

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

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ZINCAGEM ELETROLÍTICA
ÁCIDA POR ELETRODIÁLISE: *UTILIZAÇÃO DE DENSIDADES DE CORRENTE
INFERIORES E SUPERIORES A LIMITE*

Sérgio Deitos Bittencourt

Porto Alegre, 2018.

Sérgio Deitos Bittencourt

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ZINCAGEM ELETROLÍTICA
ÁCIDA POR ELETRODIÁLISE: *UTILIZAÇÃO DE DENSIDADES DE CORRENTE
INFERIORES E SUPERIORES A LIMITE*

Tese para obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de
Materiais

Orientadora: Prof^a Dr^a Andréa Moura Bernardes

Coorientador: Dr. Luciano Marder

Porto Alegre, 2018.

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Andréa Moura Bernardes

Coorientador: Dr. Luciano Marder

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a Jane Zoppas Ferreira - PPEG3M/UFRGS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues - Universidade FEEVALE

Prof^a Dr^a Christa Korzenowski - PPGEC/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 2018

"O significado das coisas não está nas coisas em si,
mas sim em nossa atitude com relação a elas."

Antoine de Saint-Exupéry

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Andréa Moura Bernardes por sua confiança e orientação no desenvolvimento desta Tese de Doutorado.

Ao Dr. Luciano Marder por seu apoio e condução segura no acompanhamento e orientação dos trabalhos realizados.

Ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais - LACOR -, pelo fornecimento da estrutura e equipamentos utilizados na execução deste projeto.

À Equipe Técnica Permanente do LACOR, especialmente, Eng. Martin Bischoff, Tec. Ivone Ana Dadalt e Tec. Elis Regina Beltrame pelo suporte nas atividades desenvolvidas.

Aos colegas do LACOR pelo apoio, sempre que necessário e pela amizade. O agradecimento especial aos Engenheiros Tatiane Benvenuti, Salatiel Wohlmuth da Silva, Louidi Lauer Albornoz e Alex Krummenauer pela parceria nos trabalhos executados.

Aos Professores Doutores Jane Zoppas Ferreira, Marco Antônio Siqueira Rodrigues e Luciane Varini Laporta, pelo apoio e colaboração nos trabalhos realizados.

Aos funcionários do PPGE3M, especialmente, a Beatriz Maria Ferraz e Paola Maserá dos Santos pelo suporte nas atividades administrativas.

À CAPES pela bolsa de doutorado que me financiou neste período.

Aos meus familiares, por terem dado todo apoio necessário em qualquer situação e sem os quais não estaria na posição que me encontro hoje.

A todos que, de alguma forma, colaboraram no desenvolvimento deste trabalho, os sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Galvanoplastia.....	4
3.2 Eletrodeposição de zinco.....	5
3.2.1 Eletrodeposição de zinco em banho alcalino cianídrico.....	6
3.2.2 Eletrodeposição de zinco em solução ácida.....	8
3.3 Eletrodialise (ED).....	9
3.3.1 Aplicações e parâmetros da eletrodialise.....	11
3.3.2 Polarização por concentração e densidade de corrente limite.....	13
3.3.3 Eletrodialise utilizando densidades de corrente acima da densidade de corrente limite.....	15
3.3.4 Eletrodialise no tratamento de efluentes contendo zinco.....	17
3.4 Cronopotenciometria.....	20
3.4.1 Princípio da técnica.....	20
3.4.2 Fenômenos avaliados através de cronopotenciometria para emprego em ED.....	24
3.4.2.1 Precipitação em membranas íon-seletivas.....	24
3.4.2.2 Convecção gravitacional.....	26
3.4.2.3 Eletroconvecção.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Materiais.....	30
4.1.1 Reagentes.....	30
4.1.2 Soluções.....	30
4.1.3 Membranas.....	31

4.1.4 Aparelhos, equipamentos, acessórios e programas.....	32
4.2 Métodos.....	32
4.2.1 Cronopotenciometria - Solução A.....	33
4.2.2 Ensaio de Eletrodiálise (ED).....	35
4.2.2.1 Eletrodiálise (ED) - Sistema de Bancada - Solução A.....	35
4.2.2.2 Eletrodiálise (ED) - Sistema Piloto - Soluções A, B, C e D.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1 Cronopotenciometria - Solução A.....	43
5.2 Eletrodiálise (ED) - Sistema de Bancada - Tratamento da Solução A.....	45
5.3 Eletrodiálise (ED) - Sistema Piloto de ED (TI-1624).....	57
5.3.1 Tratamento da Solução A.....	57
5.3.2 Tratamento da Solução B.....	67
5.3.3 Tratamento da Solução C.....	77
5.3.4 Tratamento da Solução D.....	88
5.4 Transporte de aditivos no sistema de eletrodiálise.....	99
6. CONCLUSÕES.....	103
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Etapas do processo de galvanoplastia.....	5
Figura 02 - Sistema de ED: MC - Membrana catiônica, MA - Membrana aniônica.....	10
Figura 03 - Esquema do sistema de tratamento de efluentes por eletrodialise empregado na indústria de galvanoplastia.....	10
Figura 04 - Curva corrente-potencial típica de uma membrana íon seletiva.....	14
Figura 05 - Custos em ED e densidade de corrente.....	16
Figura 06 - Evolução da concentração do íon zinco para diferentes valores de corrente aplicadas.....	19
Figura 07 - Correlação entre curvas cronopotenciométricas (a) e CVC (b).....	21
Figura 08 - Curva cronopotenciométrica característica para densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite.....	22
Figura 09 - Curva cronopotenciométrica apresentando a formação de precipitado.....	24
Figura 10 - Curva cronopotenciométrica com formação de convecção gravitacional.....	27
Figura 11 - Vórtices gerados pela eletroconvecção.....	28
Figura 12 - Curva cronopotenciométrica com formação de eletroconvecção	29
Figura 13 - Célula empregada nos ensaios de cronopotenciometria (a) e sua representação esquemática (b).....	34
Figura 14 - Célula de eletrodialise com cinco compartimentos.....	35
Figura 15 - Esquema do transporte dos íons no sistema de ED em bancada. Onde: A = membrana aniônica, C = membrana catiônica, Cat = compartimento do eletrodo catódico, An = compartimento do eletrodo anódico, CC = compartimento do concentrado catódico, CA = compartimento do concentrado anódico e E = efluente a ser tratado.....	36
Figura 16 - Sistema de ED em bancada com cinco compartimentos.....	37
Figura 17 - Configuração experimental dos ensaios CVC em bancada. Onde: MA = membrana aniônica, MC = membrana catiônica.....	38
Figura 18 - Configuração do stack - Esquema da disposição das membranas e espaçadores. MA - membrana aniônica, MC - membrana catiônica. CC - compartimento catódico, CA - compartimento anódico, D - compartimento diluído, C - compartimento concentrado...39	39
Figura 19 - Esquema do sistema piloto.....	40
Figura 20 - Planta Piloto de eletrodialise com <i>stack</i> montado.....	40

Figura 21 – Esquema da disposição dos fios de platina no sistema piloto.....	41
Figura 22 - Cronopotenciogramas - Membrana catiônica - Solução A. Corrente inicial 1 mA. Incrementos de corrente 1 mA.....	43
Figura 23 - Cronopotenciogramas - Membrana aniônica - Solução A. Corrente inicial 1 mA. Incrementos de corrente 1 mA.....	44
Figura 24 - Diagrama de distribuição de espécies para a Solução A empregando o programa Hydra-Medusa.....	45
Figura 25 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Sistema de Bancada - Solução A: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.....	46
Figura 26 - Extrações percentuais durante a ED em sistema de bancada - Solução A (5,0 mA/cm ²).....	48
Figura 27 - Extrações percentuais durante a ED em sistema de bancada - Solução A (9,1 mA/cm ²).....	48
Figura 28 - Extrações percentuais durante a ED em sistema de bancada - Solução A (11,9 mA/cm ²).....	49
Figura 29 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (5,0 mA/cm ²).....	50
Figura 30 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (9,1 mA/cm ²).....	50
Figura 31 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (11,9 mA/cm ²).....	51
Figura 32 - Consumo energético durante ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (5,0 mA/cm ²).....	51
Figura 33 - Consumo energético durante ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (9,1 mA/cm ²).....	52
Figura 34 - Consumo enérgico durante o ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (11,9 mA/cm ²).....	52
Figura 35 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução A.....	55
Figura 36 - Consumo de energia para o íon Cl ⁻ e taxa de desmineralização - Solução A....	55
Figura 37 - Consumo de energia para o íon K ⁺ e taxa de desmineralização - Solução A....	56

Figura 38 - Proposta para reutilização da água de lavagem da linha de galvanoplastia de zinco, usando o processo de eletrodialise com a aplicação de densidades de corrente superiores à limite.....	57
Figura 39 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução A: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.....	58
Figura 40 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução A (4,0 mA/cm ²).....	59
Figura 41 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução A (7,3 mA/cm ²).....	60
Figura 42 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução A (9,6 mA/cm ²).....	60
Figura 43 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução A (4,0 mA/cm ²).....	61
Figura 44 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução A (7,3 mA/cm ²).....	62
Figura 45 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução A (9,6 mA/cm ²).....	62
Figura 46 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução A (4,0 mA/cm ²).....	63
Figura 47 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução A (7,3 mA/cm ²).....	63
Figura 48 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução A (9,6 mA/cm ²).....	64
Figura 49 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução A.....	65
Figura 50 - Consumo de energia para o íon Cl ⁻ e taxa de desmineralização - Solução A....	66
Figura 51 - Consumo de energia para o íon K ⁺ e taxa de desmineralização - Solução A....	66
Figura 52 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução B: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.....	67
Figura 53 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução B (10,6 mA/cm ²).....	69
Figura 54 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução B (19,0 mA/cm ²).....	69

Figura 55 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução B (24,9 mA/cm ²).....	70
Figura 56 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução B (10,6 mA/cm ²).....	71
Figura 57 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução B (19,0 mA/cm ²).....	71
Figura 58 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução B (24,9 mA/cm ²).....	72
Figura 59 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução B (10,6 mA/cm ²).....	72
Figura 60 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução B (19,0 mA/cm ²).....	73
Figura 61 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução B (24,9 mA/cm ²).....	73
Figura 62 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução B.....	75
Figura 63 - Consumo de energia para o íon Cl ⁻ e taxa de desmineralização - Solução B....	75
Figura 64 - Consumo de energia para o íon K ⁺ e taxa de desmineralização - Solução B....	76
Figura 65 - Membranas catiônica (a) e aniônica (b) após ensaio aplicando 24,9 mA/cm ² com a Solução B.....	77
Figura 66 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução C: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.....	78
Figura 67 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução C (11,4 mA/cm ²).....	79
Figura 68 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução C (20,5 mA/cm ²).....	80
Figura 69 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução C (26,8 mA/cm ²).....	80
Figura 70 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução C (11,4 mA/cm ²).....	81
Figura 71 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução C (20,5 mA/cm ²).....	82

Figura 72 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução C (26,8 mA/cm ²).....	82
Figura 73 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução C (11,4 mA/cm ²).....	83
Figura 74 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução C (20,5 mA/cm ²).....	83
Figura 75 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução C (26,8 mA/cm ²).....	84
Figura 76 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução C.....	85
Figura 77 - Consumo de energia para o íon Cl ⁻ e taxa de desmineralização - Solução C....	86
Figura 78 - Consumo de energia para o íon K ⁺ e taxa de desmineralização - Solução C.....	86
Figura 79 - Membranas catiônica (a) e aniônica (b) após ensaio aplicando 26,8 mA/cm ² com a Solução C.....	87
Figura 80 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução D: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.....	88
Figura 81 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução D (11,4 mA/cm ²).....	90
Figura 82 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução D (20,5 mA/cm ²).....	90
Figura 83 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução D (26,8 mA/cm ²).....	91
Figura 84 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução D (11,4 mA/cm ²).....	92
Figura 85 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução D (20,5 mA/cm ²).....	92
Figura 86 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução D (26,8 mA/cm ²).....	93
Figura 87 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução D (11,4 mA/cm ²).....	93
Figura 88 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução D (20,5 mA/cm ²).....	94
Figura 89 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução D (26,8 mA/cm ²).....	94

Figura 90 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução D.....	96
Figura 91 - Consumo de energia para o íon Cl ⁻ e taxa de desmineralização - Solução D.....	96
Figura 92 - Consumo de energia para o íon K ⁺ e taxa de desmineralização - Solução D.....	97
Figura 93 - Membranas catiônica (a) e aniônica (b) após ensaio aplicando 26,8 mA/cm ² com a Solução D.....	98
Figura 94 - Espectros das soluções com aditivos no compartimento diluído.....	100
Figura 95 - Espectros das soluções com aditivos no compartimento concentrado.....	101
Figura 96 - Espectros da solução real nos compartimentos diluído e concentrado.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Composição inicial das soluções.....	31
Tabela 02 - Propriedades das membranas íon-seletivas.....	31
Tabela 03 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em sistema de bancada (Solução A).....	47
Tabela 04 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em sistema de bancada - Solução A.....	53
Tabela 05 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em sistema de bancada - Solução A.....	53
Tabela 06 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução A).....	58
Tabela 07 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução A.....	64
Tabela 08 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução A.....	64
Tabela 09 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução B).....	68
Tabela 10 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução B.....	74
Tabela 11 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução B.....	74
Tabela 12 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução C).....	78
Tabela 13 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução C.....	84
Tabela 14 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução C.....	84
Tabela 15 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução D).....	89
Tabela 16 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução D.....	95
Tabela 17 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução D.....	95

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

An - Compartimento do eletrodo anódico

C - Compartimento concentrado

CA - Compartimento do concentrado anódico

Cat - Compartimento do eletrodo catódico

CC - Compartimento do concentrado catódico

C_E - Consumo energético (kW.h/kg)

C_f - Concentração final de íons no compartimento do efluente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_i - Concentração inicial de íons no compartimento do efluente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

CVC - Curva corrente-potencial

D - Compartimento diluído

E - Efluente a ser tratado.

E_c (%) - Eficiência da corrente

ED - Eletrodiálise

EDR - Eletrodiálise reversa

EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético

E_p (%) - Extração percentual

F - Constante de Faraday (A.s/mol)

i - Densidade de corrente (mA/cm^2)

I - Corrente (A)

i_{lim} - Densidade de corrente limite (mA/cm^2)

MA - Membrana aniônica

MC - Membrana catiônica

N_m - Número de pares de membranas

R1 - Primeira região da curva corrente-potencial

R2 - Segunda região da curva corrente-potencial

R3 - Terceira região da curva corrente-potencial

t - Tempo (h)

Td - Taxa de desmineralização (%)

U - Potencial elétrico (V)

V - Volume (L)

z_j - Número de Valência

ΔC - Concentração molar transferida durante o tempo de ensaio (mol.L^{-1})

Δt - Tempo (s)

λ - Condutividade (mS.cm^{-1})

λ_i - Condutividade inicial da solução no compartimento do efluente (mS.cm^{-1})

λ_t - Condutividade da solução em função do tempo de ensaio no compartimento do efluente (mS.cm^{-1})

τ - Tempo de transição (s)

RESUMO

A galvanoplastia está entre os processos industriais que mais descartam contaminantes no meio ambiente. Os efluentes gerados contêm elevada carga de metais e sais que necessitam ser tratados, para a recuperação da água e a concentração dos produtos químicos, possibilitando suas reutilizações no processo. Novas tecnologias para o tratamento de efluentes contaminados com metais estão sendo pesquisadas e a eletrodialise (ED) tem se mostrado eficiente para a recuperação da água e a concentração de eletrólitos. Neste método eletroquímico de separação por membranas, as espécies iônicas em solução são transportadas através de membranas íon-seletivas pela aplicação de um campo elétrico, o que possibilita a separação de cátions e ânions, com a vantagem de remover os metais contaminantes e, simultaneamente, recuperar a água. Um parâmetro importante a ser avaliado é o transporte dos íons através das membranas, o qual foi analisado no presente trabalho por meio da utilização da técnica de caracterização eletroquímica denominada cronopotenciometria, onde um pulso de corrente é aplicado entre dois eletrodos dispostos nas extremidades de uma célula eletroquímica e a queda do potencial através da membrana é medida. O foco deste estudo foi a aplicação de correntes abaixo e acima da corrente limite, obtidas por meio das curvas corrente-potencial (CVC), com a utilização de sistemas em bancada e piloto, para o tratamento de águas de lavagem dos processos de zincagem eletrolítica ácida e soluções sintéticas com e sem a presença de aditivos. Foram empregadas membranas comerciais fornecidas pela Hidrodex[®] (catiônica - HDX 100 e aniônica - HDX 200). Os resultados obtidos mostraram que a ED mostrou-se eficaz para a remoção dos íons metálicos e para a recuperação da água, removendo no mínimo 98% dos contaminantes nos ensaios realizados com diferentes densidades de corrente.

ABSTRACT

The metalfinishing process is one of the industrial processes with the highest disposal of contaminants in the environment. The produced waste contains a high level of metals and salts and requires treatment, in order to reuse chemicals and water in the process. New technologies for the treatment of waste contaminated by metals are being researched and the electro dialysis (ED) has been found effective to water recovery and electrolyte concentration. In this electrochemical membrane separation process, the ionic species in solution are transported through ion-exchange membranes by applying an electric field, which allows the separation of cations and anions. This process has the advantage of removing metals, recovering, at the same time, water. One important parameter to be assessed is the transport through the membranes, which has been analyzed in this study by using the electrochemical characterization technique called chronopotentiometry. In this process, a current pulse is applied between two electrodes positioned on the extremities of an electrochemical cell and the potential drop through the membrane is measured. The study focus was the use of currents below and above the limit current, which were obtained through the current-potential curves (CVC). Bench and pilot systems were used for the treatment of the washing waters used in the processes of acid zinc electroplating and synthetic solutions with and without the presence of additives. Commercial membranes provided by Hidrodex™ (cation membrane - HDX 100 and anion membrane - HDX 200) were used. The results have shown that the electro dialysis is efficient for the removal of metallic ions and for the recovery of water. The trials performed with different current densities showed that the electro dialysis removed at least 98% of the contaminants.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação das águas por substâncias como metais tóxicos e sais empregadas nos processos de galvanoplastia, representa um problema ambiental que vem recebendo a atenção das empresas, pesquisadores e órgãos governamentais nos últimos anos. A eliminação de efluentes industriais contendo estas substâncias tem sido severamente controlada por agências de proteção ambiental, com o objetivo de reduzir os impactos ambientais, exigindo-se o tratamento dos efluentes a limites de concentração cada vez mais rígidos antes do seu descarte no meio ambiente.

Os processos galvânicos originam quantidades significativas de efluentes líquidos e emissões gasosas, com elevada carga tóxica, em decorrência dos metais e sais provenientes dos banhos de eletrodeposição. Salienta-se a necessidade de grande volume de água, principalmente na etapa de lavagem das peças, na qual os produtos químicos são arrastados dos banhos, contaminando as águas de lavagem [1-3].

O tratamento dos efluentes de maneira convencional como, por exemplo, através da coagulação e da floculação, está baseado na transferência da fase líquida para sólida, através da adição de produtos químicos, gerando o lodo galvânico, que por sua toxicidade deve ser disposto em centrais licenciadas. Estes métodos, além do consumo de reagentes e de gerar novos resíduos, não possibilitam a reutilização da água de lavagem ou a recuperação dos componentes empregados nos banhos galvânicos e, muitas vezes necessitam de processos posteriores para atingir os limites de descarte [4, 5]. Deste modo, tecnologias limpas como a eletrodialise têm sido aplicadas e desenvolvidas para o tratamento dos efluentes de galvanoplastia.

A eletrodialise (ED) é um processo eletroquímico baseado na separação empregando membranas íon-seletivas, no qual os cátions e os ânions de uma solução são separados usando um campo elétrico como força motriz. Esta tecnologia permite a recuperação e a reutilização da água e de produtos químicos utilizados no processo produtivo. Na aplicação da ED, alguns parâmetros devem ser estudados, buscando melhores condições de uso, tais como: transporte iônico, densidade de corrente limite, polarização por

concentração, extração percentual, eficiência da corrente, consumo energético, entre outros [6-8].

A densidade de corrente limite é um parâmetro importante, uma vez que densidades de corrente elevadas podem causar a dissociação da água, o que ocasionará a precipitação dos compostos, a diminuição do transporte de íons através das membranas e da eficiência da ED. Tradicionalmente, os processos de eletrodialise são realizados através da aplicação de densidades de corrente inferiores à densidade de corrente limite para evitar a dissociação da água [9-12]. No entanto, recentemente, a literatura relata estudos para a aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite nos processos de eletrodialise, onde são obtidas as condições de eletroconvecção e um maior transporte de íons [13-18].

Neste trabalho foram utilizadas densidades de corrente abaixo e acima da densidade de corrente limite com o objetivo de comparar a eficiência do sistema, o transporte dos íons pelas membranas aniônicas e catiônicas e a viabilidade da utilização de densidades de corrente acima da densidade de corrente limite nos processos de eletrodialise. No estudo foram utilizados sistemas de bancada e piloto empregando efluente real do processo de zincagem eletrolítica ácida e soluções sintéticas com e sem a presença de aditivos.

Além dos ensaios de eletrodialise foi realizado, também, um estudo empregando a cronopotenciometria. Esta é uma técnica de caracterização eletroquímica que permite monitorar a variação do potencial em função do tempo para uma determinada densidade de corrente aplicada. Deste modo, possibilita a obtenção de informações adicionais sobre o transporte de íons através das membranas e a limitação da transferência que pode ocorrer por precipitação das espécies. A forma dos cronopotenciogramas permite, ainda, a elucidação de efeitos secundários ocasionados pela polarização por concentração, tais como dissociação da água, convecção gravitacional e eletroconvecção [19, 20]. Os dados potencial-tempo permitem determinar parâmetros como o tempo de transição, resistência das membranas, densidade de corrente limite, entre outros. Neste trabalho a cronopotenciometria foi empregada visando a obtenção de dados relativos ao transporte das diferentes espécies pelas membranas íon-seletivas. Os resultados obtidos propiciaram a interpretação da transferência de íons pelas membranas no tratamento por eletrodialise.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do processo de eletrodialise (ED), em sistemas de bancada e piloto, empregando-se efluentes procedentes da área industrial de zincagem eletrolítica ácida e soluções sintéticas com e sem a presença de aditivos.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar por meio da cronopotenciometria a transferência de massa predominante através das membranas catiônicas (HDX 100) e aniônicas (HDX 200), com a aplicação de densidades de corrente inferiores e superiores à densidade de corrente limite.
- Obter curvas corrente-potencial (CVC) e determinar as densidades de corrente a serem utilizadas em suas três regiões características, nos ensaios em bancada e em sistema piloto, com o emprego de água de lavagem da indústria e soluções sintéticas com e sem aditivos orgânicos.
- Determinar nos ensaios de eletrodialise (ED) a viabilidade técnica da utilização de densidades de correntes superiores à densidade de corrente limite (i_{lim}), em águas de lavagem do processo de zincagem eletrolítica ácida e suas simulações.
- Verificar a ocorrência de precipitação na superfície das membranas íon-seletivas nos ensaios de eletrodialise (ED), com o emprego de águas de lavagem da indústria e soluções sintéticas com e sem aditivos orgânicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Galvanoplastia

A galvanoplastia foi assim denominada em homenagem ao cientista italiano Luigi Galvani que em 1780 realizou estudos sobre eletricidade, os quais vieram a possibilitar o desenvolvimento desta técnica. A mesma é utilizada para proteção da superfície de peças metálicas, poliméricas e cerâmicas por meio de métodos químicos ou eletroquímicos. O processo consiste na deposição de uma fina camada metálica na superfície do material. Na eletrodeposição as reações eletroquímicas envolvidas não são espontâneas, sendo necessário o fornecimento de corrente elétrica ao sistema [21-23].

O emprego da deposição metálica tem como finalidade aumentar a durabilidade, proteger contra a corrosão, conferir efeito decorativo e melhorar as propriedades superficiais da peça (resistência, espessura, condutividade e lubrificação) [23, 24].

O revestimento metálico protege o substrato através de dois mecanismos: como barreira ou por sacrifício. O cobre, o níquel, o cromo e muitos outros metais fornecem proteção por barreira, protegendo o metal base enquanto o depósito estiver intacto. Se ocorrerem defeitos no revestimento o metal base irá corroer primeiro. O zinco e o cádmio, por exemplo, quando eletrodepositados sobre aço, ferro fundido ou ligas de cobre, em razão de serem mais reativos que estes, apresentam comportamento de sacrifício, ou seja, se corroem preferencialmente ao metal base [25-28].

A deposição metálica nas peças é realizada por meio de banhos químicos ou eletroquímicos e posteriores lavagens. Os efluentes gerados neste processo podem causar danos ao meio ambiente, uma vez que os banhos de eletrodeposição contêm elevados teores de metais tóxicos. A reutilização das águas de lavagem tem a finalidade de minimizar a demanda da água de mananciais e diminuir a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgoto ou rios [21, 29].

As etapas do processo produtivo de uma galvanização consistem, basicamente, do pré-tratamento, tratamento e pós-tratamento. O pré-tratamento corresponde à etapa de

preparação da superfície a ser tratada, por meio mecânico e/ou químico. Na etapa do tratamento ocorre a deposição. No pós-tratamento as peças passam por processos de lavagem, secagem, embalagem, pintura, estoque e expedição. A Figura 01 apresenta as diversas etapas do processo [29, 30].

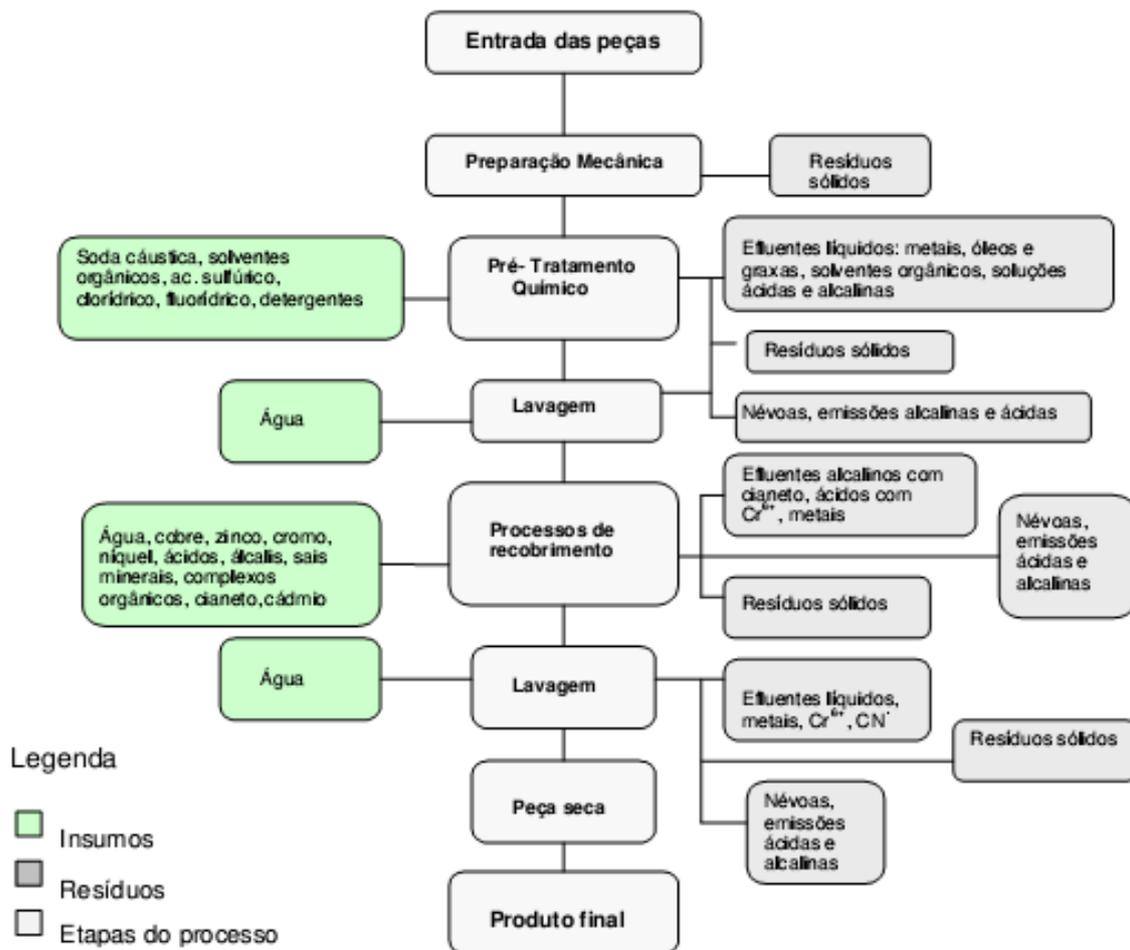


Figura 01 - Etapas do processo de galvanoplastia [30].

3.2 Eletrodeposição de zinco

O zinco é amplamente utilizado no processo de eletrodeposição por possuir elevada eficiência na proteção do substrato (usualmente ferro e aço) contra a corrosão. O emprego do zinco é favorecido no processo de eletrodeposição devido ao seu baixo custo. Com o desenvolvimento de aditivos para obter deposição brilhante, o referido metal, que era inicialmente usado apenas para proteção contra corrosão atmosférica, passou também a ser utilizado no aspecto decorativo [24, 31-33].

Devido à sua facilidade de aplicação em substratos de diferentes formas geométricas, este processo é adequado para ser utilizado em peças relativamente pequenas, como parafusos, rebites, etc.. Pode também ser empregado em peças de maior porte como chapas e tubos, igualmente produzidas em processos contínuos. A uniformidade da camada possui grande influência no aparecimento dos primeiros sinais de corrosão do substrato, pois esta ocorrerá nos locais em que a espessura da camada de revestimento for menor [34].

A eficiência do processo depende, principalmente, dos constituintes do banho, da forma geométrica do substrato, do tempo de deposição, do pH, da temperatura do eletrólito e da densidade de corrente aplicada. Os revestimentos de zinco são eletrodepositados por meio de soluções alcalinas ou ácidas, dentre as quais se destacam os banhos alcalinos cianídricos e os ácidos [34]. Os banhos contendo cianeto, embora adequados ao processo, têm tido suas utilizações gradualmente reduzidas em razão da sua elevada toxicidade [28, 32, 34, 35].

3.2.1 Eletrodeposição de zinco em banho alcalino cianídrico

O banho de zinco alcalino cianídrico, como processo para proteção ou decoração, apesar da sua elevada toxicidade, é ainda utilizado na indústria. Isto se deve ao seu excelente poder de penetração, acrescido da possibilidade de interação a aditivos orgânicos. A justificativa para a utilização dos banhos alcalinos contendo cianeto na sua formulação é que estes produzem depósitos com alta qualidade, uniformidade e boa resistência à corrosão [31, 32, 36, 37].

Porém, o banho à base de cianeto é considerado pela ABNT NBR 10004:2004 um resíduo perigoso (Classe I), principalmente em soluções com pH abaixo de 8.5, devido à formação do gás cianídrico (HCN). Em valores de pH superiores a 11, o cianeto está completamente dissociado na sua forma iônica (CN⁻). A concentração de cianeto livre na solução vai depender do pH, da sua concentração na solução e da existência de outros íons metálicos capazes de formar complexos com o íon cianeto [37, 38].

A zincagem alcalina em banho sem cianeto tem sido utilizada comercialmente em decorrência das crescentes exigências governamentais, para evitar a poluição de rios com

águas contaminadas com cianetos e outros produtos nocivos ao meio ambiente. As soluções empregadas atualmente são a base de zincato $\text{Zn}(\text{OH}_4)^{-2}$. Os banhos são preparados a partir de óxido de zinco (ZnO) e hidróxido de sódio (NaOH). Os processos que utilizam o zincato são extremamente dependentes dos aditivos. A ausência destas substâncias ocasiona depósitos pulverulentos, sem adesão e de coloração escurecida [34].

A eletrodeposição de zinco a partir de banho alcalino cianídrico ocasiona um problema ambiental e econômico, pois devido à elevada toxicidade do cianeto, o descarte de efluentes contendo esta substância no meio ambiente pode gerar impactos significativos, como a alteração ou a deterioração dos mananciais hídricos, com reflexos diretos na fauna e na flora e à utilização ou consumo da água pelo homem. A ingestão do cianeto em quantidades superiores a 50 mg e sua inalação em tempo superior a cinco minutos na concentração de 300 mg/m^3 podem causar a morte por intoxicação [34, 37].

Dentre as vantagens do banho de zinco alcalino cianídrico podem ser citadas [34]:

- Uniformidade do depósito.
- Processo facilmente controlável.
- Banho de fácil preparação.
- Instalações e equipamentos simples.

Dentre as desvantagens do banho de zinco alcalino cianídrico podem ser citadas [34]:

- Baixa velocidade de eletrodeposição.
- Elevado consumo de energia em relação à baixa eficiência.
- Dificuldade na zincagem de peças de ferro fundido.
- Alta evolução de gases tóxicos para o ambiente.
- Alto custo no tratamento de efluentes.

Diversas pesquisas foram realizadas em relação à preparação dos banhos, nestas foi verificado que a diminuição ou ausência de elementos tóxicos simplifica o tratamento dos efluentes [24, 28, 29, 39, 40].

3.2.2 Eletrodeposição de zinco em solução ácida

Até 1970, os eletrólitos de maior utilização eram a base de cianeto, devido ao seu poder de penetração eficiente e à elevada qualidade de brilho. Pelo fato do cianeto ser um elemento extremamente tóxico e, também, com o aumento dos requisitos legais das exigências ambientais ocorreu uma significativa evolução na execução dos banhos ácidos. Estes, originalmente, empregavam sulfato de zinco e permanecem sendo utilizados na zincagem contínua de tubos, chapas, arames, tiras e fitas. Em virtude da constante atualização dos banhos de zinco ácido, nos dias de hoje, as soluções mais utilizadas são à base de cloreto de zinco, cloreto de potássio e ácido bórico, que apresentam como propriedades alta taxa de cobertura e baixo custo operacional [26, 34, 41]. O cloreto de zinco tem a função de fornecer o zinco metálico para o eletrólito. O cloreto de potássio é adicionado ao eletrólito para melhorar a condutividade e o poder de penetração. Ainda, o ácido bórico atua como solução tampão para a estabilização do pH do banho [25, 42].

Em decorrência de seu baixo poder de penetração, uma solução de zinco ácido produz revestimento com aspecto cinza fosco. A adição de aditivos que abrihantem produzirá depósitos com melhor aspecto e qualidade, e como consequência elevará o valor comercial das peças. O brilho obtido com banhos ácidos supera o dos banhos alcalinos, pois a eficiência dos abrihantadores disponíveis no mercado é, via de regra, superior nos banhos ácidos. Este processo não emprega o cianeto e produz depósitos brilhantes e dúcteis sobre diversos metais base, tais como aço e ferro [34, 43, 44].

Dentre as vantagens do banho de zinco ácido podem ser citadas [26]:

- Elevada eficiência de corrente.
- Obtenção de excelente brilho.
- Possibilita a deposição direta sobre o ferro fundido e aços temperados.
- Maior condutividade elétrica resultando em economia de energia.
- Baixa evolução de gases no ambiente.

Dentre as desvantagens do banho de zinco ácido podem ser citadas [26]:

- O banho à base de cloreto é bastante corrosivo.
- Cuidados especiais devem ser tomados com relação à uniformidade da camada em peças com formas geométricas complexas.

O tratamento e a reutilização das águas de lavagem das peças tornaram-se um dos focos principais para a realização de estudos sobre tratamento de efluentes dos processos galvânicos, visto que mais de 90% das águas consumidas no processo advém desses enxágues [29, 40].

3.3 Eletrodialise (ED)

A eletrodialise (ED) é um processo que emprega membranas íon-seletivas e dois eletrodos, um positivo (ânodo) e outro negativo (cátodo) para a separação de espécies iônicas. O sistema contendo soluções eletrolíticas, quando submetido à ação de um campo elétrico, efetua o transporte dos íons através das membranas, os cátions migram em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo [45, 46]. Isto determina que venham a ocorrer soluções mais concentradas e mais diluídas do que a inicial. Embora o método seja conhecido há mais de 100 anos, sua utilização evoluiu a partir de 1950, concomitante ao desenvolvimento das membranas íon-seletivas de baixa resistência elétrica, dotadas de maior estabilidade e elevada seletividade [47, 48].

Na configuração mais utilizada em sistemas de ED, conforme esquema detalhado na Figura 02, as membranas catiônicas e aniônicas são dispostas alternadamente entre dois eletrodos posicionados nas extremidades do sistema em uma montagem tipo filtro-prensa. As membranas são separadas por espaçadores que formam compartimentos através dos quais as soluções podem circular, sendo que nesta configuração o número de compartimentos é variável. O conjunto de membranas, espaçadores e eletrodos denomina-se *stack*. Se uma solução contendo espécies iônicas é introduzida neste sistema e um campo elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions migram em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo [49-52]. Desta forma, ocorrerá aumento da concentração dos íons nos compartimentos de concentração e redução nos compartimentos de diluição. Os eletrodos (cátodo e ânodo) situam-se nas extremidades do *stack*, em contato com uma solução de alta condutividade [53, 54].

