais de cromo, mostrando que este se incorpora à membrana. O ferro não apareceu incorporado à membrana.

6.2.6.3 Membrana Selemion CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

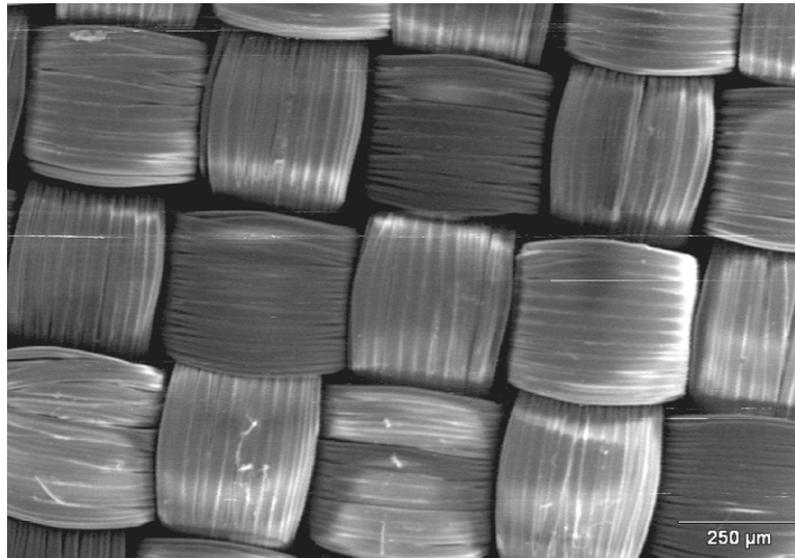
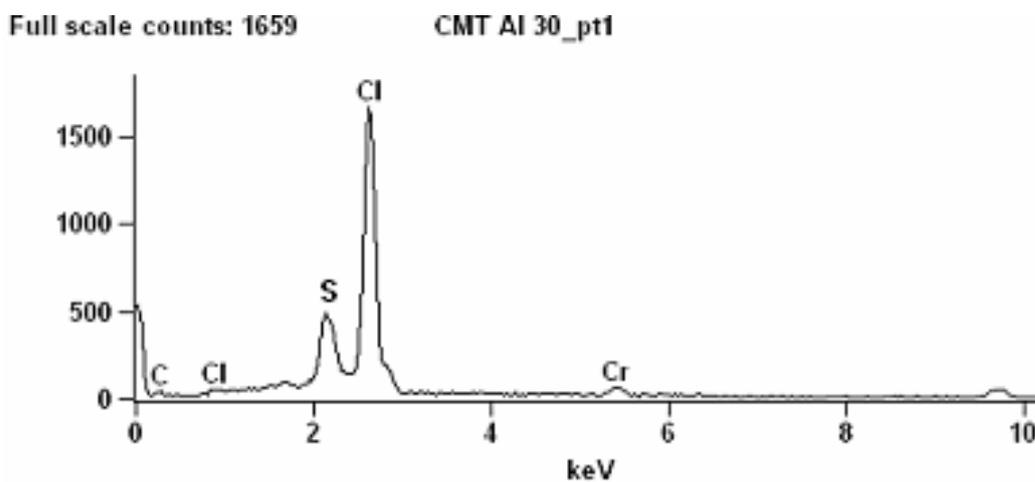


Figura 151- Micrografia da membrana CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo com alumínio

Nota-se que não há aumento de fissuras na membrana, passado mais 15 dias mergulhado no banho de cromo, caracterizando-se que até 30 dias a membrana não sofreu praticamente avarias.

A Figura 152 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



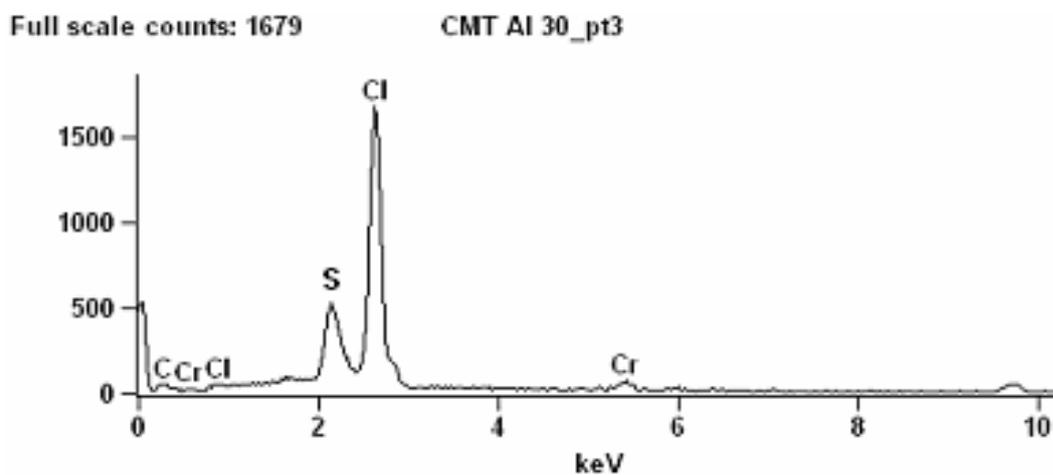
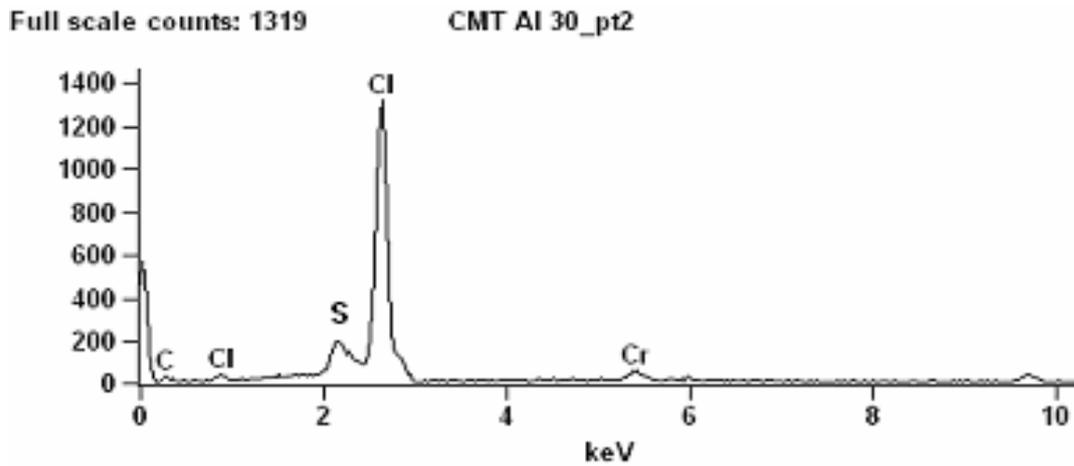


Figura 152- EDS em 3 pontos diferentes da membrana CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se notar que os EDS realizados nas três regiões diferentes da membrana foram praticamente iguais, no qual em nenhum aparece o íon alumínio, indicando que este não fica incorporado à membrana. O cromo sempre aparece incorporado à membrana.

6.2.6.4 Membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

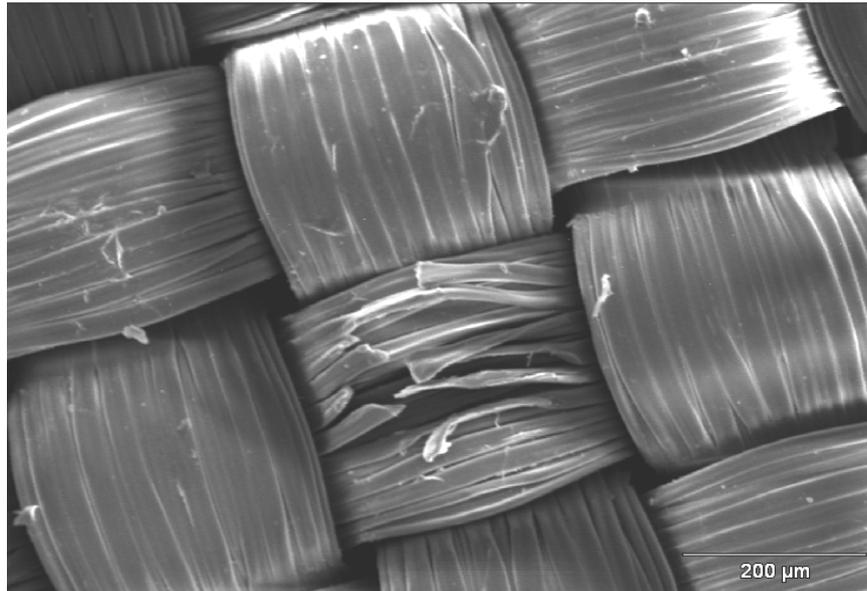
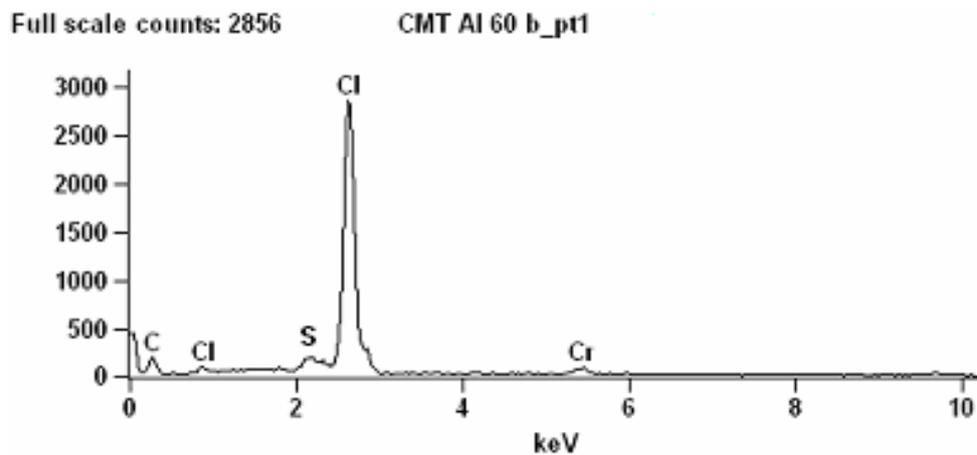


Figura 153- Micrografia da membrana CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se notar que após 60 dias já aparece destruição da estrutura da membrana. O rompimento da membrana se dá no meio de uma das estruturas.

A Figura 154 apresenta os EDS realizados em duas regiões da membrana.



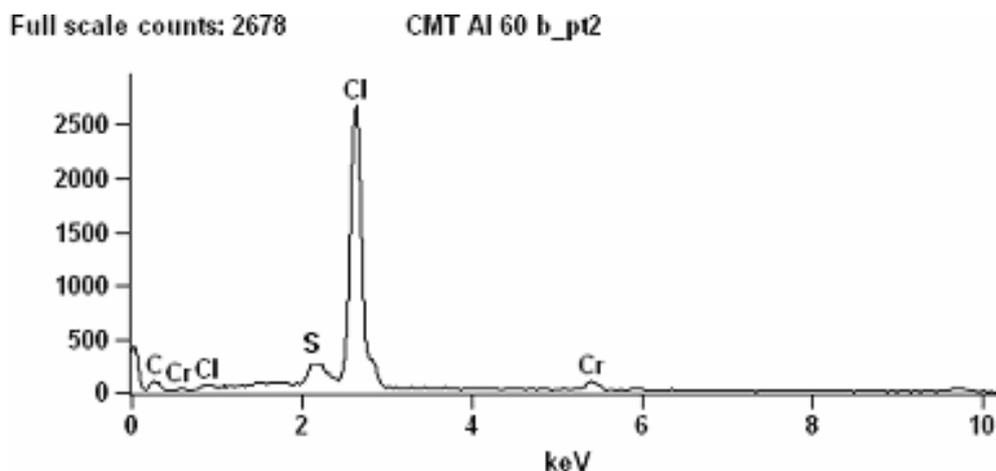


Figura 154- EDS em duas regiões da membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo com alumínio.

Nota-se que não houve incorporação do alumínio na membrana, apenas o cromo se incorporou. O pico do cloro se refere ao cloreto de cromo(III) utilizado na preparação do banho.

6.2.6.5 Membrana Selemion CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

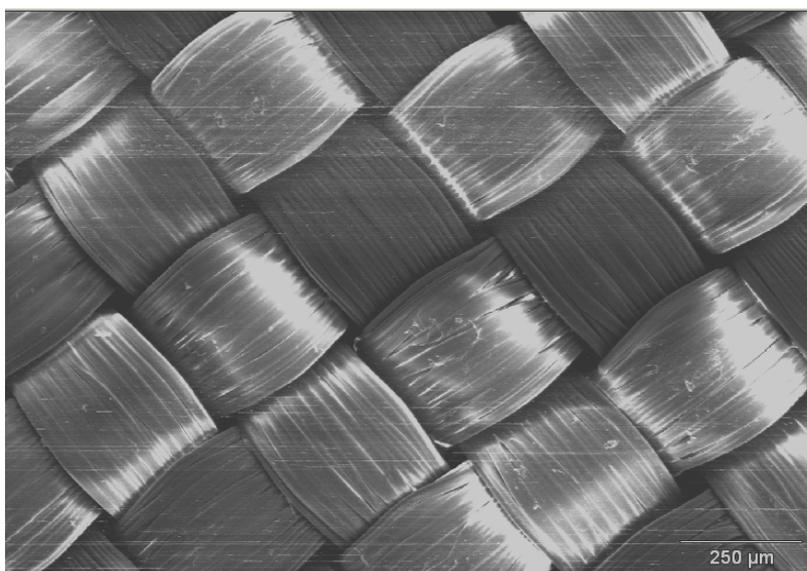


Figura 155- Micrografia da membrana CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Nota-se que a membrana já começa a apresentar algumas fissuras na sua estrutura após 15 dias, mas aparentemente não há deterioração da membrana.

A Figura 156 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.