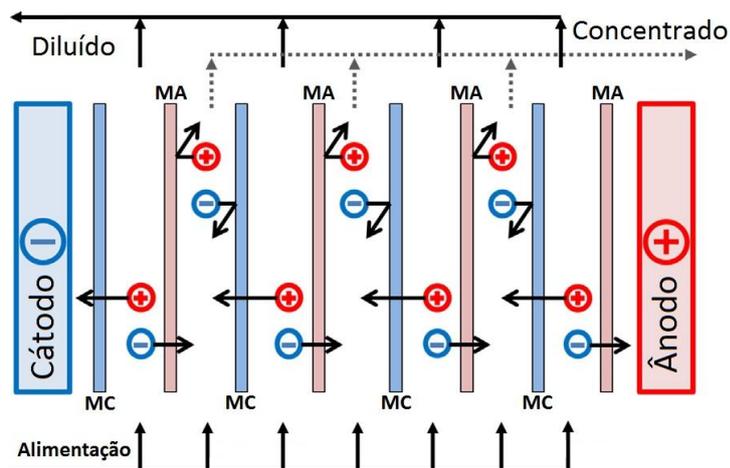


Figura 02 - Sistema de ED: MC - Membrana catiônica, MA - Membrana aniônica [50].

Conforme pode ser verificado na Figura 02, as membranas íon-seletivas utilizadas nos sistemas de ED permitem somente a passagem de cátions ou ânions. Os cátions migram pelas membranas catiônicas, mas são retidos pelas membranas aniônicas. Do mesmo modo, os ânions transportam-se pelas membranas aniônicas e são retidos pelas membranas catiônicas [52, 53, 55].

De maneira vantajosa, a solução concentrada pode ser reutilizada para repor o banho de eletrodeposição e da mesma forma a solução diluída poderá ser empregada, novamente, nos tanques de lavagem [56, 57]. O esquema do sistema de tratamento pode ser observado na Figura 03 [58]:

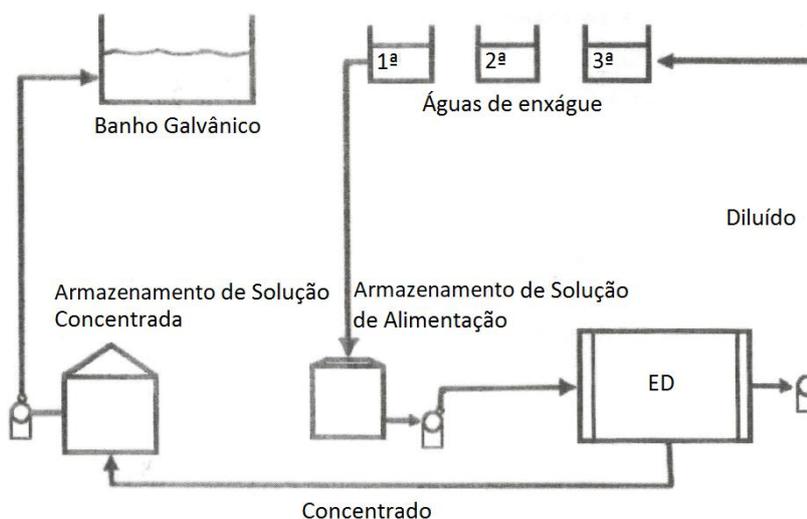


Figura 03 - Esquema do sistema de tratamento de efluentes por eletrodialise empregado na indústria de galvanoplastia. Adaptado de Rodrigues et al. [58].

As soluções empregadas nos compartimentos dos eletrodos não estão em contato com as soluções de trabalho. Via de regra, nos compartimentos dos eletrodos são empregadas soluções de Na₂SO₄, NaOH ou H₂SO₄ em razão de apresentarem condutividade elétrica elevada e não formarem produtos de degradação [25, 59, 60].

3.3.1 Aplicações e parâmetros da eletrodialise

A tecnologia da ED foi desenvolvida a partir da Segunda Guerra Mundial e suas primeiras aplicações em escala industrial estão relacionadas à produção de água potável, a partir da dessalinização da água salobra. Este processo de separação pode ser utilizado, também, para concentrar soluções iônicas e separar espécies iônicas das não iônicas. O desenvolvimento do método possibilitou sua utilização nos processos industriais de alimentos, medicamentos, químicos e no tratamento de efluentes [14, 61].

A concentração, a condutividade e o pH são os parâmetros básicos de controle das soluções utilizadas no processo de eletrodialise. Soluções com concentrações iônicas baixas são muito resistivas e o potencial da célula é elevado, dificultando o desenvolvimento da ED pela menor eficiência da corrente e maior consumo de energia do sistema. Ainda devem ser monitorados o potencial e a densidade de corrente aplicada para a avaliação do sistema de ED [62]. O estudo dos processos de transferência de massa pode fornecer informações importantes a respeito do entupimento das membranas por moléculas orgânicas *fouling* ou por depósitos minerais *scaling*. É importante observar algumas condições específicas do processo, como a ocorrência da polarização por concentração e a densidade de corrente limite. A eficiência do processo pode ser caracterizada por três parâmetros: extração percentual, eficiência da corrente e consumo energético [9, 25, 53, 63, 64].

A extração percentual - Ep (%) - determina a quantidade de massa ou a concentração de íons transferidos do compartimento do efluente para o concentrado, em uma eletrodialise. Este parâmetro pode ser calculado pela Equação 01 [48, 65].

$$Ep (\%) = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100 \quad (\text{Equação 01})$$

onde:

E_p (%) = Extração percentual (%).

C_i = Concentração inicial de íons no compartimento do efluente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_f = Concentração final de íons no compartimento do efluente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

A quantidade de corrente que efetivamente é aplicada para a extração de íons de uma solução pode ser calculada através da eficiência da corrente expressa pela Equação 02 [25, 27, 51, 64].

$$E_c (\%) = [(z_j \times F \times V \times \Delta C / I \times \Delta t)] \times 100 / n_m \quad (\text{Equação 02})$$

onde:

E_c (%) = Eficiência da corrente (%).

z_j = Número de Valência.

F = Constante de Faraday ($\text{A}\cdot\text{s}/\text{mol}$).

V = Volume (L).

ΔC = Concentração molar transferida durante o tempo de ensaio ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

I = Corrente (A).

Δt = Tempo (s).

n_m = Número de pares de membranas.

O consumo de energia é proporcional à densidade da corrente aplicada para a remoção de uma determinada quantidade de espécies iônicas e sais. A Equação 03 tem como finalidade obter o consumo energético do sistema [9, 51].

$$C_e = \frac{U \times I \times t}{V \times (C_i - C_f)} \quad (\text{Equação 03})$$

onde:

C_e = Consumo energético ($\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$).

U = Potencial elétrico (V).

I = Corrente (A).

t = Tempo (h).

V = Volume (L).

C_i = Concentração inicial de íons no compartimento do efluente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

C_t = Concentração final de íons no compartimento do efluente ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Outro parâmetro utilizado na avaliação do desempenho da ED é a taxa de desmineralização - Td (%). Esta taxa expressa a quantidade total de íons removidos da solução, no compartimento do efluente, em um sistema de eletrodialise. Este parâmetro pode ser calculado a partir da medida da condutividade (λ) por meio da Equação 04 [65].

$$\text{Td (\%)} = [(\lambda_i - \lambda_t) / \lambda_i] \times 100 \quad (\text{Equação 04})$$

onde:

Td (%) = Taxa de desmineralização (%).

λ_i = Condutividade inicial da solução no compartimento do efluente ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$).

λ_t = Condutividade da solução em função do tempo de ensaio no compartimento do efluente ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Deve ser considerado que a redução da concentração de íons no compartimento diluído ocasiona o decréscimo da eficiência da corrente e o aumento do consumo energético no sistema. Quando ocorre a escassez de íons neste compartimento, acontece a queda brusca na eficiência da corrente e o aumento significativo no consumo de energia.

3.3.2 Polarização por concentração e densidade de corrente limite

A polarização por concentração representa o fenômeno que ocorre ao se aplicar uma corrente superior à corrente que a membrana pode transmitir. Como usualmente o regime de escoamento da solução nas células de ED é diferente no seio da solução e na superfície da membrana, a polarização ocorre na camada limite da superfície da membrana e não no seio da solução. Desta forma, quando a densidade de corrente aplicada exceder o limite da capacidade de transmissão da membrana, a concentração de íons na camada limite aproximará a zero. E, no outro lado da membrana ocorrerá um acúmulo de íons, uma vez que estes chegarão em concentração maior do que a qual se consegue difundir para o seio da solução [57, 66-68].

O valor da densidade de corrente limite (i_{lim}) pode ser obtido através das curvas corrente-potencial (CVC) ou curvas de polarização. Este método relaciona a corrente aplicada (A) ao potencial da membrana (V). Na Figura 04 se observa as três regiões típicas de uma curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva [69].

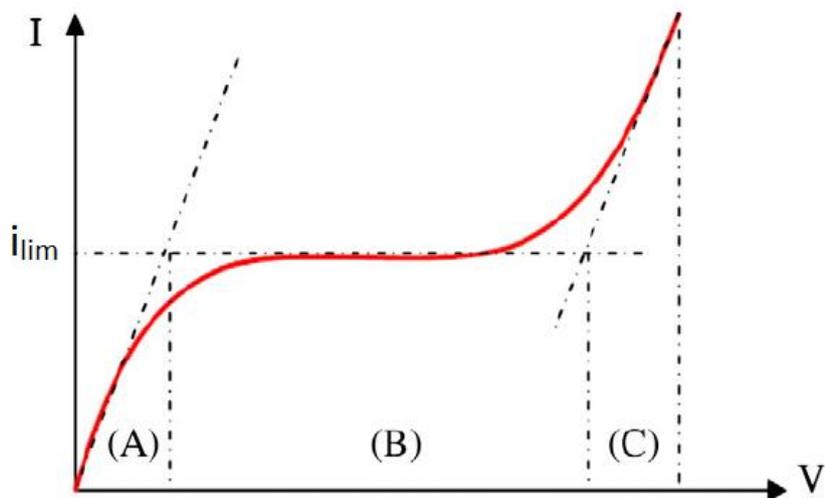


Figura 04 - Curva corrente-potencial típica de uma membrana íon-seletiva [69].

Região A - A primeira região apresenta relação linear entre corrente e potencial (região ôhmica), em que ocorre estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução [69, 70].

Região B - Na segunda região a corrente varia muito pouco em relação ao potencial da membrana, formando uma região platô, correspondente à densidade de corrente limite. Ao atingir o valor da densidade de corrente limite a polarização por concentração se torna mais evidente (com a manutenção da região platô), pois ocorre a redução da concentração de íons na camada limite do compartimento diluído. E, conseqüentemente, a resistência aumenta, ocasionando um desvio do comportamento linear verificado na Região A [49].

Região C - A terceira região é caracterizada por um novo aumento do valor da corrente, o qual pode ser atribuído a fenômenos secundários da polarização por concentração, tais como: dissociação de água, convecção gravitacional e eletroconvecção [63, 71, 72].

Na execução da eletrodialise existem parâmetros que estão diretamente relacionados ao desempenho do sistema, como a forma geométrica da célula, a densidade de corrente aplicada, a resistência elétrica do sistema e a vazão utilizada. A alteração destes parâmetros poderá ocasionar respostas diferentes, entre elas, a modificação do valor da densidade de corrente limite (i_{lim}) [73]. De acordo com as condições hidrodinâmicas da ED, os efeitos da polarização por concentração podem ser minimizados [53]. Para reduzir a formação desta camada de polarização, deve-se aumentar o grau de turbulência na solução, aumentando-se a velocidade de circulação [74]. A utilização de vazões elevadas, respeitando-se as propriedades das membranas, proporcionam um melhor controle da polarização de concentração e maiores densidades de corrente limite, porém ocasionam aumento nos custos com energia [14].

Em um processo de ED é desejável operar com densidades de corrente as mais elevadas possíveis, com o objetivo de transportar o fluxo máximo de íons por unidade de área das membranas. Todavia, devem ser observadas limitações na utilização destas densidades de corrente pela possibilidade de dissociação da água e precipitação sobre as membranas. Estudos têm sido realizados para a aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite (i_{lim}) na eletrodialise [13-18]. A utilização destas densidades de corrente possibilita diminuir a área das membranas íon-seletivas, obtendo-se plantas de ED mais compactas, com menores investimentos e custos operacionais.

3.3.3 Eletrodialise utilizando densidades de corrente acima da densidade de corrente limite

Strathmann [14] afirma que as propriedades das membranas utilizadas se constituem no fator limitante para que uma planta de ED realize o tratamento de efluentes e que a precipitação sobre as membranas é o problema chave para este processo. O referido autor apresenta um diagrama esquemático ilustrando os vários itens de custo em eletrodialise, em função da densidade de corrente aplicada (Figura 05).

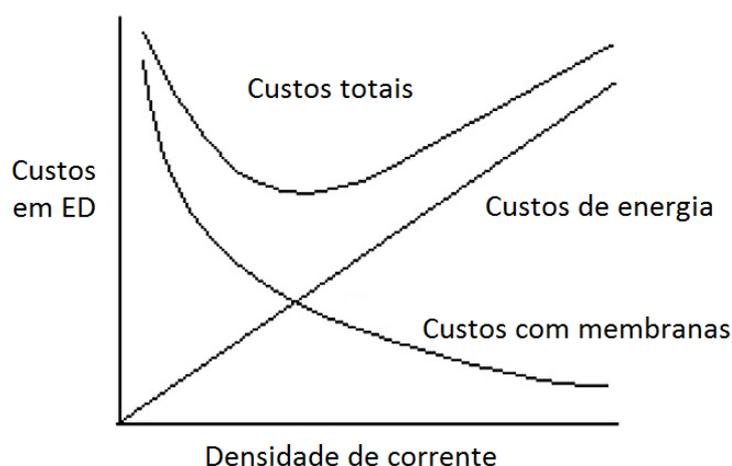


Figura 05 - Custos em ED e densidade de corrente. Adaptado de Strathmann [14].

Chang et al. [15] verificaram o transporte de íons Cu^{2+} em águas de lavagem, por meio de ensaios de eletrodialise com densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite, o que denominaram condições de eletroconvecção. Foram utilizadas as membranas comerciais (catiônicas CMI 7000 e aniônicas AMI 7001). Os resultados demonstraram uma maior remoção do íon em estudo ao utilizar as densidades de corrente acima da densidade de corrente limite. Ainda, em suas condições operacionais, a eficiência de remoção do cátion (Cu^{2+}) se manteve elevada quando as membranas apresentaram precipitados formados devido à dissociação da água.

Outros autores relataram a obtenção de maiores eficiências no transporte de íons em eletrodialise com a aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite, por permitir um incremento no transporte de massa [16, 75-77].

Belova et al. [78] compararam densidades de corrente utilizando soluções contendo íons Cl^- empregando duas membranas de troca iônica: a MA-40 (produzida por JSC Shchekinoazot, Rússia) e a MA-40M modificada. Como resultado bases de amônio quaternário foram inseridas na camada superficial da membrana original, que é constituída de grupos de amônio secundários e terciários. Uma vez que a atividade catalítica dos grupos de amônio quaternário é essencialmente menor do que a dos secundários e terciários, a dissociação da água é inferior na MA-40M em comparação com a MA-40. A densidade de corrente aplicada e a taxa de transferência de massa dos íons Cl^- foram

maiores para MA-40M. Os resultados podem ser explicados pela hipótese de que a menor dissociação da água favorece a eletroconvecção, aumentando a transferência de massa.

Conforme Bernardes et al. [79], a energia necessária em um processo de ED tem por base duas premissas: a energia elétrica para transferir os componentes iônicos em solução através das membranas e a energia necessária para bombear as soluções através do sistema de eletrodiálise. Dependendo dos parâmetros do processo, principalmente da concentração da solução de alimentação, qualquer uma das premissas pode ser a dominante e determinar o custo total de energia. O consumo de energia em decorrência de reações nos eletrodos pode ser desprezado devido a existirem mais de 200 pares de células interpostas entre os mesmos, em uma configuração moderna de eletrodiálise. Quanto maior for a densidade de corrente, menor será a área de membrana requerida para uma dada taxa de transporte de massa, diminuindo os custos de investimento da planta de ED e a necessidade de substituir as membranas. Deve ser salientado que o custo de energia é maior porque a tensão aumenta em proporção com a densidade de corrente.

Novos estudos devem ser realizados para efetuar a transposição de custos da escala laboratorial ou experimental para a etapa industrial, sejam empresas médias ou macros, principalmente as unidades que trabalham com grandes volumes de efluentes, de modo a colaborar com a economia, a sustentabilidade e o equilíbrio ambiental.

3.3.4 Eletrodiálise no tratamento de efluentes contendo zinco

Dentre os principais trabalhos realizados nesta área se destacam os de Rodrigues [37] e Korzenowski [74] desenvolvidos no LACOR - Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da UFRGS, que desenvolveram estudos analíticos através da eletrodiálise para o tratamento de efluentes contendo zinco.

Rodrigues [37] investigou o transporte iônico dos complexos de zinco empregando membranas íon-seletivas Selemion[®] AMV, em três diferentes meios: alcalino (NaOH), alcalino com cianeto (NaOH e NaCN) e cianídrico (NaCN). Foram avaliadas a concentração dos íons, a densidade de corrente aplicada, o tempo de ensaio do transporte dos íons zinco (Zn^{2+}), cianeto (CN^-) e das hidroxilas (OH^-) através das membranas. Os experimentos foram realizados em um sistema piloto de eletrodiálise e em uma célula de

bancada, dotada de cinco compartimentos para avaliação do comportamento do transporte iônico em ambos os sistemas. Os resultados demonstraram que o transporte do íon zinco sofre grande influência por parte do meio utilizado e pela concentração iônica da solução. O meio cianídrico se revelou o melhor transportador deste íon.

Korzenowski [74] estudou, separadamente, preparações de efluentes sintéticos ácidos contendo zinco e cloreto e de efluentes alcalinos possuindo em sua composição zinco, cianeto e hidróxido. Os ensaios foram realizados em células de dois e três compartimentos, utilizando membranas Nafion[®] e Selemion[®]. Nos efluentes em estudo foram determinados os melhores parâmetros para utilização da eletrodialise, tais como: densidade de corrente limite e pH. Foram observados, ainda, fenômenos como polarização por concentração, temperatura e agitação. Foi obtido no final dos experimentos um compartimento com água residual, no qual a remoção dos íons zinco e cianeto se aproximou de 100%. Os demais compartimentos continham, separadamente, grandes quantidades dos íons zinco, cianeto e hidróxidos, possibilitando suas reutilizações nas soluções de eletrodeposição de zinco. A membrana fornecida por Selemion[®] apresentou melhores resultados para o processo de eletrodialise utilizando o banho de zinco ácido, pois necessitou de menos tempo para a recuperação do íon zinco. Nos banhos alcalinos ambas as membranas apresentaram resultados semelhantes. Para o processo de ED o sistema de três compartimentos mostrou ser mais adequado, por necessitar menos tempo para a recuperação do íon zinco e apresentar menor influência do fenômeno de polarização por concentração, independente do tipo de banho.

Abad [80], em seus estudos para recuperação do íon zinco com banho de decapagem esgotado do processo de galvanização por imersão a quente, realizou ensaios eletroquímicos utilizando célula com dois compartimentos de vidro, conectados por uma membrana catiônica Nafion[®] 117. Utilizou diferentes valores de corrente através de eletrodos de grafite e agitadores magnéticos, para avaliação do transporte iônico. O efluente utilizado foi o banho esgotado (efluente real), porém diluído na proporção 1:50 no compartimento catiônico e a solução de HCl 0,1 M no compartimento aniônico. Conforme pode ser verificado na Figura 06, quanto maior o valor da corrente aplicada maior a redução da concentração do íon zinco, principalmente nas primeiras três horas de ensaio, quando a concentração deste íon em solução é maior.

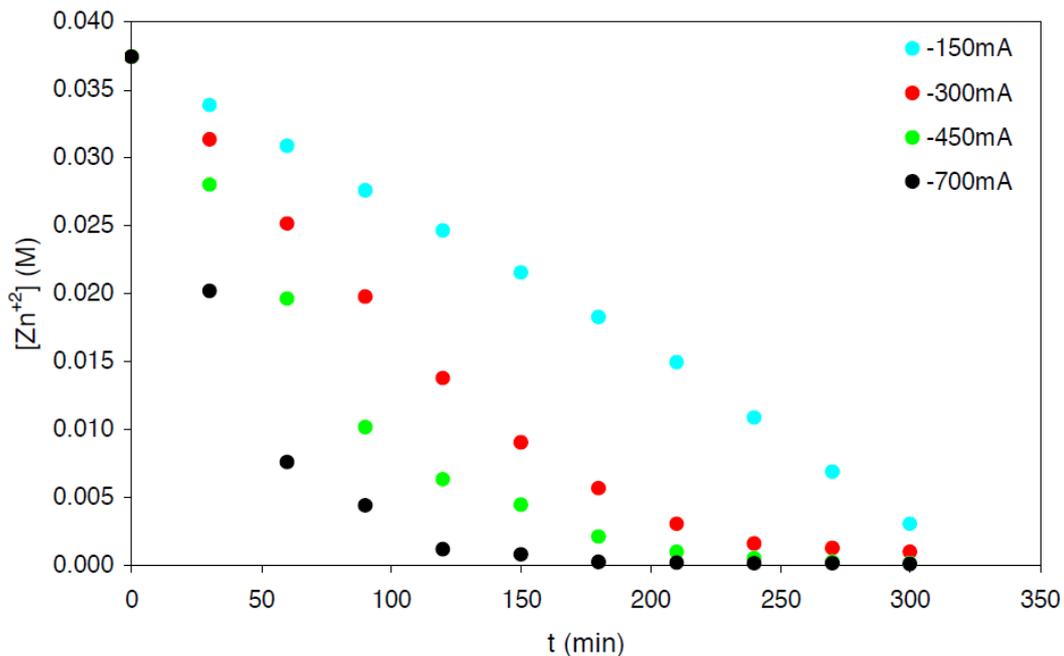


Figura 06 - Evolução da concentração do íon zinco para diferentes valores de corrente aplicadas [80].

Santarosa et al. [81] realizaram a preparação de membranas catiônicas MZA para posterior comparação com membranas catiônicas comerciais Nafion[®] 417. Os autores relataram a obtenção de excelentes resultados com a recuperação de 90% dos íons Zn²⁺ e Ni²⁺ em ensaios de eletrodialise, tanto para soluções sintéticas como para efluentes industriais.

Em pesquisa realizada por Jadhao [82] foram investigados os parâmetros que influenciavam a separação de íons metálicos divalentes (Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺) em águas de lavagem empregando membranas de troca iônica AMV e CMV. Foram estudados os efeitos da concentração (300, 600, 900 ppm), da temperatura (20, 40, 60 °C), da taxa de fluxo (0.2, 0.6, 1.2 ml/s) e da voltagem (15, 20, 35 V). Os resultados mostraram que aumentando a concentração, voltagem e temperatura, a eficiência do sistema aumentou. Entretanto, o transporte iônico diminuiu com o aumento da taxa de fluxo. Os parâmetros mais indicados para todos os íons segundo o autor são: concentração 900 ppm, temperatura 60°C, taxa de fluxo 0,2 ml/s e voltagem de 35 V. Foi concluído que a eficiência de um sistema de eletrodialise depende das condições de operação e da estrutura da célula.

3.4 Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é um método de caracterização eletroquímico, desenvolvido por Sand em 1901, que possibilita a monitoração das mudanças no potencial elétrico de uma solução em função do tempo frente à aplicação de correntes controladas. Esta técnica tem sido usada para avaliar efeitos cinéticos, como a adsorção, fenômenos de transporte próximos à superfície dos eletrodos e das membranas de troca iônica [83, 84].

Esta técnica permite a identificação das variáveis limitantes dos fenômenos de transferência de massa originados pela polarização por concentração. Quando isto ocorre, pode ser observado um incremento no potencial durante a aplicação da corrente em função do esgotamento dos íons no compartimento do diluído. Neste ponto, a densidade de corrente limite (i_{lim}) do sistema membrana/solução foi alcançada, podendo o tempo de transição (τ) ser determinado como o ponto de inflexão ou como o ponto de intersecção das duas tangentes formadas pelas regiões de crescimento lento e rápido do potencial [53, 63].

A caracterização das membranas íon-seletivas sob a aplicação de uma determinada densidade de corrente é relevante para elucidar o comportamento do transporte iônico através das mesmas. Estas informações podem ser alcançadas através da aplicação da cronopotenciometria para a determinação dos valores da densidade de corrente limite e da resistência elétrica das membranas. Esta metodologia ainda fornece importantes subsídios dos efeitos secundários causados pela polarização por concentração (dissociação da água, convecção gravitacional e eletroconvecção). Torna ainda possível detectar o entupimento das membranas por moléculas orgânicas *fouling* ou por depósitos minerais *scaling*, que são fatores limitantes nos sistemas de eletrodialise [63, 85, 86].

3.4.1 Princípio da técnica

As curvas cronopotenciométricas são obtidas quando uma corrente elétrica é aplicada entre dois eletrodos posicionados nas extremidades de uma célula eletroquímica. Deve ser usada pelo menos uma membrana íon-seletiva separando os compartimentos contendo soluções de um mesmo eletrólito com igual concentração inicial [87, 88].

A forma de uma curva cronopotenciométrica é dependente da densidade de corrente aplicada, podendo ocorrer três tipos de respostas, conforme descritos nos itens (a), (b) e (c) [53, 89].

- (a) Para densidades de corrente inferiores à densidade de corrente limite.
- (b) Para densidades de corrente de valor aproximado ao da densidade corrente limite.
- (c) Para densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite.

A Figura 07 exhibe a correlação entre as densidades de corrente aplicadas nas curvas cronopotenciométricas e as regiões das curvas corrente-potencial (CVC) [47].

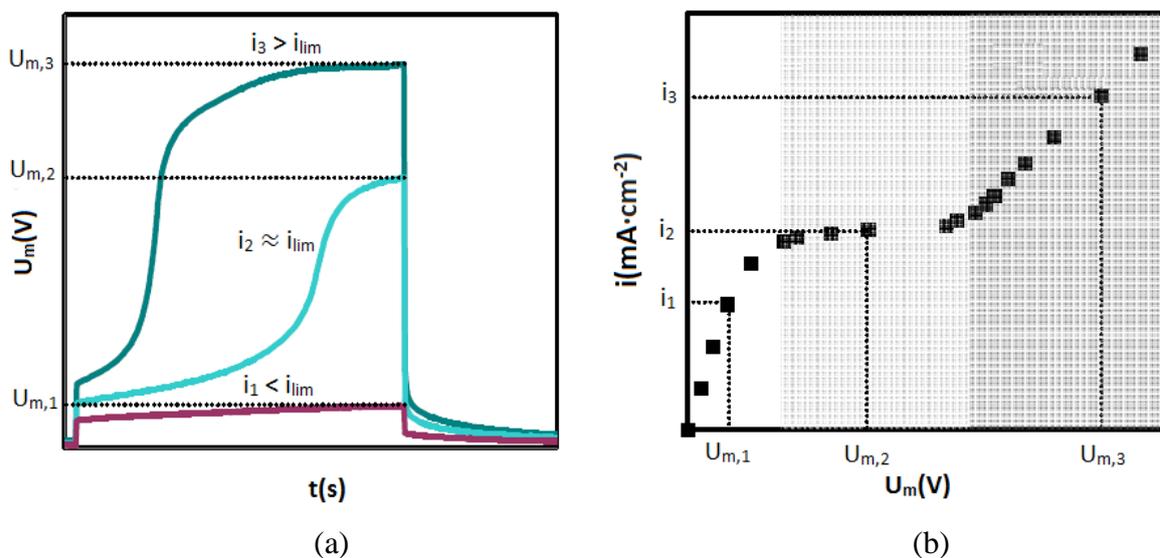


Figura 07 - Correlação entre curvas cronopotenciométricas (a) e CVC (b) [47].

Ao serem aplicadas densidades de corrente inferiores à densidade de corrente limite ($i < i_{lim}$), as curvas cronopotenciométricas obtidas são similares ao pulso de corrente da diferença de potencial entre os dois eletrodos dispostos próximos à superfície da membrana. Ao aplicar-se o pulso de corrente observa-se aumento imediato no potencial do cronopotenciograma, que é associado à resistência ôhmica do sistema membrana/solução. O aumento do potencial durante o tempo de aplicação do pulso de corrente permanece, praticamente, constante até a corrente ser interrompida [53, 90].

Quando a densidade de corrente aplicada atinge o valor aproximado da densidade corrente limite ($i \approx i_{lim}$) ocorre um aumento abrupto do potencial da membrana durante a aplicação do pulso de corrente. Isto se deve à escassez de íons próximos à superfície da membrana, no compartimento diluído, limitando o transporte de íons e aumentando a resistência elétrica do sistema membrana/solução [91, 92].

Para densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite ($i > i_{lim}$), o sistema torna-se instável devido à força do campo elétrico e à baixa concentração de íons na interface membrana/solução. Sob estas circunstâncias, o transporte iônico através das membranas pode, novamente, ser aumentado em decorrência de novos mecanismos de transferência iônica. Destes, destacam-se como os mais importantes a convecção gravitacional e a eletroconvecção [1, 47, 93].

Quando se aplica uma densidade de corrente superior à densidade de corrente limite em uma célula cronopotenciométrica ocorrerá, na região sobrelimite, curva similar à exibida na Figura 08 [63, 94].

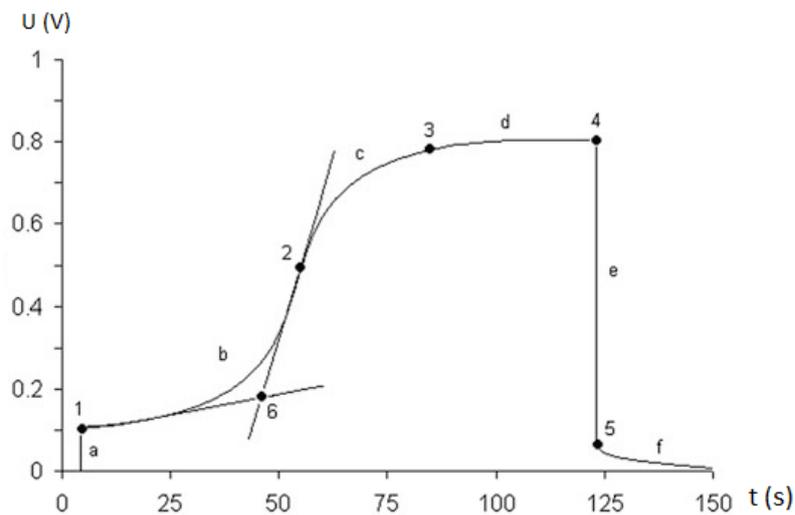


Figura 08 - Curva cronopotenciométrica característica para densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite [63].

As regiões apresentadas na curva cronopotenciométrica da Figura 08 são descritas a seguir:

Região a: Quando se aplica uma densidade de corrente ocorre um aumento imediato no potencial, praticamente vertical, devido à resistência ôhmica oferecida pelo conjunto membrana/solução. O valor do potencial que limita esta região corresponde ao ponto 1 da curva [57, 87, 90].

Região b: Atingido o ponto 1 da curva pode ser observado um aumento lento no potencial até o ponto de inflexão (ponto 2). Isto ocorre em decorrência da diminuição da concentração da solução diluída próxima à superfície da membrana e pela possível formação de pequenos gradientes de concentração. Nos casos em que a densidade de corrente aplicada é inferior à densidade de corrente limite, esta região alcança o potencial total da membrana, sem que a curva apresente a região c [47, 63].

Região c: Nesta região verifica-se um aumento rápido no potencial durante a aplicação da corrente, devido ao esgotamento dos íons na camada próxima à superfície da membrana no compartimento da solução de diluição. O instante em que ocorre este fenômeno é chamado de tempo de transição (τ) [53]. O tempo de transição (τ) pode ser determinado como o ponto de inflexão (ponto 2) ou como o ponto de intersecção das duas tangentes formadas pelas regiões de crescimento lento e rápido do potencial da secção b (ponto 6) [57, 88].

Região d: Após o aumento abrupto do potencial ocorrido na Região c, o sistema atinge um estado de equilíbrio (ponto 3) onde o potencial não sofre mais variações com o tempo, permanecendo praticamente constante até a interrupção da corrente (ponto 4) [47, 90].

Região e: A diferença de potencial entre os pontos 4 e 5 é igual à queda de potencial sobre o sistema de membrana/solução polarizado no momento em que a corrente é interrompida [87, 90].

Região f: Na última região da curva o potencial se reduz de forma não linear até um valor constante. Nesta parte da curva ocorrem processos de relaxamento associados com o equilíbrio da concentração da solução de trabalho, em seus respectivos compartimentos. Quando isto ocorre, o valor de tensão zero é restaurado no sistema [47, 95].

3.4.2 Fenômenos avaliados através de cronopotenciometria para emprego em ED

3.4.2.1 Precipitação em membranas íon-seletivas

Com a finalidade de verificar a viabilidade técnica da aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite em sistemas de eletrodialise, se faz necessário conhecer qual o mecanismo de transferência de massa que predomina em cada situação. Para a determinação deste mecanismo é essencial uma análise minuciosa da resposta cronopotenciométrica das membranas íon-seletivas.

Nos processos de separação por membranas é de interesse econômico atingir taxas elevadas de difusão de íons para uma determinada área da membrana, nos menores tempos de funcionamento do sistema. Isto pode ser conseguido por meio da aplicação de densidades de corrente superiores à limite, o que determina a intensificação do transporte dos contra-íons através das membranas, devido ao aumento do número destes [67, 93, 96].

A Figura 09 exibe curva cronopotenciométrica típica quando ocorre a formação de precipitado na superfície de membrana catiônica. A formação do precipitado implica em aumento da resistência elétrica da membrana em razão das dificuldades de transporte dos íons através da camada do precipitado. O aumento da resistência é manifestado na forma de elevação do potencial (V) em função do tempo (s) na curva cronopotenciométrica [47].

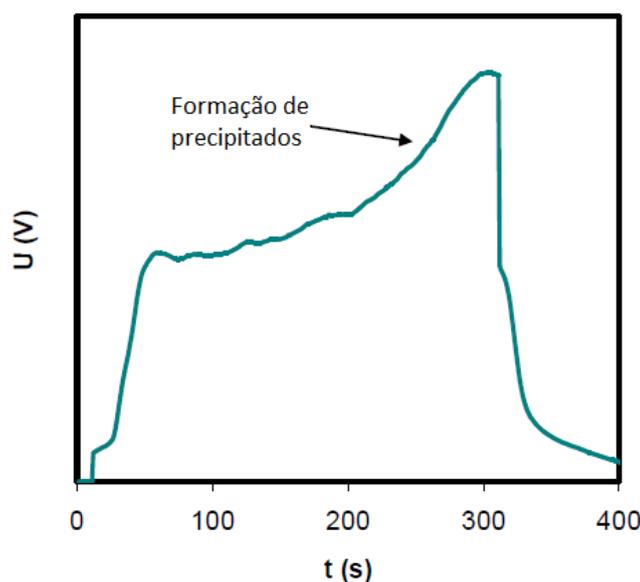


Figura 09 - Curva cronopotenciométrica apresentando a formação de precipitado. Adaptado de Martí-Calatayud [47].

O acréscimo do potencial verificado na Figura 09 é creditado a um aumento na resistência da membrana catiônica em decorrência da formação de precipitado. Este pode ocorrer em razão da dissociação da água em íons H^+ e OH^- , o que determina mudanças do pH das soluções próximas às membranas e o depósito de hidróxidos metálicos na superfície das mesmas [57, 97].

A formação de precipitados na superfície das membranas pode ser considerada um fator limitante no processo de eletrodialise para densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite. Estes fenômenos bloqueiam os poros da membrana, ocasionando aumento da resistência e do consumo de energia do sistema, reduzindo, desta maneira, a capacidade de difusão dos íons e a vida útil das membranas [53, 98].

A precipitação sobre as membranas pode ser minimizada pela aplicação da eletrodialise reversa (EDR), técnica que consiste na inversão da polaridade e direção do fluxo da solução no sistema, de forma que os íons se desloquem na direção oposta através das membranas. Outra maneira de remover as incrustações das membranas se constitui na limpeza química do sistema com o auxílio de agentes ácidos ou alcalinos. Este procedimento deve ser realizado periodicamente e em intervalos de tempos definidos [25, 79].

A acidificação do sistema é utilizada para remoção de cátions multivalentes, formadores de *scaling* em membranas catiônicas, como por exemplo, os hidróxidos metálicos. Os ácidos mais utilizados são o clorídrico (HCl) e o sulfúrico (H_2SO_4) devido ao baixo custo e à elevada eficiência [49].

O hidróxido de sódio (NaOH) é eficiente na remoção do *fouling* ocasionado por moléculas orgânicas sobre membranas aniônicas. O restabelecimento da permeabilidade da membrana tende a aumentar com a concentração de hidróxido empregada respeitando-se as propriedades das membranas [49].

Os agentes de limpeza utilizados, assim como, a concentração e a temperatura de trabalho são fatores críticos. Deve-se, ainda, considerar as propriedades das membranas e as características do precipitado que devem ser removidos. Combinações incompatíveis de

agentes de limpeza com as membranas podem diminuir a vida útil ou ocasionar danos irreversíveis às mesmas [99].

3.4.2.2 Convecção gravitacional

Em sistemas utilizando membranas íon-seletivas, quando ocorre a polarização por concentração são formados gradientes de concentração próximos à membrana. E a concentração dos íons na camada limite de difusão é mais baixa, quando comparada à concentração no seio da solução. Isto ocasiona uma maior resistência e pode induzir a formação de gradientes de temperatura próximos à membrana. Como expandem quando aquecidos, um elemento da solução perto da superfície da membrana (região quente) irá aumentar seu volume e, conseqüentemente, diminuir sua densidade (densidade = massa/volume). Da mesma forma, um constituinte no seio da solução (região fria) terá seu volume diminuído e sua densidade aumentada. Deste modo, o elemento menos denso será deslocado pelo elemento mais denso, gerando um fluxo convectivo. Decorrente da formação de gradientes de concentração e temperatura, existe a possibilidade de ser formado um gradiente de densidade próximo à superfície da membrana. Esta distribuição não uniforme da densidade da solução poderá ocasionar a convecção gravitacional. O surgimento deste fenômeno pode originar a destruição parcial da camada limite de difusão aumentando, desta maneira, o fluxo das espécies iônicas em direção à superfície da membrana [57, 63].

Este fenômeno é significativo quando soluções não muito diluídas, como por exemplo, NaCl $0,034 \text{ mol.L}^{-1}$, são dispostas entre membranas catiônicas e aniônicas. Neste caso, gradientes de densidade significativos são formados entre a camada limite de difusão e o seio da solução. Desta forma, a convecção gravitacional é relevante. Em se tratando de soluções de maior diluição, com concentrações de NaCl $\leq 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$, os gradientes de densidades formados entre a camada limite de difusão e o seio da solução e, conseqüentemente, a convecção gravitacional, devem ser insignificantes. Para estes casos, onde a convecção gravitacional não se aplica, o mecanismo que deve estar contribuindo para as densidades de corrente superiores à limite é a eletroconvecção [77, 100].

A curva exibida na Figura 10 é usualmente formada quando a convecção gravitacional é o principal mecanismo de transferência de massa, para densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite. Estas curvas apresentam, inicialmente, um potencial máximo, o qual é formado no momento em que é aplicada uma densidade de corrente maior do que a densidade de corrente limite (i_{lim}) e quando são desenvolvidos intensos gradientes de concentração próximos da superfície da membrana. Subsequentemente, forma-se uma diferença de densidade entre a camada próxima à superfície da membrana e o seio da solução. Com a ativação da convecção gravitacional é ocasionado o decréscimo da espessura da camada limite de difusão. Este fenômeno é registrado nos cronopotenciogramas como uma diminuição gradual do potencial (V) em função do tempo (s) [47, 57].

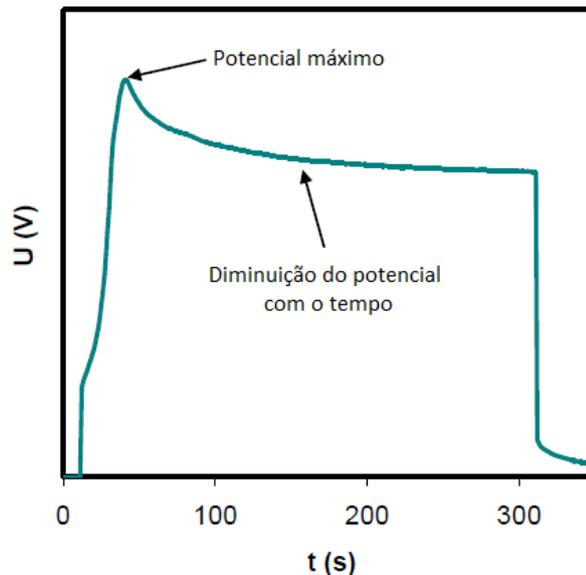


Figura 10 - Curva cronopotenciométrica com formação de convecção gravitacional. Adaptado de Martí-Calatayud [47].

3.4.2.3 Eletroconvecção

O principal mecanismo de transferência de massa em densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite em soluções diluídas é a eletroconvecção. Quando um campo elétrico excessivamente alto é aplicado, surge uma região no interior da camada limite de difusão, denominada região de cargas espaciais, caracterizada por um desvio da eletroneutralidade, onde a concentração de co-íons e contra-íons não coincide [1, 57, 101, 102].

O incremento do potencial nesta região estabelece uma diferença de pressão, resultando em uma transferência de massa por convecção. O movimento destas cargas espaciais distribuídas de maneira não uniforme, sob o efeito do campo elétrico, cria um par de vórtices (Figura 11) capaz de causar a mistura da solução na região de polarização por concentração [47]. Nesta condição, ocorre uma destruição parcial da camada limite de difusão, resultando em aumento do fluxo das espécies iônicas do seio da solução para a superfície da membrana [16, 101].

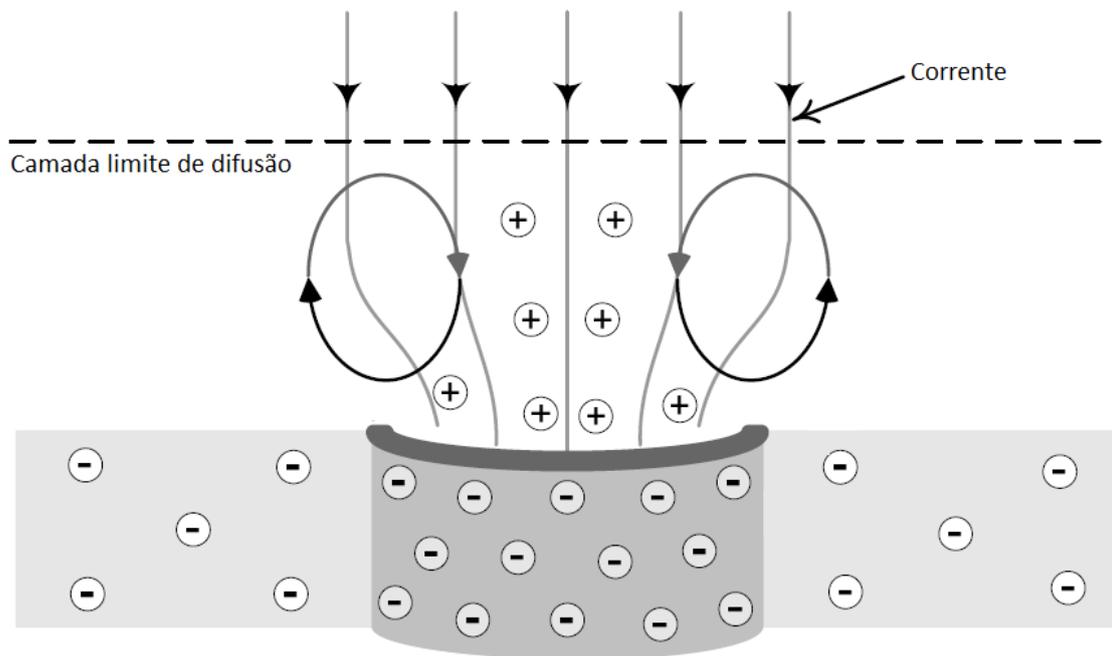


Figura 11 - Vórtices gerados pela eletroconvecção. Adaptado de Martí-Calatayud [47].

As curvas cronopotenciométricas exibidas na Figura 12 são típicas de sistemas onde a eletroconvecção é o principal mecanismo de transferência de massa, para densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite (i_{lim}). Os vórtices formados pela eletroconvecção produzem distorções na camada limite de difusão, que conduzem à flutuações na medida da voltagem das membranas. Portanto, as oscilações no potencial (V) com o tempo (s) registradas nos cronopotenciogramas revelam a predominância da eletroconvecção [47].

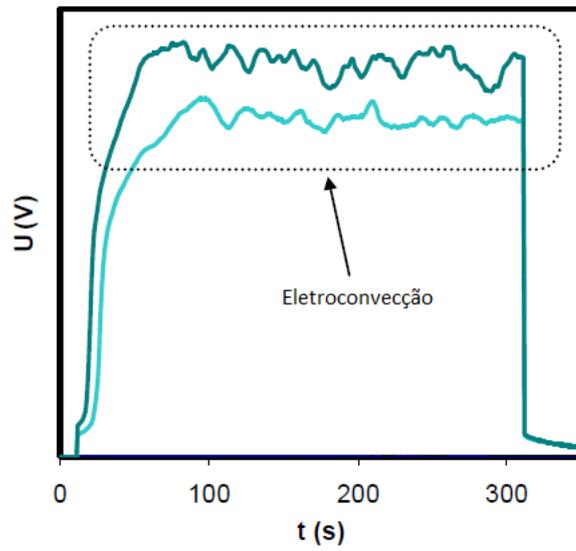


Figura 12 - Curva cronopotenciométrica com formação de eletroconvecção.
Adaptado de Martí-Calatayud [47].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

- Cloreto de potássio PA, Dinâmica[®]
- Ácido bórico PA, Dinâmica[®]
- Cloreto de zinco PA, Nuclear[®]
- Sulfato de sódio PA, Dinâmica[®]
- Ácido etilendiaminotetracético (EDTA) PA, Merck[®]
- Aditivo 1
 - SurTec[®] 759 I Carrier (Nivelador)
- Aditivo 2
 - SurTec[®] 759 II Brightener (Abrilhantador)

4.1.2 Soluções

(A) Solução sintética para simular água de lavagem de um processo de zincagem eletrolítica ácida, composta por, aproximadamente, 1% da composição do banho de zinco ácido. Apresenta a seguinte composição: Zinco ($0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Cloreto ($1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Potássio ($1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e H_3BO_3 ($0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) [95, 103].

(B) Água de lavagem real do primeiro tanque após o banho de zincagem eletrolítica ácida, cedida por empresa da área de galvanoplastia. Apresenta a seguinte composição: Zinco ($2,60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Cloreto ($5,10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e Potássio ($3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

(C) Solução sintética para simular água de lavagem real. Apresenta a seguinte composição: Zinco ($2,62 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Cloreto ($5,93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Potássio ($3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e H_3BO_3 ($2,27 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

(D) Solução sintética com aditivos para simular água de lavagem real. Apresenta a seguinte composição: Zinco ($2,62 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Cloreto ($5,93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Potássio ($3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), H_3BO_3 ($2,27 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), Nivelador SurTec[®] ($2,73 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$) e Abrilhantador SurTec[®] ($0,10 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$).

(E) Solução de Na₂SO₄ na concentração de 4,00 g·L⁻¹.

(F) Solução de Na₂SO₄ na concentração de 14,00 g·L⁻¹.

A Tabela 01 apresenta a composição destas soluções:

Tabela 01 - Composição inicial das soluções.

Soluções	Composição inicial						
	Zinco (g·L ⁻¹)	Cloreto (g·L ⁻¹)	Potássio (g·L ⁻¹)	H ₃ BO ₃ (g·L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (g·L ⁻¹)	Abrilhantador (ml·L ⁻¹)	Nivelador (ml·L ⁻¹)
A	0,24	1,21	1,05	0,25	-	-	-
B	2,60	5,10	3,40	-	-	-	-
C	2,62	5,93	3,40	2,27	-	-	-
D	2,62	5,93	3,40	2,27	-	0,10	2,73
E	-	-	-	-	4,00	-	-
F	-	-	-	-	14,00	-	-

4.1.3 Membranas

As membranas utilizadas foram fornecidas pela Hidrodex[®].

(A) Membrana catiônica HDX 100.

(B) Membrana aniônica HDX 200.

As propriedades das membranas catiônicas e aniônicas encontram-se descritas na Tabela 02 [61]:

Tabela 02 - Propriedades das membranas íon-seletivas [61].

Parâmetro	Membrana		Unidade
	Catiônica HDX 100	Aniônica HDX200	
Grupamento iônico ligado	-SO ₃ ⁻	-NR ₃ ⁺	--
Contenção de água	35 – 50	30 – 45	%
Capacidade de troca iônica	≥ 2,0	≥ 1,8	mol/kg (seca)
Resistência da superfície (0,1mol NaCl)	≤ 20	≤ 20	Ω · cm ²
Passagem Seletiva (0,1mol KCl/0,2mol KCl)	≥ 90	≥ 89	%
Resistência de ruptura	≥ 0,6	≥ 0,6	MPa
Grau de expansão	≤ 2	≤ 2	%
Permeabilidade de água	≤ 0,1 (abaixo de 0,2MPa)	≤ 0,2 (abaixo de 0,035MPa)	mL/h · cm ²

4.1.4 Aparelhos, equipamentos, acessórios e programas

- Bomba centrífuga Iwaki. modelo MD-30
- Bombas centrífugas, Voges Motores[®]
- Célula de cronopotenciometria, Brascri[®]
- Célula de eletrodiálise, Brascri[®]
- Condutivímetro Portátil AZ Instrument, modelo 8306
- Controlador de fluxo Gemü[®], modelo 855
- Cromatografo Iônico Dionex[®], modelo ICS 3000
- Eletrodos de Ag/AgCl Analion[®], modelo R682A.
- Eletrodo de Grafite Faber-Castell[®]
- Eletrodo de Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, De Nora do Brasil[®]
- Espectrofotômetro PG Instruments, modelo T80-UV-Vis.
- Fios de Platina Heraeus Vectra[®]
- Fonte de Alimentação ICEL Manaus, modelo PS-7000, 3 A – 36 V
- Fonte de Alimentação Supplier, modelo FCCT 75-15-I, 5 A - 150 V
- Shaker com agitação orbital Cientec, modelo CT-712RN
- Multímetro digital ICEL Manaus, modelo MD-5770
- Niton XL3t GOLDD+, Thermo Scientific[®]
- pHmetro de Bancada Digital Digimed, modelo DM-22
- Planta Piloto Tecnoimpianti, modelo TI-1624
- Potenciostato/Galvanostato Autolab[®], modelo PGSTAT 302
- Software Hydra Medusa[®]
- Software NOVA 1.10, Metrohm Autolab's

4.2 Métodos

Neste trabalho foram empregadas curvas corrente-potencial, cronopotenciometria e eletrodiálise como ferramentas de estudo. Utilizaram-se as três metodologias com a finalidade de elucidar o transporte dos íons, com diferentes densidades de corrente, através de membranas íon seletivas catiônicas e aniônicas. Os ensaios de cronopotenciometria foram realizados em sistema de bancada. Os trabalhos com curvas corrente-potencial e eletrodiálise desenvolveram-se em sistema de bancada e piloto.

As análises dos elementos presentes nas amostras foram realizadas em Cromatógrafo Iônico marca Dionex[®], modelo ICS 3000 e por Titulação Complexométrica empregando o ácido etilenodiaminotetracético - EDTA [104].

As análises das membranas utilizadas nos ensaios de eletrodialise foram efetuadas através de Espectrometria por Fluorescência de Raios X, com o emprego do equipamento portátil Niton XL3t GOLDD+ da marca Thermo Scientific[®].

O transporte dos aditivos orgânicos, nos ensaios de eletrodialise em sistema piloto, foi avaliado através de método qualitativo por análises de Espectrometria de Absorção Molecular realizadas com Espectrofotômetro T80 da marca PG Instruments.

Para a melhor comprovação das espécies presentes e suas variações na solução de trabalho usada na pesquisa utilizou-se os programas Hydra e Medusa. Estes softwares trabalham de forma integrada. O Hydra possibilita a seleção dos elementos químicos para o sistema em execução. Após consulta ao seu banco de dados o programa localiza os íons, complexos e fases sólidas que possam ocorrer na solução e as respectivas constantes de equilíbrio. O software Medusa permite que a partir das informações coletadas pelo Hydra seja construído diagrama que possibilite o estabelecimento de variáveis do sistema, como a concentração das espécies presentes e o pH onde estas são detectadas [25].

4.2.1 Cronopotenciometria - Solução A

Os ensaios foram efetuados em duplicata em célula de três compartimentos contendo, cada um, 130 ml da Solução A (Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para a avaliação do transporte dos íons através das membranas catiônica e aniônica. Os compartimentos foram separados por membrana catiônica e aniônica com área de $3,14 \text{ cm}^2$. Empregaram-se eletrodos de grafite com a mesma dimensão. A diferença de potencial através da membrana em estudo foi obtida por meio de dois eletrodos de referência de Ag/AgCl imersos em capilares de Luggin.

Antes de cada experimento as membranas foram estabilizadas na Solução A durante 24 horas, sob agitação constante, com o emprego de *shaker*. A célula empregada

para realização dos ensaios e sua representação esquemática estão apresentadas abaixo na Figura 13 [53].

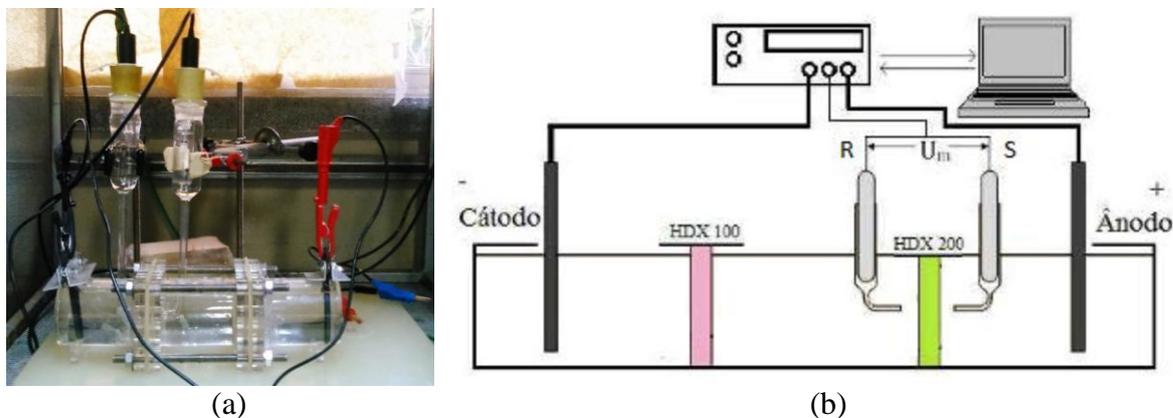


Figura 13 - Célula empregada nos ensaios de cronopotenciometria (a) e sua representação esquemática (b) [53].

Um potenciostato/galvanostato da marca Autolab[®] foi utilizado para a aplicação dos incrementos de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Cada impulso de corrente foi aplicado durante 120 segundos e depois deixou-se o sistema em repouso por igual período de tempo, para obtenção das curvas cronopotenciométricas. A aquisição dos dados e o controle dos parâmetros dos ensaios foram efetuados com o emprego do software NOVA 1.10, fornecido pelo fabricante do equipamento.

Os parâmetros de controle inseridos no software NOVA 1.10 foram:

- Tempo de espera para início do ensaio.
- Corrente inicial.
- Número de repetições.
- Incrementos da corrente.
- Tempo de aplicação e repouso da corrente.
- Intervalo de medida entre os pontos da curva.

4.2.2 Ensaio de Eletrodiálise (ED)

Para a realização dos ensaios de ED foram utilizados sistema de bancada e piloto empregando águas de lavagem do processo de zincagem eletrolítica ácida e soluções sintéticas, com diferentes formulações no compartimento diluído. Nos demais compartimentos utilizaram-se soluções de Na_2SO_4 em diferentes concentrações.

4.2.2.1 Eletrodiálise (ED) - Sistema de Bancada - Solução A

Os experimentos de eletrodiálise em sistema de bancada foram realizados para o tratamento da Solução A, em triplicata, com o emprego de célula acrílica, constituída por cinco compartimentos, separados alternadamente por membranas de troca iônica - aniônicas e catiônicas -, conforme apresentado esquematicamente na Figura 14. Os compartimentos são formados pelas membranas e por juntas de acrílico e de borracha com uma abertura quadrada interna de 4 cm, o que determina uma área efetiva de 16 cm^2 para as membranas. A espessura das juntas de acrílico e de borracha é de respectivamente, 10 e 1 mm. Desta maneira, a distância entre as membranas adjacentes é de 11 mm.

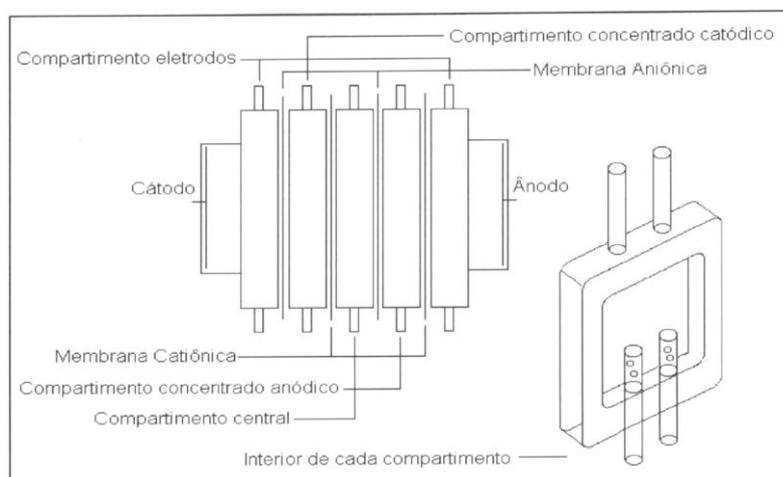


Figura 14 - Célula de eletrodiálise com cinco compartimentos [49].

Os dois compartimentos posicionados nas extremidades da célula continham os eletrodos de trabalho ($\text{Ti}/70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$) que foram usados para estabelecer a densidade de corrente. As soluções nos três compartimentos centrais circulavam de forma independente, enquanto nos compartimentos dos eletrodos a mesma solução circulava em

circuito fechado, para minimizar as variações de pH decorrentes de reações com os eletrodos. Cada reservatório independente continha 0,5 L de solução e foram conectados ao que se denomina *stack* de eletrodialise por bombas centrífugas, onde as soluções recirculavam com vazão de 80 L/h. A Solução A (Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) a ser tratada circulou no compartimento central denominado diluído. A Solução E (Na_2SO_4 $4,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) circulou nos compartimentos concentrados anódico e catódico, assim como, nos compartimentos dos eletrodos. A densidade de corrente foi aplicada através de fonte de alimentação (ICEL Manaus).

A voltagem da célula durante o processo de eletrodialise foi medida entre os dois eletrodos de trabalho. A condutividade e o pH da Solução A no compartimento diluído (central) foram obtidos por medida direta no reservatório da solução. A Figura 15 apresenta, esquematicamente, o transporte esperado dos íons no sistema e a Figura 16 mostra o sistema de eletrodialise utilizado nos experimentos do sistema de bancada.

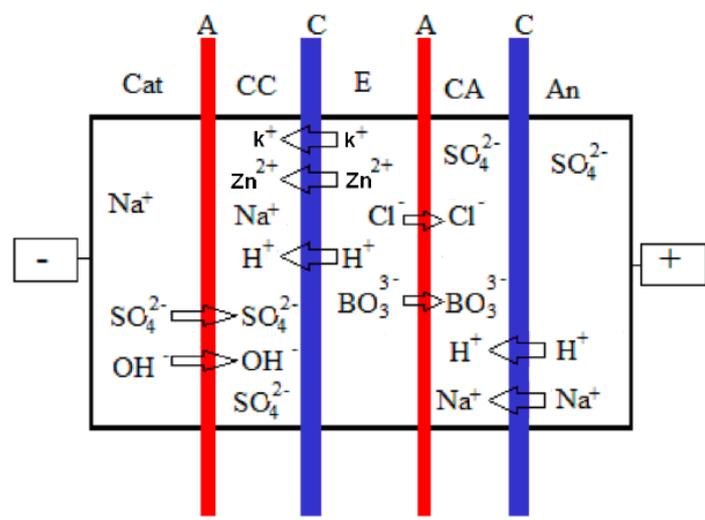


Figura 15 - Esquema do transporte dos íons no sistema de ED em bancada. Onde: A = membrana aniônica, C = membrana catiônica, Cat = compartimento do eletrodo catódico, An = compartimento do eletrodo anódico, CC = compartimento do concentrado catódico, CA = compartimento do concentrado anódico e E = efluente a ser tratado. Adaptado de Benvenuti [25].

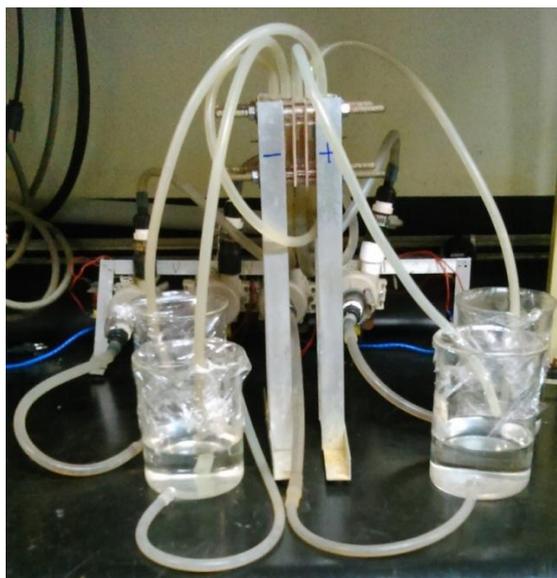


Figura 16 - Sistema de ED em bancada com cinco compartimentos.

O desempenho da eletrodialise foi avaliado em termos de extração percentual, eficiência da corrente e consumo de energia definidos, respectivamente, pelas Equações (01), (02) e (03) de acordo com o item 3.3.1 *Aplicações e parâmetros da eletrodialise* [7, 25]. A eficiência de corrente para zinco foi calculada considerando a forma iônica Zn^{2+} .

Observações foram realizadas relacionando o parâmetro consumo de energia com a taxa de desmineralização. Esta taxa nos fornece informações sobre a remoção total dos íons a partir da solução contida no compartimento diluído e foi obtida por meio da Equação (04) [15].

As densidades de corrente aplicadas neste trabalho foram definidas empregando valores das curvas corrente-potencial. Estas curvas foram obtidas pela variação gradual da corrente a cada 2 minutos, com religação da fonte de alimentação após intervalos de 3 minutos em que não houve aplicação de corrente para a estabilização do sistema. Foi medida a diferença de potencial entre dois eletrodos (fios de platina), dispostos um de cada lado nas superfícies das membranas catiônicas e aniônicas no compartimento diluído (central), conforme esquema da Figura 17 [105].

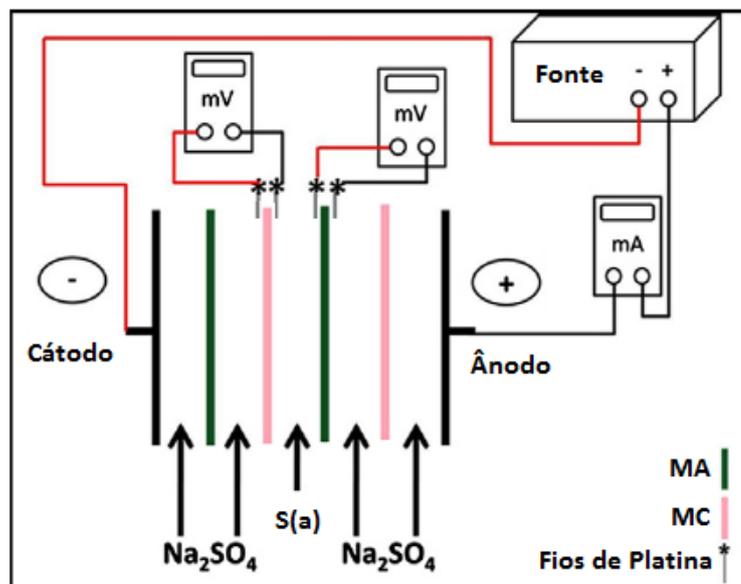


Figura 17 - Configuração experimental dos ensaios CVC em bancada. Onde: MA = membrana aniônica, MC = membrana catiônica [105].

Os ensaios de eletrodialise foram realizados com três diferentes densidades de corrente, correspondendo a valores abaixo e acima da densidade de corrente limite. O tratamento foi executado durante o tempo necessário para a Solução A atingir uma condutividade menor do que a da água de abastecimento local ($\approx 200 \mu\text{S}/\text{cm}$) [106]. Este valor foi tomado como parâmetro visando à reutilização da solução diluída como água de enxágue. A empresa *SurTec do Brasil* recomenda o uso da água de abastecimento como água de enxágue na linha de galvanização de zinco [107].

Para os ensaios de ED e CVC efetuados em bancada, o sistema foi estabilizado durante uma hora. Em seguida, o mesmo permaneceu em equilíbrio, com as bombas desligadas, por período de 24 horas. Em etapa posterior, trocaram-se as soluções dos respectivos compartimentos [108], religaram-se as bombas e o sistema foi submetido, por aproximadamente uma hora, ao fluxo de 80 L/h para a estabilização final.

4.2.2.2 Eletrodialise (ED) - Sistema Piloto - Soluções A, B, C e D

Os experimentos de eletrodialise em planta piloto Tecnoimpianti (TI-1624) foram realizados para o tratamento de efluente real (Solução B) e de soluções sintéticas com diferentes formulações simulando águas de lavagem do processo de zincagem eletrolítica

ácida (Soluções A, C e D). O *stack* empregado nos ensaios possuía cinco pares de membranas íons seletivas sendo uma catiônica e outra aniônica. Ambas possuíam 16 x 24 cm e área efetiva de 172 cm². Entre cada membrana foi utilizado um espaçador de PVC com espessura de 0,75 mm que possibilitava a circulação das soluções em cada compartimento do sistema. Dois compartimentos localizados nas extremidades do *stack* continham os eletrodos de trabalho (titânio revestidos de platina) que foram usados para estabelecer a densidade de corrente. A configuração do *stack* e os cinco pares de membranas se encontram representados na Figura 18 [108].

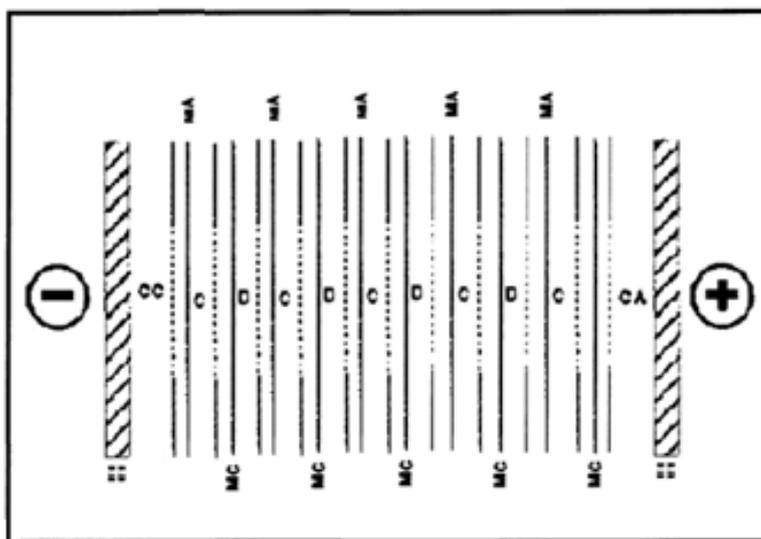


Figura 18 - Configuração do *stack* - Esquema da disposição das membranas e espaçadores. **MA** - membrana aniônica, **MC** - membrana catiônica. **CC** - compartimento catódico, **CA** - compartimento anódico, **D** - compartimento diluído, **C** - compartimento concentrado. Adaptado de Streit [108].

O fluxo aplicado foi de 100 L/h obtido com o emprego de bombas Iwaki MD-30 e medidor de vazão Gemü[®] 855. A fonte de alimentação (Supplier FCCT 75-15-I) forneceu a corrente contínua necessária para o transporte dos íons através das membranas. Durante os ensaios foram monitorados o pH e a condutividade das soluções de trabalho, bem como, a corrente e o potencial do sistema. A Figura 19 demonstra o esquema geral do sistema empregado, elucidando a direção dos fluxos na planta piloto de eletrodialise [109] e a Figura 20 mostra a planta com o *stack* montado durante a execução dos ensaios de ED.

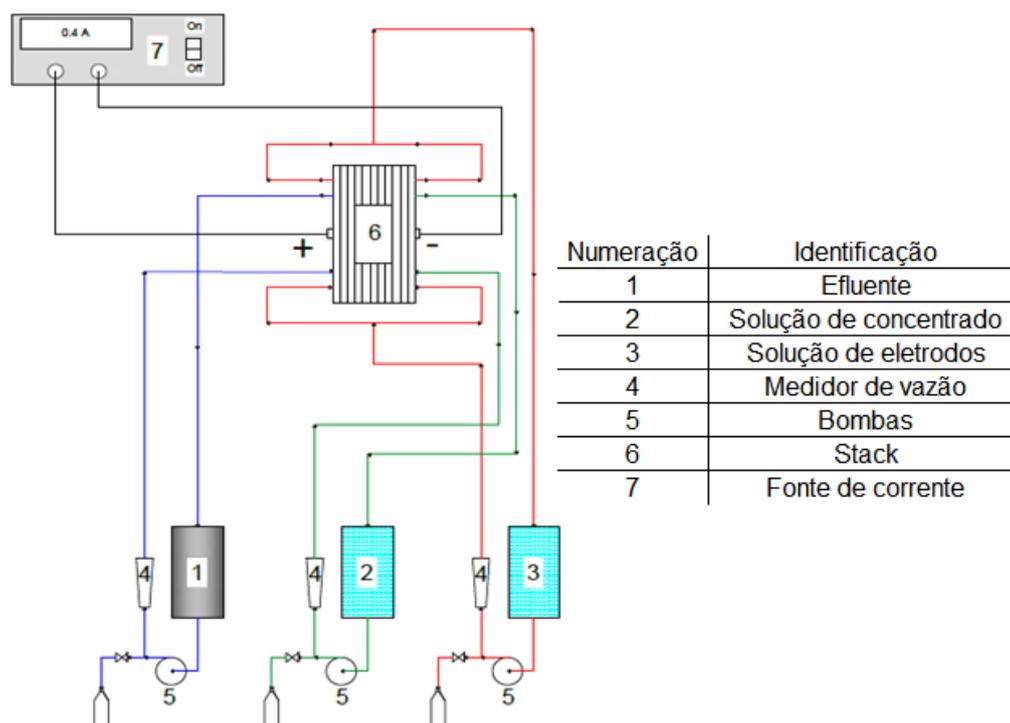


Figura 19 - Esquema do sistema piloto [109].



Figura 20 - Planta Piloto de eletrodialise com *stack* montado.

Os experimentos foram realizados em triplicata com 2,5 L da Solução A (Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) no compartimento diluído e 2,5 L da Solução E (Na_2SO_4 $4,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) nos compartimentos do concentrado e do eletrodo para reproduzir os ensaios realizados em bancada. Nos ensaios para o tratamento

do efluente real e suas simulações, realizados em duplicata, foram empregados 2,5 L de Solução B (Zinco $2,60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $5,10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e Potássio $3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) ou 2,5 L da Solução C (Zinco $2,62 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $5,93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $2,27 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) ou 2,5 L da Solução D (Zinco $2,62 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $5,93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_3BO_3 $2,27 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Nivelador SurTec[®] $2,73 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ e Abrilhantador SurTec[®] $0,10 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$) no compartimento diluído. Nos experimentos foram ainda utilizados 2,5 L da Solução F (Na_2SO_4 $14,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) nos compartimentos do concentrado e do eletrodo. As soluções foram preparadas empregando reagentes de grau analítico com água destilada e deionizada.

Assim como nos ensaios em bancada, o desempenho no sistema piloto foi avaliado em termos de extração percentual, eficiência da corrente e consumo de energia definidos, respectivamente, pelas Equações (01), (02) e (03) de acordo com o item 3.3.1 *Aplicações e parâmetros da eletrodialise* [7, 25]. O parâmetro consumo de energia foi correlacionado com a taxa de desmineralização. Esta fornece indicações sobre a remoção total dos íons da solução a partir do compartimento diluído através da Equação (04) [15].

As densidades de corrente aplicadas nos ensaios em planta piloto foram definidas empregando valores das curvas corrente-potencial. Estas curvas foram obtidas com o emprego da mesma sistemática de trabalho usada nos ensaios de bancada, ou seja, através de incrementos de corrente a cada 2 minutos, com intervalos de 3 minutos em que não houve aplicação de corrente para a estabilização do sistema e da medida da diferença de potencial entre os dois eletrodos (fios de platina) dispostos um de cada lado nas superfícies das membranas catiônicas e aniônicas no compartimento central. A Figura 21 mostra, esquematicamente, a disposição dos fios de platina inseridos nas membranas.

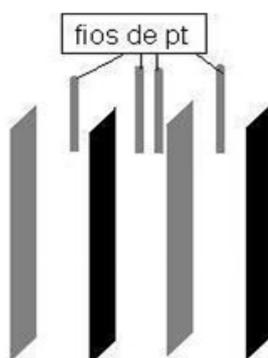


Figura 21 - Esquema da disposição dos fios de platina no sistema piloto.

De acordo com os ensaios em bancada, a execução dos ensaios de eletrodialise em planta piloto foi realizada com a aplicação de três diferentes densidades de corrente, correspondendo a valores abaixo e acima da densidade de corrente limite. Os experimentos foram realizados até que as soluções apresentassem condutividade menor do que a da água de abastecimento local ($\approx 200 \mu\text{S}/\text{cm}$) [106].

Os procedimentos experimentais empregados em bancada foram reproduzidos em planta piloto para os ensaios de ED e CVC. Assim, o sistema foi estabilizado durante uma hora. Em seguida, o mesmo permaneceu em equilíbrio, com as bombas desligadas, por período de 24 horas. Em etapa posterior, trocaram-se as soluções dos respectivos compartimentos [108], religaram-se as bombas e o sistema foi submetido, por aproximadamente uma hora, ao fluxo de 100 L/h para a estabilização final.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cronopotenciometria - Solução A

Nas Figuras 22 e 23 podem ser observadas as curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana catiônica e aniônica, respectivamente, utilizando a Solução A composta por 1% da composição do banho de zinco ácido.