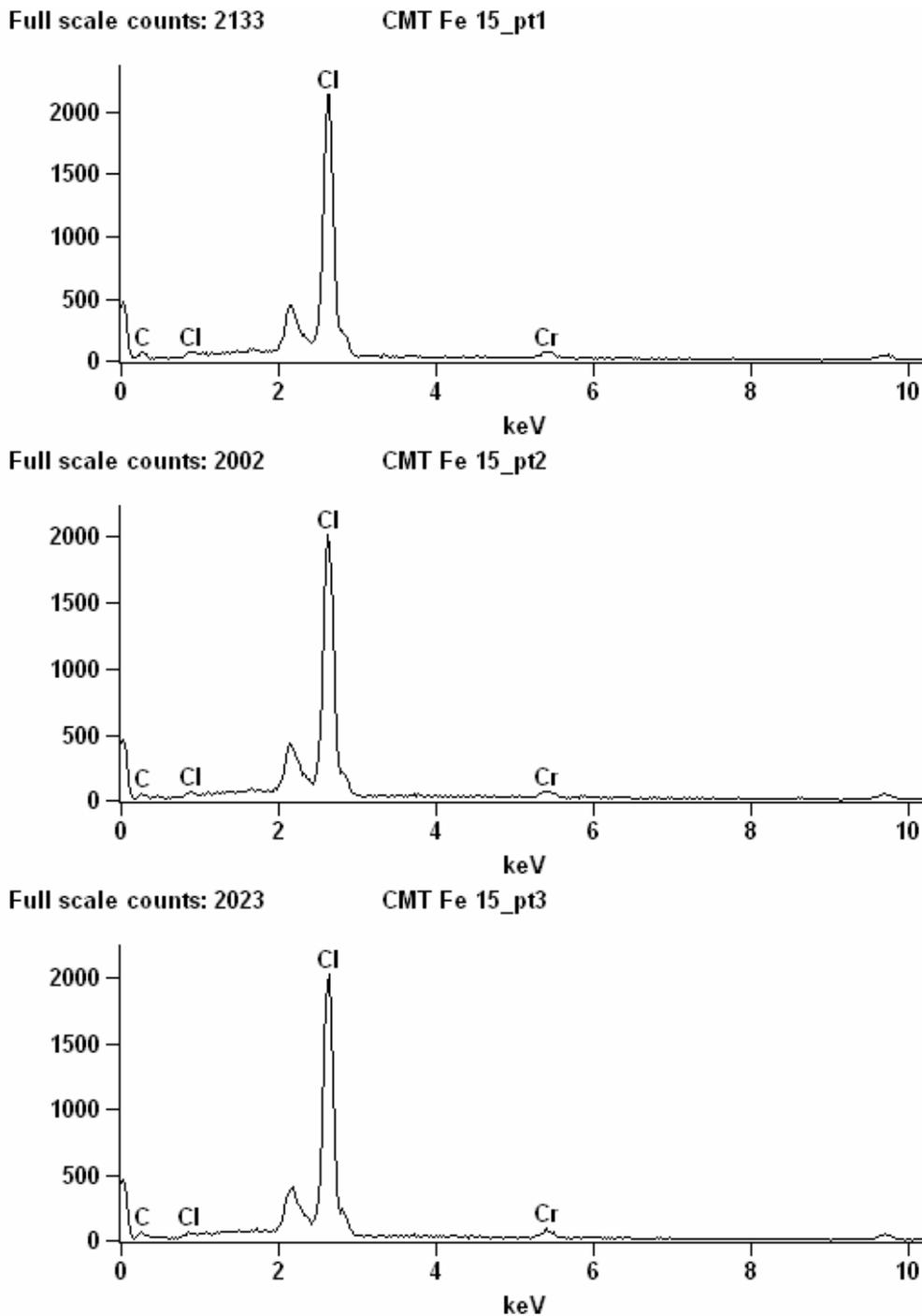


Figura 156- EDS da membrana Selemion CMT depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Nota-se que nos três pontos onde foi feito o EDS o ferro não se incorporou na membrana, apenas o cromo e que todos os EDS deram exatamente iguais.

6.2.6.6 Membrana Selemion CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

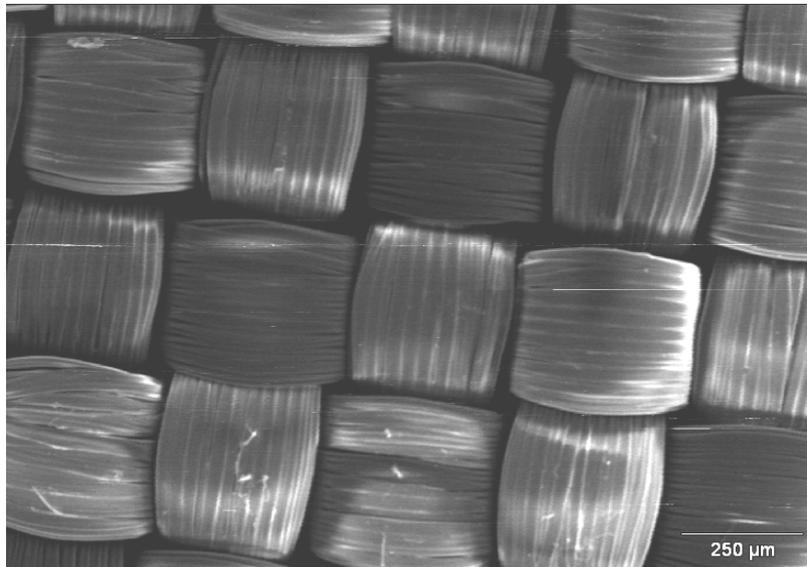
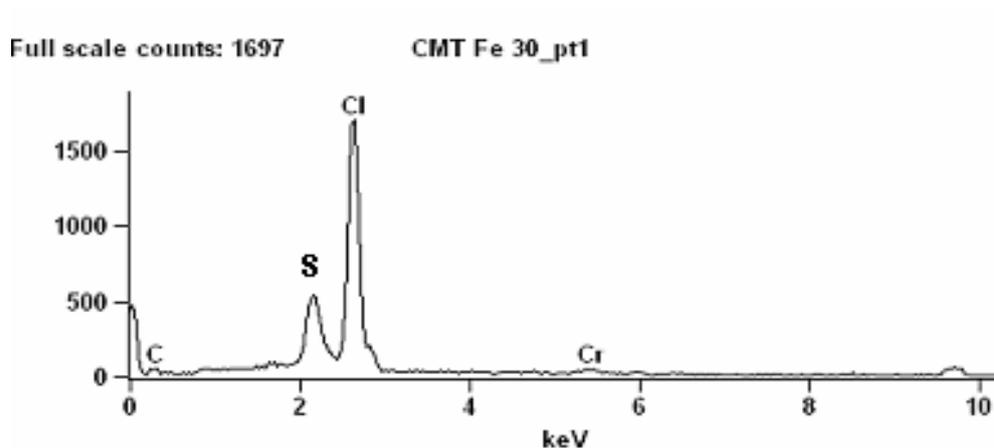


Figura 157- Micrografia da membrana CMT depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Nota-se que não houve um aumento de fissuras com relação à micrografia de 15 dias. A membrana foi muito pouco afetada pelo banho de cromo até este ponto.

A Figura 158 apresenta os EDS realizados em três pontos da membrana.



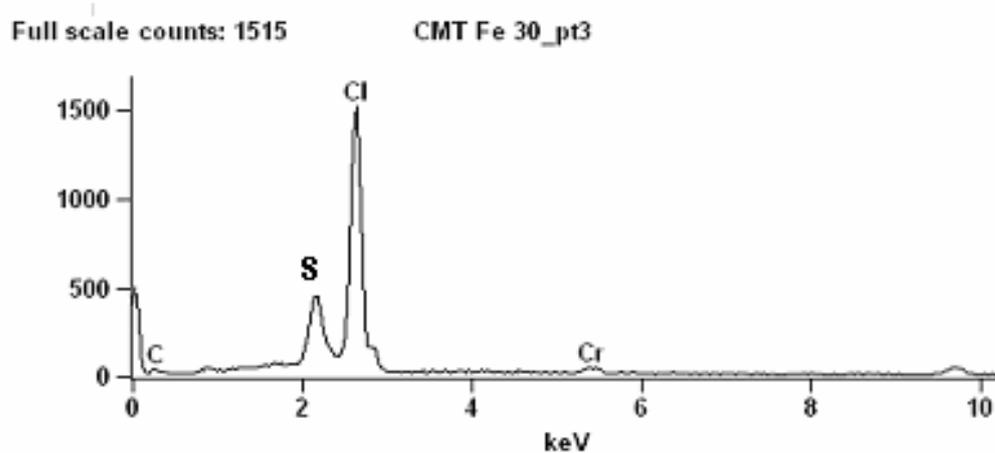
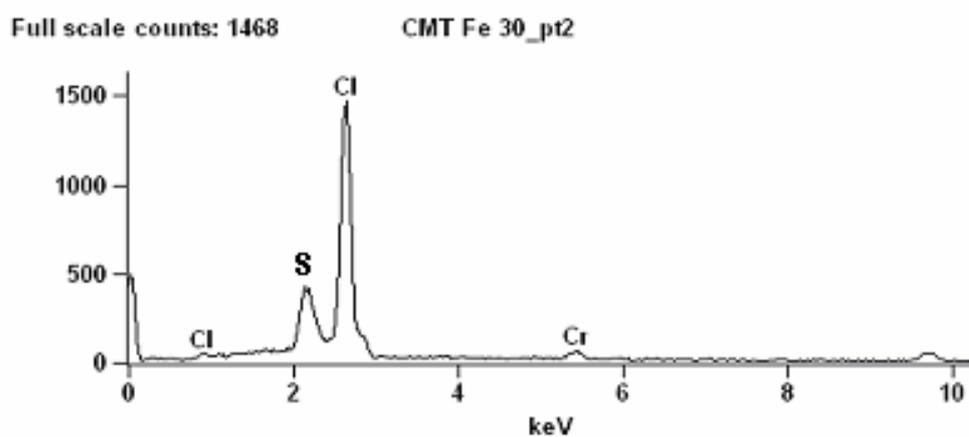


Figura 158- EDS em três regiões da membrana CMT depois de imersa 30 dias no banho de cromo contaminado com ferro.

Nota-se que em 30 dias não houve incorporação de ferro na membrana, novamente apenas o cromo se incorporou, e que em um dos pontos apareceram dois picos de cloro.

6.2.6.7 Membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

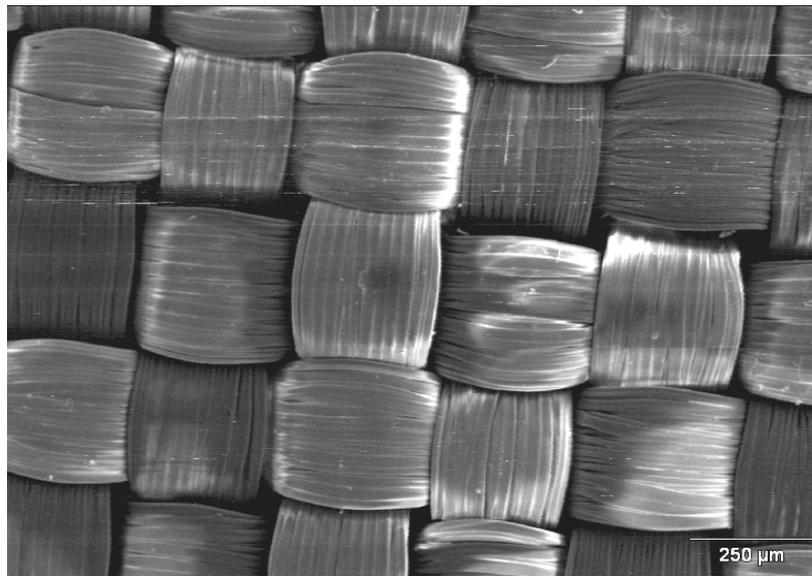
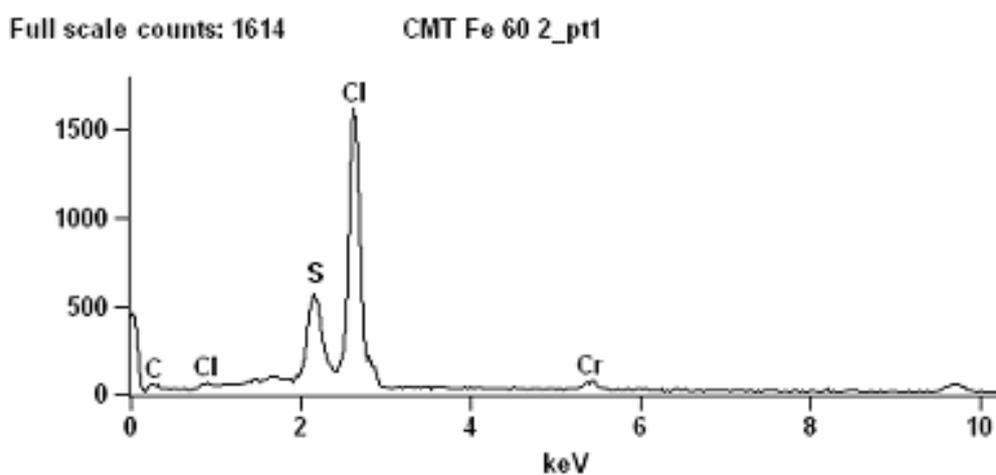


Figura 159- Micrografia da membrana Selemion CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Comparando-se a microscopia da membrana CMT mergulhada no banho de cromo contaminado com Al(III) e Fe(III), nota-se que o íon ferro não destruiu a estrutura da membrana em 60 dias como ocorrido com o alumínio.

A Figura 160 apresenta os EDS em quatro regiões da membrana.