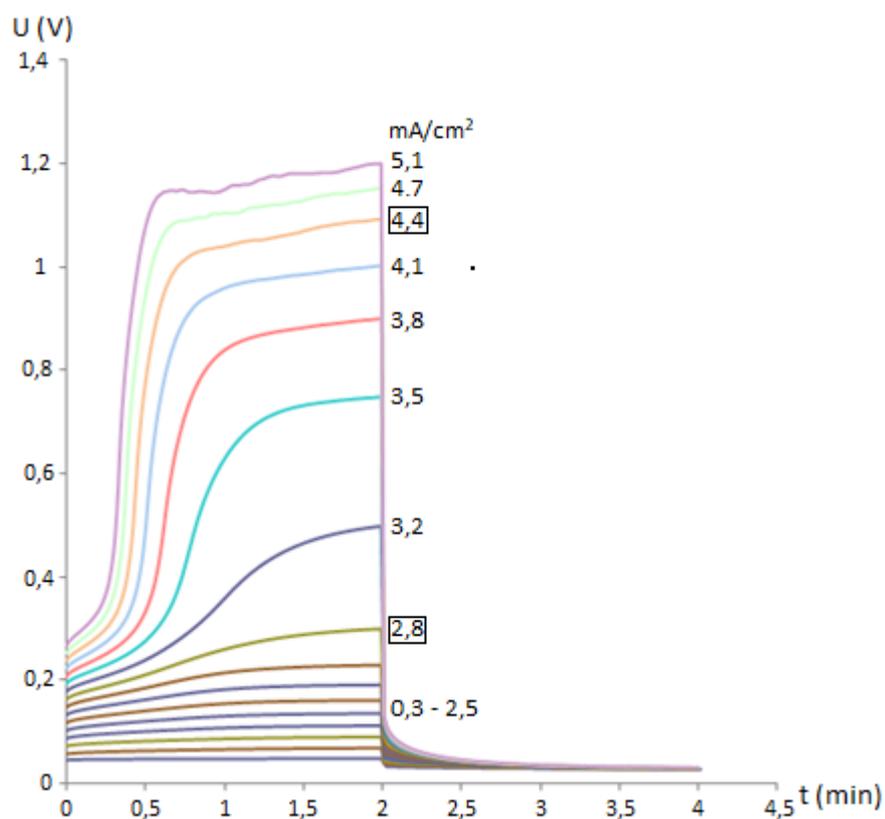


Figura 22 - Cronopotenciogramas - Membrana catiônica - Solução A. Corrente inicial 1 mA. Incrementos de corrente 1 mA.

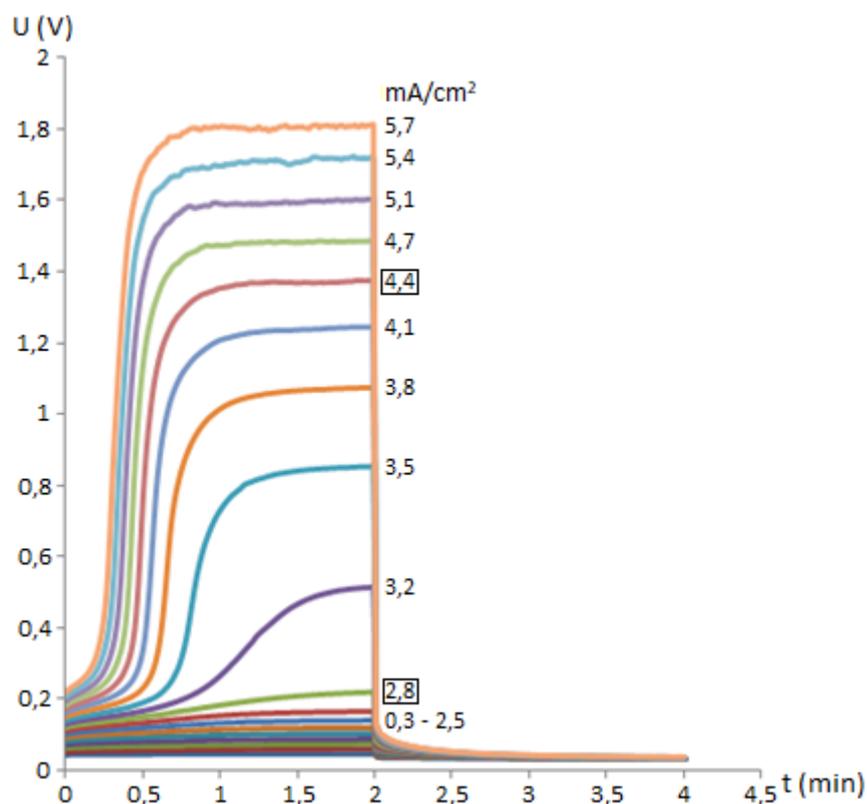


Figura 23 - Cronopotenciogramas - Membrana aniônica - Solução A. Corrente inicial 1 mA. Incrementos de corrente 1 mA.

Dois comportamentos podem ser identificados conforme os incrementos nas densidades de corrente: o primeiro, para valores de densidade de corrente inferiores a $2,8 \text{ mA/cm}^2$, onde o potencial permanece constante durante a aplicação do pulso de corrente, e o segundo, para valores de densidade de corrente superiores a $2,8 \text{ mA/cm}^2$, onde o aumento do potencial é observado durante a aplicação do pulso de corrente, que pode ter sido uma consequência do aumento da resistência da interface membrana / solução, devido à diminuição de íons no compartimento diluído, demonstrando que o valor da densidade de corrente limite (i_{lim}) foi excedido. Quando o sistema foi submetido a densidades de corrente superiores a $4,4 \text{ mA/cm}^2$ foram verificadas flutuações nas curvas cronopotentiométricas para ambas as membranas. Essas oscilações podem estar relacionadas ao mecanismo de eletroconvecção, quando ocorre um aumento do fluxo de espécies iônicas do seio da solução para a superfície da membrana [20, 96]. Para a membrana catiônica, concomitantemente com as oscilações, foi possível observar um aumento no potencial, possivelmente devido à precipitação de espécies insolúveis de zinco na superfície da membrana, observada no final dos experimentos e resultante do mecanismo de dissociação da água [92, 110].

Em conformidade com o diagrama de distribuição das espécies (Figura 24), os principais íons presentes na solução inicial pH (5.6) foram Zn^{2+} , Cl^- e K^+ . Se o valor do pH da solução aumentar, devido à dissociação da água (em íons H^+ e OH^-) na interface da membrana/solução, podem ser formadas espécies de zinco insolúveis passíveis de ocasionar precipitação na superfície da membrana catiônica.

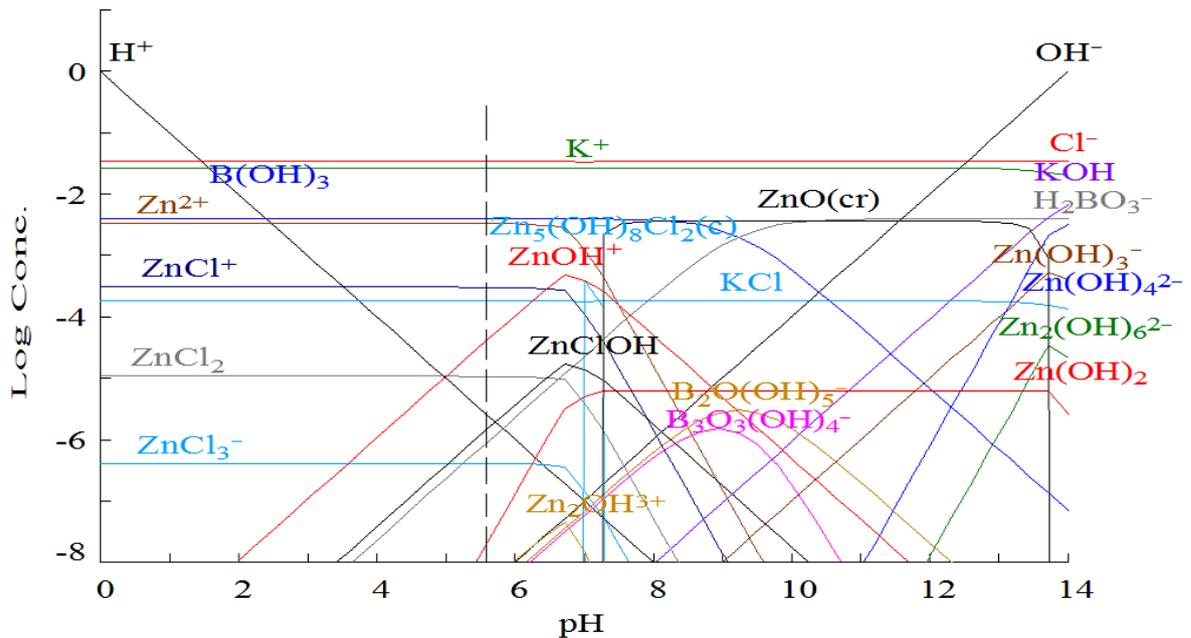


Figura 24 - Diagrama de distribuição de espécies para a Solução A empregando o programa Hydra-Medusa [111].

Os resultados dos ensaios cronopotenciométricos indicam que em processos de ED com $i > i_{lim}$ pode ocorrer um maior transporte de íons por mecanismos de eletroconvecção observados nas duas membranas. Por outro lado, a possibilidade de precipitação de compostos de zinco na membrana catiônica poderá reduzir a eficiência do processo. Os ensaios subsequentes de ED deverão avaliar estes fenômenos.

5.2 Eletrodialise (ED) - Sistema de Bancada - Tratamento da Solução A

Na Figura 25 podem ser observadas as curvas corrente-potencial para a Solução A (Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). As curvas obtidas apresentaram três regiões definidas, comprovando o comportamento relatado na literatura [14, 63, 73].

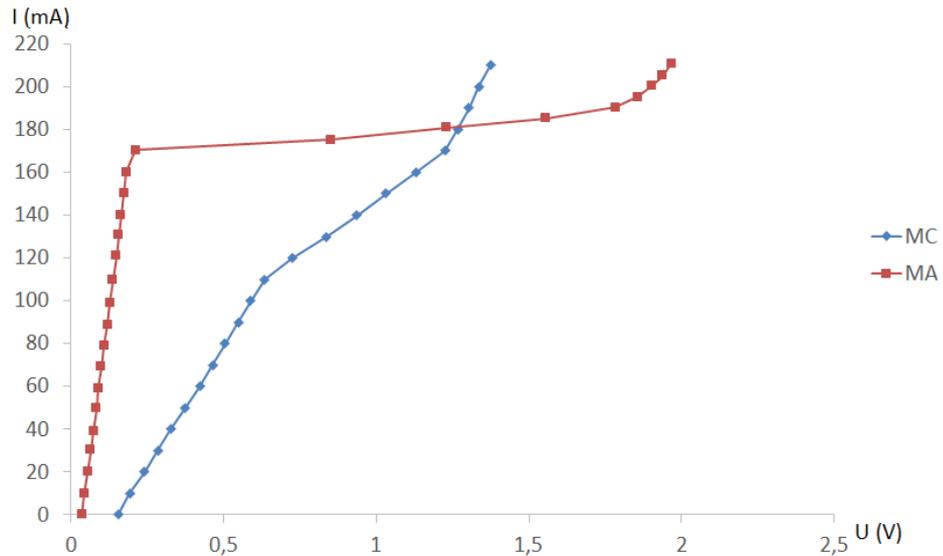


Figura 25 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Sistema de Bancada - Solução A: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.

Os valores da densidade de corrente limite (i_{lim}) observados nas curvas corrente-potencial foram de $7,2 \text{ mA/cm}^2$ (115 mA) para a membrana catiônica e $10,4 \text{ mA/cm}^2$ (167 mA) para a membrana aniônica. O valor da densidade de corrente limite demonstra o início do fenômeno de polarização por concentração, deste modo, nos sistemas convencionais de ED recomenda-se a utilização de aproximadamente 70 a 80% do valor da densidade de corrente limite encontrado [53].

A densidade de corrente limite, definida pelas interseções das tangentes correspondentes à primeira e à segunda região da curva corrente-potencial, foi menor na membrana catiônica do que na membrana aniônica, indicando que o sistema está limitado pela membrana catiônica e, portanto, as densidades de corrente para os ensaios de ED foram escolhidas em relação a esta curva [112].

As densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em bancada empregando a Solução A correspondem às três regiões características da curva corrente-potencial da membrana catiônica e encontram-se expostas na Tabela 03. A Solução E foi empregada nos demais compartimentos da célula.

Tabela 03 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em sistema de bancada (Solução A).

Ensaio	Corrente aplicada (mA)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
ED (1 ^a Região)	80 (70% da i_{lim})	5,0
ED (2 ^a Região)	145 (126% da i_{lim})	9,1
ED (3 ^a Região)	190 (165% da i_{lim})	11,9

Com base nos resultados obtidos nas curvas corrente-potencial, os ensaios de eletrodiálise foram realizados com a aplicação das densidades de corrente de 5,0, 9,1 e 11,9 mA/cm² correspondentes às três regiões da CVC, até que uma condutividade de solução tão baixa como a da água de abastecimento local fosse encontrada ($\approx 200 \mu\text{S/cm}$) [106].

Com a aplicação de uma densidade de corrente de 5,0 mA/cm², correspondente a 70% da densidade de corrente limite - uma condição clássica de operação de eletrodiálise - com 360 minutos de ensaio a solução alcançou a condutividade de 196 $\mu\text{S/cm}$. O mesmo valor foi alcançado em 210 minutos com a aplicação da densidade de corrente de 9,1 mA/cm² (26% > i_{lim}) e com 11,9 mA/cm² (65% > i_{lim}). A condutividade inicial da solução foi de 3300 $\mu\text{S/cm}$.

As Figuras 26, 27 e 28 exibem a extração percentual para os íons de zinco, cloreto e potássio empregando as densidades de corrente 5,0, 9,1 e 11,9 mA/cm². As três densidades de corrente avaliadas apresentaram extração percentual superior a 98% para todos os componentes no final dos experimentos, permitindo a reutilização da solução como água de lavagem.

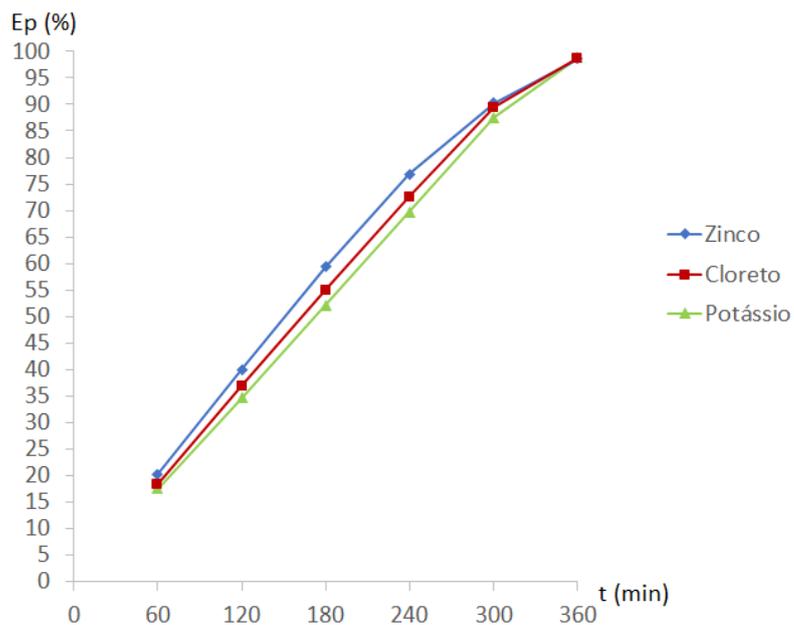


Figura 26 - Extrações percentuais durante a ED em sistema de bancada - Solução A ($5,0 \text{ mA/cm}^2$).

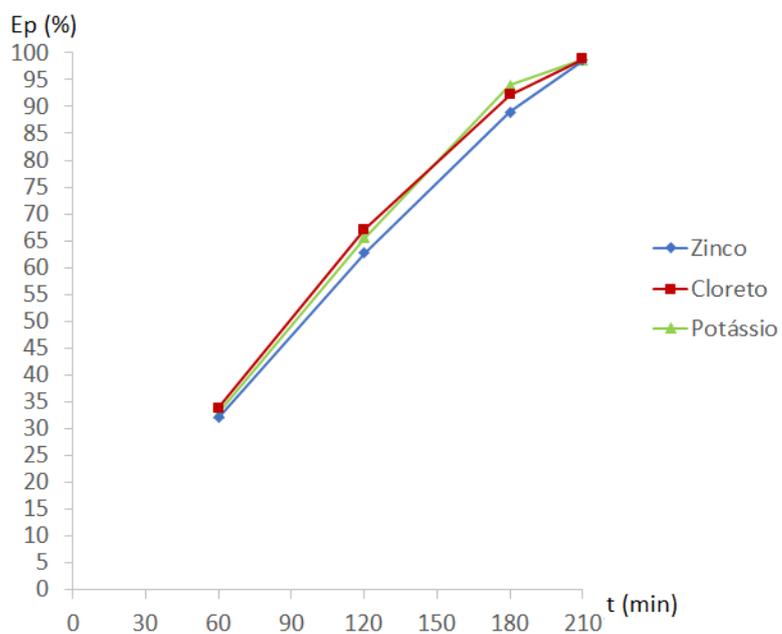


Figura 27 - Extrações percentuais durante a ED em sistema de bancada - Solução A ($9,1 \text{ mA/cm}^2$).

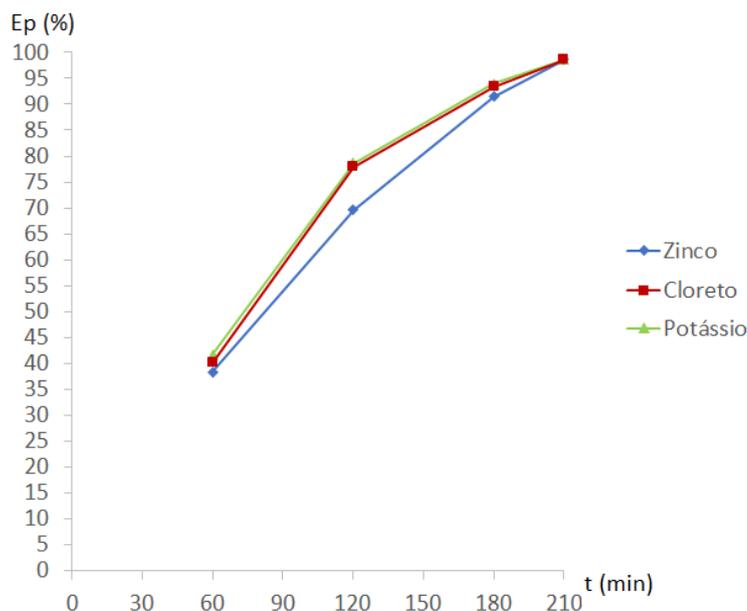


Figura 28 - Extrações percentuais durante a ED em sistema de bancada - Solução A ($11,9 \text{ mA/cm}^2$).

A empresa *SurTec do Brasil Ltda.* recomenda a utilização de três lavagens na execução do processo de zincagem eletrolítica ácida, com o emprego de água da rede de distribuição. A referida empresa relata ainda, que o pH encontrado na primeira água de lavagem é próximo ao pH do banho (5,2 a 5,8) e o da terceira, via de regra, encontra-se próximo ao valor neutro (7,0) [107].

Com a aplicação da densidade de corrente de $5,0 \text{ mA/cm}^2$ durante 360 minutos no sistema de eletrodialise, o pH da solução diminuiu de 5,57 para 4,41. Através do emprego de 9,1 e $11,9 \text{ mA/cm}^2$ durante 210 minutos o pH atingiu os valores de 4,02 e 4,32, respectivamente. Para a reutilização da solução será necessária a correção do pH, que pode ser realizada pela adição de solução de hidróxido de sódio ou de potássio. Alternativamente, pode-se aumentar o pH da solução com a adição da água de abastecimento que é encontrada no Brasil na faixa de pH 6,0 a 9,5 [34, 113].

As Figuras 29, 30 e 31 apresentam as eficiências de corrente para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente $5,0$, $9,1$ e $11,9 \text{ mA/cm}^2$. Foi verificado que para todas as densidades de corrente aplicadas a eficiência da corrente diminuiu durante o tempo de ensaio. Com o emprego da densidade de corrente $5,0 \text{ mA/cm}^2$ ocorreu queda brusca na eficiência da corrente dos íons cloreto e potássio após 300

minutos de experimento. Esta queda ocorreu após 180 minutos com a aplicação de 9,1 mA/cm². Tendo ocorrido, também, após 120 minutos com a aplicação de 11,9 mA/cm².

No caso específico do íon zinco obteve-se uma eficiência de corrente menor e um consumo de energia maior no sistema. A menor quantidade de um elemento em solução irá ocasionar redução na eficiência da corrente e aumento do consumo energético [95].

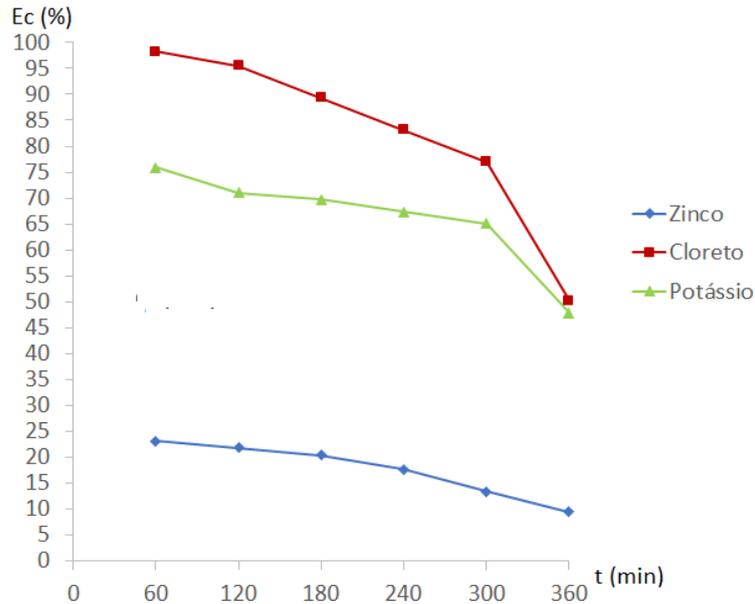


Figura 29 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (5,0 mA/cm²).

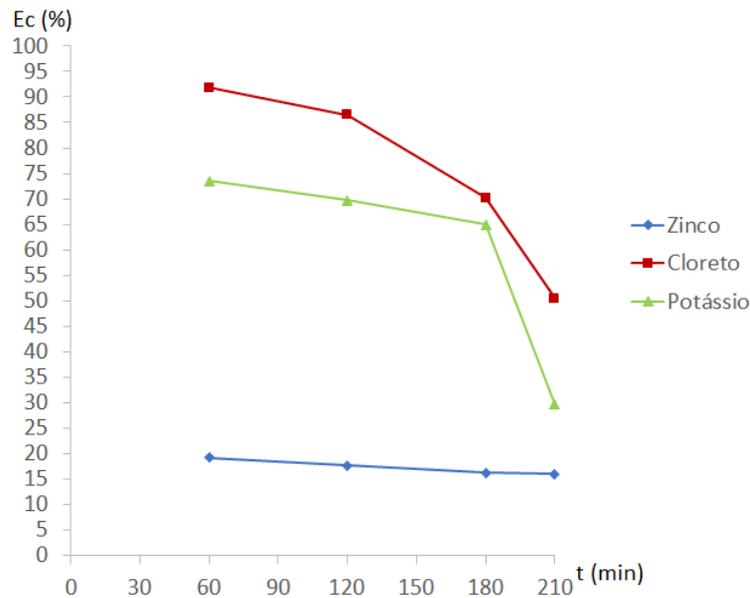


Figura 30 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (9,1 mA/cm²).

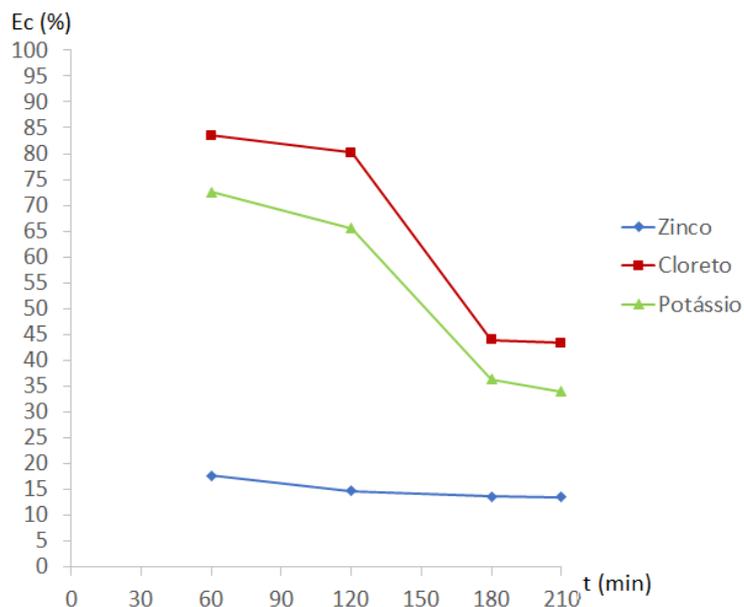


Figura 31 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em sistema de bancada - Solução A ($11,9 \text{ mA/cm}^2$).

As Figuras 32, 33 e 34 exibem os consumos de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente $5,0$, $9,1$ e $11,9 \text{ mA/cm}^2$. Conforme a Figura 32, ocorreu aumento brusco no consumo de energia após 240 minutos de eletrodialise com a aplicação da densidade de corrente $5,0 \text{ mA/cm}^2$. O mesmo comportamento foi verificado após 120 minutos de ensaio com a aplicação de $9,1$ e $11,9 \text{ mA/cm}^2$, de acordo com as Figuras 33 e 34, respectivamente.

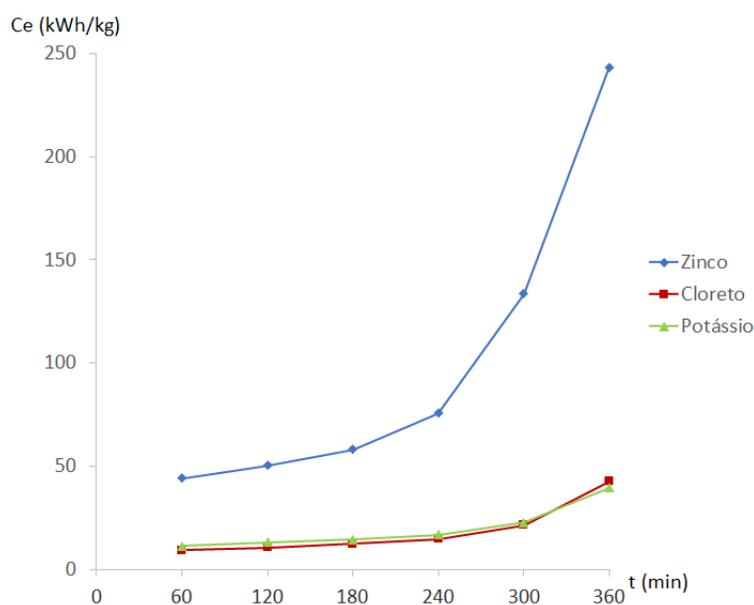


Figura 32 - Consumo energético durante ensaio ED em sistema de bancada - Solução A ($5,0 \text{ mA/cm}^2$).

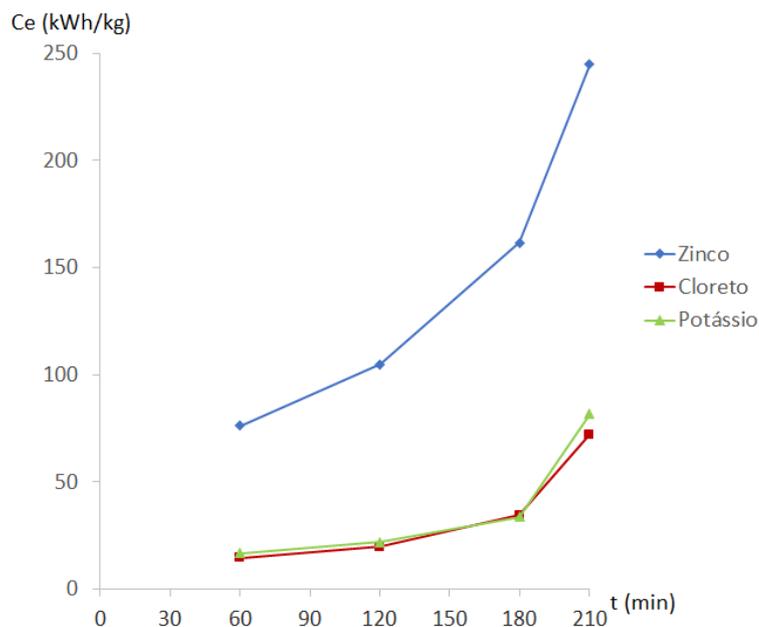


Figura 33 - Consumo energético durante ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (9,1 mA/cm²).

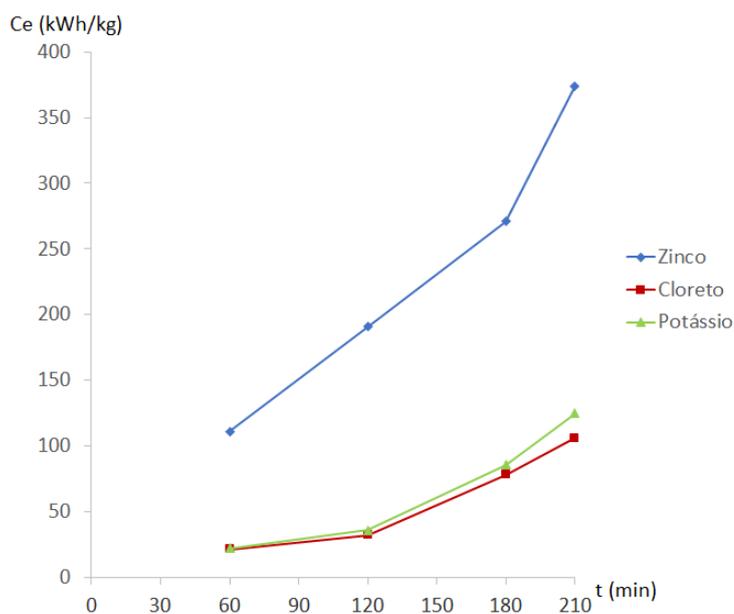


Figura 34 - Consumo energético durante o ensaio ED em sistema de bancada - Solução A (11,9 mA/cm²).

A eficiência da corrente e a extração percentual calculadas para cada um dos elementos em estudo, antes da queda brusca da eficiência do sistema, conforme detalhado em 3.3.1 *Aplicações e parâmetros da eletrodialise*, estão expostas na Tabela 04.

Tabela 04 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em sistema de bancada - Solução A.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ec (%)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
5,0	300	13,4	77,0	65,1	90,3	89,4	87,5
9,1	180	16,3	70,2	65,0	89,0	92,2	93,9
11,9	120	14,8	80,2	65,7	69,7	78,0	78,7

O consumo de energia e a extração percentual calculados para cada um dos elementos em estudo, quando da redução dos íons no compartimento diluído, antes do aumento brusco do consumo de energia do sistema, encontram-se expostos na Tabela 05.

Tabela 05 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em sistema de bancada - Solução A.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ce (kWh/kg)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
5,0	240	75,5	15,0	16,8	76,8	72,6	69,8
9,1	120	104,8	19,7	22,1	62,7	67,1	65,6
11,9	120	190,9	32,1	35,6	69,7	78,0	78,7

Comparando os resultados obtidos para as três condições de densidade de corrente, pode-se observar que quando se aplicou densidades de corrente superiores à limite (9,1 e 11,9 mA/cm²) obteve-se uma taxa de remoção de íons mais rápida, em comparação à densidade de corrente abaixo da densidade de corrente limite (5,0 mA/cm²) e pequena variação na eficiência da corrente (Tabela 04). O transporte de íons em valores de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite ocorre, possivelmente, através do fenômeno de eletroconvecção (mecanismo de transferência de massa) [47]. No entanto, a utilização desses valores de densidade de corrente resultou em maiores consumos de energia (Tabela 05).

Nos experimentos de eletrodialise, diferentemente do que foi observado nos ensaios de cronopotenciometria, não foi observada a precipitação de espécies insolúveis na membrana catiônica. Essa diferença está associada ao fato de que os ensaios foram desenvolvidos com diferentes condições hidrodinâmicas e de geometria da célula. Enquanto os experimentos de eletrodialise foram realizados em células de cinco

compartimentos com circulação das soluções, a cronopotenciometria foi desenvolvida em uma célula de três compartimentos sem agitação da solução [112].

A precipitação de espécies insolúveis nas membranas catiônicas em contato com soluções contendo metais resulta da mudança no valor do pH na interface membrana/solução em razão da dissociação da água. Não tendo sido observada precipitação, a dissociação da água na membrana catiônica não foi evidente. Isso caracteriza que a geometria da célula e as condições hidrodinâmicas exercem um papel importante no mecanismo de transferência de massa e no desempenho da eletrodialise. A diminuição do valor de pH da solução do compartimento diluído ocorrida nos experimentos leva a considerar a dissociação da água na interface da membrana aniônica com a solução, pois, quando da dissociação da água, os íons OH^- são transportados através da membrana aniônica, ocasionando uma diminuição no valor do pH [112].

As três condições de densidade de corrente podem ser aplicadas na eletrodialise empregando solução de zinco ácido com a composição de Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, uma vez que espécies insolúveis não são formadas nas superfícies das membranas. No entanto, a aplicação de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite resultou em consumo de energia maior (custos de energia) do que em condições abaixo da densidade de corrente limite. Por outro lado, os custos das membranas podem ser reduzidos com a aplicação de densidades de corrente acima da densidade de corrente limite, uma vez que é obtida remoção de íons mais rápida com essas condições de trabalho e, conseqüentemente, são necessárias menores áreas de membrana. A remoção mais rápida dos íons ocasiona menores tempos de uso dos equipamentos, especialmente se forem utilizados em processos contínuos [79].

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam, respectivamente, o consumo de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio em função da taxa de desmineralização para as três condições de densidade de corrente.

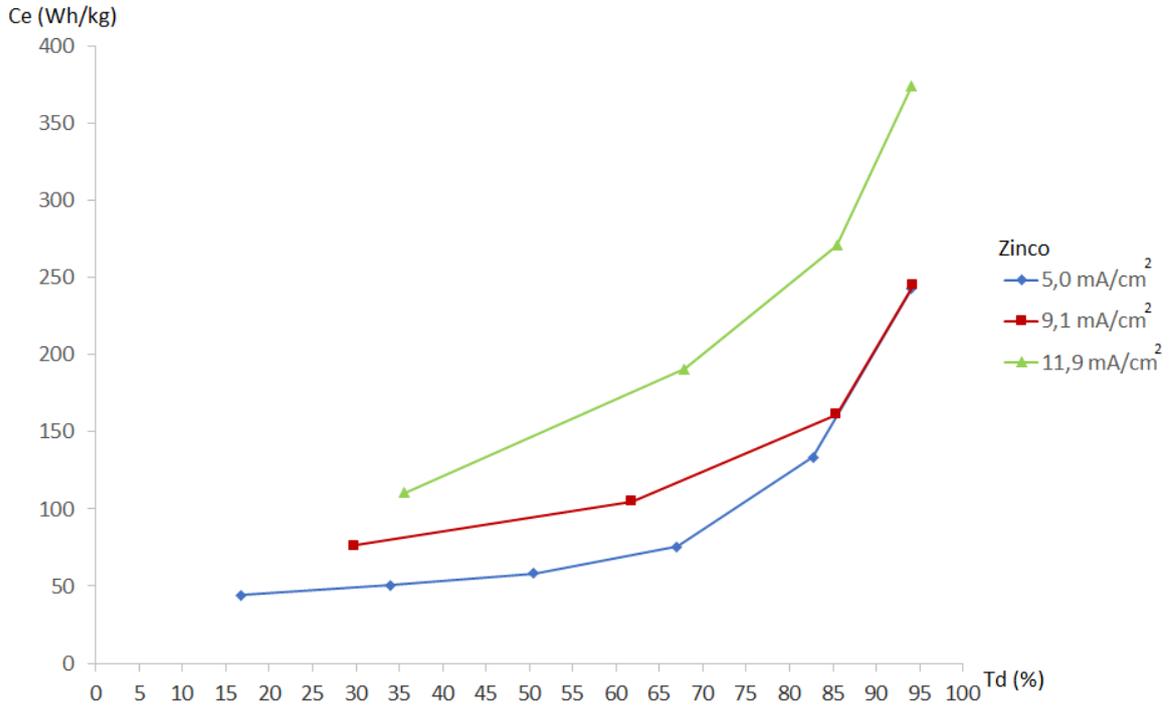


Figura 35 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução A.

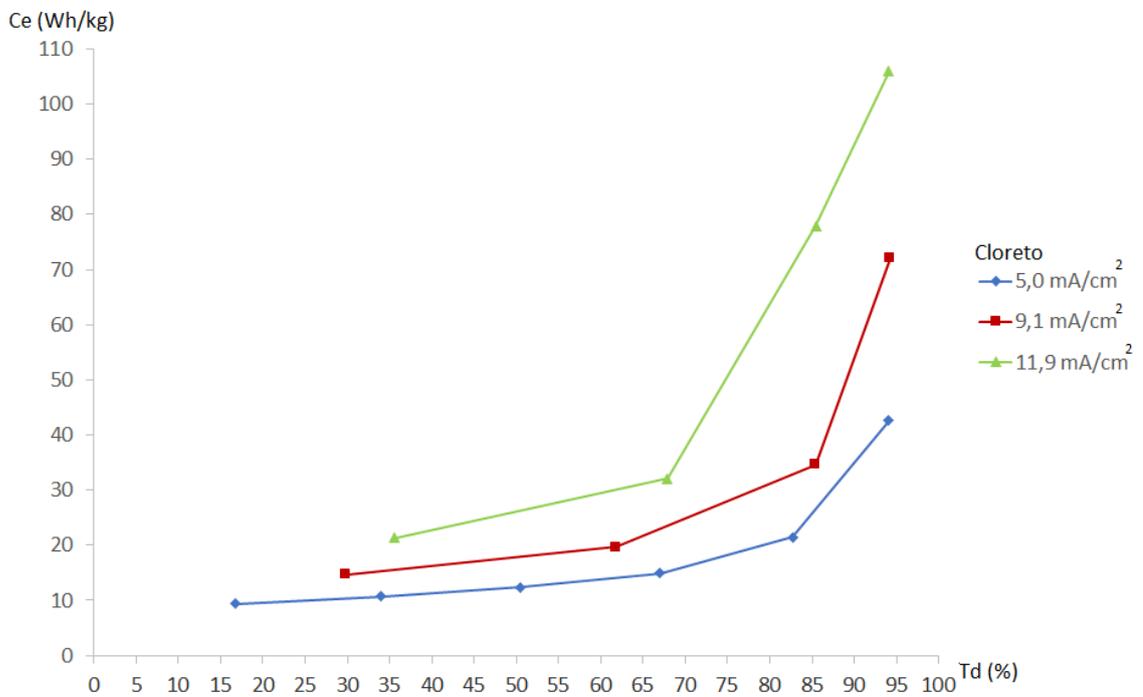


Figura 36 - Consumo de energia para o íon Cl⁻ e taxa de desmineralização - Solução A.

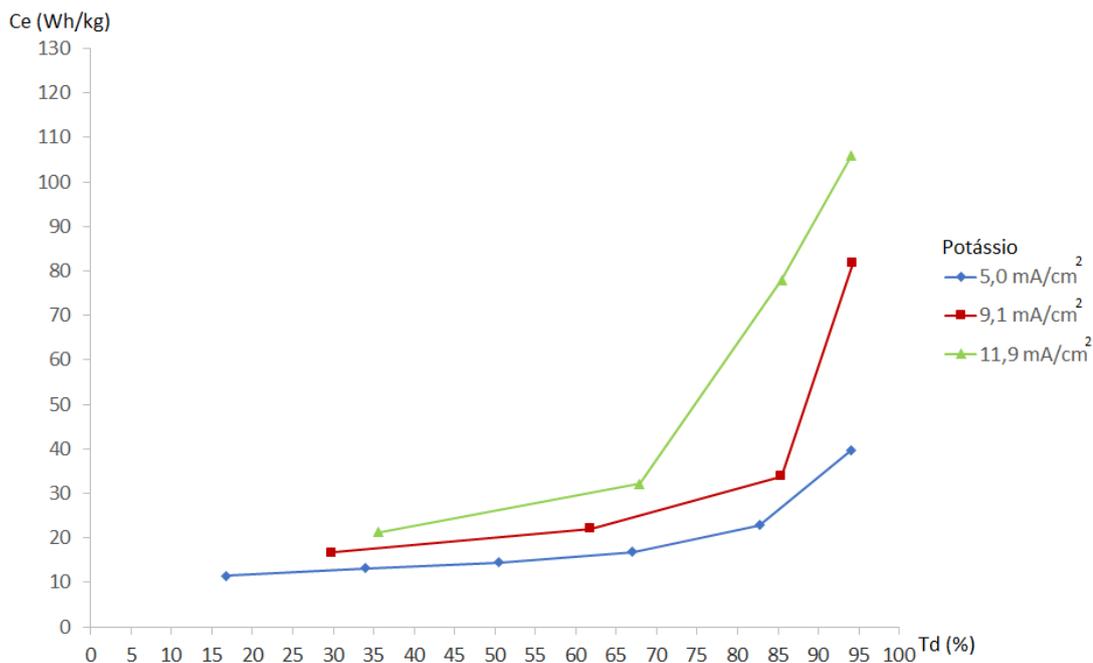


Figura 37 - Consumo de energia para o íon K⁺ e taxa de desmineralização - Solução A.

Foi observado que para as três condições de densidade de corrente o consumo de energia aumentou de forma brusca, após a taxa de desmineralização alcançar aproximadamente o valor de 60%. Na aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite, nas quais os ensaios foram realizados em 210 minutos, obteve-se economia de tempo de trabalho e uso de equipamentos na ordem de 42%. Os ensaios efetuados com o emprego da densidade de corrente no valor de 5,0 mA/cm² (70% de i_{lim}) demandaram 360 minutos.

A partir dos resultados obtidos, pode ser apresentada uma proposta para a reutilização da água de lavagem (Zinco 0,24 g·L⁻¹, Cloreto 1,21 g·L⁻¹, Potássio 1,05 g·L⁻¹, H₃BO₃ 0,25 g·L⁻¹) de uma linha de galvanoplastia de zinco, empregando o processo de eletrodialise com a aplicação de densidades de corrente acima da densidade de corrente limite, como apresentado na Figura 38. A ED pode ser realizada de modo contínuo até atingir a taxa de desmineralização de cerca de 60%. Este valor pode variar na dependência da concentração inicial da solução. Os ajustes do pH e da condutividade da solução devem ser realizados por meio da adição de produtos químicos (ácidos ou bases).

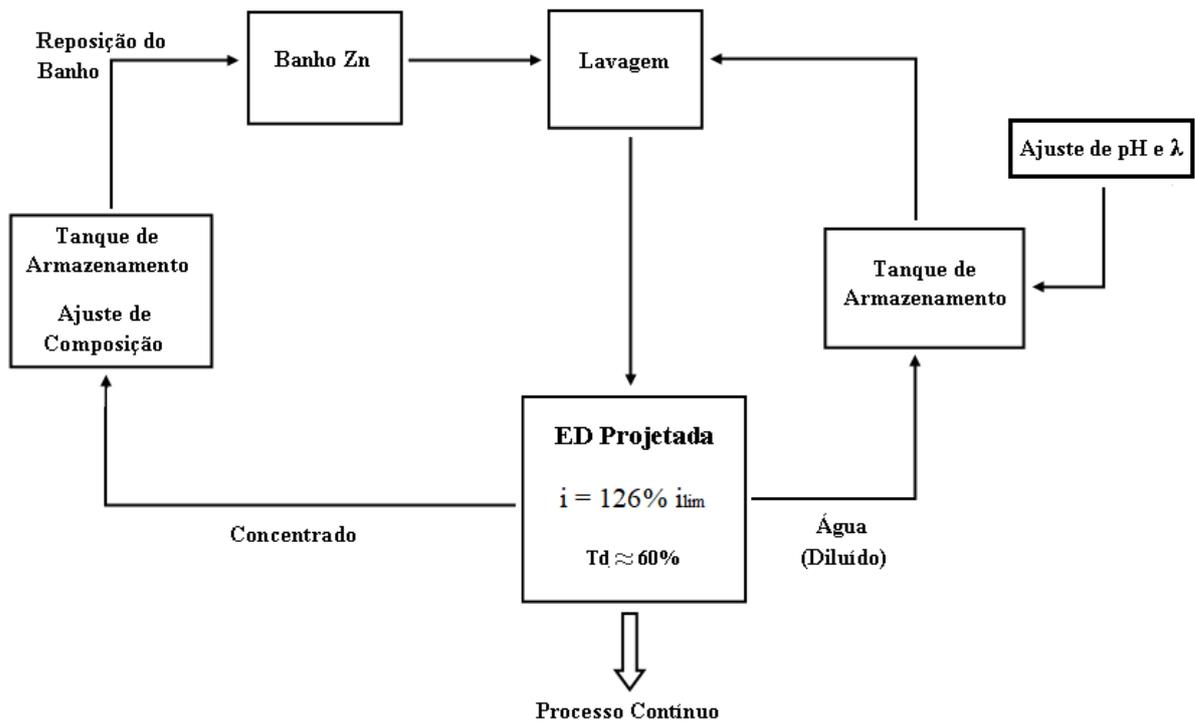


Figura 38 - Proposta para reutilização da água de lavagem da linha de galvanoplastia de zinco, usando o processo de eletrodialise com a aplicação de densidades de corrente superiores à limite.

5.3 Eletrodialise (ED) - Sistema Piloto de ED (TI-1624)

5.3.1 Tratamento da Solução A

A Figura 39 apresenta as curvas corrente-potencial obtidas utilizando a planta piloto Tecnoimpianti TI-1624 com o emprego de membranas catiônica e aniônica para a realização dos ensaios de eletrodialise com a Solução A (Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

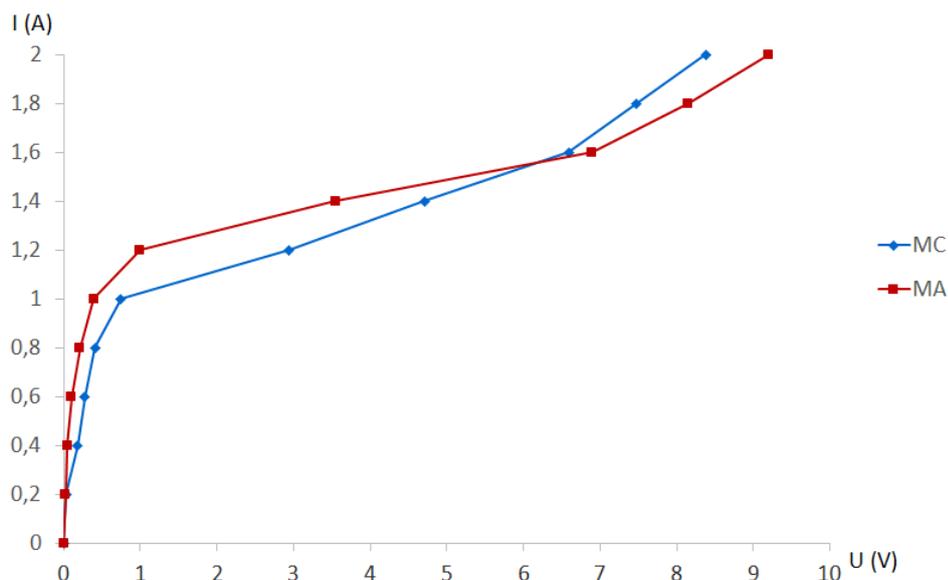


Figura 39 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução A: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.

Assim como no sistema de bancada foi possível identificar no sistema piloto de ED as três regiões típicas das curvas corrente-potencial, de acordo com a Figura 39. O valor da densidade de corrente limite foi de $5,8 \text{ mA/cm}^2$ (1 A) obtido com o emprego da membrana catiônica. Conforme a Tabela 06 observam-se as densidades de corrente utilizadas nos ensaios de eletrodialise para o tratamento da Solução A. A Solução E foi empregada nos demais compartimentos do sistema.

Tabela 06 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução A).

Ensaio	Corrente aplicada (A)	Densidade de corrente (mA/cm^2)
ED (1ª Região)	0,7 (70% de i_{lim})	4,0
ED (2ª Região)	1,26 (126% de i_{lim})	7,3
ED (3ª Região)	1,65 (165% de i_{lim})	9,6

Com base nos resultados obtidos nas curvas corrente-potencial, os ensaios de eletrodialise em sistema piloto foram realizados com a aplicação das densidades de corrente de 4,0, 7,3 e $9,6 \text{ mA/cm}^2$ correspondentes às três regiões da CVC, até que uma condutividade de solução como a da água de abastecimento local fosse encontrada ($\approx 200 \mu\text{S/cm}$) [106].

Com a aplicação de uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$, correspondente a 70% da densidade de corrente limite, com 45 minutos de ensaio a solução alcançou a condutividade de $172 \text{ }\mu\text{S/cm}$. O mesmo valor foi alcançado em 25 minutos com a aplicação da densidade de corrente de $7,3 \text{ mA/cm}^2$ ($26\% > i_{\text{lim}}$) e com $9,6 \text{ mA/cm}^2$ ($65\% > i_{\text{lim}}$). A condutividade inicial da solução foi de $3500 \text{ }\mu\text{S/cm}$.

As Figuras 40, 41 e 42 exibem a extração percentual para os íons de zinco, cloreto e potássio empregando as densidades de corrente $4,0$, $7,3$ e $9,6 \text{ mA/cm}^2$. As três densidades de corrente avaliadas apresentaram extração percentual superior a 98% para todos os componentes no final dos experimentos, permitindo a reutilização da solução como água de lavagem. Assim como nos ensaios de bancada, os valores da extração percentual em planta piloto foram superiores a 98%, entretanto, com menores tempos de experimento.

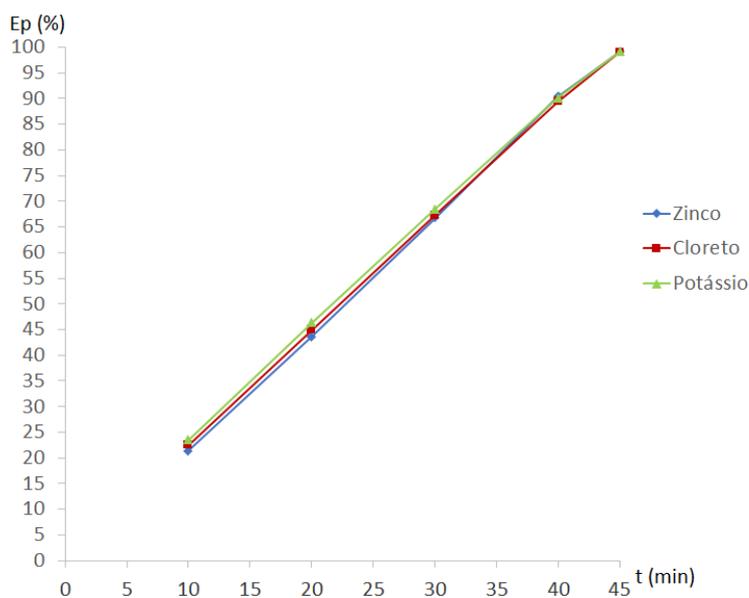


Figura 40 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução A ($4,0 \text{ mA/cm}^2$).

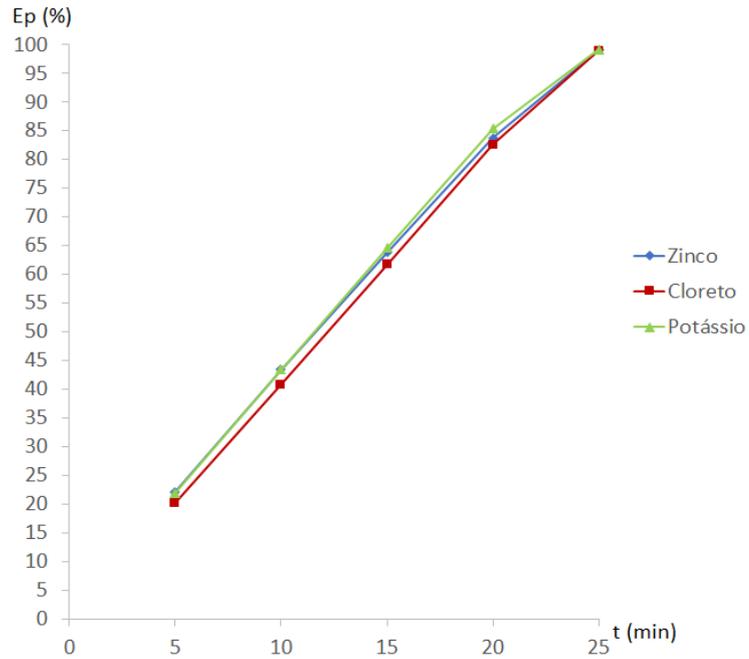


Figura 41 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução A ($7,3 \text{ mA/cm}^2$).

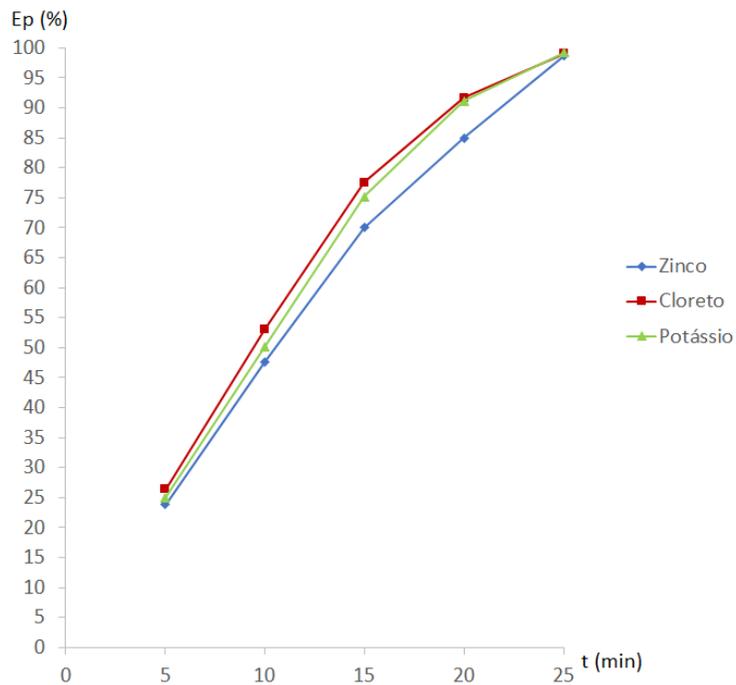


Figura 42 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução A ($9,6 \text{ mA/cm}^2$).

Com a aplicação da densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ durante 45 minutos no sistema piloto de eletrodialise o pH da solução diminuiu de 5,72 para 3,96. Através do emprego de $7,3$ e $9,6 \text{ mA/cm}^2$ durante 25 minutos os valores de pH variaram de 5,87 e 5,69

para 4,12 e 3,94, respectivamente. Assim como no sistema de bancada, para a reutilização da solução será necessária a correção do pH, que pode ser realizada pela adição da água de abastecimento ou alternativamente, pode-se aumentar o pH pela adição de solução de hidróxido de sódio ou de potássio [34, 79, 113].

As Figuras 43, 44 e 45 apresentam as eficiências de corrente para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente 4,0, 7,3 e 9,6 mA/cm². Foi verificado que para todas as densidades de corrente aplicadas a eficiência da corrente diminuiu durante o tempo de ensaio. Com o emprego da densidade de corrente 4,0 mA/cm² ocorreu queda brusca na eficiência da corrente após 40 minutos de experimento. Esta queda ocorreu após 20 minutos com a aplicação de 7,3 mA/cm². Tendo ocorrido, também, após 15 minutos com a aplicação de 9,6 mA/cm². O mesmo comportamento de queda brusca na eficiência de corrente ocorreu nos ensaios em sistema de bancada, entretanto, com diferentes intensidades e tempos.

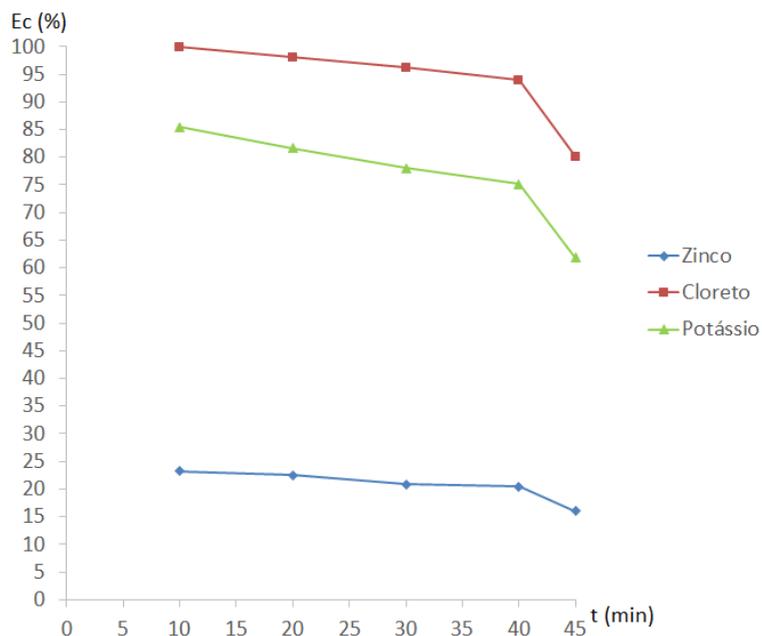


Figura 43 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução A (4,0 mA/cm²).

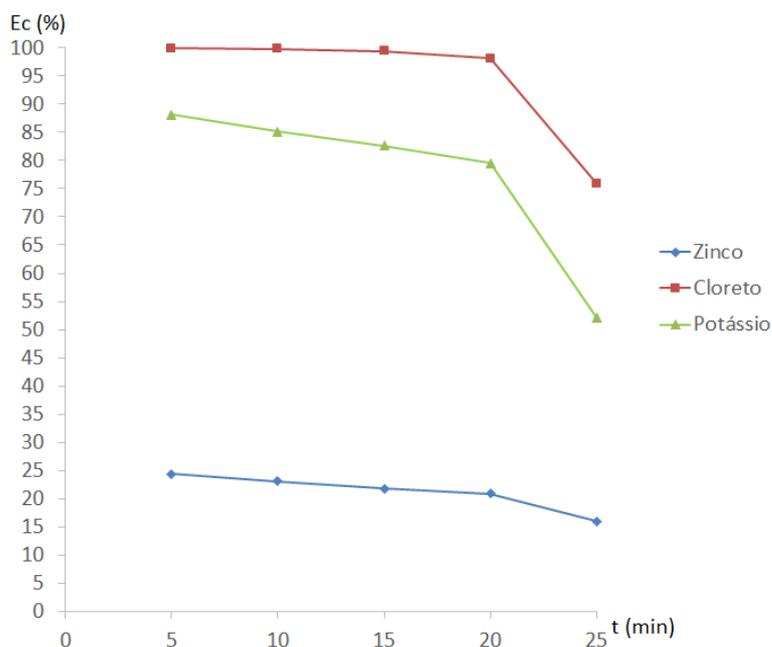


Figura 44 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução A (7,3 mA/cm²).

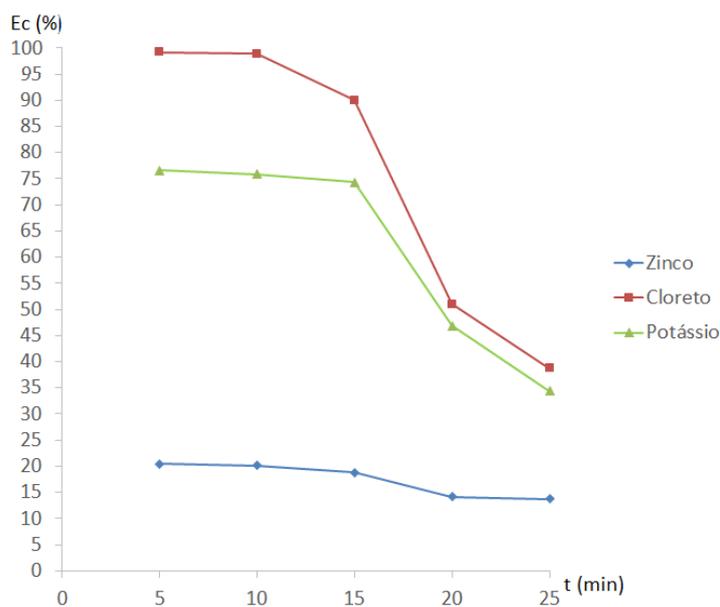


Figura 45 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução A (9,6 mA/cm²).

As Figuras 46, 47 e 48 exibem os consumos de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente 4,0, 7,3 e 9,6 mA/cm². Conforme a Figura 46 ocorreu aumento brusco no consumo de energia após 30 minutos de eletrodialise com a aplicação da densidade de corrente 4,0 mA/cm². O mesmo comportamento foi verificado com a aplicação de 7,3 e 9,6 mA/cm² após 20 e 15 minutos

de ensaio, de acordo com as Figuras 47 e 48, respectivamente. O aumento brusco no consumo de energia foi também observado nos experimentos em sistema de bancada, entretanto, com diferentes consumos de energia e tempos.

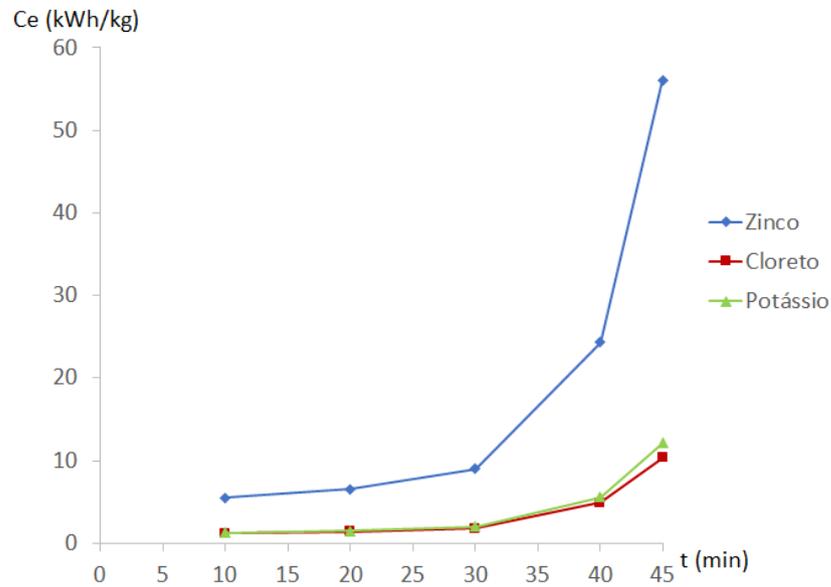


Figura 46 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução A ($4,0 \text{ mA/cm}^2$).

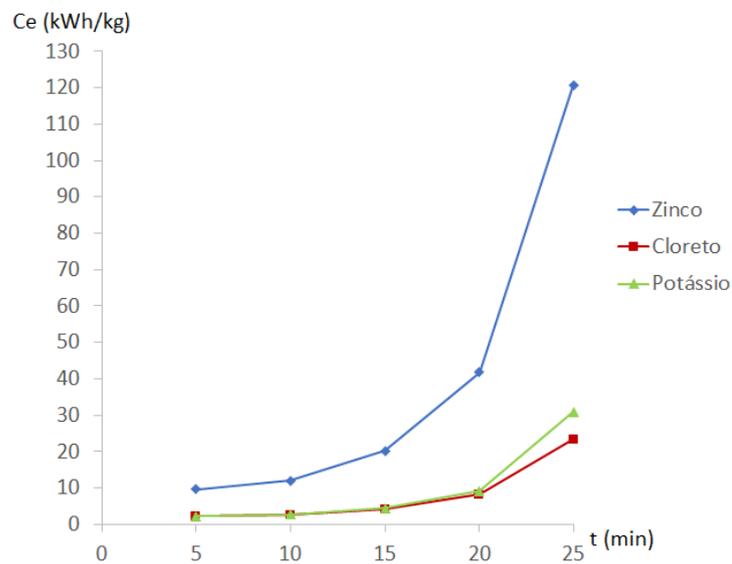


Figura 47 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução A ($7,3 \text{ mA/cm}^2$).

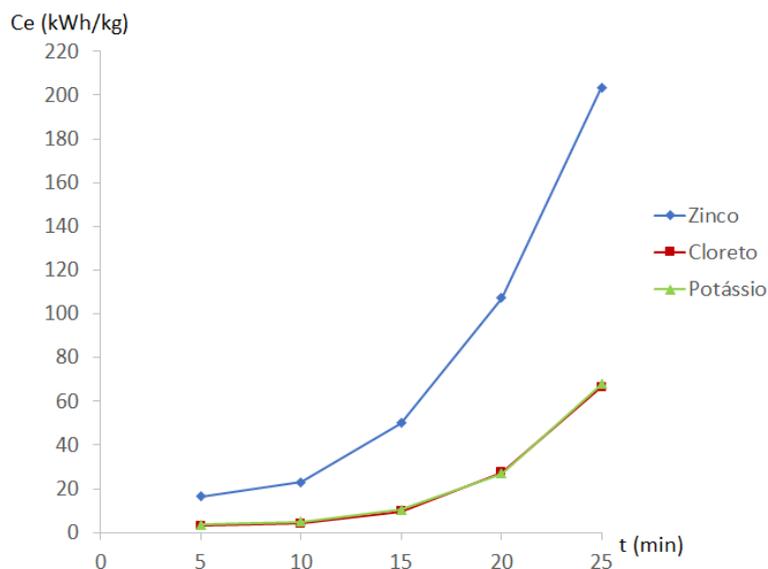


Figura 48 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução A ($9,6 \text{ mA/cm}^2$).

A eficiência da corrente e a extração percentual calculadas para cada um dos elementos em estudo, antes da queda brusca de eficiência do sistema, estão expostas na Tabela 07.

Tabela 07 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução A.

i (mA/cm^2)	T (min)	Ec (%)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
4,0	40	20,5	93,9	75,1	90,5	89,4	90,1
7,3	20	20,9	98,1	79,5	83,7	82,6	85,4
9,6	15	18,8	90,0	74,3	70,0	77,6	75,2

O consumo de energia e a extração percentual calculados para cada um dos elementos em estudo, antes do aumento brusco de consumo de energia do sistema, encontram-se expostos na Tabela 08.

Tabela 08 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução A.

i (mA/cm^2)	T (min)	Ce (kWh/kg)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
4,0	30	9,0	1,8	2,0	66,8	67,3	68,5
7,3	20	41,7	8,2	9,2	83,7	82,6	85,4
9,6	15	50,1	9,6	10,5	70,0	77,6	75,2

De acordo com a Tabela 07 (sistema piloto) e a Tabela 04 (sistema de bancada), os resultados obtidos para a eficiência da corrente e extração percentual apresentaram resultados semelhantes. A Tabela 08 (sistema piloto) em comparação com a Tabela 05 (sistema de bancada), apresentou valores de consumo de energia menores para extrações percentuais similares, possivelmente pela maior área das membranas disponíveis para o transporte de íons no sistema piloto.

Assim como nos ensaios de bancada, comparando os resultados obtidos para as três condições de densidade de corrente, pode-se observar que quando se aplicou densidades de corrente superiores à limite ($7,3$ e $9,6 \text{ mA/cm}^2$) obteve-se uma taxa de remoção de íons mais rápida, em comparação à densidade de corrente abaixo da densidade de corrente limite ($4,0 \text{ mA/cm}^2$) e pequena variação na eficiência da corrente (Tabela 07). O transporte de íons em valores de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite ocorre, possivelmente, através do fenômeno de eletroconvecção [47]. No entanto, a utilização desses valores de densidade de corrente resultou em maiores consumos de energia (Tabela 08).

As Figuras 49, 50 e 51 apresentam, respectivamente, o consumo de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio em função da taxa de desmineralização para as três condições de densidade de corrente.

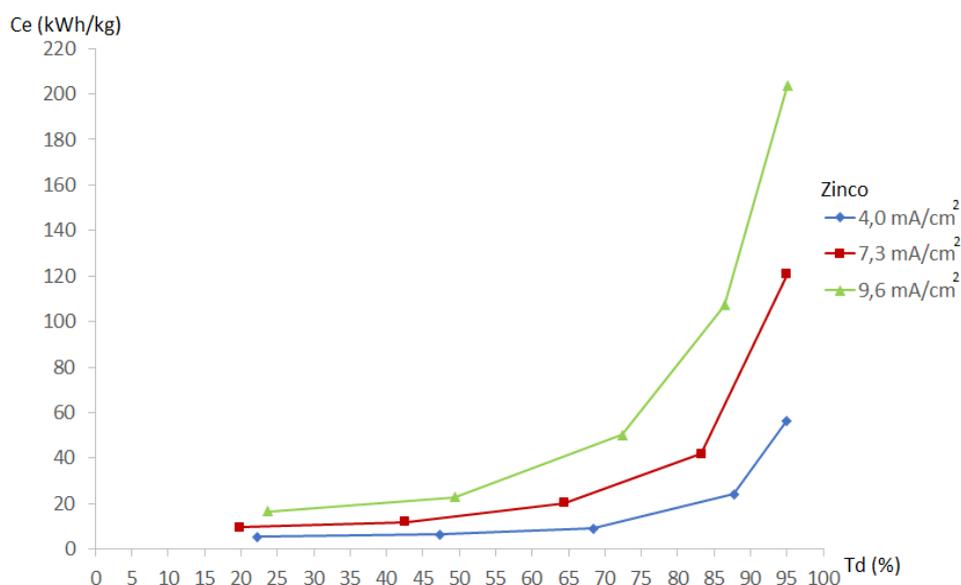


Figura 49 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução A.

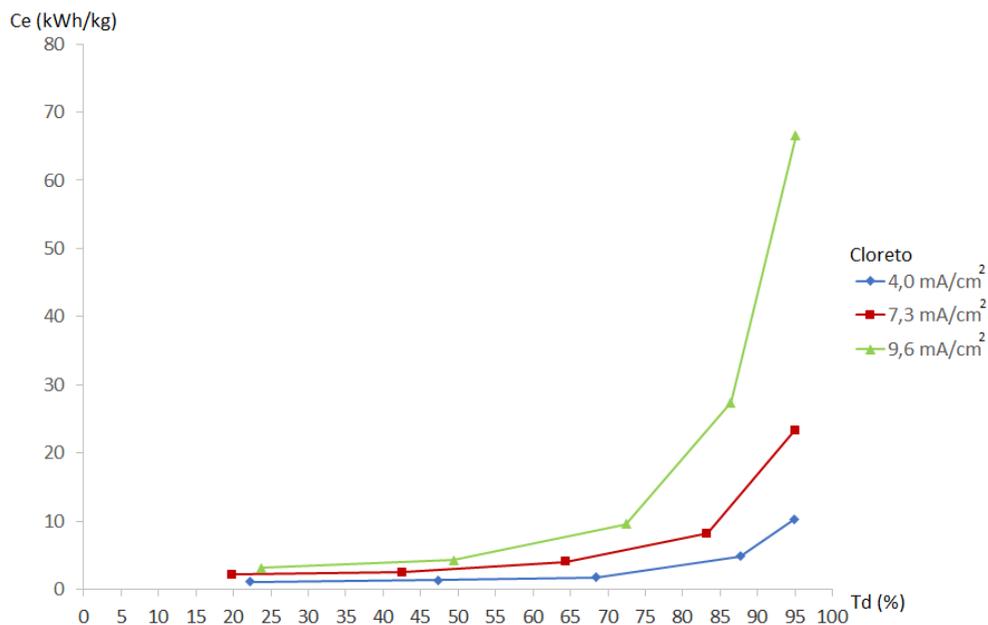


Figura 50 - Consumo de energia para o íon Cl^- e taxa de desmineralização - Solução A.

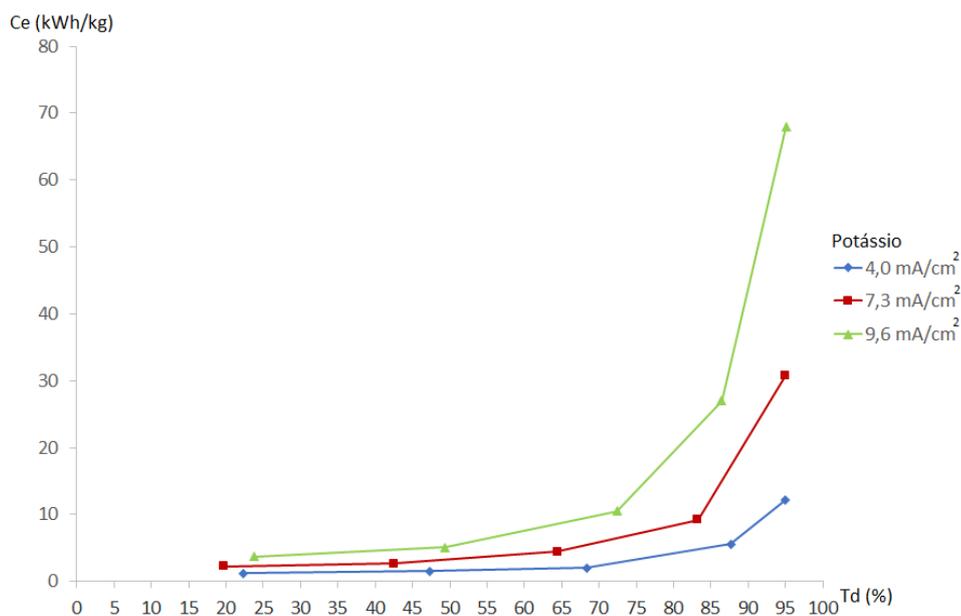


Figura 51 - Consumo de energia para o íon K^+ e taxa de desmineralização - Solução A.

Foi observado que para as três condições de densidade de corrente o consumo de energia aumentou consideravelmente, após a taxa de desmineralização alcançar aproximadamente o valor de 70%. Na aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite, nas quais os ensaios foram realizados em 25 minutos, obteve-se economia de tempo de trabalho e uso de equipamentos na ordem de 42%. Os ensaios

efetuados com o emprego da densidade de corrente no valor de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ (70% de i_{lim}) demandaram 45 minutos.

Assim como nos experimentos em bancada, em etapa posterior à realização dos ensaios em planta piloto foi efetuada inspeção visual nas membranas [100]. Não houve formação de precipitados nas mesmas empregando a Solução A.

5.3.2 Tratamento da Solução B

A Figura 52 apresenta as curvas corrente-potencial obtidas utilizando a planta piloto Tecnoimpianti TI-1624 com o emprego de membranas catiônica e aniônica para a realização dos ensaios de eletrodialise com a Solução B (Zinco $2,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cloreto $5,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e Potássio $3,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). Esta solução se constituiu na água de lavagem do primeiro tanque após o banho de zincagem eletrolítica ácida, cedida por empresa da área.

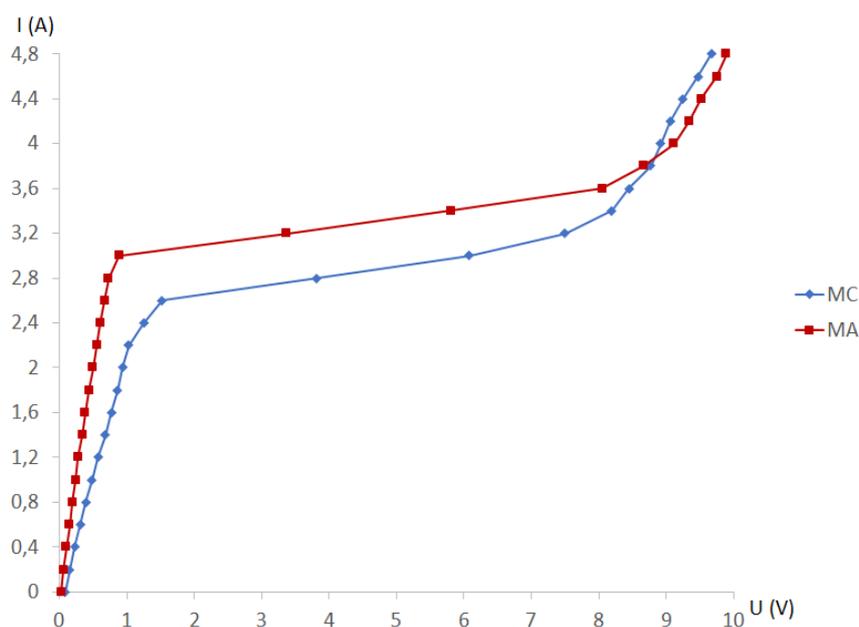


Figura 52 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução B: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.