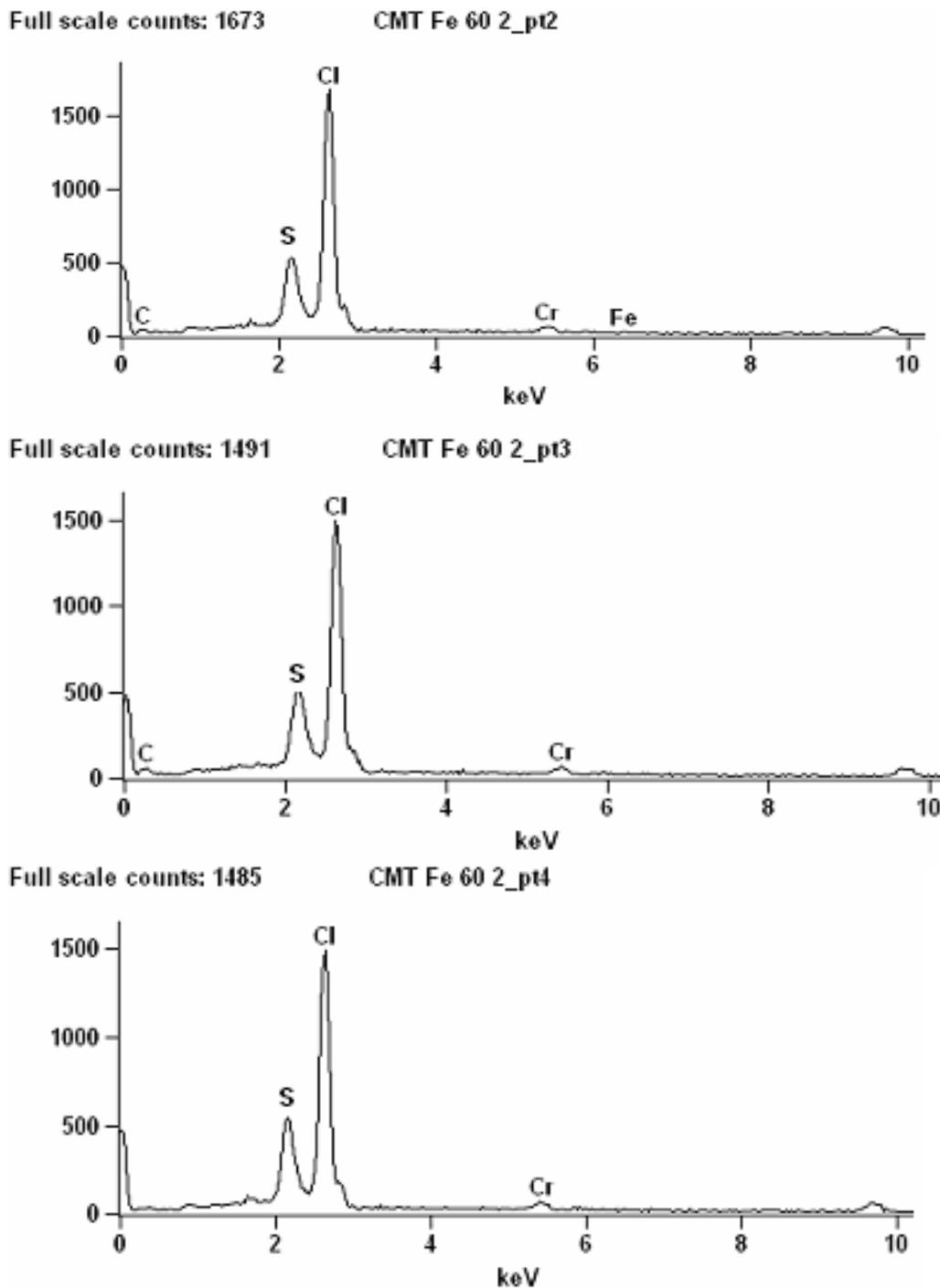


Figura 160- EDS em quatro regiões da membrana CMT depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Nota-se que o íon ferro não foi incorporado à membrana após 60 dias. O cromo apareceu incorporado em todos os pontos analisados.

Comparando-se os EDS dessa membrana nota-se que o ferro não ficou incorporado na membrana em nenhum deles, caracterizando que o ferro não tem tendência a se incorporar nessa membrana.

6.2.7 Membrana PCA – PC-SK

6.2.7.1 Membrana PC-SK Nova

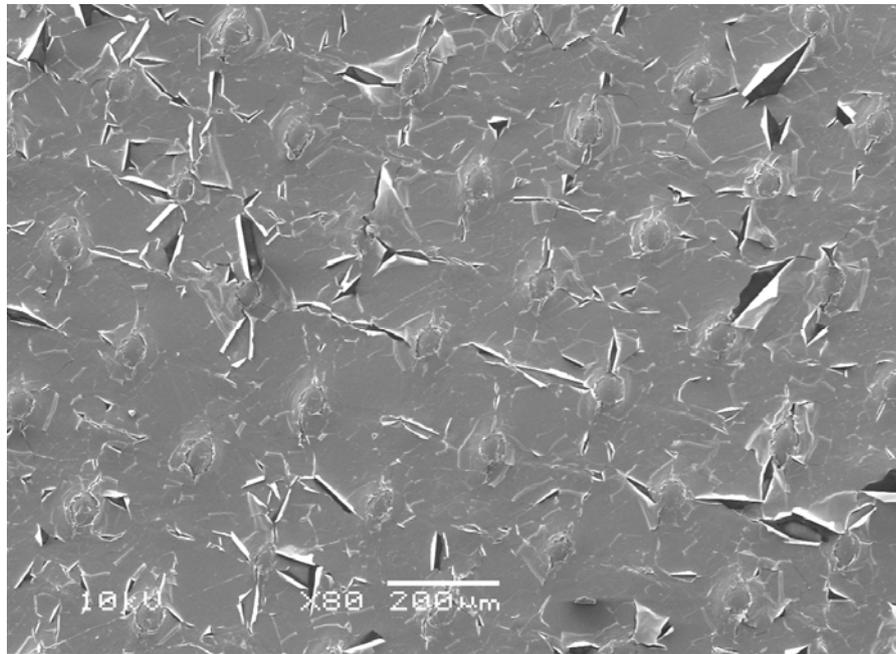


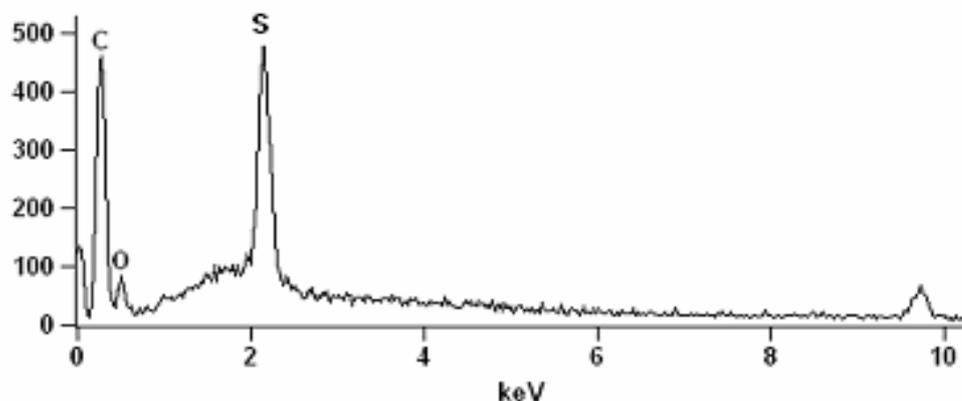
Figura 161- Micrografia da membrana PC-SK nova.

Na bibliografia não consta nada dessa membrana ser homogênea ou heterogênea, mas pela micrografia acredita-se que a membrana seja heterogênea devido aos pontos elevados que seriam as resinas de troca iônica. As fissuras que aparecem na micrografia são devido ao fato da membrana ter sido metalizada com ouro e depois com carbono para evitar o fenômeno de carregamento da membrana. Este procedimento é melhor para membranas mais finas, mas acarreta danos à membrana.

A Figura 162 apresenta os EDS realizados em cinco regiões da membrana.

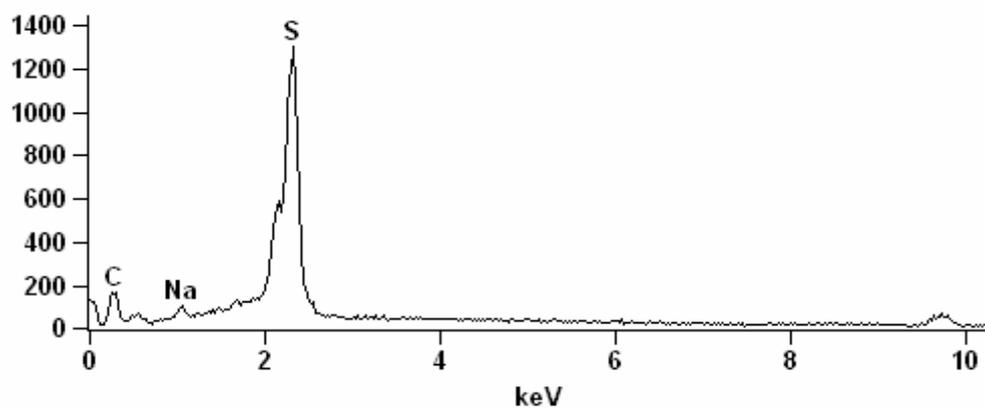
Full scale counts: 477

PCA nova c_pt1



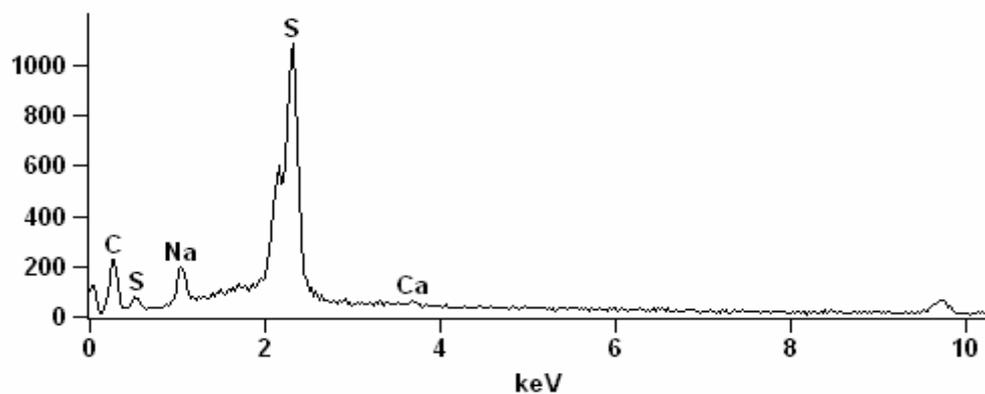
Full scale counts: 1299

PCA nova c_pt2



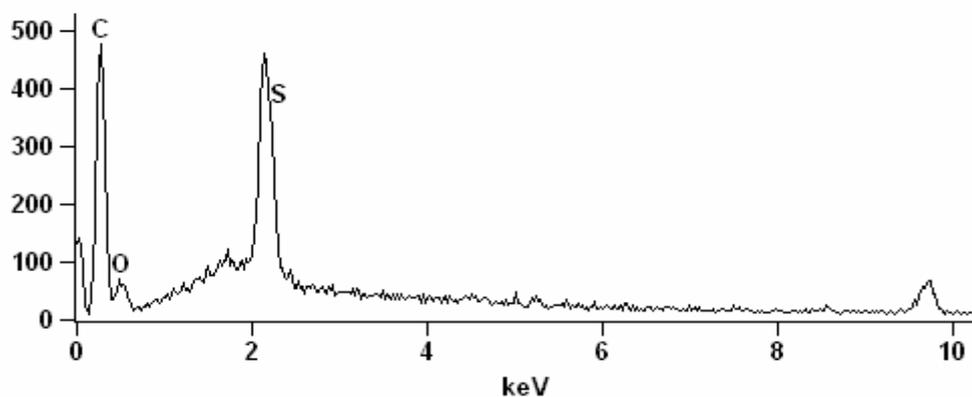
Full scale counts: 1082

PCA nova c_pt3



Full scale counts: 476

PCA nova c_pt4



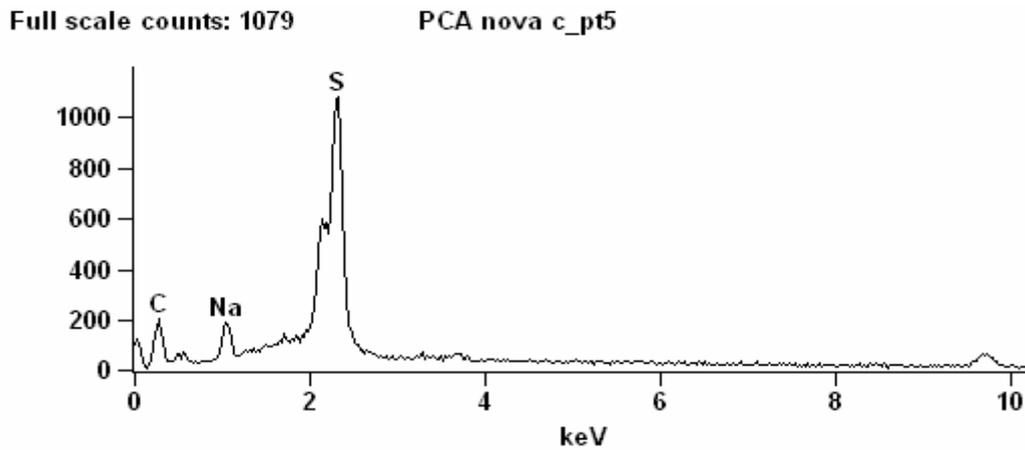


Figura 162- EDS em cinco regiões da membrana PC-SK nova.

Observa-se na membrana nova a presença dos elementos sódio, cálcio, carbono, oxigênio e enxofre.