Através do gráfico da Figura 52 foi possível verificar as três regiões da curva corrente-potencial e que o valor da densidade de corrente limite do sistema foi de $15,1 \text{ mA/cm}^2$ (2,6 A) obtido com a membrana catiônica. Pode-se observar que este valor é maior que o obtido para a Solução A (Figura 39, página 58). Isso se deve a maior

concentração e condutividade da Solução B em relação à Solução A. Via de regra, quanto maior a concentração de íons e a condutividade em uma solução, maior será o valor da i_{lim} em um sistema de eletrodialise. De acordo com a Tabela 09 observam-se as densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED para o tratamento da Solução B. A Solução F foi empregada nos demais compartimentos do sistema. Em razão da maior condutividade da Solução B, foi empregada a Solução F no lugar da Solução E, que foi utilizada nos experimentos com a Solução A que possuíam menor condutividade.

Tabela 09 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução B).

Ensaio	Corrente aplicada (A)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
ED (1 ^a Região)	1,82 (70% de i_{lim})	10,6
ED (2 ^a Região)	3,27 (126% de i_{lim})	19,0
ED (3 ^a Região)	4,29 (165% de i_{lim})	24,9

Com base nos resultados obtidos nas curvas corrente-potencial, os ensaios de eletrodialise foram realizados com a aplicação das densidades de corrente de 10,6, 19,0 e 24,9 mA/cm² correspondentes às três regiões da CVC, até que uma condutividade de solução como a da água de abastecimento local fosse encontrada ($\approx 200 \mu\text{S/cm}$) [106].

Com a aplicação de uma densidade de corrente de 10,6 mA/cm², correspondente a 70% da densidade de corrente limite, com 100 minutos de ensaio a solução alcançou a condutividade de 134 $\mu\text{S/cm}$. Valores de condutividade de mesma ordem foram alcançados em 70 minutos com a aplicação de densidades de corrente de 19,0 mA/cm² (26% > i_{lim}) e em 60 minutos com a aplicação de 24,9 mA/cm² (65% > i_{lim}). Todos os valores de condutividade obtidos foram menores que o da água da rede de abastecimento local. A condutividade inicial da solução foi de 12950 $\mu\text{S/cm}$.

As Figuras 53, 54 e 55 exibem a extração percentual para os íons de zinco, cloreto e potássio empregando as densidades de corrente 10,6, 19,0 e 24,9 mA/cm². As três densidades de corrente avaliadas apresentaram extração percentual superior a 99% para todos os componentes no final dos experimentos, permitindo a reutilização desta água de

lavagem após o tratamento por ED nos processos de zincagem eletrolítica ácida, da mesma forma que o observado anteriormente para a Solução A.

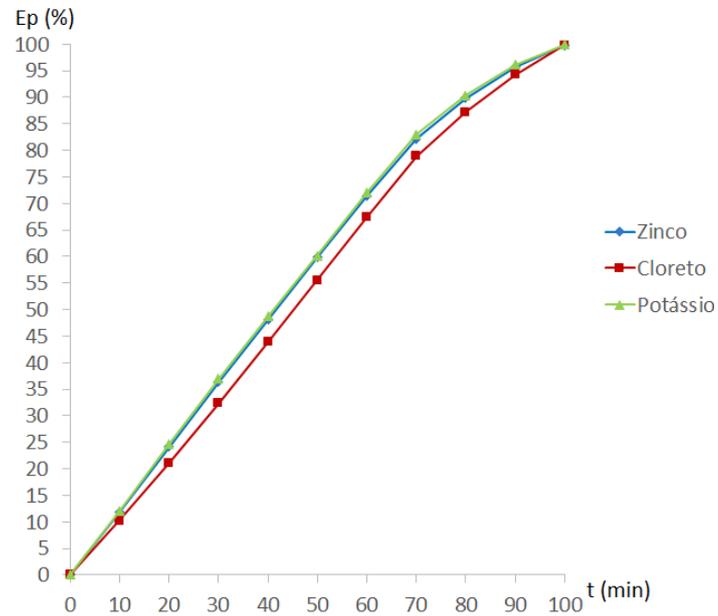


Figura 53 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução B (10,6 mA/cm²).

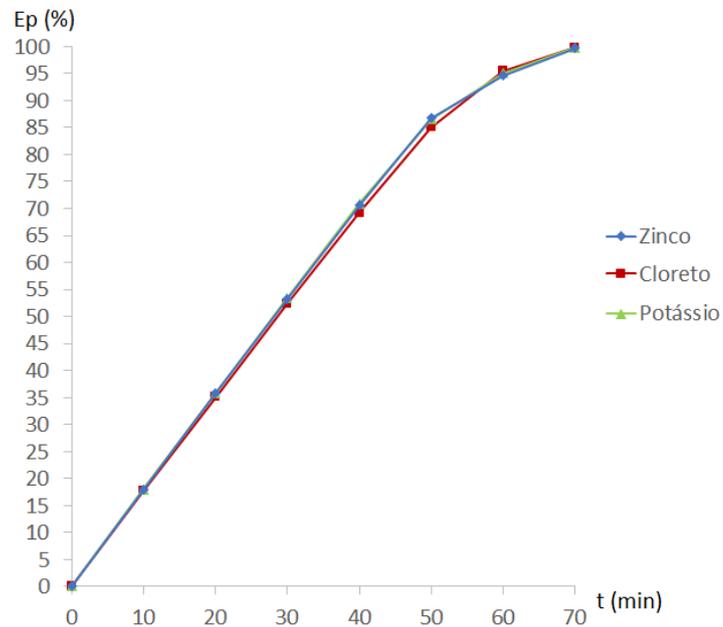


Figura 54 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução B (19,0 mA/cm²).

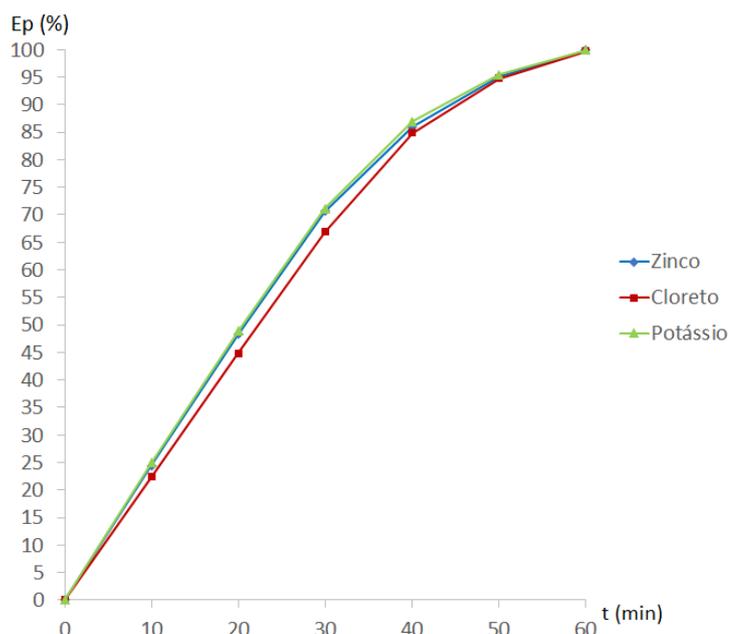


Figura 55 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução B (24,9 mA/cm²).

Com a aplicação da densidade de corrente de 10,6 mA/cm² durante 100 minutos no sistema piloto de eletrodialise o pH da solução diminuiu de 6,47 para 3,72. Através do emprego de 19,0 mA/cm² durante 70 minutos e 24,9 mA/cm² durante 60 minutos, os valores de pH variaram de 6,42 e 6,49 para 3,78 e 3,85, respectivamente. Assim como para a Solução A, para a reutilização da água de lavagem tratada será necessária a correção do pH, que pode ser alternativamente realizada pela adição da água da rede de abastecimento local [34, 79, 113].

A Solução B apresentou igual comportamento que a Solução A conforme as Figuras 56, 57 e 58 para as eficiências de corrente para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente 10,6, 19,0 e 24,9 mA/cm². Foi verificado que para todas as densidades de corrente aplicadas a eficiência da corrente diminuiu durante o tempo de ensaio. Com o emprego da densidade de corrente 10,6 mA/cm² ocorreu queda brusca na eficiência da corrente após 70 minutos de experimento. Esta queda ocorreu após 50 minutos com a aplicação de 19,0 mA/cm². Tendo ocorrido, também, após 30 minutos com a aplicação de 24,9 mA/cm².

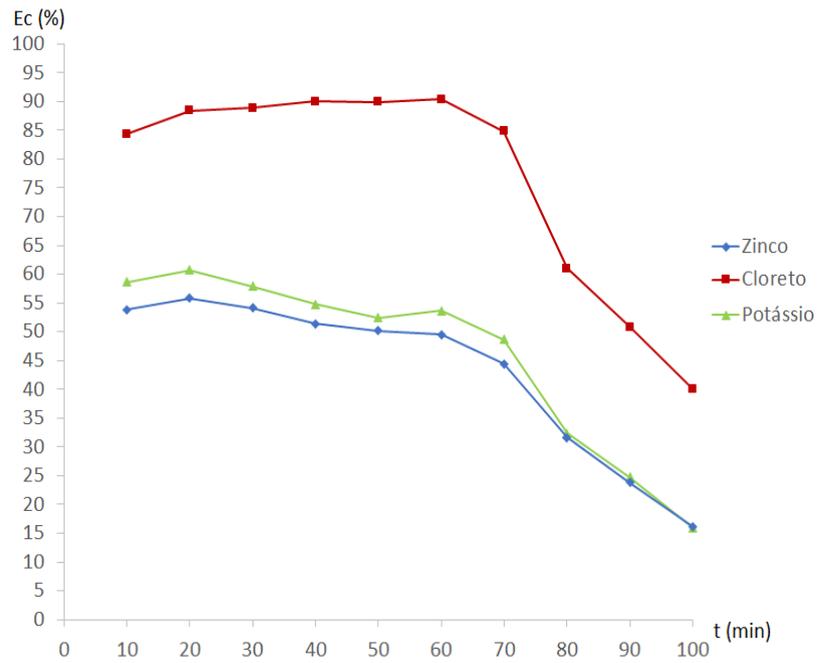


Figura 56 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução B ($10,6 \text{ mA/cm}^2$).

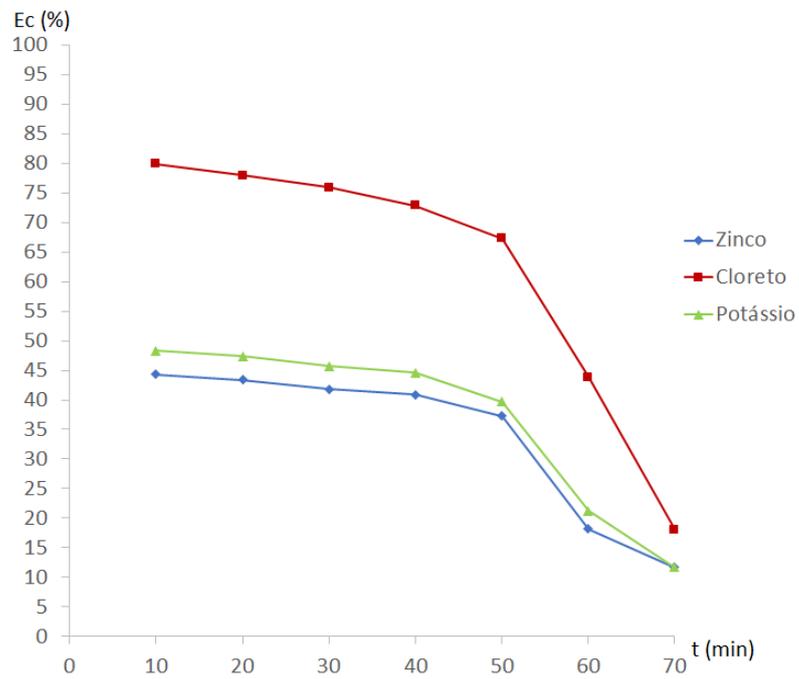


Figura 57 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução B ($19,0 \text{ mA/cm}^2$).

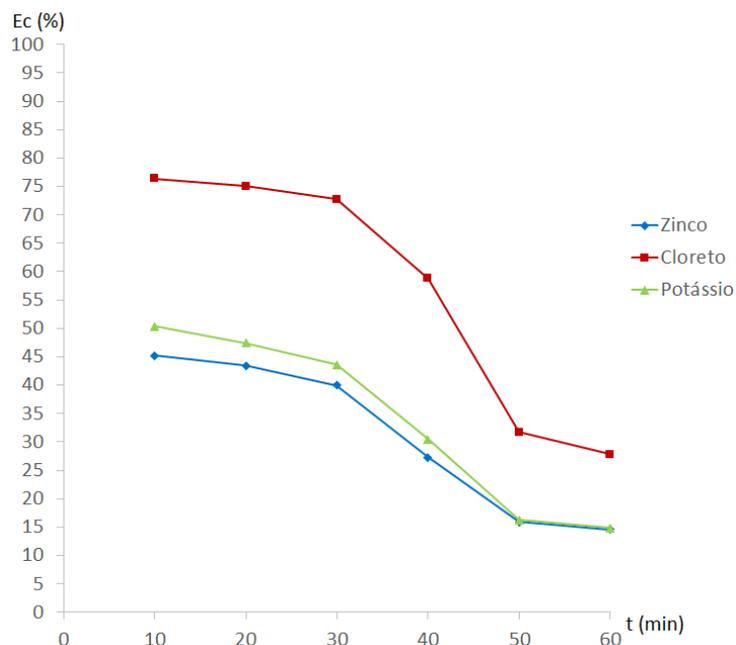


Figura 58 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução B (24,9 mA/cm²).

As Figuras 59, 60 e 61 exibem os consumos de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente 10,6, 19,0 e 24,9 mA/cm². Conforme a Figura 59 ocorreu aumento brusco no consumo de energia após 70 minutos de eletrodialise com a aplicação da densidade de corrente 10,6 mA/cm². O mesmo comportamento foi verificado com a aplicação de 19,0 e 24,9 mA/cm² após 50 e 30 minutos de ensaio, de acordo com as Figuras 60 e 61, respectivamente.

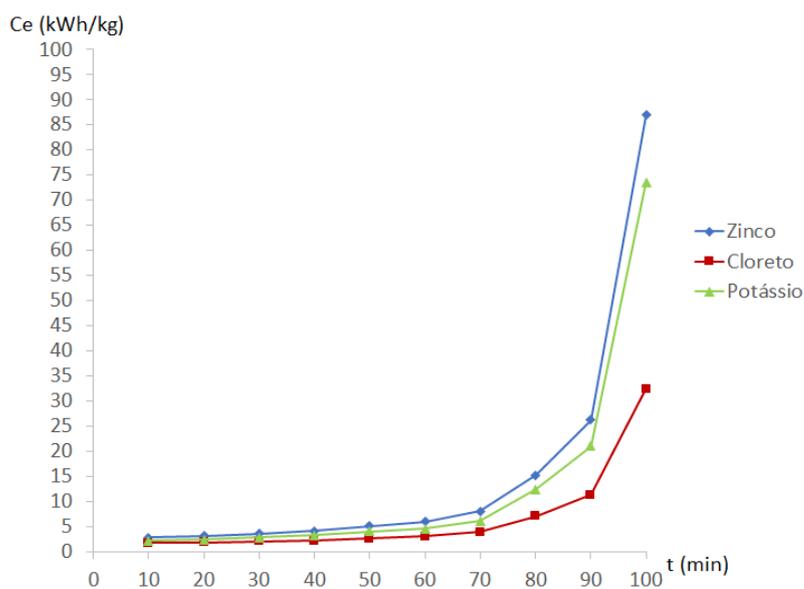


Figura 59 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução B (10,6 mA/cm²).

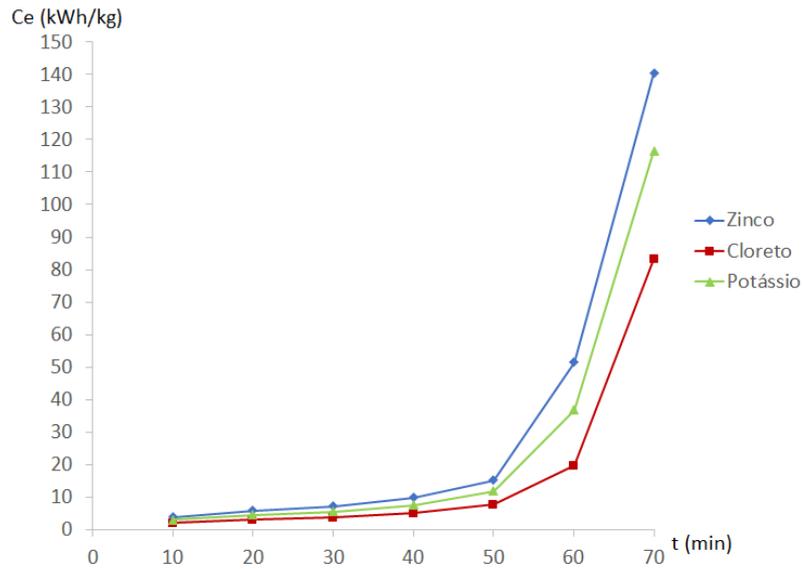


Figura 60 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução B (19,0 mA/cm²).

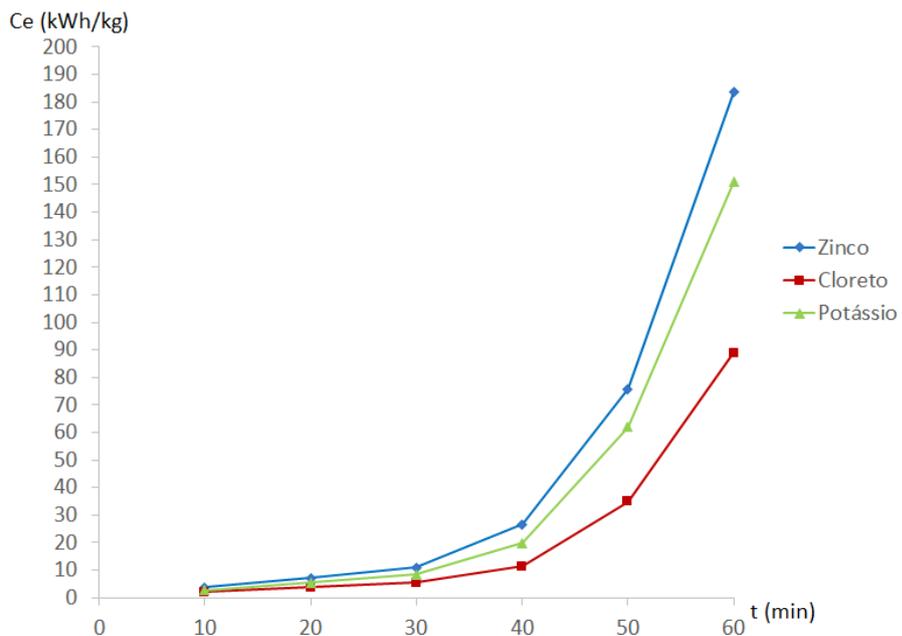


Figura 61 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução B (24,9 mA/cm²).

A eficiência da corrente e a extração percentual calculadas para cada um dos elementos em estudo, antes da queda brusca de eficiência do sistema, estão expostas na Tabela 10.

Tabela 10 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução B.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ec (%)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
10,6	70	44,5	84,8	48,6	82,2	78,9	83,1
19,0	50	37,3	67,3	39,7	86,7	85,1	86,5
24,9	30	39,9	72,7	43,6	70,6	66,8	71,2

O consumo de energia e a extração percentual calculados para cada um dos elementos em estudo, antes do aumento brusco de consumo de energia do sistema, encontram-se expostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução B.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ce (kWh/kg)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
10,6	70	8,0	3,9	6,1	82,2	78,9	83,1
19,0	50	15,1	7,7	11,8	86,7	85,1	86,5
24,9	30	11,0	5,6	8,4	70,6	66,8	71,2

Assim como para a Solução A, comparando os resultados obtidos para as três condições de densidade de corrente, pode-se observar que quando se aplicou densidades de corrente superiores à limite (19,0 e 24,9 mA/cm²) obteve-se uma taxa de remoção de íons mais rápida, em comparação à densidade de corrente abaixo da densidade de corrente limite (10,6 mA/cm²) e alguma variação na eficiência da corrente (Tabela 10). O transporte de íons em valores de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite ocorre, possivelmente, através do fenômeno de eletroconvecção [47]. No entanto, a utilização desses valores de densidade de corrente resultou em maiores consumos de energia (Tabela 11).

As Figuras 62, 63 e 64 apresentam, respectivamente, o consumo de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio em função da taxa de desmineralização para as três condições de densidade de corrente.

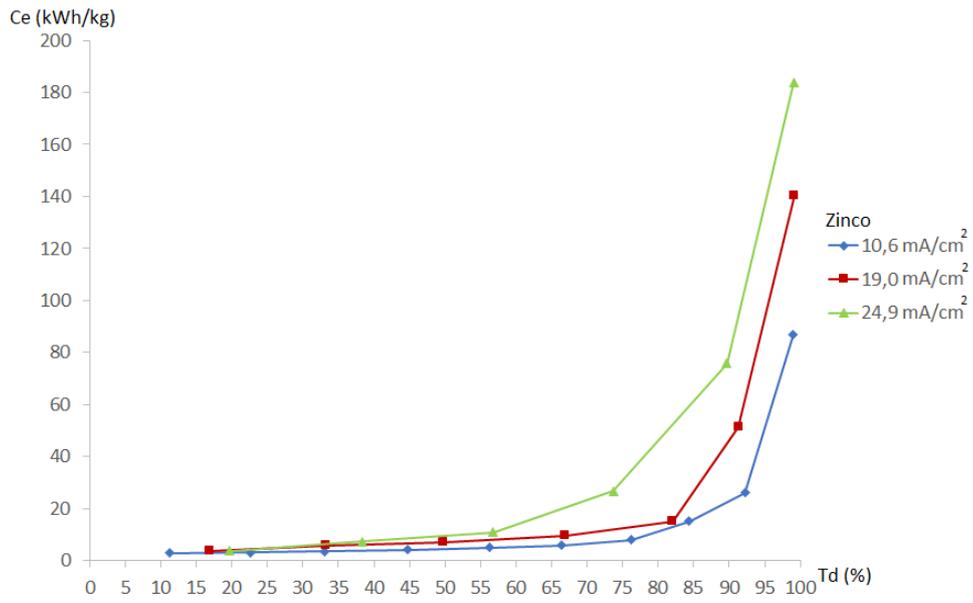


Figura 62 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução B.

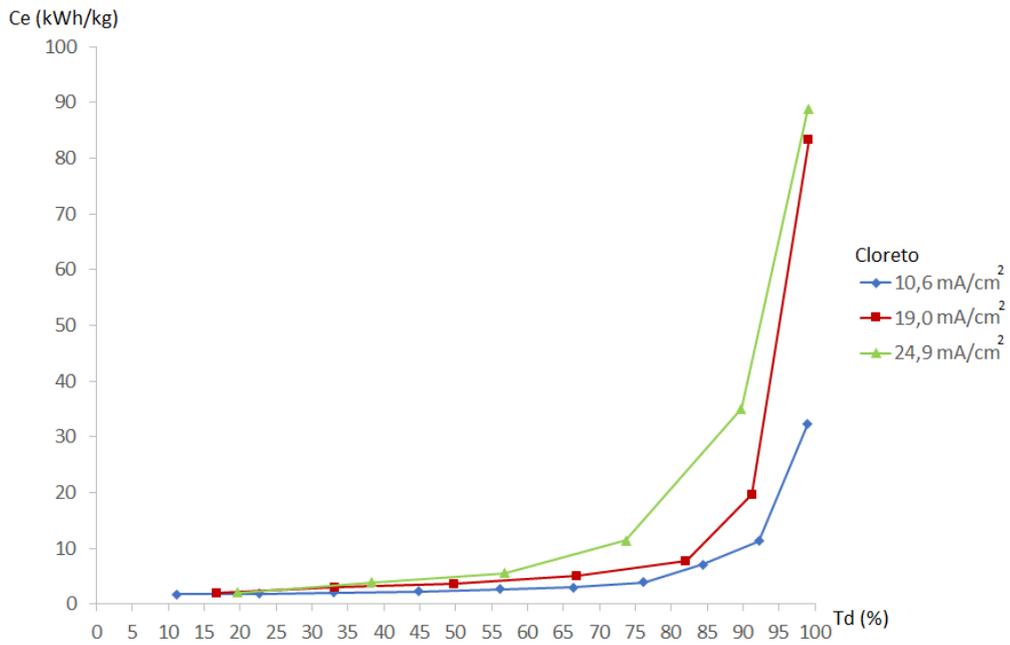


Figura 63 - Consumo de energia para o íon Cl⁻ e taxa de desmineralização - Solução B.

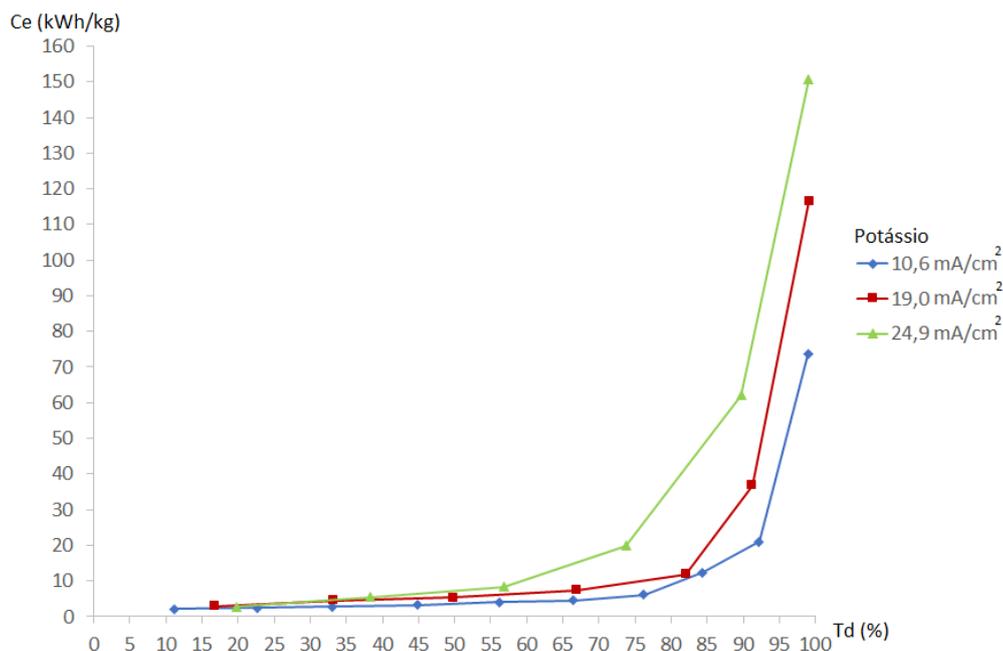


Figura 64 - Consumo de energia para o íon K⁺ e taxa de desmineralização - Solução B.

Foi observado que para as três condições de densidade de corrente o consumo de energia aumentou significativamente, após a taxa de desmineralização alcançar aproximadamente o valor de 70%. Na aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite, nas quais os ensaios foram realizados em 70 minutos (19,0 mA/cm²) e 60 minutos (24,9 mA/cm²), obteve-se economia de tempo de trabalho e uso de equipamentos na ordem de 30 e 40%, respectivamente. Os ensaios efetuados com o emprego da densidade de corrente no valor de 10,6 mA/cm² (70% de i_{lim}) demandaram 100 minutos.

Em etapa posterior à realização dos experimentos empregando a Solução B foi efetuada a inspeção visual nas membranas catiônicas e aniônicas [100]. Diferente ao observado para a Solução A, quando da aplicação de densidade de corrente de 24,9 mA/cm² (165% de i_{lim}) foi verificada a formação de precipitados no lado do concentrado de todas as membranas aniônicas, conforme Figura 65, limitando o uso da ED nestas condições de densidade de corrente.

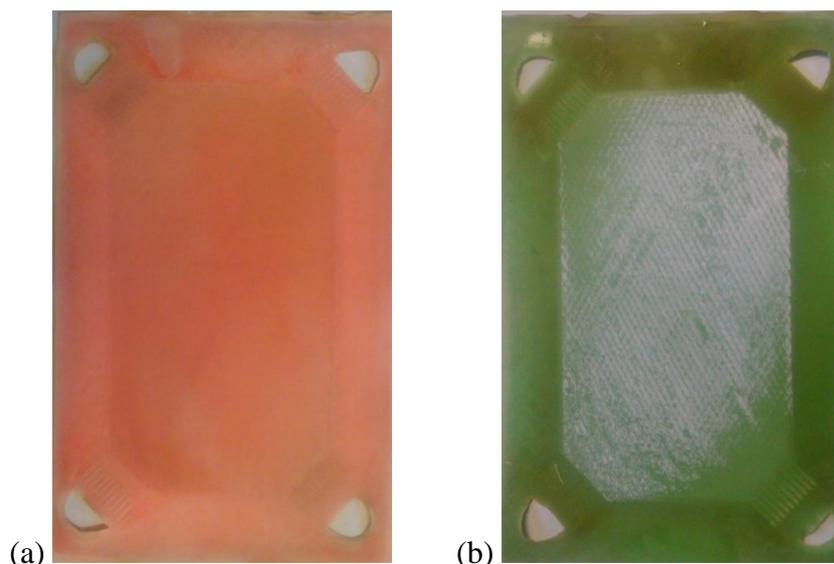


Figura 65 - Membranas catiônica (a) e aniônica (b) após ensaio aplicando 24,9 mA/cm² com a Solução B.

Os ensaios de Espectrometria por Fluorescência de Raios X apresentaram a predominância de zinco no precipitado formado nas membranas aniônicas. O precipitado formado, possivelmente $Zn_5(OH)_8Cl_2$, deve ser resultado da interação entre os íons OH^- (produto da dissociação da água) e os íons $ZnCl_3^-$ (acumulados no lado concentrado da membrana). Conforme F. Aouad e colaboradores, deve-se considerar que o zinco transportado na forma de complexo iônico $ZnCl_3^-$ normalmente segue o fluxo do cátodo para o ânodo [114, 115]. Para sua limpeza e remoção foram realizados enxágues e imersões em água destilada concomitantes com limpeza mecânica da superfície das mesmas [45].

5.3.3 Tratamento da Solução C

A Figura 66 apresenta as curvas corrente-potencial obtidas utilizando a planta piloto Tecnoimpianti TI-1624 com o emprego de membranas catiônica e aniônica para a realização dos ensaios de eletrodialise com a Solução C (Zinco 2,62 g·L⁻¹, Cloreto 5,93 g·L⁻¹, Potássio 3,40 g·L⁻¹ e H₃BO₃ 2,27 g·L⁻¹). Esta solução, isenta de aditivos, simula água de lavagem real do primeiro tanque após o banho de zincagem eletrolítica ácida.

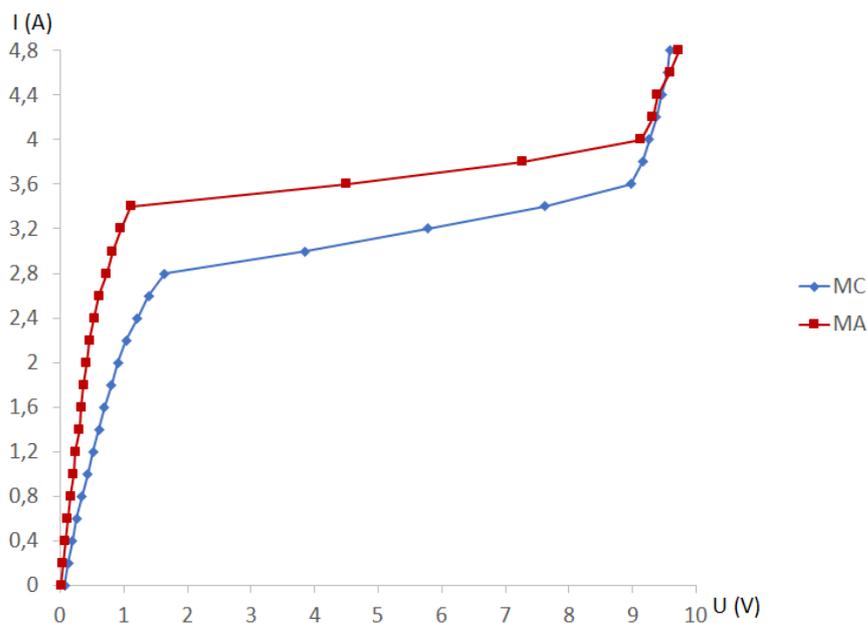


Figura 66 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução C:
MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.

Através do gráfico da Figura 66 foi possível verificar que as curvas abrangeram as três regiões da curva corrente-potencial e que o valor da densidade de corrente limite do sistema foi de $16,3 \text{ mA/cm}^2$ (2,8 A) obtido com a membrana catiônica. De acordo com a Tabela 12 observam-se as densidades de corrente aplicadas nos ensaios de eletrodialise para o tratamento da Solução C. A Solução F foi empregada nos demais compartimentos do sistema.

Tabela 12 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução C).

Ensaio	Corrente aplicada (A)	Densidade de corrente (mA/cm^2)
ED (1ª Região)	1,96 (70% de i_{lim})	11,4
ED (2ª Região)	3,53 (126% de i_{lim})	20,5
ED (3ª Região)	4,62 (165% de i_{lim})	26,8

Com base nos resultados obtidos nas curvas corrente-potencial, os ensaios de eletrodialise em sistema piloto foram realizados com a aplicação das densidades de corrente de 11,4, 20,5 e 26,8 mA/cm^2 correspondentes às três regiões da CVC, até que uma condutividade de solução como a da água de abastecimento local fosse encontrada ($\approx 200 \mu\text{S/cm}$) [106].

Com a aplicação de uma densidade de corrente de $11,4 \text{ mA/cm}^2$, correspondente a 70% da densidade de corrente limite, com 90 minutos de ensaio a solução alcançou a condutividade de $132 \text{ }\mu\text{S/cm}$. Valores de condutividade de mesma ordem foram alcançados em 50 minutos com a aplicação da densidade de corrente de $20,5 \text{ mA/cm}^2$ ($26\% > i_{\text{lim}}$) e com $26,8 \text{ mA/cm}^2$ ($65\% > i_{\text{lim}}$). A condutividade inicial da solução foi de $12370 \text{ }\mu\text{S/cm}$.

As Figuras 67, 68 e 69 exibem a extração percentual para os íons de zinco, cloreto e potássio empregando as densidades de corrente $11,4$, $20,5$ e $26,8 \text{ mA/cm}^2$. Assim como para o efluente real (Solução B), as três densidades de corrente avaliadas apresentaram extração percentual superior a 99% para todos os componentes no final dos experimentos, permitindo a reutilização da solução como água de lavagem. Nos ensaios em sistema de bancada (Solução A) assim como nos experimentos em sistema piloto de ED (Soluções A, B e C) foram verificadas extrações percentuais superiores a 98%.

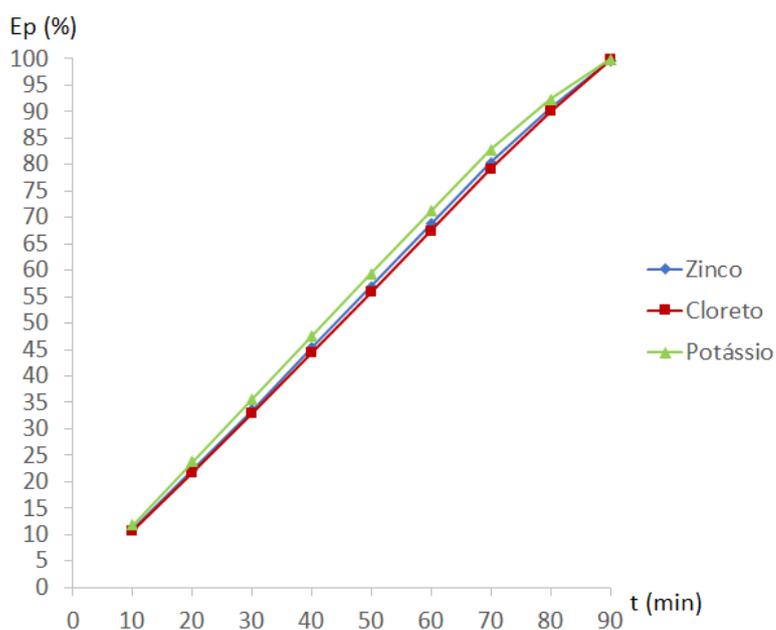


Figura 67 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução C ($11,4 \text{ mA/cm}^2$).

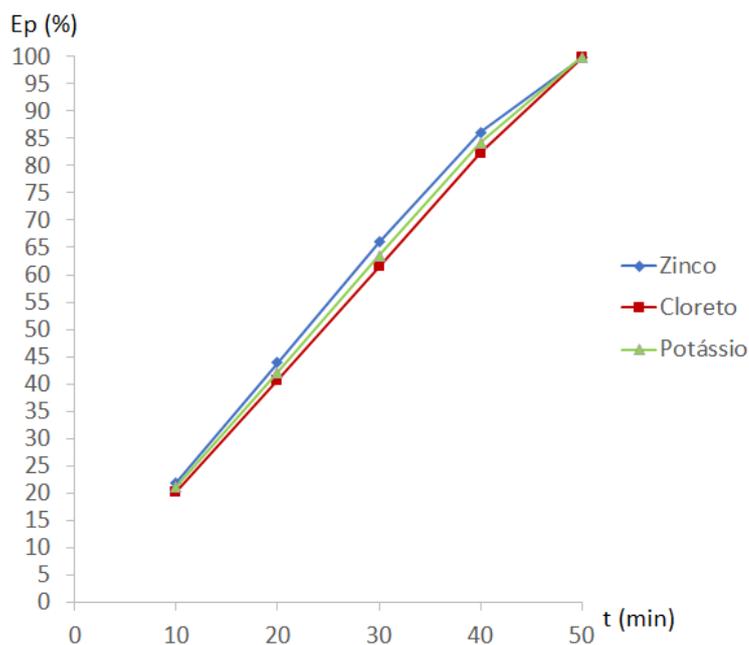


Figura 68 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução C (20,5 mA/cm²).

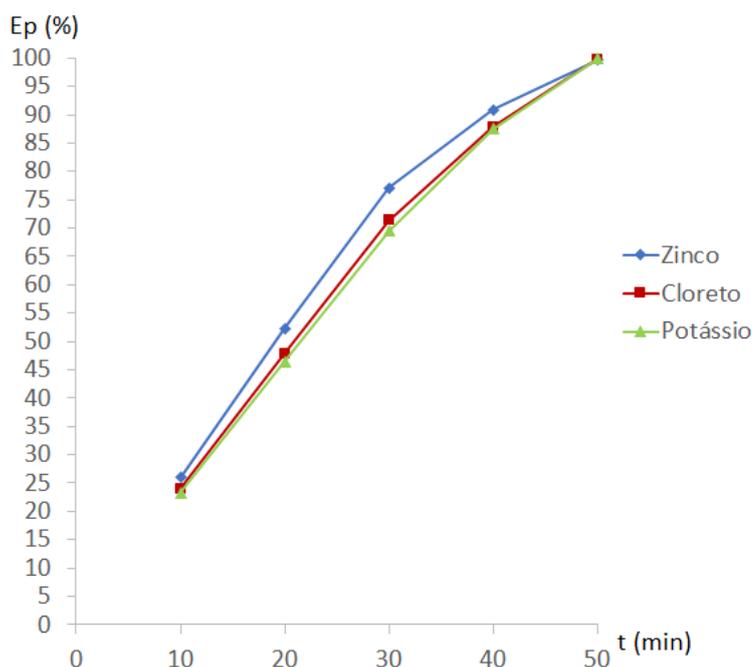


Figura 69 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução C (26,8 mA/cm²).

Com a aplicação da densidade de corrente de 11,4 mA/cm² durante 90 minutos no sistema piloto de eletrodialise o pH da solução diminuiu de 6,07 para 4,11. Através do emprego de 20,5 e 26,8 mA/cm² durante 50 minutos os valores de pH variaram de 6,19 e 6,14 para 4,06 e 3,98, respectivamente.

As Figuras 70, 71 e 72 apresentam as eficiências de corrente para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente 11,4, 20,5 e 26,8 mA/cm². Com o emprego da densidade de corrente 11,4 mA/cm² ocorreu queda brusca na eficiência da corrente após 70 minutos de experimento. Esta queda ocorreu após 40 minutos com a aplicação de 20,5 mA/cm². Tendo ocorrido, também, após 30 minutos com a aplicação de 26,8 mA/cm². O mesmo comportamento de queda brusca na eficiência de corrente ocorreu nos ensaios em sistema de bancada empregando a Solução A e em planta piloto com as Soluções A, B e C, entretanto, com diferentes intensidades e tempos.

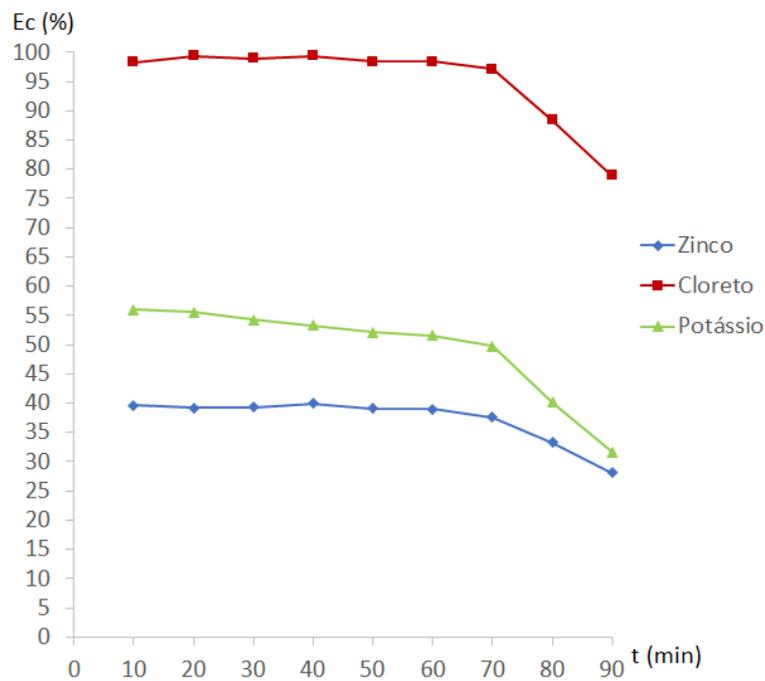


Figura 70 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução C (11,4 mA/cm²).

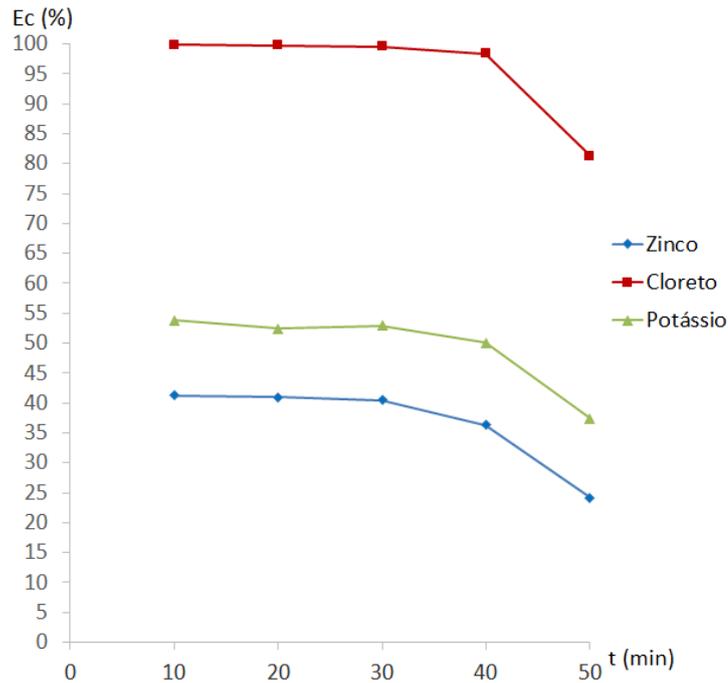


Figura 71 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução C (20,5 mA/cm²).

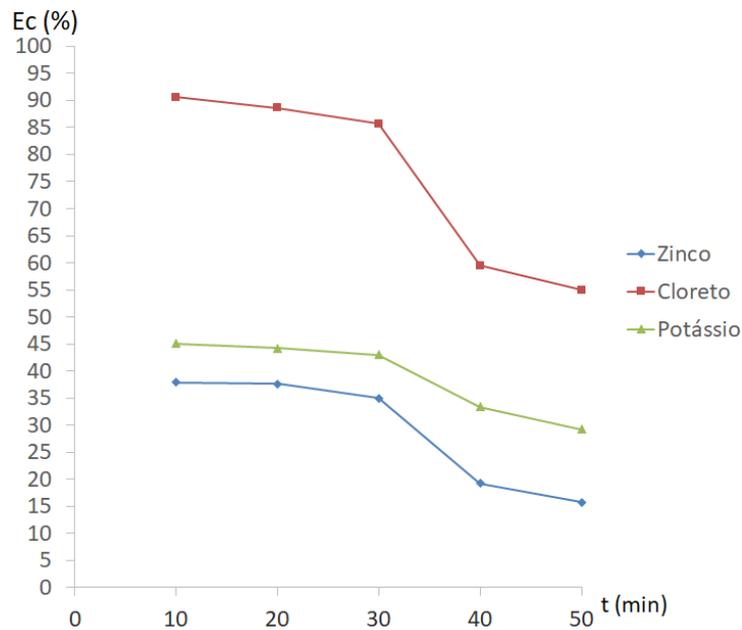


Figura 72 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução C (26,8 mA/cm²).

As Figuras 73, 74 e 75 exibem os consumos de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente 11,4, 20,5 e 26,8 mA/cm². Conforme a Figura 73 ocorreu aumento brusco no consumo de energia após 70 minutos de eletrodialise com a aplicação da densidade de corrente 11,4 mA/cm². O mesmo

comportamento foi verificado com a aplicação de 20,5 e 26,8 mA/cm² após 30 minutos de ensaio, de acordo com as Figuras 74 e 75, respectivamente.

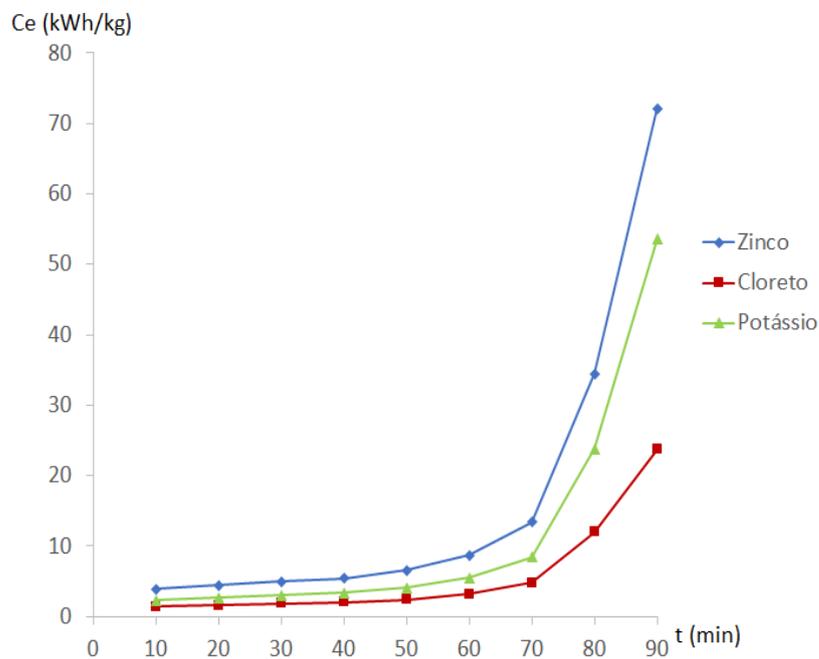


Figura 73 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução C (11,4 mA/cm²).

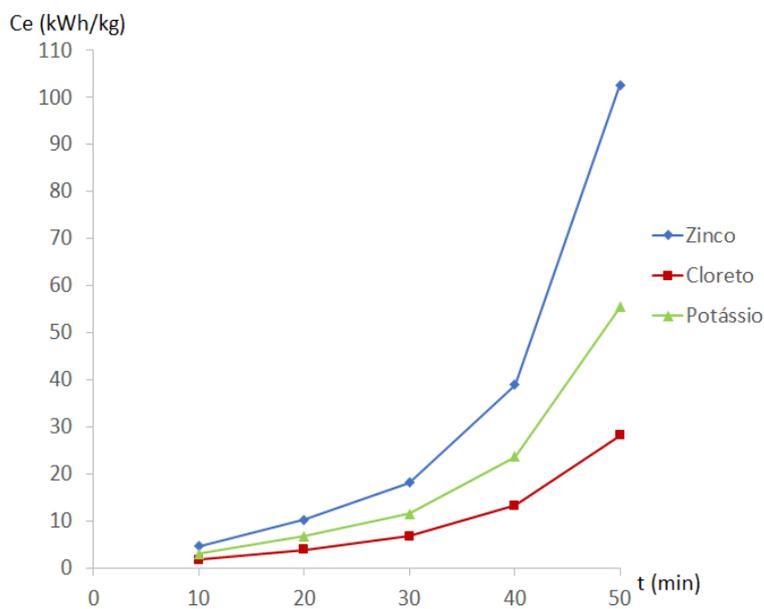


Figura 74 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução C (20,5 mA/cm²).

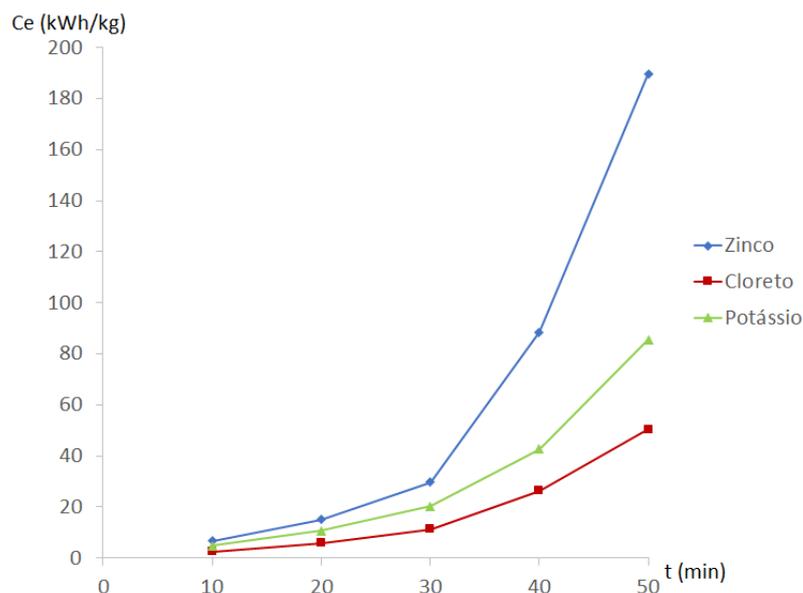


Figura 75 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução C (26,8 mA/cm²).

A eficiência da corrente e a extração percentual calculadas para cada um dos elementos em estudo, antes da queda brusca de eficiência do sistema, estão expostas na Tabela 13.

Tabela 13 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução C.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ec (%)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
11,4	70	37,6	97,1	49,8	80,3	79,2	82,8
20,5	40	36,3	98,4	50,1	86,2	82,3	84,2
26,8	30	35,0	85,7	43,0	77,1	71,4	69,4

O consumo de energia e a extração percentual calculados para cada um dos elementos em estudo, antes do aumento brusco de consumo de energia do sistema, encontram-se expostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução C.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ce (kWh/kg)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
11,4	70	13,4	4,8	8,4	80,3	79,2	82,8
20,5	30	18,1	6,8	11,6	66,0	61,5	63,6
26,8	30	29,7	11,2	20,3	77,1	71,4	69,4

Assim como para o efluente real (Solução B), comparando os resultados obtidos para as três condições de densidade de corrente, pode-se observar que quando se aplicou densidades de corrente superiores à limite (20,5 e 26,8 mA/cm²) obteve-se uma taxa de remoção de íons mais rápida, em comparação à densidade de corrente abaixo da densidade de corrente limite (11,4 mA/cm²) e alguma variação na eficiência da corrente (Tabela 13). O transporte de íons em valores de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite ocorre, possivelmente, através do fenômeno de eletroconvecção [47]. A utilização desses valores de densidade de corrente resultou em maiores consumos de energia (Tabela 14).

As Figuras 76, 77 e 78 apresentam, respectivamente, o consumo de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio em função da taxa de desmineralização para as três condições de densidade de corrente.

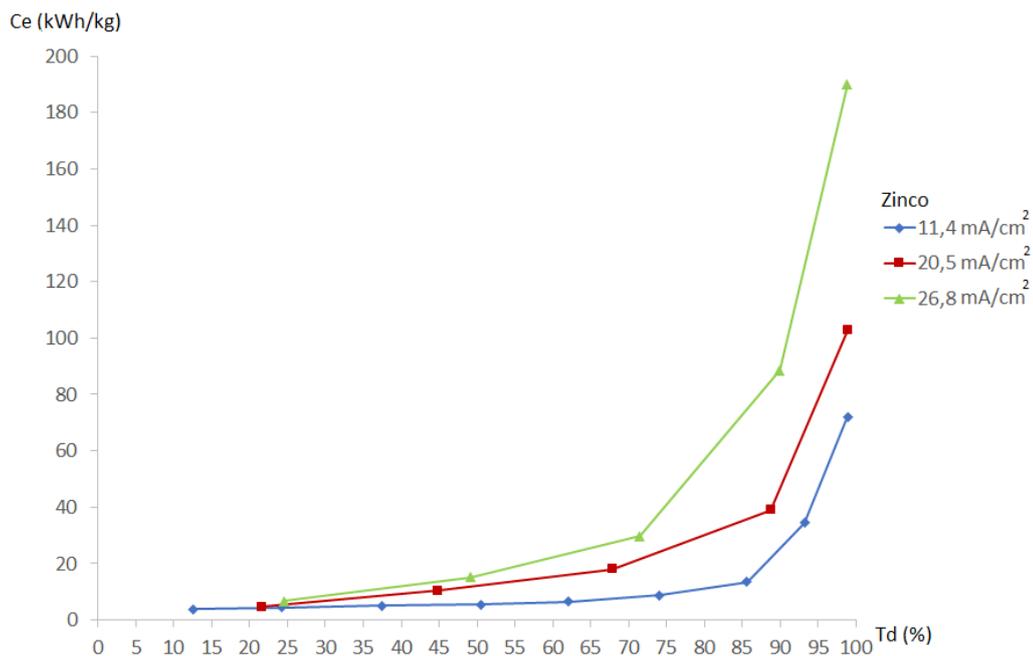


Figura 76 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução C.

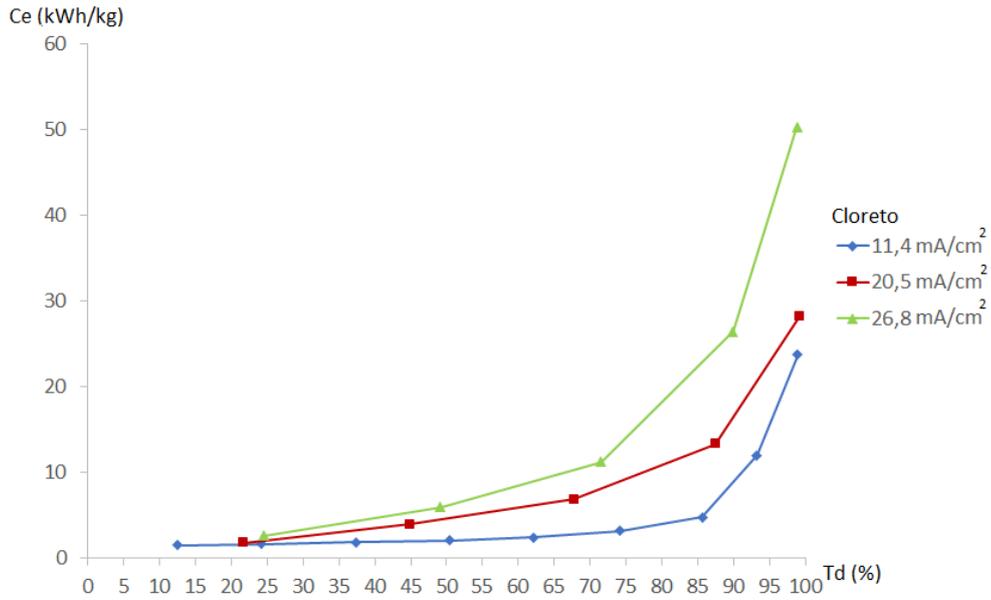


Figura 77 - Consumo de energia para o íon Cl^- e taxa de desmineralização - Solução C.

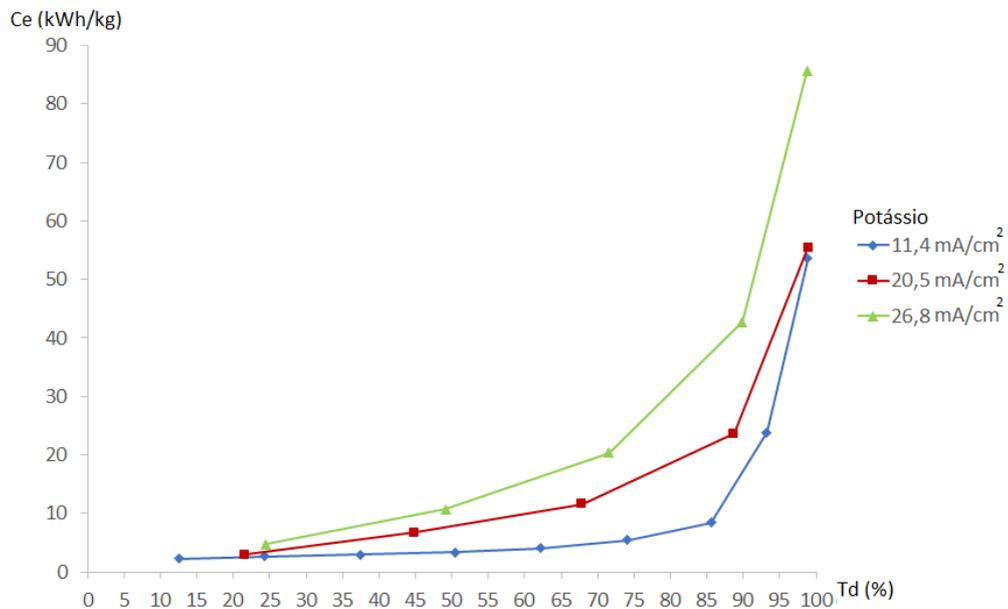


Figura 78 - Consumo de energia para o íon K^+ e taxa de desmineralização - Solução C.

Como para o efluente real (Solução B) foi observado que para as três condições de densidade de corrente o consumo de energia aumentou de forma brusca, após a taxa de desmineralização alcançar aproximadamente o valor de 70%. Na aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite, nas quais os ensaios foram realizados

em 50 minutos, obteve-se economia de tempo e equipamentos na ordem de 44%. Os ensaios efetuados com o emprego da densidade de corrente no valor de $11,4 \text{ mA/cm}^2$ (70% de i_{lim}) demandaram 90 minutos.

Em etapa posterior à realização dos experimentos empregando a Solução C foi efetuada a inspeção visual nas membranas catiônicas e aniônicas [100]. Quando da aplicação da densidade de corrente de $26,8 \text{ mA/cm}^2$ (165% de i_{lim}) foi verificada a formação de precipitados nas membranas catiônicas (lado diluído) e aniônicas (lado concentrado), conforme Figura 79, limitando o uso da ED nestas condições de densidade de corrente.

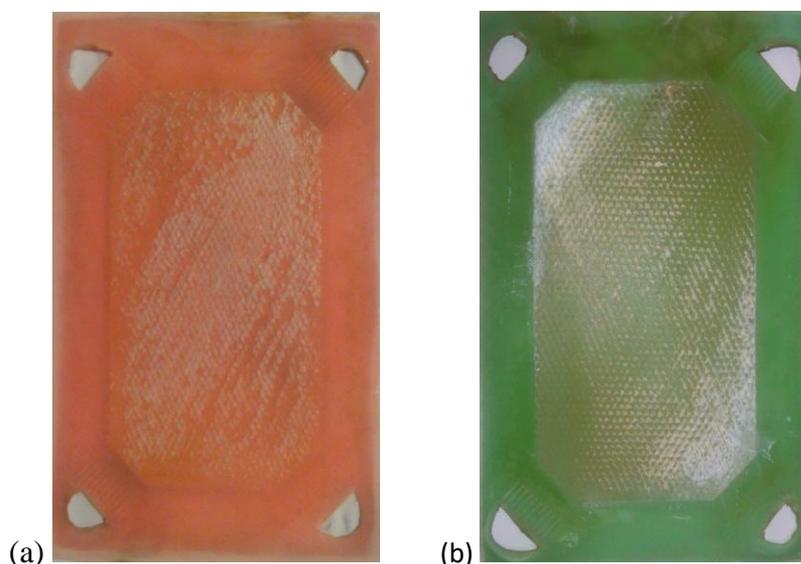


Figura 79 - Membranas catiônica (a) e aniônica (b) após ensaio aplicando $26,8 \text{ mA/cm}^2$ com a Solução C.

Os ensaios de Espectrometria por Fluorescência de Raios X apresentaram a predominância de zinco no precipitado formado em ambas as membranas. O precipitado formado na membrana aniônica, possivelmente $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, deve ser resultado da interação entre os íons OH^- (produto da dissociação da água) e os íons ZnCl_3^- (acumulados no lado concentrado da membrana), conforme já discutido anteriormente (5.3.2 *Tratamento da Solução B*, página 78). O precipitado formado na membrana catiônica, possivelmente $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [69], deve ser resultado da reação entre os íons OH^- (produto da dissociação da água) e os íons Zn^{2+} (disponíveis no lado diluído da membrana) [49, 110]. Para a limpeza das membranas e remoção dos precipitados foram realizados enxágues e

imersões em água destilada concomitantes com limpeza mecânica da superfície das mesmas [45].

5.3.4 Tratamento da Solução D

A Figura 80 apresenta as curvas corrente-potencial obtidas utilizando a planta piloto Tecnoimpianti TI-1624 com o emprego de membranas catiônica e aniônica para a realização dos ensaios de eletrodialise com a Solução D (Zinco $2,62 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $5,93 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_3BO_3 $2,27 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Nivelador SurTec[®] $2,73 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ e Abrilhantador SurTec[®] $0,10 \text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$). Esta solução contendo aditivos, simula água de lavagem do primeiro tanque após o banho de zincagem eletrolítica ácida.

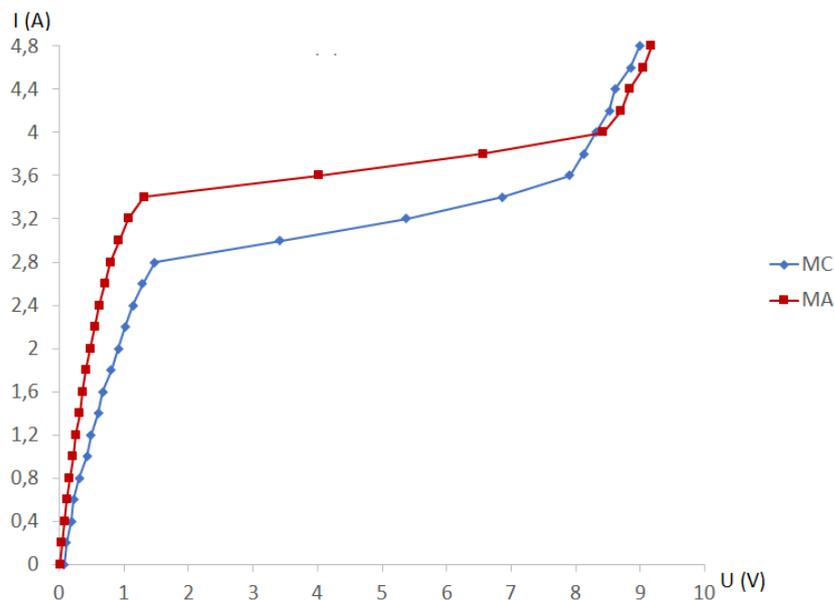


Figura 80 - Curvas corrente-potencial (CVC) em Planta Piloto de ED - Solução D: MC = Membrana Catiônica e MA = Membrana Aniônica.

Quando do emprego da Solução D (Solução C + aditivos) foi possível identificar nos ensaios realizados em planta piloto, as três regiões típicas das curvas corrente-potencial (Figura 80). O valor da densidade de corrente limite obtido foi de $16,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($2,8 \text{ A}$), com o emprego de membrana catiônica, coincidindo com o anteriormente encontrado em 5.3.3 *Tratamento da Solução C em planta piloto* para a solução sem aditivo. De acordo com a Tabela 15 observam-se as densidades de corrente utilizadas nos ensaios de eletrodialise para o tratamento da Solução D. A Solução F foi empregada nos demais compartimentos do sistema.

Tabela 15 - Densidades de corrente aplicadas nos ensaios de ED em planta piloto (Solução D).

Ensaio	Corrente aplicada (A)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
ED (1 ^a Região)	1,96 (70% de i_{lim})	11,4
ED (2 ^a Região)	3,53 (126% de i_{lim})	20,5
ED (3 ^a Região)	4,62 (165% de i_{lim})	26,8

Com base nos resultados obtidos nas curvas corrente-potencial, os ensaios de eletrodiálise em sistema piloto foram realizados com a aplicação das densidades de corrente de 11,4, 20,5 e 26,8 mA/cm² correspondentes às três regiões da CVC, até que uma condutividade de solução como a da água de abastecimento local fosse encontrada (≈ 200 μ S/cm) [106]. As mesmas densidades de corrente foram empregadas para o tratamento das Soluções C e D.

Com a aplicação de uma densidade de corrente de 11,4 mA/cm², correspondente a 70% da densidade de corrente limite, com 90 minutos de ensaio a solução alcançou a condutividade de 138 μ S/cm. O mesmo valor foi alcançado em 50 minutos com a aplicação da densidade de corrente de 20,5 mA/cm² (26% $> i_{lim}$) e com 26,8 mA/cm² (65% $> i_{lim}$). A condutividade inicial da solução foi de 12130 μ S/cm.

As Figuras 81, 82 e 83 exibem a extração percentual para os íons de zinco, cloreto e potássio empregando as densidades de corrente 11,4, 20,5 e 26,8 mA/cm². As três densidades de corrente avaliadas apresentaram extração percentual superior a 99% para todos os componentes no final dos experimentos, permitindo a reutilização da solução como água de lavagem. Os ensaios em planta piloto com o emprego da Solução D contendo aditivos e os ensaios com a Solução C apresentaram valores de extração percentual superiores a 99% e mesmos tempos de experimento.

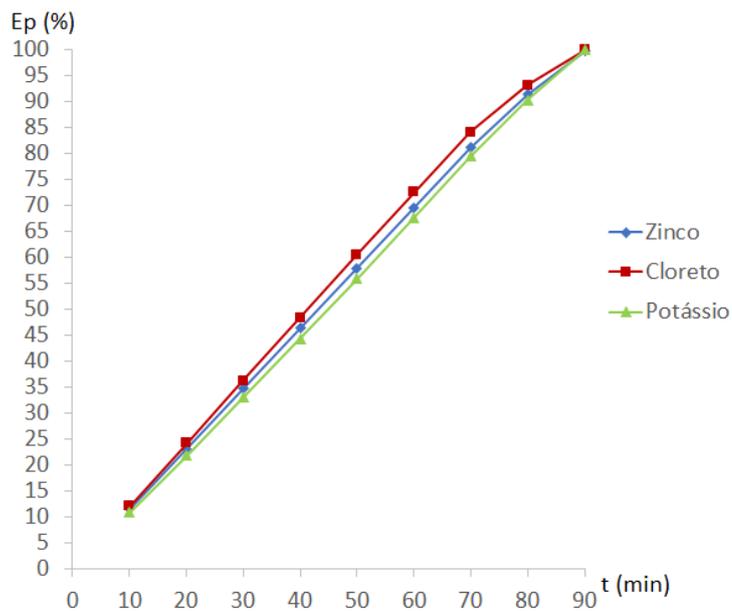


Figura 81 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução D ($11,4 \text{ mA/cm}^2$).

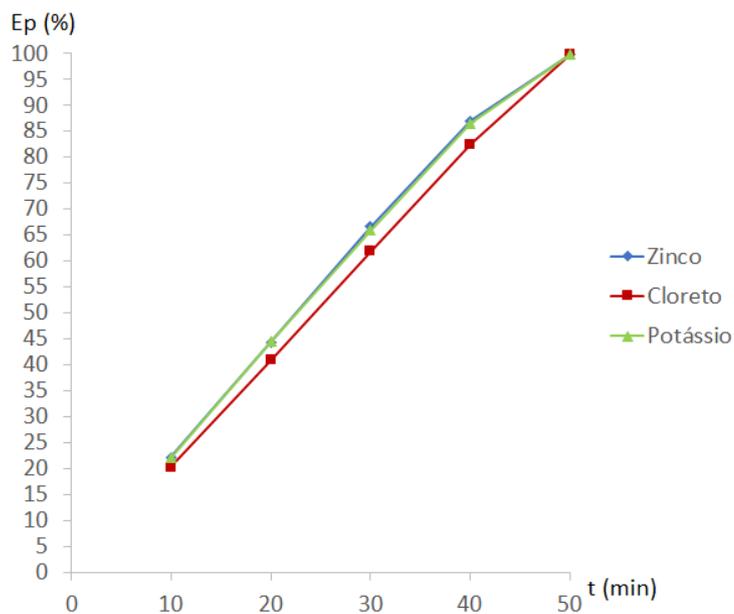


Figura 82 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução D ($20,5 \text{ mA/cm}^2$).

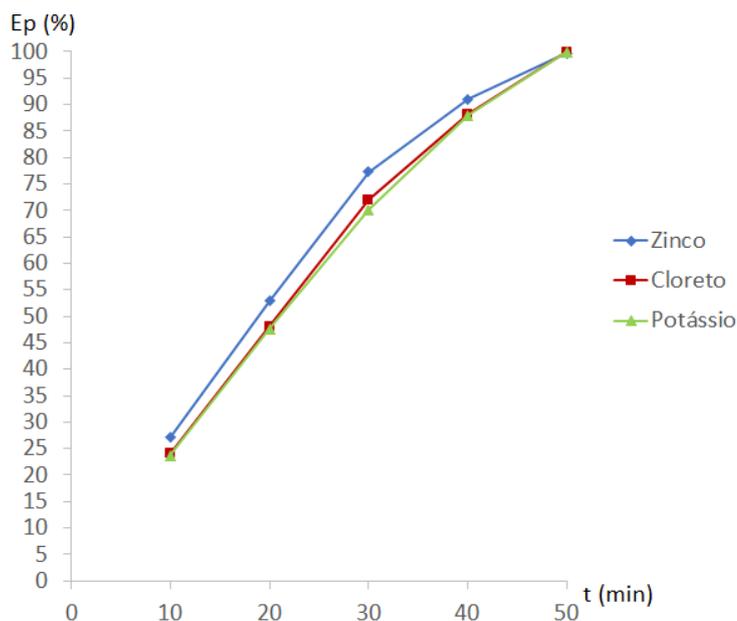


Figura 83 - Extrações percentuais durante a ED em planta piloto - Solução D (26,8 mA/cm²).

Com a aplicação da densidade de corrente de 11,4 mA/cm² durante 90 minutos no sistema piloto de eletrodialise o pH da solução diminuiu de 5,92 para 4,08. Através do emprego de 20,5 e 26,8 mA/cm² durante 50 minutos os valores de pH variaram de 6,05 e 5,97 para 3,91 e 3,86, respectivamente. Assim como para a Solução C (sem aditivos), para a reutilização da solução será necessária a correção do pH, que pode ser realizada pela adição da água de abastecimento [34, 79, 113].

As Figuras 84, 85 e 86 apresentam as eficiências de corrente para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente 11,4, 20,5 e 26,8 mA/cm². Foi verificado que para todas as densidades de corrente aplicadas a eficiência da corrente diminuiu durante o tempo de ensaio. Com o emprego da densidade de corrente 11,4 mA/cm² ocorreu queda brusca na eficiência da corrente após 70 minutos de experimento. Esta queda ocorreu após 40 minutos com a aplicação de 20,5 mA/cm². Tendo ocorrido, também, após 30 minutos com a aplicação de 26,8 mA/cm². A queda brusca da eficiência da corrente no sistema ocorreu no mesmo período de tempo para os ensaios realizados com as Soluções C e D.

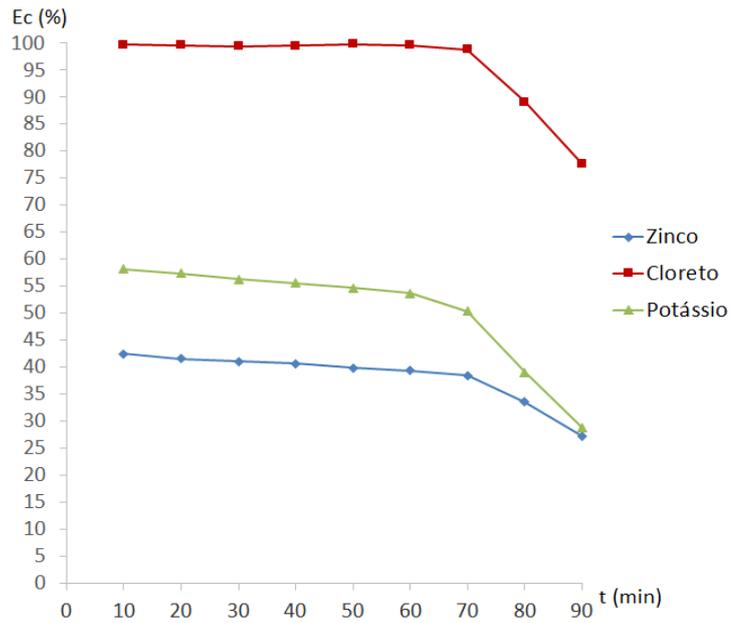


Figura 84 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução D ($11,4 \text{ mA/cm}^2$).

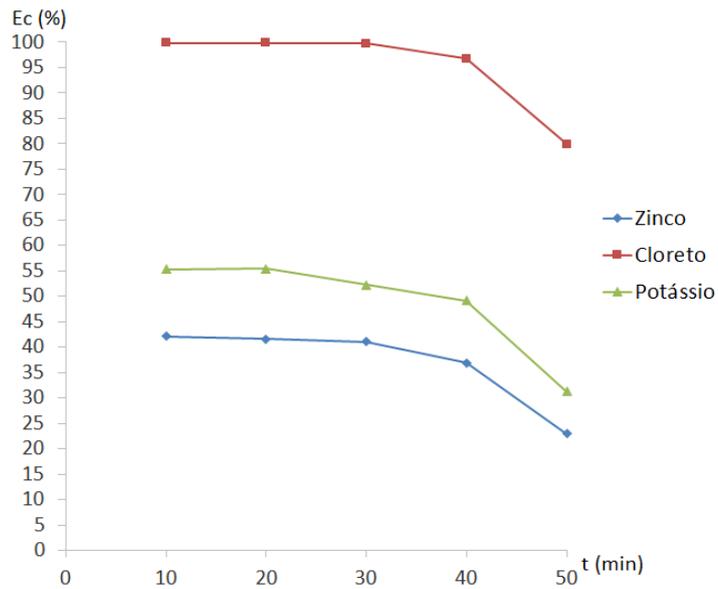


Figura 85 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução D ($20,5 \text{ mA/cm}^2$).