6.2.7.2 Membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

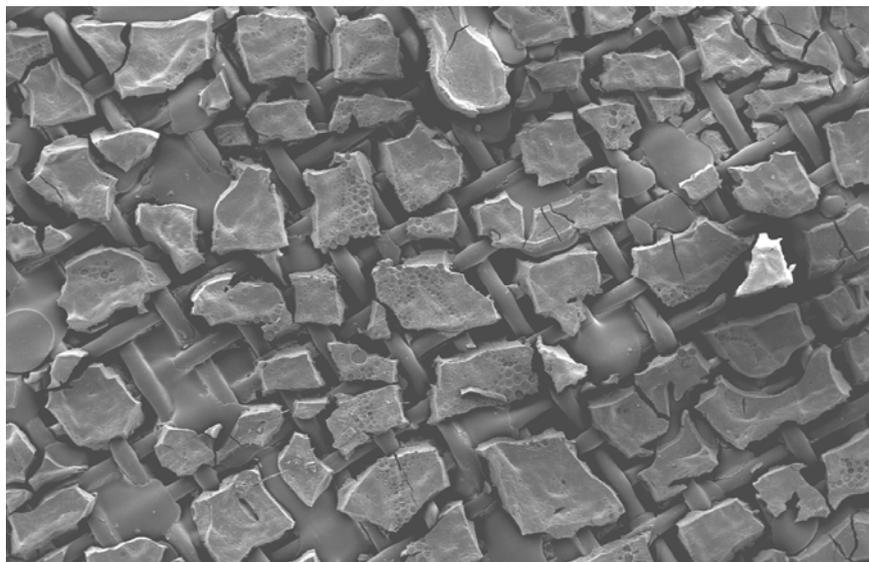


Figura 163- Micrografia da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que a membrana já está deteriorada pelo banho de cromo, estando toda quebradiça e em muitos pontos já aparecendo sua base.

A Figura 164 apresenta os EDS realizados em quatro regiões da membrana.

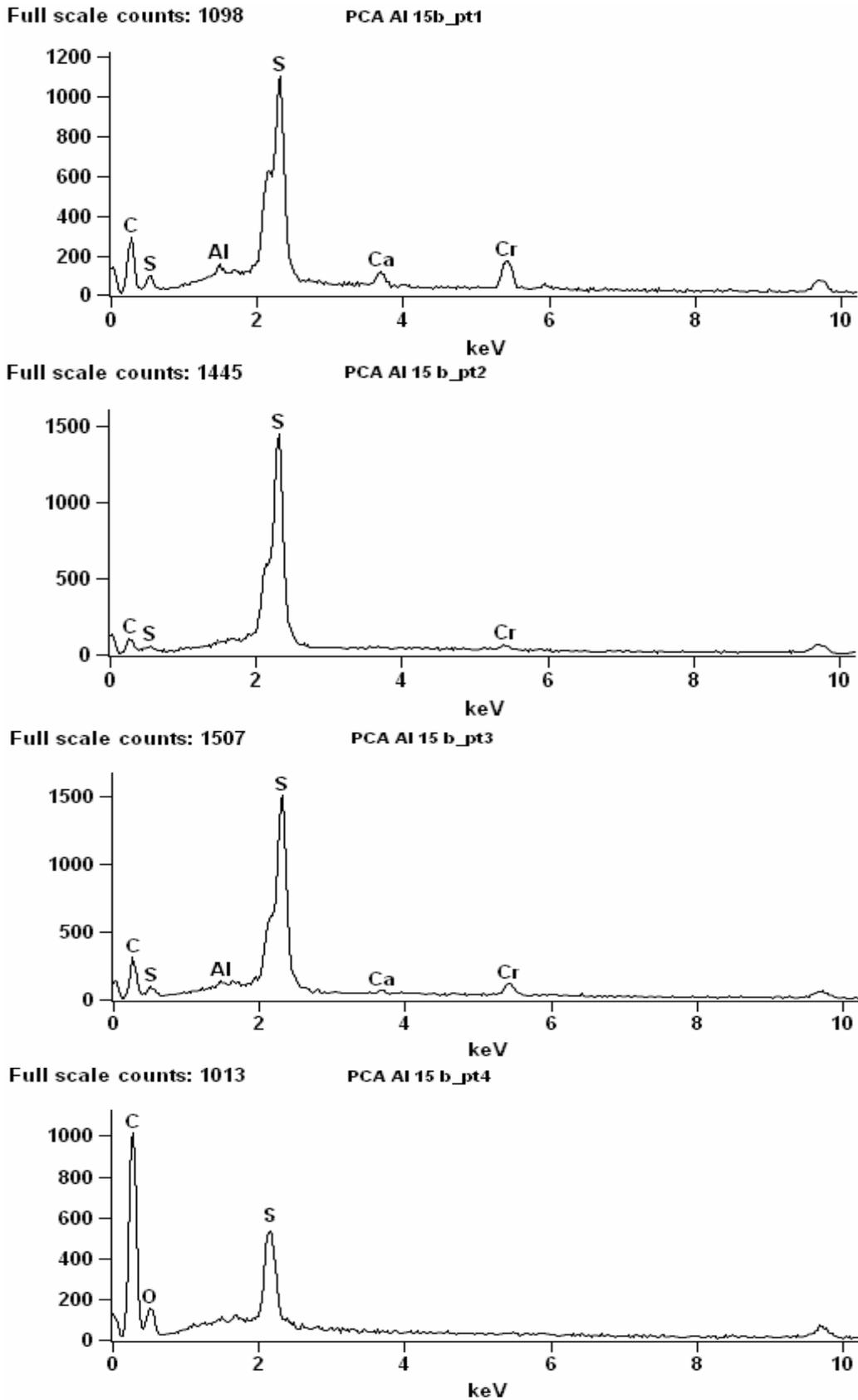


Figura 164- EDS realizados em quatro regiões da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que o cromo foi incorporado á membrana. O único ponto onde não apareceu cromo foi aquele realizado na base da membrana. A incorporação do alumínio foi pontual, não aparecendo em todos os EDS realizados.

6.2.7.3 Membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

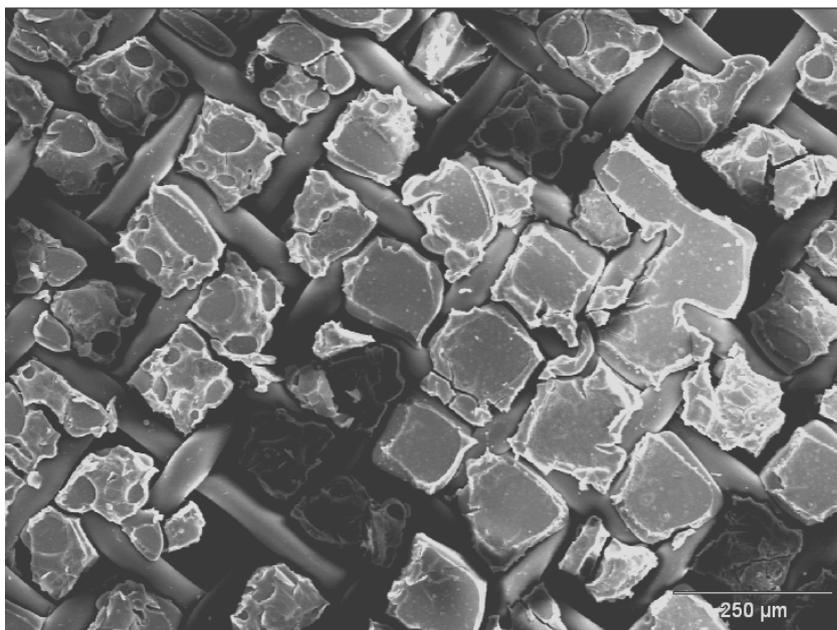


Figura 165- Micrografia da membrana PC-SK depois de 30 imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que após 30 dias a membrana já está completamente deteriorada. Em muitos pontos já aparece sua base e nos demais pontos a membrana está completamente destruída.

A Figura 166 apresenta os EDS realizados em quatro regiões da membrana.

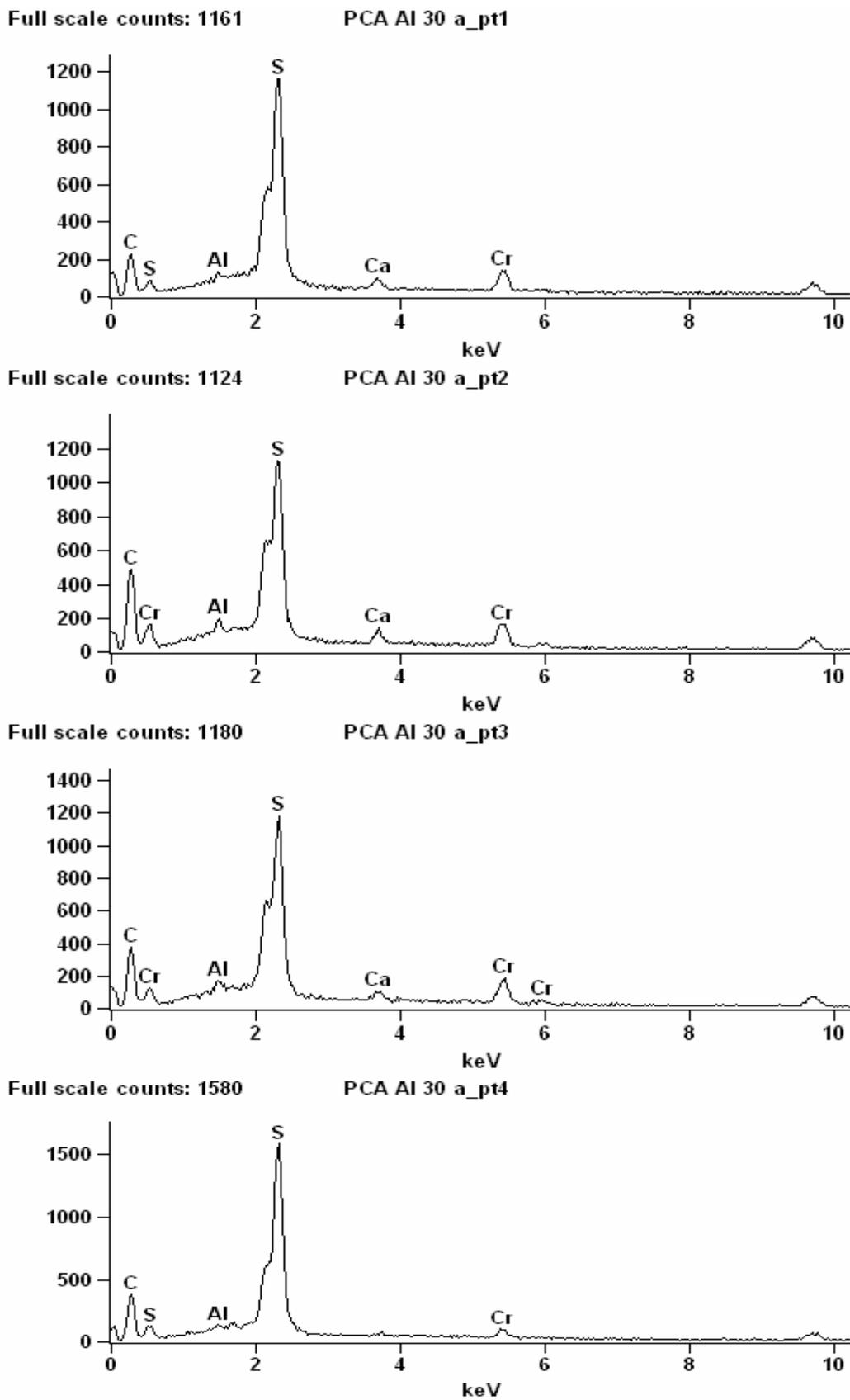


Figura 166- EDS em quatro regiões da membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Pode-se observar em todos os pontos analisados o cromo e o alumínio apareceram incorporados. Em alguns pontos chegou a aparecer três picos de cromo, mostrando que este elemento se incorpora facilmente à membrana. Apenas no último ponto analisado não houve a presença de cálcio na membrana.

6.2.7.4 Membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

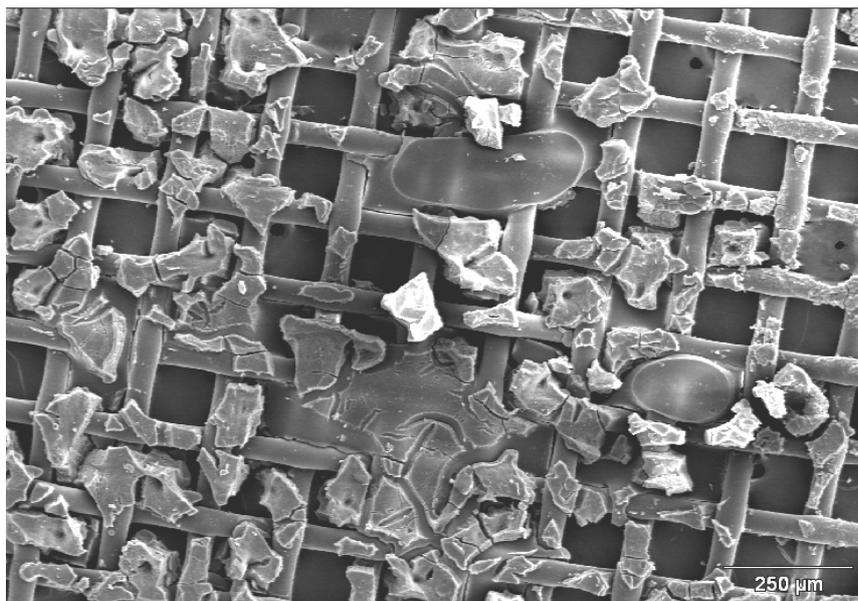


Figura 167- Micrografia da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se que após 60 dias a base da membrana está mais visível que antes, mostrando que o banho de cromo deteriorou completamente a membrana. Nas partes onde ainda há membrana, esta se apresenta em pequenos pedaços totalmente destruídos.

A Figura 168 apresenta os EDS realizados em quatro regiões da membrana.

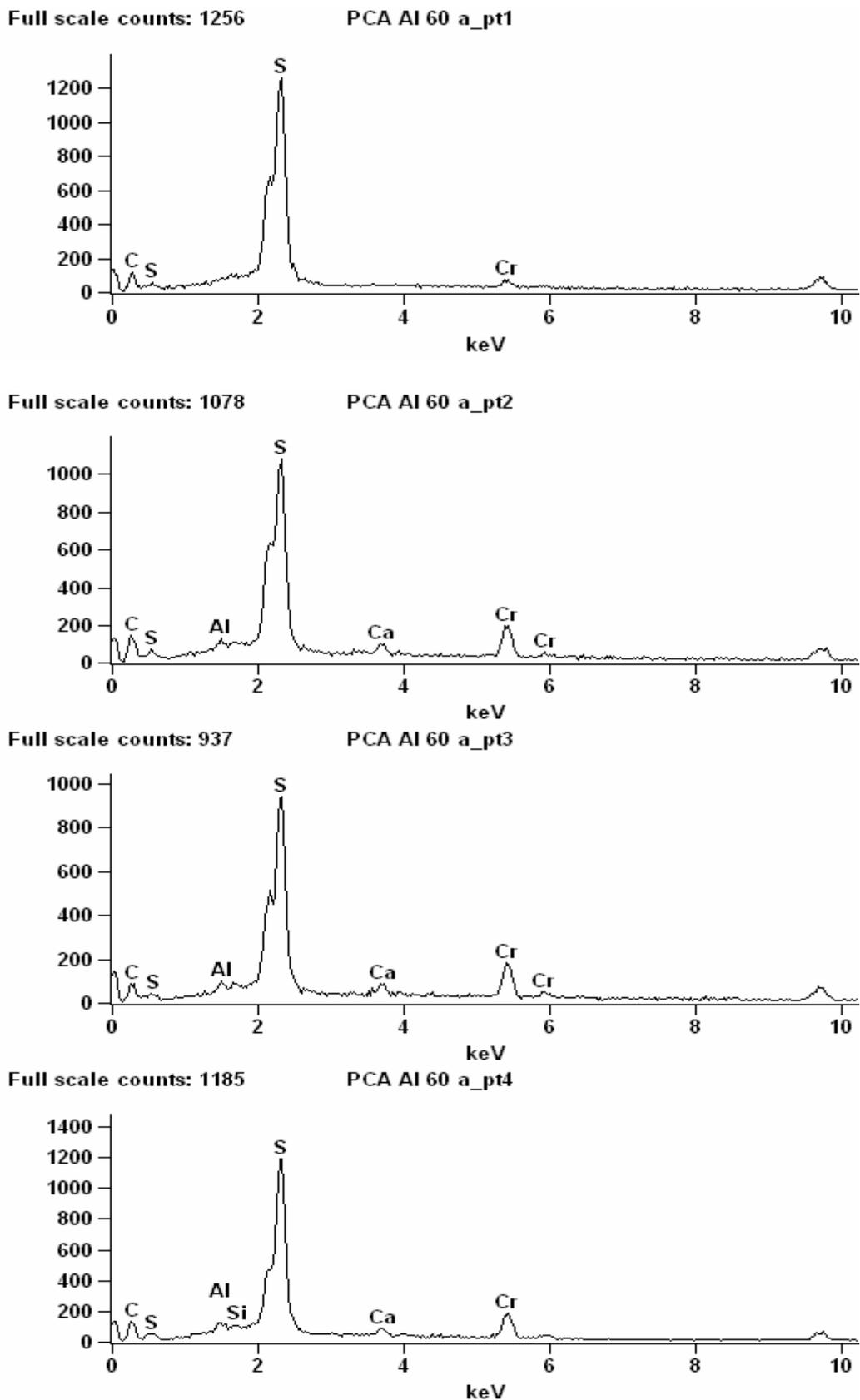


Figura 168- EDS em quatro regiões da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com alumínio.

Observa-se pelos EDS nos pontos onde ainda há membrana que o alumínio se incorporou em alguns pontos e o cromo se incorporou em todos os pontos analisados.

6.2.7.5 Membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

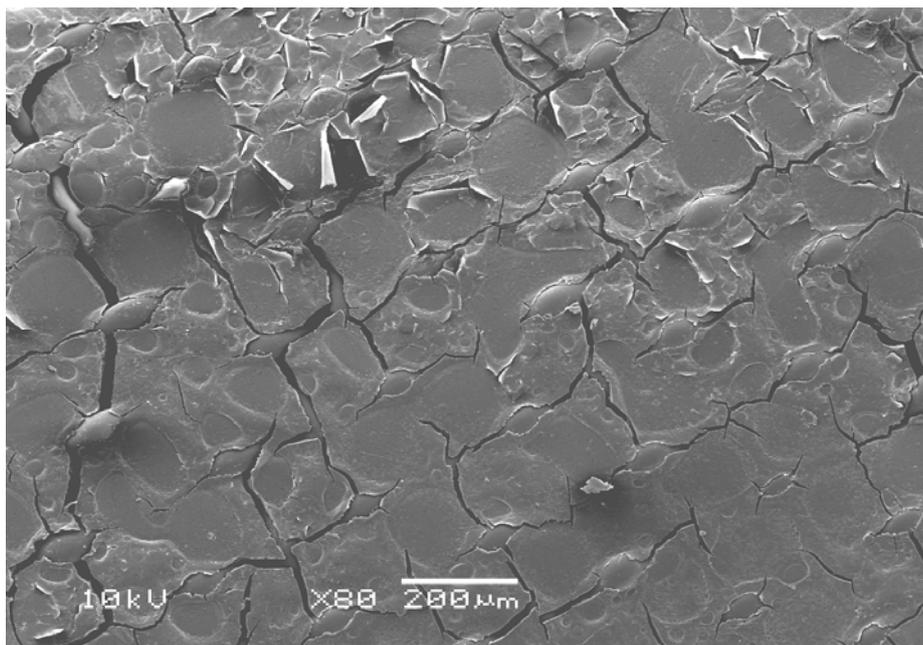


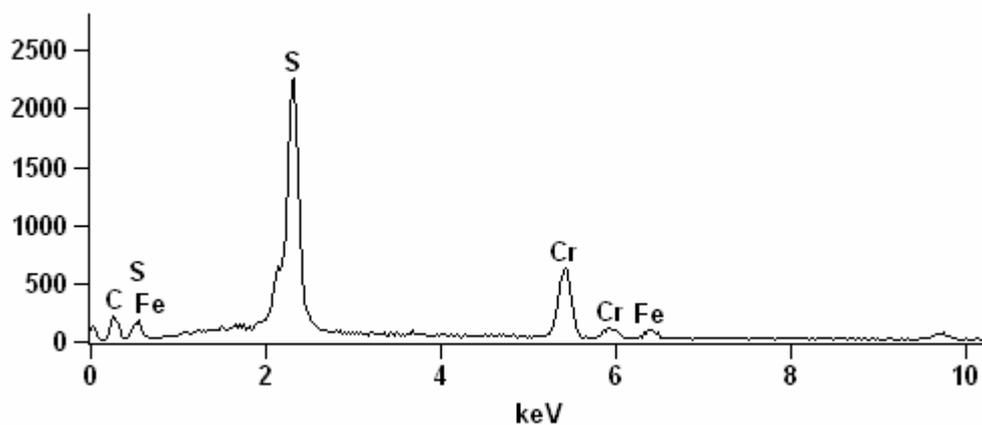
Figura 169- Micrografia da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que a membrana depois de 15 dias mergulhada no banho de cromo apresenta quebra na sua estrutura e em alguns pontos a base já começa a aparecer, caracterizando que nestes pontos a membrana já está sendo destruída. Ao compararmos esta micrografia com aquela onde a membrana é mergulhada no banho de cromo com alumínio, nota-se que esta foi muito menos atacada, comprovando que não só o cromo ataca a membrana, mas o alumínio também.

A Figura 170 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.

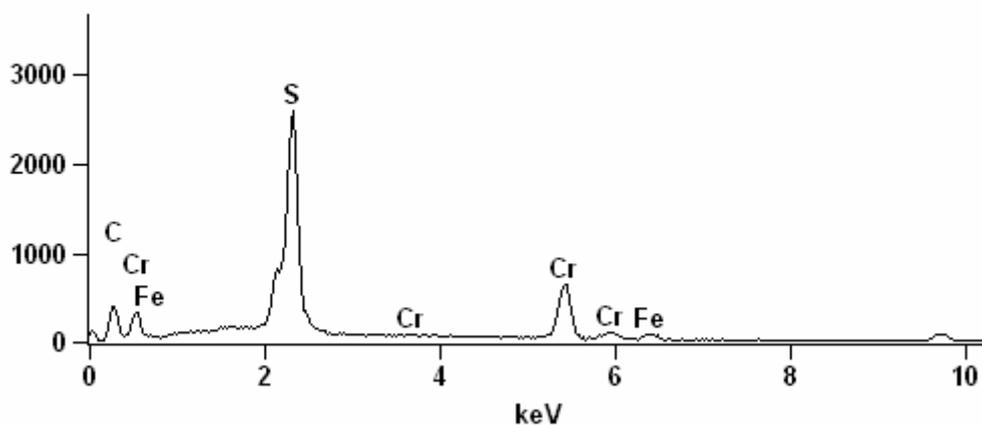
Full scale counts: 2255

PC-SK Fe 15_pt1



Full scale counts: 2590

PC-SK Fe 15 pt_2



Full scale counts: 1003

PC-SK Fe 15 pt_3

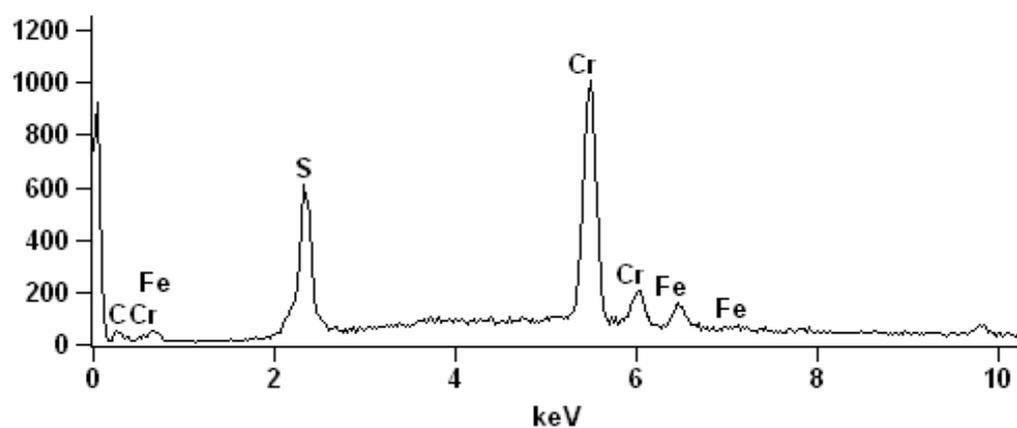


Figura 170- EDS em três regiões da membrana PC-SK depois de 15 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

6.2.7.6 Membrana PCA PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

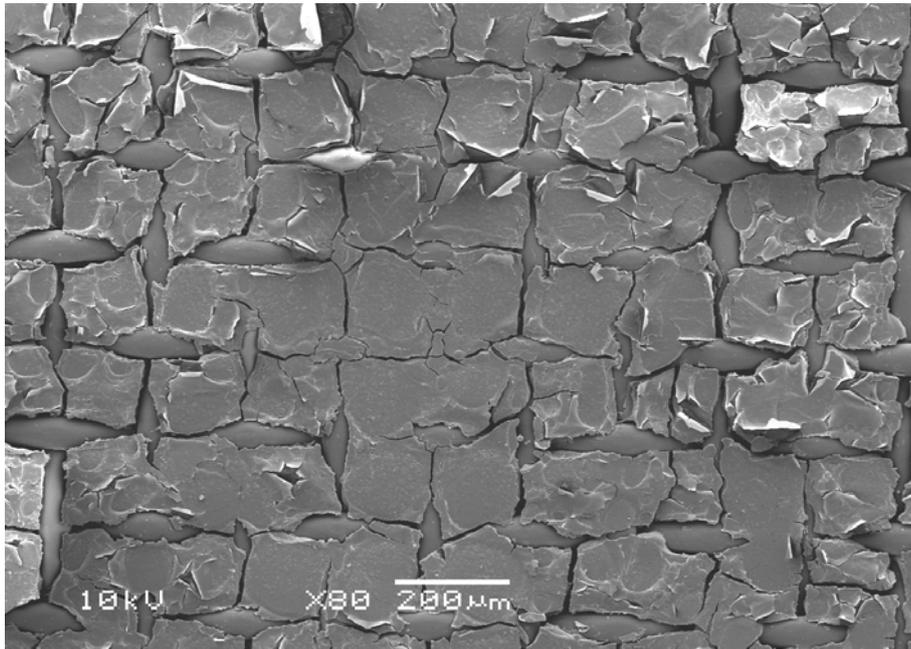
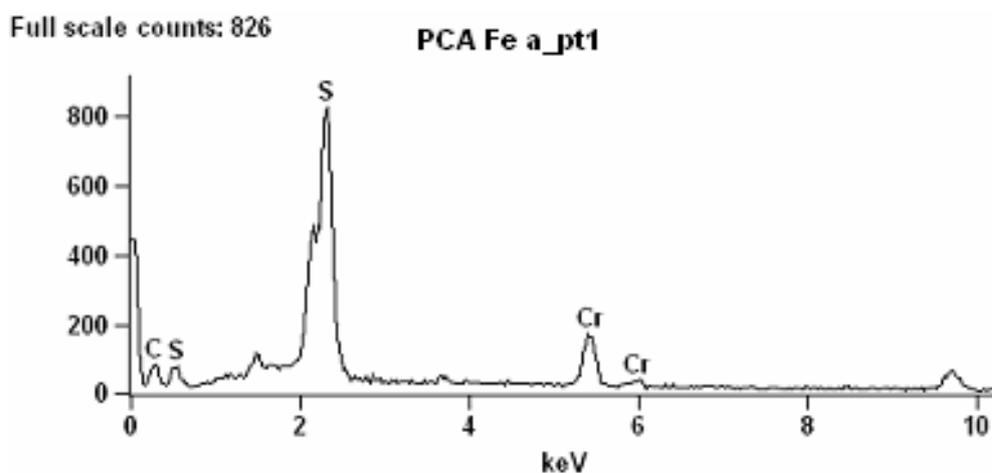


Figura 171- Micrografia da membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

A membrana após 30 dias mergulhada no banho de cromo, a estrutura da membrana está mais quebradiça que antes, e mais pontos de deterioração aparecem.

A Figura 172 apresenta os EDS realizados em três regiões da membrana.



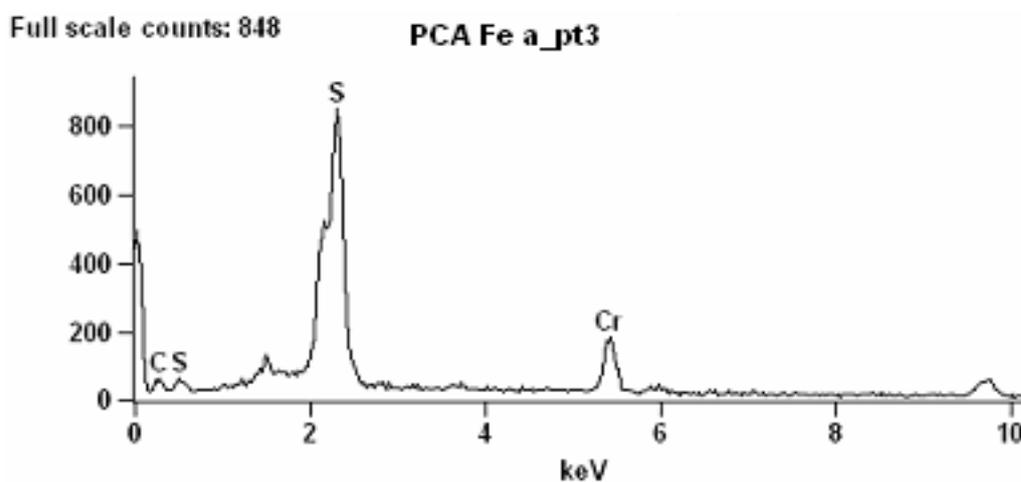
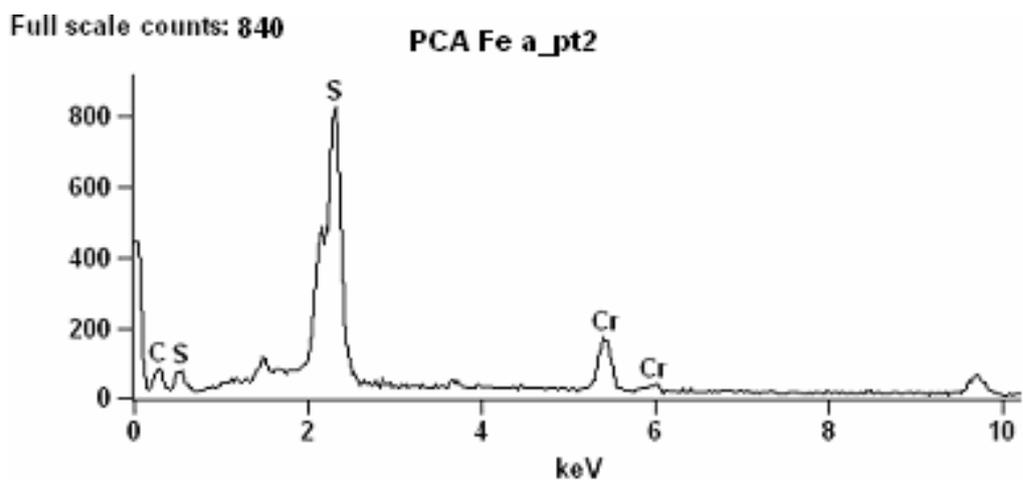


Figura 172- EDS em três regiões da membrana PC-SK depois de 30 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que o ferro não foi incorporado à membrana, apenas o cromo. Dos três pontos analisados, dois apresentaram mais de um pico de cromo, mostrando que este se incorpora de maneira pontual na membrana.

6.2.7.7 Membrana PCA PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

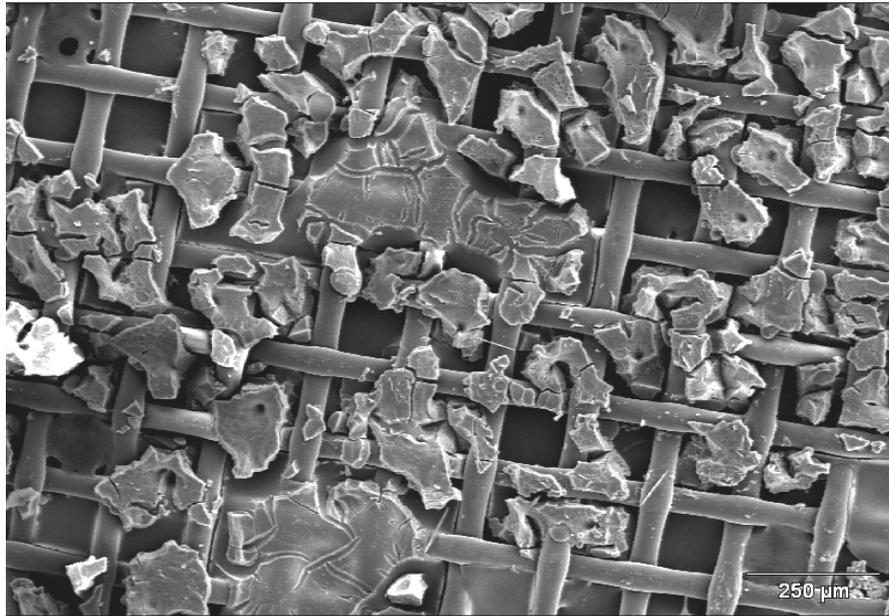


Figura 173- Micrografia da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que a membrana depois de 60 dias está completamente destruída. A base da membrana aparece completamente e nos poucos pontos onde ainda há membrana, esta está totalmente fragmentada.

Comparando-se todas as micrografias das membranas apresentadas, a membrana PC-SK se mostrou ser a menos resistente de todas. Nesta membrana após 6 horas de ensaio já era possível ver a degradação da membrana a olho nu.

A Figura 174 apresenta os EDS realizados em duas regiões da membrana.

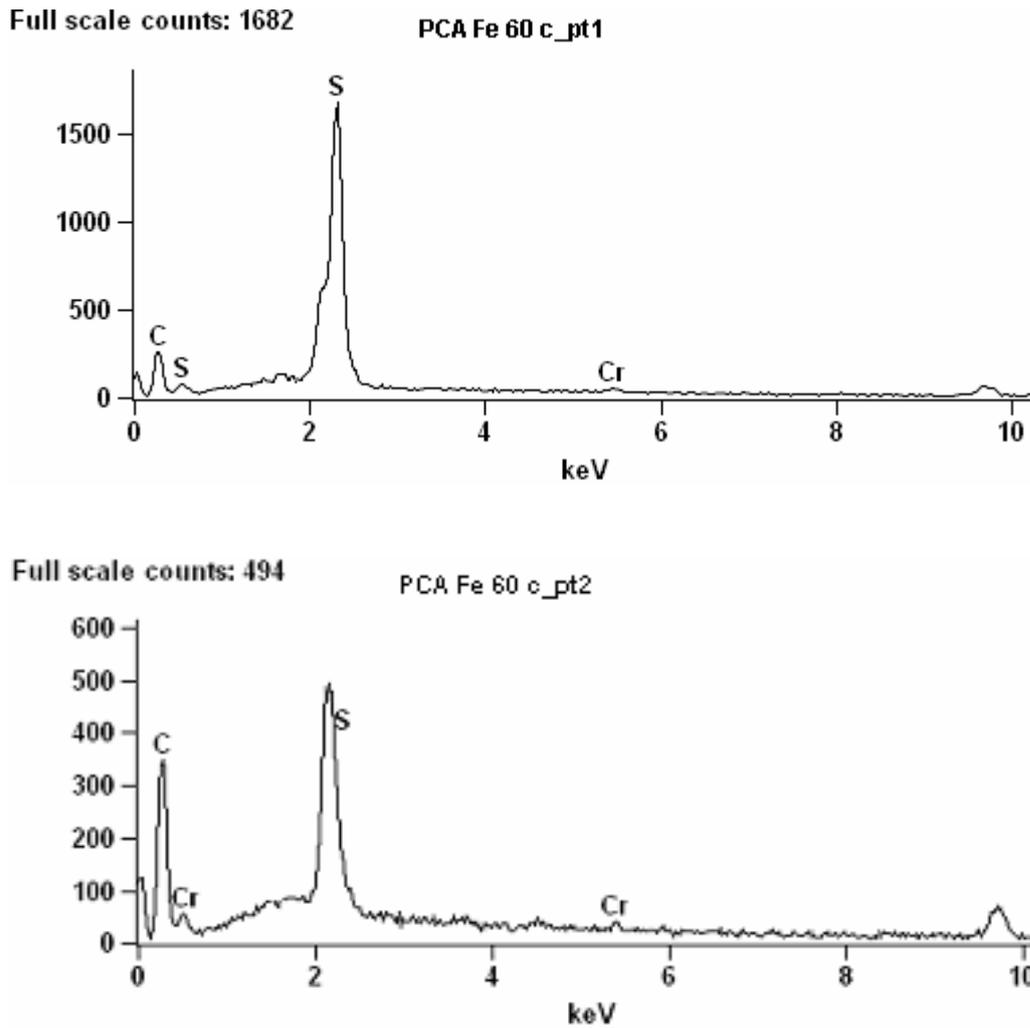


Figura 174- EDS em duas regiões da membrana PC-SK depois de 60 dias imersa no banho de cromo contaminado com ferro.

Observa-se que após 60 dias, nos pontos onde ainda há membrana, apenas o cromo se mostrou incorporado à membrana.

Comparando-se os EDS realizados para esta membrana, nota-se que houve incorporação de cromo, ferro e alumínio, mas que a membrana apresenta muito pouca resistência ao meio oxidante.

7 CONCLUSÕES

Com relação às curvas de polarização pode-se concluir que:

- Excetuando-se a membrana Selemion CMT, que apresentou a mesma resistência nas duas soluções trabalhadas, todas as demais membranas apresentaram resistência maior na solução de sulfato férrico.

- Excetuando-se a membrana Ionics, a qual não foi possível encontrar a corrente limite na solução de sulfato de alumínio, todas as demais membranas apresentaram corrente limite maior na solução de sulfato férrico.

- As membranas Ionac e CMI foram as membranas que apresentaram maior resistência e maior potencial do sistema na solução de sulfato férrico.

Com relação à difusão do Cr(VI), ao transporte de Fe(III) e Al(III), pode-se concluir que:

- A Eletrodialise pode ser utilizada para recuperação de banhos de cromo, desde que cuidados sejam tomados durante os experimentos, como a membrana a ser utilizada e o pH da solução.

- A difusão do cromo hexavalente ocorre em todas as membranas estudadas e que esta difusão é muito pequena.

- Das membranas estudadas, a que apresentou maior durabilidade ao banho de cromo foi a membrana Nafion 450 e as membranas CMV, CMT e PC-SK mostraram muito pouca durabilidade.

- De acordo com os dados obtidos empregando as células de dois compartimentos pode ser observado que o cromo hexavalente afeta muito a passagem dos íons Fe(III) devido à formação de um composto cristalino de ferro sobre a membrana, independente de estar na forma de cloreto de cromo(III) ou sulfato de cromo(III). A passagem do Fe(III) também é prejudicada pelo aumento do pH, que faz com que o composto cristalino se forme.

- A presença do cromo trivalente interfere na passagem do íon Fe(III) em célula de três compartimentos para a membrana CMI, mas não afeta para a membrana Nafion, mostrando que não somente as interações íon-íon interferem na passagem, mas também interações íon-membrana.

- A célula de três compartimentos foi mais eficiente e pode-se comprovar a formação de íons complexos positivos e negativos de acordo com os apresentados nos diagramas do programa Hydra Medusa.

- Em célula de 3 compartimentos os resultados de extração percentual de ferro e alumínio foram maiores do que em 2 compartimentos.

- O íon dicromato e/ou o meio extremamente oxidante interfere na passagem dos íons ferro e alumínio.

- A densidade de corrente de $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ mostrou melhores resultados que a de $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, apesar de, para as duas condições os experimentos tenham sido realizados acima da corrente limite.

- A membrana que apresentou maior passagem de alumínio e ferro (III) sem a presença de cromo na solução foi a membrana PC-SK.

- Na presença de cromo hexavalente em solução a membrana que apresentou melhor transporte de alumínio foi a membrana Nafion 450.

- Na presença de cromo hexavalente na solução a membrana que apresentou maior transporte de Fe(III) foi a PC-SK, mas também é a que apresentou menor durabilidade.

Com relação às fluorescências de raios-x pode-se concluir que:

- As membranas utilizadas em Eletrodiálise são compostas basicamente de enxofre. Algumas apresentaram também cálcio e cloro em sua estrutura.

- Nas membranas usadas, o chumbo e o cloro mostraram-se inicialmente incorporado a todas; apenas a membrana Nafion 450 não apresentou estes elementos em sua estrutura depois de uma segunda imersão em água deionizada.

- O chumbo não deve ser utilizado nem como ânodo nem como cátodo, pois este é atacado pelo banho de cromo e pelo ácido sulfúrico dissolvendo-se e incorporando-se às membranas, o que acarreta danos a estas e também poderia prejudicar a passagem dos íons. O cromo se incorpora definitivamente em todas as membranas estudadas. O cromo se incorporou em todas as membranas utilizadas, e não foi eliminado depois da segunda imersão em água deionizada.

- O alumínio se incorporou em mais membranas do que o ferro.

Com relação à deterioração das membranas no banho de cromo

- Todas as membranas mostraram deterioração depois de mergulhadas no banho de cromo. A membrana que mais rapidamente deteriorou foi a membrana PC-SK, resultado este que se confirmou durante os ensaios de eletrodialise.

- A membrana CMI 7000 foi mais atacada no banho de cromo contaminado com ferro do que no banho contaminado com alumínio.

- A membrana Selemion CMT foi mais atacada no banho de cromo contaminado com alumínio do que no banho contaminado com ferro.

- O íon alumínio é menos incorporado as membranas do que o íon ferro.

- Todas as membranas apresentaram o cromo incorporado, independente do tempo em que ficaram mergulhadas.

- A membrana Nafion 450 foi a mais resistente ao meio oxidante, não mostrando sinais visíveis de deterioração durante os experimentos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência do cromo trivalente na passagem dos íons Fe(III) e Al(III) em célula de três compartimentos com as membranas em que esse estudo não foi realizado.
- Estudar a recuperação de banhos de cromo esgotados em célula de três compartimentos.
- Verificar a influência da concentração do cromo hexavalente na passagem dos íons Fe(III) e Al(III) por Eletrodiálise.
- Estudar a deterioração das membranas em outros meios agressivos às membranas.
- Estudar as modificações estruturais de membranas aniônicas nos banhos de cromo contaminados.
- Estudar outras combinações de membranas catiônicas e aniônicas na recuperação de banhos de cromo.
- Estudar a incorporação de metais e deterioração de membranas utilizadas no processo de eletrodiálise.
- Estudar a passagem dos íons Fe(III) e Al(III) abaixo da corrente limite e comparar com os resultados obtidos neste trabalho.
- Avaliar de que maneira a degradação das membranas afeta no transporte dos íons.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Rollinson, C.L.** Chromium, Molybdenum and Tungsten. In: Bailar, J.C. et al. (Ed.) *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, v.3, p. 624-701, 1973.
- [2] **Hutchinson, E.** Química los elementos y sus reacciones. Editora Reverté S.A., 895p, p.784-792, 1981.
- [3] **Akhmetov, N.**, General and inorganic chemistry. Mir Publishers- Moscow, 670p, p.548-551, 1983.
- [4] **Ostwald, W.** The principles of inorganic chemistry. Macmillan and CO., Limited, ST. Martin's Street, London, 835p., p.632-641, 1914.
- [5] **Dornellas de Barros, M.A.S; Aguiar, E.F.S.** O elemento cromo e suas características. Monografia. Capítulo 1, p.1-5.
- [6] **Ryan, N.E.** The mechanism of chromium deposition. *Metal Finishing*, p.46-50, 1965.
- [7] **Neptune, J.A.; King, E. L.** The interaction of chromium (III) and chromium (VI) in acidic solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3186-3189, 1955.
- [8] **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 electro dialysis. *Electrochimica Acta* 47, p.753-758, 2001.
- [9] **Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; Bochmann, M.** *Advanced Inorganic Chemistry*. 6ed. John Wiley e Sons., 1356p., caps.6 and 17, 1999.
- [10] **Gil, A.F.; Salgado, L.; Galicia, L.; González.** Predominance-zone diagrams of Fe(III) and Fe(II) sulfate complexes in acidic media. *Voltammetric and spectrophotometric studies*, *Talanta* 42 (3), p. 407-414, 1995.
- [11] **Pourbaix, M. et al.** *Atlas D'équilibres Electrochimiques*. Paris: Gauthier-Villars,. 644p. p.256-271, 1963.
- [12] **Panossian, Z.** *Manual Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*, IPT, São Paulo, V1, 280p. p.48-90, 1993.

-
- [13] **Lowenheim, F.A.**, Modern electroplating, 2ed, New York, John Wiley e Sons Inc., p.80, 1968.
- [14] **Hoare, J.P.; Holden, A.H.; Laboda, M.A.** Current efficiency and conductivity studies of high-rate deposition of chromium. *Plating and Surface Finishing* 69, p.101-106, 1982.
- [15] **Hoare, J.P.** On the mechanisms of chromium electrodeposition. *Journal Electrochem. Soc.* 126 (2), p.190-199, 1979.
- [16] **Knill, E.C.; Chessin, H.**, Purification of hexavalent chromium plating baths. *Plating and Surface Finishing*, p. 26-32, 1986.
- [17] **Audinos, R.** Liquid waste concentration by electrodialysis. In LI, N.N.; Calo, J.M. (Ed.) *Separation and purification technology*. Marcel Decker, Cap.8, p. 229-301, 1992.
- [18] **Phelps, R.W.** Eletrodeposição - cromo trivalente decorativo eletrodepositado. *Tratamento de Superfície*, n.54, p.33-35, maio/jun. 1992.
- [19] **Gao, P.; Gu, X.; Zhou, T.** New separation method for chromium(VI) in water by collection of its ternary complex on an organic solvent-soluble membrane filter. *Analytica Chimica Acta* 332, p. 307-312, 1996.
- [20] **Taleb-Ahmed, M.; Taha, S.; Maachi, R.; Dorange, G.** The influence of physico-chemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration. *Desalination* 145, p. 103-108, 2002.
- [21] **Patrick, K.N.G.; Snyder, D.D.** Combining electrolysis and dialysis for regeneration of chromic acid etching solution. *Journal of Membrane Science* 13, p.327-336, 1983.
- [22] **Shalan, H.F.; Sorour, M.H.; Tewfik, S.R.** Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes. *Desalination* 141, p. 315- 324, 2001.
- [23] **Aliane, A.; Bounatiro, N.; Chrif, A.T.; Akretche, D.E.** Removal of chromium from aqueous solution by complexation – ultrafiltration using a water-soluble macroligand. *Water Res.* 35, p. 2320-2326, 2001.
- [24] **Ku, Y.; Jung, I.L.** Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* 35, p. 135-142, 2001.

-
- [25] **Rengaraj, S.; Joo, C.K.; Kim, Y.; Yi, J.** Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *Journal of Hazardous Materials B102*, p. 257-275, 2003.
- [26] **Burge, R.A.; Busch, D.A.** Pollution prevention using ion exchange in hard chrome plating. *AESF Chromium Colloquium Kissimmee, Fla*, p.63-66, 1994.
- [27] **Muthukumar, K.; Balasubramanian, N.; Ramakrishna, T.V.** Removal and recovery of chromium plating waste using chemically activated carbon. *Metal Finishing 93(11)*, p. 46-53, 1995.
- [28] **Bhowal, A.; Datta, S.** Studies on transport mechanism of Cr(VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes. *Journal of Membrane Science 188*, p.1-8, 2001.
- [29] **Fraser, B.G.; Pritzker, M.D.; Legge, R.L** Development of liquid membrane pertraction for the removal and recovery of chromium from aqueous effluents. *Separation Science and Technology 29(16)*, p. 2097-2116, 1994.
- [30] **Mandich, N.V; Lalvani, S.B.; Wiltkowski, T.; Lalvani, L.S.** Selective removal of chromate anion by a new carbon adsorbent. *Metal Finishing 96(5)*, p. 39-45, 1998.
- [31] **Ahmed, M.I.; Chang, H.T.; Selman, J.R.; Holsen, T.M.** Electrochemical chromic acid regeneration process: fitting of membrane transport properties. *Journal of Membrane Science 197*, p.63-74, 2002.
- [32] **Guddati, S.L.; Holsen, T.M; Li, C.-C; Selman, J.R.; Mandich, N.V.** The use of a porous ceramic diaphragm for the removal of metallic impurities from chromium plating baths. *Journal of Applied Electrochemistry 29*, p. 1129-1132, 1999.
- [33] **Mandich, N.V.; Selman, J.R.; Li, C.-C.** Practical & theoretical aspects of regeneration of chromic acid plating solutions via electrolytic purification (Porous pot method). *Plating and Surface Finishing 84 (12)*, p. 82-90, 1997.
- [34] **Champagne, J.** Purification of hexavalent chrome baths by reciprocating flow ion exchange. *AESF Chromium Colloquium Kissimmee, Fla*, p. 31-39, 1994.
- [35] **Burge, R.A.; Busch, D.A.** Pollution Prevention Using Ion Exchange In Hard Chrome Plating. *AESF Chromium Colloquium Kissimmee, Fla*, p. 63-66, 1994.
- [36] **Tenório, J.A.S; Espinosa, D.C.R.,** Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste Management 21* p.637-642, 2001.

-
- [37] **Frenzel, I.; Holdik, H.; Stamatialis, D.F.; Pourcelly, G.; Wessling, M.** Chromic acid recovery by electro-electrodialysis. II. Pilot scale process, development, and optimization. *Separation and Purification Technology* 47, p.27-35, 2005.
- [38] **Huang, K-L; Holsen, T.M.; Selman, J.R.** Impurity partitioning in Nafion and ceramic separators used for purification of spent chromium plating solutions. *Journal of Membrane Science* 210, p.137-145, 2002.
- [39] **Krishnan, R.M; Sriveeraghavan, S.; Jayakrishnan, S.; Natarajan, S.R.** Some experiences with a platinum-plated titanium anode for chromium electrodeposition. *Metal finishing*, p.46-48, 1995.
- [40] **Beer, H.B.**; The invention and industrial development of metal anodes. *Journal of the Electrochemical Society* 127(8), p.303c a 307c, 1980.
- [41] **Gana, R.; Figueroa, M.** The development and applications of the anode-support system in electrochemical processes. *Hydrometallurgy* 47, p.149-188, 1998.
- [42] **Arslan, C.; DUBY, P.F.** The anodic oxidation of Cr (III) to Cr (VI) in a laboratory-scale chromium electrowinning cell. *Hydrometallurgy*, 46, p. 337-348, 1997.
- [43] **Gómez, J.R.O.** Tecnologías sostenibles. Revalorización de efluentes industriales mediante tecnologías de electromembrana. *Revista Mensual de Gestión Ambiental*, 3, p.13-25,1999.
- [44] **Strathmann, H.**; Membrane Separation Process. *Journal of Membrane Science*, 9, p.121-189, 1981.
- [45] **Strathmann, H.**; Membrane Science and Technology Cap.6, Electrodialysis and related process, p.213-281, 1995.
- [46] **Rautenbach, R.**; Albrecht, R. et al. Membrane Process.[S.1] John Wiley & Sons, Cap.11: Electrodialysis, p.333-362, 1988.
- [47] **Jamaluddin, A.K.M. et al.**, Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electrodialysis. *AIChE Journal*, 41(5), p.1194-1203, 1995.
- [48] **Rowe, D.R.; Abdi-Magid, I.M.** Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse, CRC Press, Inc., 550p, p.165-258, 1995.
- [49] **Birkett, J.D.** Electrodialysis. In: Berkowitz, J.B. Unit Operations for treatment of Hazardous industrial wastes. New Jersey: Noyes Data Co., p. 406-420,1978.
- [50] **Rodrigues, M.A.S.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z.; Rosana, S.; Ferreira, C.A.** Modificação de uma membrana aniônica com polímeros condutores: Carac-

terização e estudo da monoseletividade por eletrodialise. In: VI Congresso Brasileiro de Polímeros IX International Macromolecular Colloquim, Gramado, 2001.

[51] **Sata, T.; Ishii, Y.; Kawamura, K.; Matsusaki, K.** Composite membranes prepared from cation exchange membranes and polyaniline and their transport properties in electro dialysis. *Journal of Electrochemical Society* 146(2), p. 585-591, 1999.

[52] **Sata, T.** Properties of composite membranes formed from ion-exchange membranes and conducting polymers. Change in membrane resistance during electro dialysis in the presence of surface – active agents. *Journal Phys. Chem.* 97, p.6920-6923, 1993.

[53] **Applegate, L.E.**, Membrane Separation Process. *Chemical Engineering*, 91(12), p.64-89, 1984.

[54] **Andrés, L.J.; Riera, F.A.; Alvarez, R.; Audinos, R.** Separation of strong acids by electro dialysis with membranes selective to monovalent ions an approach to modelling the process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72, p.848-853, 1994.

[55] **Chiapello, J.M.; Gal, J.Y.** Recovery by electro dialysis of cyanide electroplating rinse waters. *Journal of Membrane Science* 68, p. 283-291, 1992.

[56] **The U.S.A.I.D.** Desalination Manual, CH2M Hill International Corporation, 1980.

[57] **Bernardes, A.M.; Dalla Costa, R.F.; Fallavena, V.L.V.; Rodrigues, M.A.S.; Trevisan, M.D.; Ferreira, J.Z.** Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electro dialysis. *Metal Finishing*, 98(11), p.52-58, 2000.

[58] **Velizarova, E.; Ribeiro, A.B.; Ottosen, L.M.** A comparative study on Cu, Cr and As removal from CCA-treated wood waste by dialytic and electro dialytic processes. *Journal of Hazardous Materials B94*, p. 147-160, 2002.

[59] **Scott, K.** Handbook of Industrial Membranes, Elsevier Advanced Technology, 1ed, Oxford, UK, 912p. , 1997.

[60] **Piccinini, G.; Parolin, J.; Cavallotti, P.L.** Elettrodialisi per la purificazione e il recupero di soluzioni galvaniche. *Galvanotecnica e nuove finiture*, 20133, p. 21-30, 2000.

[61] **Solt, G.S.** Electro dialysis. In: Kuhn, A.T.(Ed) *Industrial Electrochemical Processes*. Amsterdam: Elsevier, Cap.12, p.467-496, 1971.

-
- [62] **Korzenowski, C.**, Tratamento de Efluentes Ácidos e Alcalinos de Zincagem Eletrolítica por Eletrodiálise. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 1996.
- [63] **Rodrigues, M.A.S.**, Estudo do Transporte Iônico dos Complexos de Zinco Através da Membrana Íon-Seletiva AMV. Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 2002.
- [64] **Arsand, D.** Recuperação de águas de lavagem do processo de fosfatização por eletrodiálise. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. PPGEM. UFRGS. Porto Alegre, 2002.
- [65] **Lorrain, Y.; Pourcelly, G.; Gavach, C.** Influence of cations on the proton leakage through anio-exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 110, p.181-190, 1996.
- [66] **Gering, K.L.; Scamehorn, J.F.** Use of electro dialysis to remove heavy metals from water. *Separation Science and Technology*, v.23, n.14&15, p.2231-2267, 1988.
- [67] **Spiegler, K.S.** Polarization at ion exchange membrane-solution interfaces, *Desalination*, v. 9, p. 367-385, 1971.
- [68] **Isaacson, M.S.; Sonin, A.** Sherwood number and friction factor correlations for electro dialysis systems, with application to process optimization. *Ind. Eng. Chem., Process Design and Development*, v.15, n.2, p.313-321, 1976.
- [69] **Cowan, D.A.; Brown, J.H.** Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. *Industrial and Engineering Chemistry* 51, n.12, p.1445-1448, 1959.
- [70] **Weiner, S.A.; Rapier, P.M.; Baker, W.K.** Polarization characteristics of electro dialytic demineralization. *I&EC Process Design and Development*, v.3, n.2, p.126-129, 1964.
- [71] **Gavach, C.; Lebon, F.; Pourcelly, G.; Taky, M.** Polarization phenomema at the interfaces between na electrolyte solution and ion exchange membrane, *Journal Electroanalítica Chemical*, 336 p. 171-194, 1992.

-
- [72] **Smolders, C.A.; BERG, G.B.** Flux decline in membrane processes. *Filtration and Separation*, march/april, p. 115-121, 1988.
- [73] **Tanaka, Y.** Concentration polarization in ion exchange membrane electro-dialysis. *Journal of Membrane Science* 57, p.217-235, 1991.
- [74] **Rubinstein, J.R.** Voltage against current curves of cation exchange membranes. *Journal Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 75, p.231-239, 1979.
- [75] **Gavish, B.; Lifson, S.** Membrane polarisation at high current densities. *Journal Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75, p. 463-471, 1979.
- [76] **Khedr, M.G.A.** Feasibility of separation of cations in electro-dialysis in relation to concentration polarization. *Journal Electroanal. Chem.* 146, p.333-341, 1983.
- [77] **Kedem, O.; Schechtmann, L.; Mirsky, Y.; Saveliev, G.; Daltrophe, N.** Low-polarization electro-dialysis membranes. *Desalination*, 118, p.305-314, 1998.
- [78] **Simons, R.** Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta* 30, p.275-282, 1985.
- [79] **Tanaka, Y.; Matsuda, S.; Satō, M.** The effects of electrolytes on the dissociation of water. *Journal Electrochem. Soc. Jpn*, 50, p.667-683, 1982.
- [80] **Tanaka, Y.; Satō, M.** Concentration polarization and water dissociation in ion-exchange membrane electro-dialysis. *Journal Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 82, p.2065-2083, 1986.
- [81] **Matayer, M.; Bourdillon, C.; Selegny, E.** Concentration polarization on ion-exchange membranes in electro-dialysis with natural convection. *Desalination* 13, p.129-146, 1973.
- [82] **Tanaka, Y.** Current density distribution and limiting current density in ion-exchange membrane electro-dialysis. *Journal of Membrane Science* 173, p.179-190, 2000.
- [83] **Marder, L.; Navarro, E.M.O.; Péres-Herranz, V.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z.** Evaluation of transition metals transport properties through cation-exchange membrane by chronopotentiometry. *Journal of Membrane Science*, 284, p. 267-275, 2006.
- [84] **Tanaka, Y.** Limiting current density of an ion-exchange membrane and of an electro-dialyser. *Journal of Membrane Science*, 266, p.6-17, 2005.

-
- [85] **Miyoshi, H.; Kataoka, T.** Estimation of the limiting current density in electrodialysis with both spacer and space. *Separation Science and Technology*, v.24, n.7/8, p.507-515, 1989.
- [86] **Ibanez, R.; Stamatialis, D.F.; Wessling, M.** Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 239, p.119-128, 2004.
- [87] **Amado, F.D.R.** Produção e caracterização de membranas catiônicas para eletrodialise com polímeros convencionais e polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS, Porto Alegre, 2002.
- [88] **Jackson, C.; Cooke, B.A; Woodhall, B.J.** Diaphragms and electrolytes. In: Kuhn, A.T. (Ed.) *Industrial electrochemical processes*. Amsterdam: Elsevier, Cap.15, p.575-597, 1971.
- [89] **Wisniewska, G.; Winnicki, T.** Electrodialytic desalination of effluents from zinc-coatings processes: removal of Zn²⁺ and Cl⁻ ions from model solutions. In: *International symposium on desalination and water reuse, 12.,1991, Malta. Proceedings of the 12th International Symposium on Desalination and Water Reuse*. p.163-176, 1991.
- [90] **Audinos, R.** Optimization of solution concentration by electrodialysis. Applications to zinc sulfate solutions. *Chemical Engineering Science* 38, n.3, p.431-439, 1983.
- [91] **Strathmann, H.**, Electrodialysis State of the Art, *Membr. Proc. Indo-EC Workshop*, Oxford & IBH, New Delhi, p.25-69, 1991.
- [92] **Koslowski, C.A.; Walkowiak, W.** Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research* 36, p.4870-4876, 2002.
- [93] **Gohil, G.S.; Shahi, V.K.; Rangarajan, R.** Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous type of ion-exchange membranes. *J. Mem. Sci.* 240, p.211-219, 2004.
- [94] **Punita, V.V.; Shah, B.G.; Trivedi, G.S.; Ray, P.; Adhikary, S.K.; Rangarajan, R.** Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane. *J. Mem. Sci.* 187, p.39-46, 2001.

-
- [95] **Scindia, Y.M.; Pandey, A.K.; Reddy, A.V.R.** Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods. *J. Mem. Sci.* 249, p.143-152, 2005.
- [96] **Kang, M.S.; Choi, Y.j.; Moon, S.H.** Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/Poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA). *J. Mem. Sci.* 207, p. 157-170, 2002.
- [97] **Amado, F.D.R.; Gondran, E.; Zoppas Ferreira, J.; Rodrigues, M.^aS.; Ferreira, C.** Synthesis and characterization of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis. *J. Mem. Sci.* 234, p. 139-145, 2004.
- [98] **Sata, T.; Wongkang, Y.** Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis. *J. Mem. Sci.* 206, p. 31-60, 2002.
- [99] **Habert, A.C.; Borges, C.P.; Nobrega, R.** Processos de separação por membranas – COPPE/UFRJ, cap 1, p.1-10, 1998.
- [100] **Nagarale, R.K.; Gohil, G.S.; Shahi, V.K.** Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science* 119, p.97-130, 2006.
- [101] **Molau, G.E.** Heterogeneous ion-exchange membranes. *J. Mem. Sci.* 8, p.309-330, 1981.
- [102] **Costa, R.F.D.; Ferreira, J.Z.; Deslouis, C.** Electrochemical study of the interactions between trivalent chromium ions and Nafion[®] perfluorosulfonated membranes. *Journal of Membrane Science* 215, p. 115-128, 2003.
- [103] **Trivijiksem, P.; Osvald, T.** Water transport in ion exchange membranes. *Electrochimica Acta* 25, p.171- 178, 1980.
- [104] **Sata, T.** Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophobicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions. *J. Mem. Sci.* 182, p. 13-28, 2000.
- [105] **Noble, R.D.; Stern, S.A.** *Membrane Separations Technology Principles and Applications.* Elsevier, v.2, 718p., p.213-277, 1995.
- [106] **Gavach, C.** L'electrodialyse 1: Principes. *R.F.Ø.* 137, p.53-57, 1992.
- [107] **Scott, K.** *Handbook of industrial membranes,* Elsevier Advanced Technology, 1ed, Oxford, UK, 912p, p.3-175, 1997.

-
- [108] **Peng, C.; Meng, S.S.; Lu, S.; Valdivieso, A.L.** Secondary potential in electrodialysis membranes and the effect on permselectivity. *J. Colloid and Interface Sci.* 273, p.256-261, 2004.
- [109] **Leitz, F.B.** Electrodialysis for industrial water cleanup. *Environmental Science & Technology* 10, n.2, p.136-139, 1976.
- [110] **Smith, V.C.** Membranes, ion exchange materials and the environment. *ASTM Standardization News*, p.30-33, 1992.
- [111] **Huang, K.L.; Holsen, T.M.; Selman, J.R.** Impurity diffusion through Nafion[®] and ceramic separators used for electrolytic purification of spent chromium plating solutions. *Journal of Membrane Science* 221, p.135-146, 2003.
- [112] **Lehmani, A.; Turq, P.; Perie, M.; Perie, J.; Simonin, J.P.** Ion transport in Nafion 117 membrane. *Journal Electroanal. Chem.* 428, p. 81-89, 1997.
- [113] **Samec, Z.; Trojaneck, A.; Langmaier, J.; Samcova, E.** Diffusion coefficients of alkali metal cations in Nafion from ion-exchange measurements: an advanced kinetic model. *Journal Electrochem. Soc.*, 144, p. 4236-4257, 1997.
- [114] **Okada, T.; Xie, G.; Gorseth, O.; Kjelstrup, S.; Nakamura, N.; Arimura, T.** Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochim. Acta* 43, p. 3741-3747, 1998.
- [115] **Xue, T.; Longwell, R.B.; Osseo-Asare, K.** Mass transfer in Nafion membrane systems: Effects of ionic size and charge on selectivity. *Journal of Membrane Science* 58, p.175-189, 1991.
- [116] **Sata, T.** Effect of hydrophobicity of ion exchange groups of anion-exchange membranes on permselectivity between two anion. *Journal Physical Chem.*, 99, p. 12875- 12882, 1998.
- [117] **Lindstrand, V.; Jonson, A.S.; Sundstrom, G.** Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage. *Desalination* 130, p.73-84, 2000.
- [118] **Rodrigues, M.A.S.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z.** The application of electrodialysis on the treatment of effluents with hexavalent chromium. In: *The Mineral, metal and material society. Proceedings of the annual meeting 28/02-04/03/99*, p. 659-672, San Diego – California – USA.
- [119] **Schoeman, J.** Rapid determination of the fouling of electrodialysis membranes by industrial effluents. *Water SA* 12, p. 103-106, 1986.

-
- [120] **Grebenyuk, V.D.; Chebotareva, R.D.; Peters, S.; Linkov, V.** Surface modification of anion-exchange electro dialysis membranes to enhance anti-fouling characteristics. *Desalination* 115, p. 313-329, 1998.
- [121] **Benavente, J.; Barrado, J.R.R.; Heredia, A.** Study of the electrical behavior of isolated tomato cuticular membranes and cutin by impedance spectroscopy measurements. *Colloids and Surfaces A* 140, p. 333-338, 1998.
- [122] **Herrmann, C.; Sinkovic, J.; Vermeulen, T.; Lockwood, R.; Ragsdale, M.** Transient kinetics of processes at membrane/ solution interfaces. *Office of Water Research and Technology* PB84-113620, 1983.
- [123] **Watkins, E.J.; Pfromm, P.H.** Capacitance spectroscopy to characterize organic fouling of electro dialysis membranes. *Journal of Membrane Science* 162, p. 213-218, 1999.
- [124] **Pajunen, P.** Hard Chrome bath purification and recovery using ion exchange. *Metal finishing* 93, p.40-45, 1995.
- [125] **Audran, J.; Baticle, P.; Letord, M.-M.** Recyclage d'acide chromique par électro-électrodialyse. *Industrie Minérale - Mines et Carrières - Les Techniques*, p.139-141, 1991.
- [126] **Wastewater Engineering:** Collection, treatment, disposal; McGraw-Hill Inc., TMH edition, 781p., p.633-670, 1974.
- [127] **Hartinger, L.,** Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry, 2 ed, Carl Hanser, Munich, 1994.
- [128] **Nonaka, Y., Miyasaka, T.** Regulating of bath concentration by electro dialysis of chromium plating solution. *J. Alum. Finish. Soc. Kinki*, v.138, p.1-7, 1989.
- [129] **Vallejo, M.E.; Persin, F.; Innocent, C.; Sizat, P.; Pourcelly, G.** Electro-transport of Cr(VI) through an anion exchange membrane. *Separation and Purification Technology* 21, p.61-69, 2000.
- [130] **Dalla Costa, R.F.** Emprego da técnica de eletrodialise na remoção e concentração de cromo em solução aquosa ácida. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS. Porto Alegre, 1996.
- [131] **Frenzel, I.; Holdik, H.; Stamatialis, D.F.; Pourcelly, G.; Wessling, M.** Chromic acid recovery by electro-electrodialysis. I. Evaluation of anion-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 261, p. 49-67, 2005.

-
- [132] **Sánchez, E.; Mestre, S.; Pérez-Herranz, V.; Reyes, H. Año, E.** Membrane electrochemical reactor for continuous regeneration of spent chromium plating baths. *Desalination* 200, p.668-670, 2006.
- [133] **American Public Health Association.** Standard methods for the examination of Water and Wastewater. 16 ed., Washington, 1995.
- [134] **Puigdomenech, I.** *Hidra Medusa: Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms.* Royal Institute of Technology: Stockholm, Sweden, 2001.
- [135] **Pourcelly, G.** Conductivity and selectivity of ion exchange membranes: structure-correlations. *Desalination* 147, p. 359-361, 2002.
- [136] **Chaouki, M.; Huguet, P.; Persin, F.; Bribes, J-L.** The poisoning effect of mercury complexes with an anionic exchange membrane used in an electro-dialysis process: a Raman study. *New J.Chem.*, p.233-235, 1998.
- [137] **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, p.247-258, 2005.
- [138] **Nagarale, r.k.; Gohil, G.S.; Shahi, V.K.** Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane process *Advances in Colloid and Interface Science* 119, p.97-130, 2006.