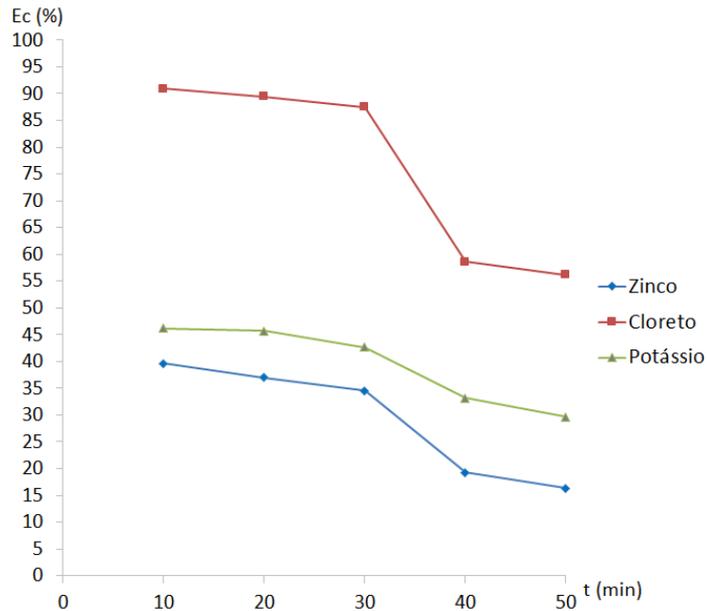


Figura 86 - Eficiência da corrente em relação ao tempo de ensaio ED em planta piloto - Solução D ($26,8 \text{ mA/cm}^2$).

As Figuras 87, 88 e 89 exibem os consumos de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio com a aplicação das densidades de corrente $11,4$, $20,5$ e $26,8 \text{ mA/cm}^2$. Conforme a Figura 87 ocorreu aumento brusco no consumo de energia após 70 minutos de eletrodialise com a aplicação da densidade de corrente $11,4 \text{ mA/cm}^2$. O mesmo comportamento foi verificado com a aplicação de $20,5$ e $26,8 \text{ mA/cm}^2$ após 30 minutos de ensaio, de acordo com as Figuras 88 e 89, respectivamente. O aumento brusco no consumo de energia do sistema ocorreu no mesmo período de tempo para os ensaios realizados com as Soluções C e D.

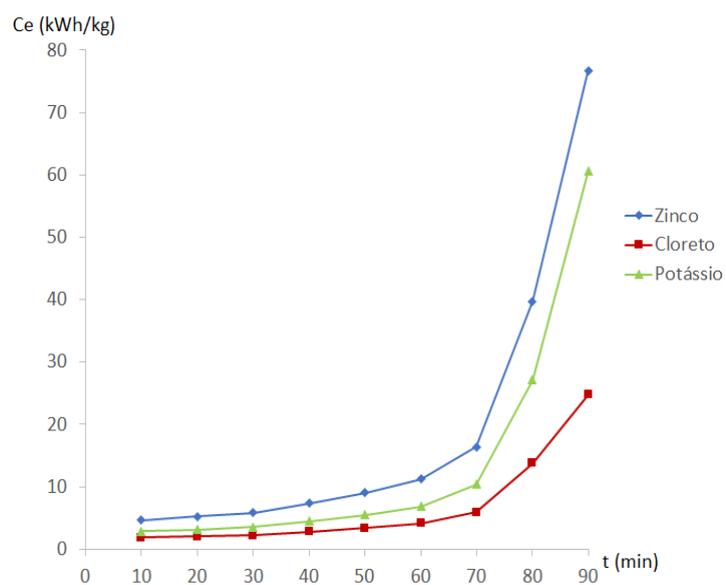


Figura 87 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução D ($11,4 \text{ mA/cm}^2$).

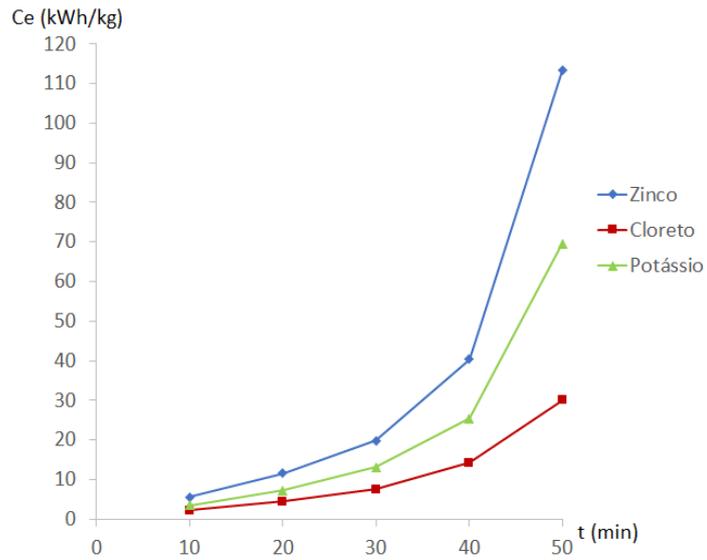


Figura 88 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução D (20,5 mA/cm²).

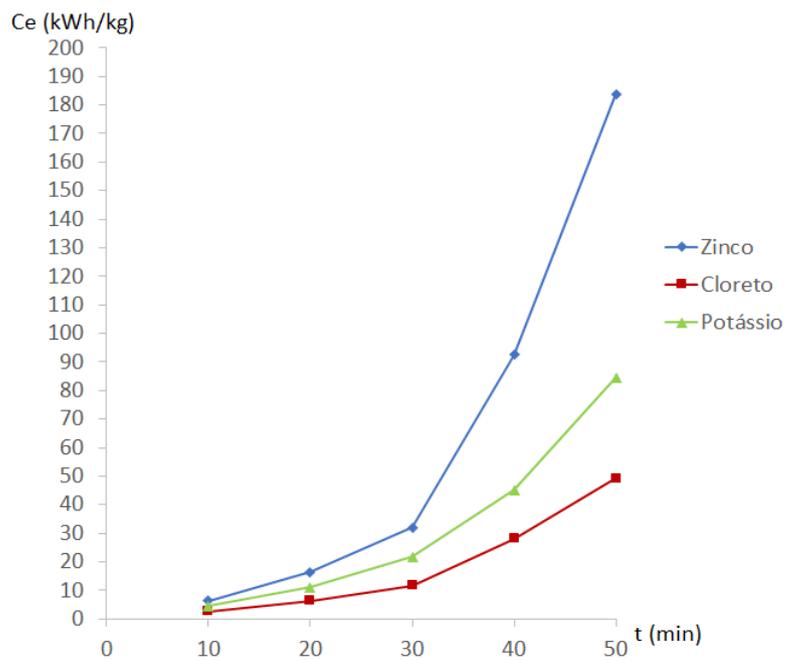


Figura 89 - Consumo energético durante ensaio ED em planta piloto - Solução D (26,8 mA/cm²).

A eficiência da corrente e a extração percentual calculadas para cada um dos elementos em estudo, antes da queda brusca de eficiência do sistema, estão expostas na Tabela 16.

Tabela 16 - Eficiência da corrente e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução D.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ec (%)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
11,4	70	38,4	98,7	50,3	81,0	84,1	79,4
20,5	40	36,9	96,7	49,2	86,9	82,5	86,6
26,8	30	34,6	87,5	42,7	77,2	72,0	70,2

O consumo de energia e a extração percentual calculados para cada um dos elementos em estudo, antes do aumento brusco de consumo de energia do sistema, encontram-se expostos na Tabela 17.

Tabela 17 - Consumo de energia e extração percentual em função das densidades de corrente aplicadas em planta piloto - Solução D.

i (mA/cm ²)	T (min)	Ce (kWh/kg)			Ep (%)		
		Zn	Cl	K	Zn	Cl	K
11,4	70	16,3	5,9	10,4	81,0	84,1	79,4
20,5	30	19,9	7,6	13,1	66,6	61,8	66,0
26,8	30	31,9	11,6	21,7	77,2	72,0	70,2

Como para a Solução C (sem aditivos), comparando os resultados obtidos para as três condições de densidade de corrente, pode-se observar que quando se aplicou densidades de corrente superiores à limite (20,5 e 26,8 mA/cm²) obteve-se uma taxa de remoção de íons mais rápida, em comparação à densidade de corrente abaixo da densidade de corrente limite (11,4 mA/cm²) e alguma variação na eficiência da corrente (Tabela 16). O transporte de íons em valores de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite ocorre, possivelmente, através do fenômeno de eletroconvecção [47]. A utilização desses valores de densidade de corrente resultou em maiores consumos de energia (Tabela 17).

As Figuras 90, 91 e 92 apresentam, respectivamente, o consumo de energia para os íons de zinco, cloreto e potássio em função da taxa de desmineralização para as três condições de densidade de corrente.

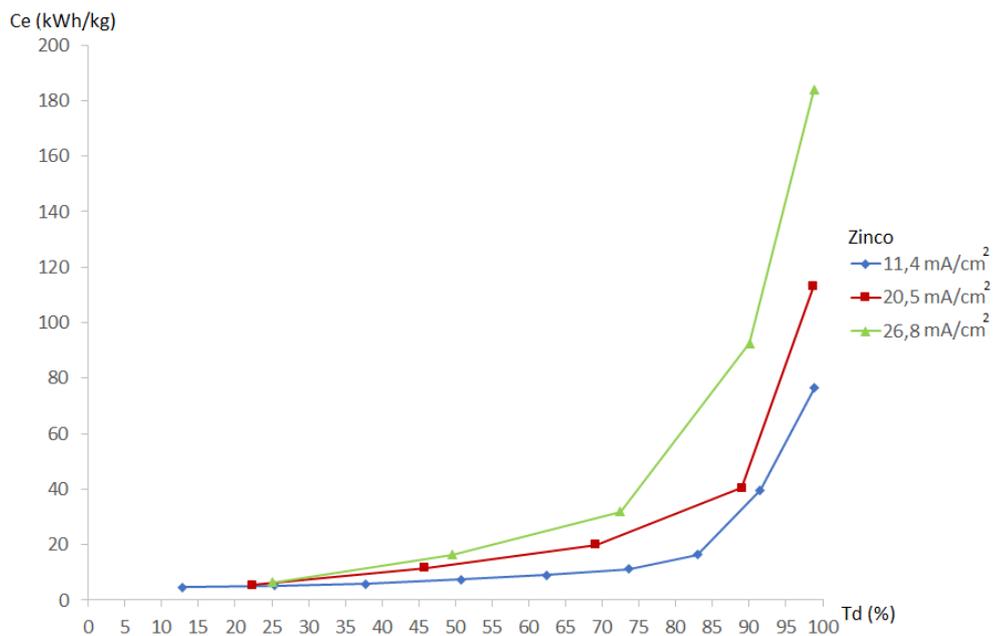


Figura 90 - Consumo de energia para os íons de Zn e taxa de desmineralização - Solução D.

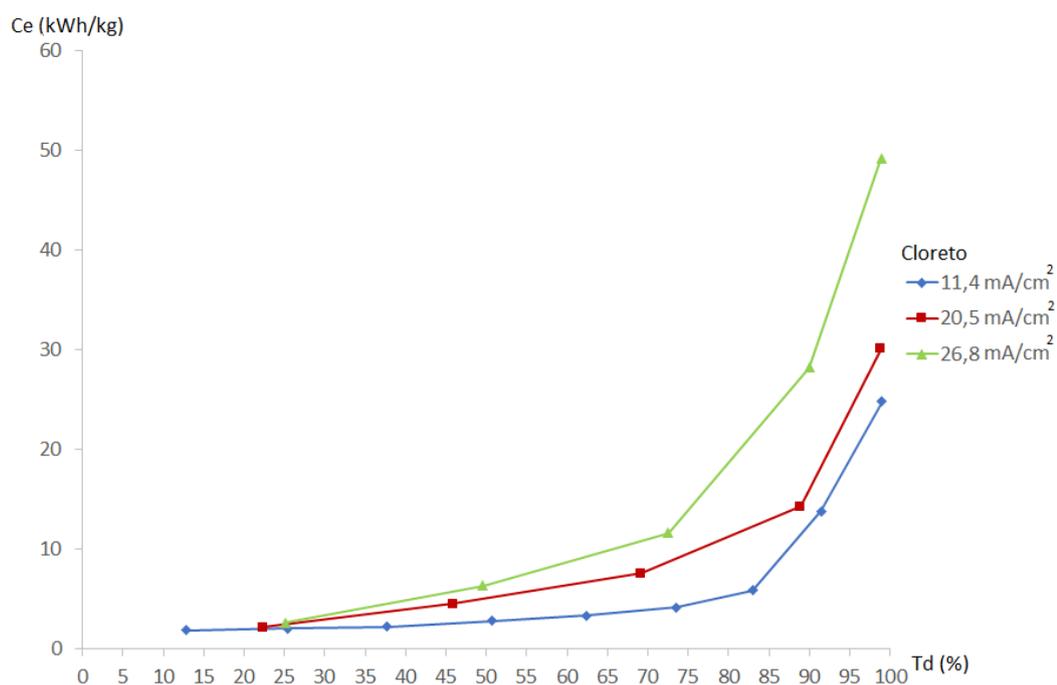


Figura 91 - Consumo de energia para o íon Cl⁻ e taxa de desmineralização - Solução D.

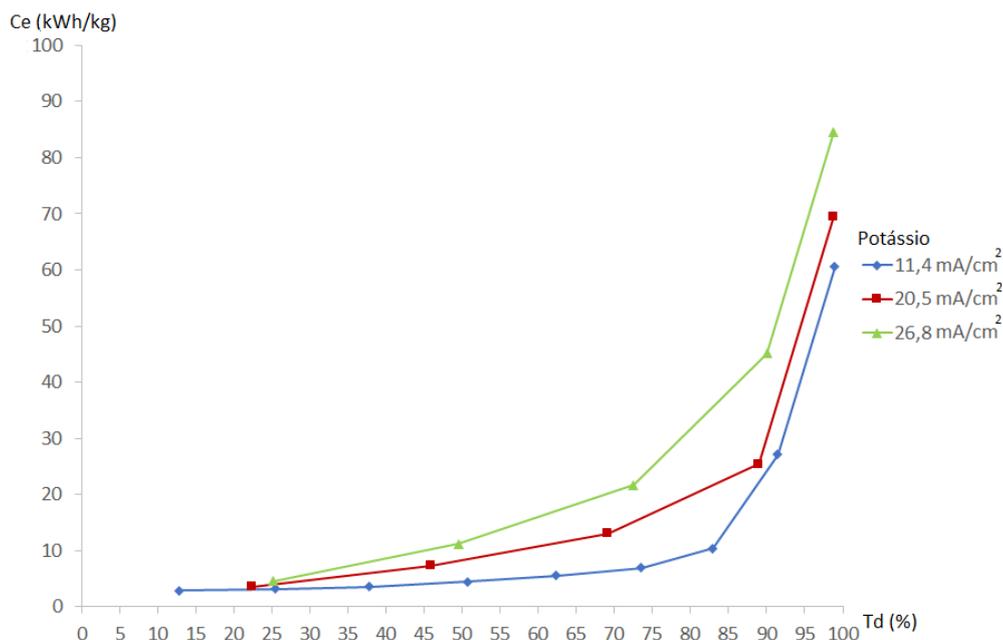


Figura 92 - Consumo de energia para o íon K^+ e taxa de desmineralização - Solução D.

Assim como para a Solução C, foi observado que para as três condições de densidade de corrente o consumo de energia aumentou consideravelmente, após a taxa de desmineralização alcançar aproximadamente o valor de 70%. Na aplicação de densidades de corrente superiores à densidade de corrente limite, nas quais os ensaios foram realizados em 50 minutos, obteve-se economia de tempo e equipamentos na ordem de 44%. Os ensaios efetuados com o emprego da densidade de corrente no valor de $11,4 \text{ mA/cm}^2$ (70% de i_{lim}) demandaram 90 minutos.

Em etapa posterior à realização dos experimentos empregando a Solução D foi efetuada a inspeção visual nas membranas catiônicas e aniônicas [100]. Quando da aplicação da densidade de corrente de $26,8 \text{ mA/cm}^2$ (165% de i_{lim}) foi verificada a formação de precipitados nas membranas catiônicas (lado diluído) e aniônicas (lado concentrado), conforme Figura 93, limitando o uso da ED nestas condições de densidade de corrente.

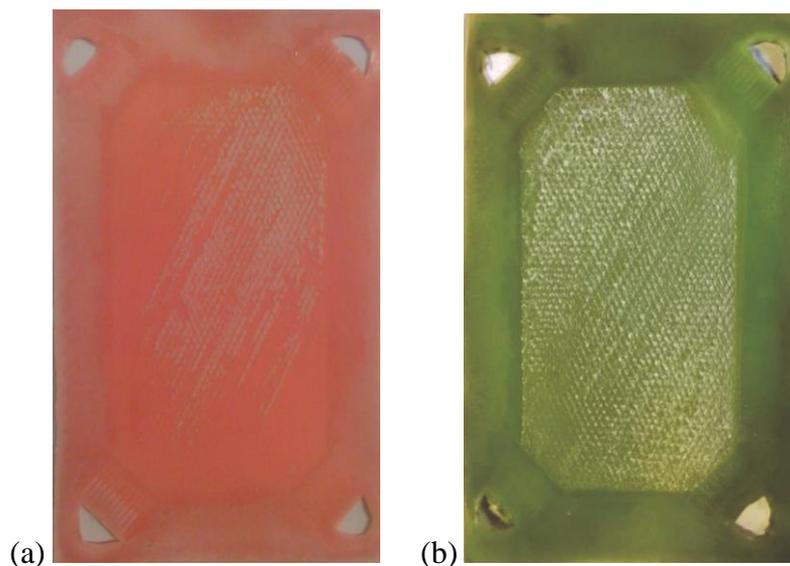


Figura 93 - Membranas catiônica (a) e aniônica (b) após ensaio aplicando 26,8 mA/cm² com a Solução D.

Assim como para a Solução C (sem aditivos), os ensaios de Espectrometria por Fluorescência de Raios X apresentaram a predominância de zinco no precipitado formado em ambas as membranas, conforme abordado anteriormente (5.3.3 *Tratamento da Solução C*, página 88). Para a limpeza das membranas e remoção dos precipitados foram realizados enxágues e imersões em água destilada concomitantes com limpeza mecânica da superfície das mesmas [45].

Avaliando-se e comparando-se os resultados dos ensaios realizados na planta de ED, com efluente real e suas simulações, observa-se que com a utilização de densidades de corrente superiores à limite (126% de i_{lim}), não foi observada precipitação sobre as membranas íon-seletivas, independente da concentração das soluções. As densidades de corrente utilizadas nesta região apresentaram elevada transferência de íons e um menor consumo de energia do que na aplicação de densidades de corrente 165% de i_{lim} .

Já nos experimentos realizados em densidades de corrente 165% de i_{lim} para o efluente real e para as soluções concentradas (Solução B, C e D) foi verificada a precipitação. A eletrodialise reversa (EDR) pode ser apontada como uma alternativa para minimizar essa precipitação sobre as membranas [95].

Nos experimentos efetuados em planta piloto o consumo de energia aumentou após a taxa de desmineralização alcançar, aproximadamente, o valor de 70%, tanto para o tratamento do efluente real, quanto de suas simulações. Para não ocorrer aumento brusco no consumo de energia deve ser mantida a taxa de desmineralização no valor referido.

Estes resultados confirmam a proposta apresentada na Figura 38 da página 57 para o caso de soluções diluídas (Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), também para soluções mais concentradas (Zinco $2,60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $5,10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e Potássio $3,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Os resultados indicam que se pode propor a reutilização da água de lavagem de uma linha de galvanoplastia de zinco, empregando o processo de eletrodialise com a aplicação de densidades de corrente 126% de i_{lim} . A ED pode ser realizada de modo contínuo até atingir a taxa de desmineralização de cerca de 70%. Os ajustes do pH e da condutividade da solução devem ser realizados por meio da adição de produtos químicos (ácidos ou bases).

5.4 Transporte de aditivos no sistema de eletrodialise

A detecção da presença de aditivos orgânicos nos diferentes compartimentos da planta piloto nos ensaios de eletrodialise foi avaliada, qualitativamente, por meio de Espectrometria de Absorção Molecular efetuada com Espectrofotômetro T80 da marca PG Instruments.

A análise destes compostos nos compartimentos diluído e concentrado foi realizada com as soluções empregadas nos ensaios de eletrodialise em sistema piloto de acordo com 4.1.2 *Soluções*. Foram utilizadas a solução real dos processos de zincagem eletrolítica ácida - Solução (B) - e as soluções sintéticas (C) e (D) apresentando variações da composição devido à presença dos aditivos.

O gráfico da Figura 94 apresenta os espectros correspondentes às soluções (C) e (D), com e sem a presença de aditivos orgânicos, bem como, do compartimento diluído empregando a Solução (D), após a realização dos ensaios de ED, aplicando densidades de corrente nas três regiões das curvas corrente-potencial - R1, R2 e R3.

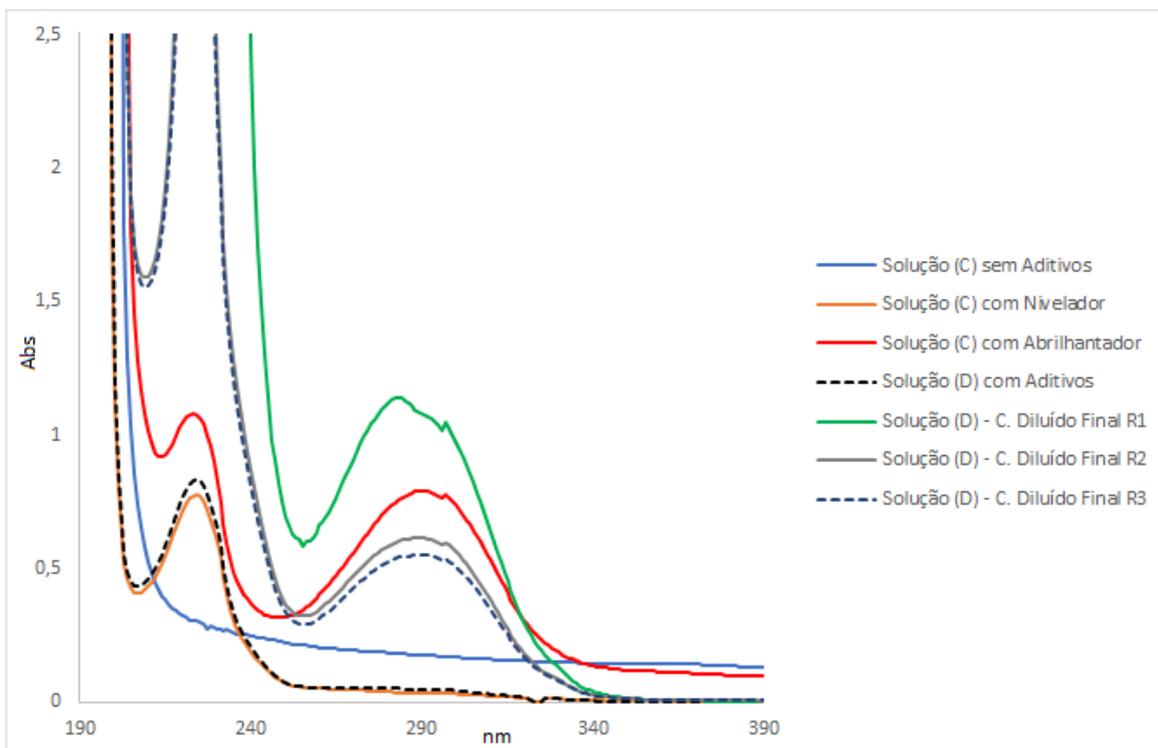


Figura 94 - Espectros das soluções com aditivos no compartimento diluído.

No gráfico da Figura 94 foi verificado que os espectros das soluções com aditivos apresentam bandas de absorbância entre 210 e 250 nm (Nivelador) e 250 e 340 nm (Abrilhantador). Isto é confirmado pelo espectro da Solução (C) sem aditivos. Ao final dos ensaios foi observado que os aditivos orgânicos presentes na Solução (D) permaneceram no compartimento diluído na região entre 250 a 340 nm (Abrilhantador).

O gráfico da Figura 95 apresenta as soluções (C) e (D), com e sem a presença de aditivos orgânicos, bem como a presença dos aditivos no compartimento concentrado empregando a Solução (D), após a realização dos ensaios de ED, aplicando densidades de corrente nas três regiões das curvas corrente-potencial - R1, R2 e R3.

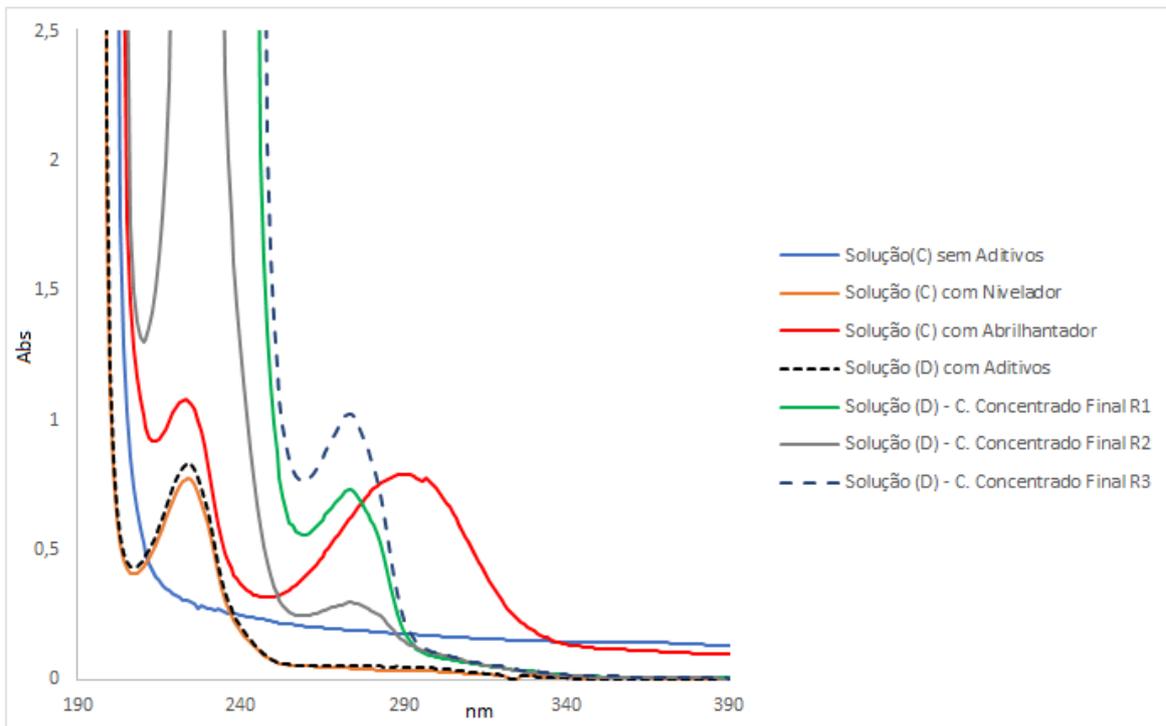


Figura 95 - Espectros das soluções com aditivos no compartimento concentrado.

No gráfico da Figura 95 foi observado que os aditivos orgânicos foram transportados do compartimento diluído para o concentrado na forma de composto orgânico em bandas de absorvância entre 260 e 300 nm.

O gráfico da Figura 96 apresenta soluções (C) e (D) com variação dos aditivos orgânicos, bem como a presença dos aditivos nos compartimentos diluído e concentrado empregando a Solução (B) antes e após a realização dos ensaios de ED.

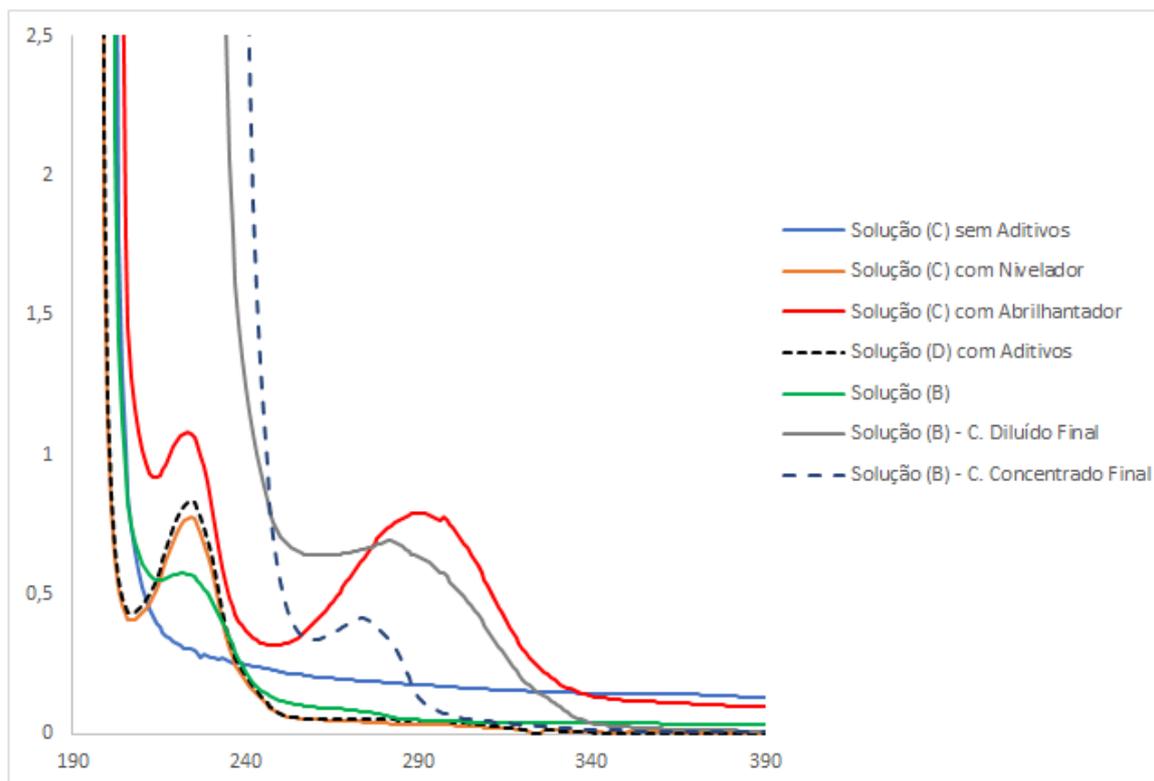


Figura 96 - Espectros da solução real nos compartimentos diluído e concentrado.

No gráfico da Figura 96 foi verificado que o espectro do efluente inicial - Solução B - apresenta bandas de absorbância entre 210 e 250 nm (possivelmente Nivelador). Os aditivos permaneceram no compartimento diluído em regiões entre 250 a 340 nm (possivelmente Abrilhantador) e foram transportados para o compartimento concentrado na forma composto orgânico em bandas de absorbância entre 260 e 300 nm.

Nas análises realizadas por Espectrometria de Absorção Molecular foi verificado que ocorreu o transporte dos aditivos orgânicos nos ensaios de eletrodialise. Isto indica a vantagem da aplicação deste método, também, para a recuperação dos aditivos.

6. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido envolveu experimentos de cronopotenciometria, curvas corrente-potencial e eletrodiálise, com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da técnica de eletrodiálise na recuperação de águas de lavagem usadas no processo de zincagem ácida sob diferentes densidades de corrente, empregando soluções reais e sintéticas, contendo ou não aditivos, com diferentes concentrações de zinco.

- Os resultados obtidos permitem concluir que a eletrodiálise (ED) é uma técnica útil para a remoção de íons das águas de lavagem no processo de zincagem eletrolítica ácida. Foram removidas concentrações superiores a 98% dos íons de zinco, cloreto e potássio presentes nas soluções de trabalho. Estas ao final dos experimentos apresentaram condutividade inferior à da água de abastecimento local (200 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

- O desempenho da ED foi diretamente influenciado pela densidade de corrente aplicada. Quando foram aplicados valores de densidade de corrente superiores à densidade de corrente limite, os tempos de eletrodiálise foram 30 - 44% inferiores aos realizados com o emprego de valores abaixo da densidade de corrente limite, demonstrando que a economia de tempo é obtida no uso dos equipamentos concomitante a uma maior taxa de extração de íons. O uso dessas densidades de corrente permite, também, reduzir a área das membranas, resultando em investimentos menores. Por outro lado, a aplicação de um valor de densidade de corrente inferior ao limite resulta em menor consumo de energia.

- O desempenho da eletrodiálise também foi diretamente influenciado pela concentração da solução. Quando a solução mais diluída foi empregada - Solução A (Zinco $0,24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cloreto $1,21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Potássio $1,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) - não foram observadas visualmente precipitações sobre as membranas em nenhuma das condições de densidade de corrente avaliadas (70% de ilim, 126% de ilim e 165% de ilim). Nas soluções mais concentradas foi empregada massa do zinco (expressa em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 10 vezes maior do que na Solução A. Nestas soluções foi observada a precipitação de zinco sobre a superfície das membranas aniônicas e/ou catiônicas, quando a ED foi conduzida a 165% de ilim, limitando o uso dessa condição de densidade de corrente no tratamento destas soluções mais concentradas.

- Os ensaios realizados na presença e na ausência de aditivos com soluções sintéticas simulando águas de lavagem nos processos de zincagem eletrolítica ácida permitiram observar que estes produtos não modificaram os valores de corrente limite, extração percentual, consumo energético, taxa de desmineralização e tempos de ensaio. Os ensaios mostraram, ainda, que os aditivos foram transportados do compartimento diluído para o concentrado, indicando também a vantagem da aplicação da eletrodialise para a recuperação de aditivos.

- Os estudos proporcionaram a viabilidade da recuperação do efluente com o uso de valores de densidades de corrente acima da densidade de corrente limite. Esta utilização possibilita a redução dos tempos de eletrodialise, bem como, favorece a remoção de taxas elevadas de contaminantes. Isto proporciona a redução dos custos operacionais e a colaboração à sustentabilidade em razão da reutilização das águas de lavagem e recuperação dos produtos químicos empregados, além de evitar o descarte de material contaminado junto ao meio ambiente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar ensaios de cronopotenciometria com as águas de lavagem do processo industrial e soluções sintéticas variando a composição dos aditivos orgânicos.
- Desenvolver a técnica de eletrodialise reversa (EDR) no processo de zincagem eletrolítica ácida com o objetivo de minimizar a precipitação sobre as membranas.
- Realizar os ensaios de eletrodialise nos quais ao final dos experimentos seja efetuada a troca de soluções apenas no compartimento diluído, mantendo as soluções dos demais compartimentos. Ao final dos ensaios analisar a taxa de transferência dos íons e a qualidade do efluente tratado.
- Levantamento dos custos operacionais para o tratamento das águas de lavagem do processo de zincagem eletrolítica ácida em empresas da área.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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*, v. 98, p. 52-58, 2000.
- [2] Agrawal, A.; Sahu, K. K. “An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries”. *Journal Hazardous Materials*, v. 171, p. 61-75, 2009.
- [3] Peng, C.; Liu, Y.; Bi, J.; Xu, H.; Ahmed, A. -S. “Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electro dialysis”. *Journal Hazardous Materials*, v. 189, p. 814-820, 2011.
- [4] Kurniawan, T. A.; Chan, G. Y. S.; Lo, W. -H.; Babel, S. “Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals”. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.
- [5] Lu, H.; Wang, Y.; Wang, J. “Removal and recovery of Ni²⁺ from electroplating rinse water using electrodeionization reversal”. *Desalination*, v. 348, p. 74-81, 2014.
- [6] Marder, L.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. “Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory scale electro dialysis system”. *Separation and Purification Technology*, v. 37, p. 247-255, 2004.
- [7] Caprarescu, S.; Purcar, V.; Vaireanu, D. -I. “Separation of copper ions from synthetically prepared electroplating wastewater at different operating conditions using electro dialysis”. *Separation Science and Technology*, v. 47, p. 2273-2280, 2012.
- [8] Peng, C.; Meng, H.; Song, S.; Lu, S.; Lopez-Valdivieso, A. “Elimination of Cr(VI) from electroplating wastewater by electro dialysis following chemical precipitation”. *Separation Science and Technology*, v. 39, p. 1501-1517, 2005.

[9] Galuchi, T. P. D. “Montagem e caracterização de unidade de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas”. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2010.

[10] Chandramowleeswaran, M.; Palanivelu, K. “Treatability studies on textile effluent for total dissolved solids reduction using electro dialysis”. *Desalination*, v. 201, p. 164-174, 2006.

[11] Meng, H.; Deng, D.; Chen, S.; Zhang, G. “A new method to determine the optimal operating current (I_{lim}) in the electro dialysis process”. *Desalination*, v. 181, p. 101-108, 2005.

[12] Balster, J.; Pünt, I.; Stamatialis, D. F.; Wessling, M. “Multi-layer spacer geometries with improved mass transport”. *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 351-361, 2006.

[13] Nikonenko, V.V.; Kovalenko, A. V.; Urtenov, M. K.; Pismenskaya, N. D.; Han, J.; Sistat, P.; Pourcelly, G. “Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives”. *Desalination*, v. 342, p. 85-106, 2014.

[14] Strathmann, H. “Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications”. *Desalination*, v. 264, p. 268-288, 2010.

[15] Chang, J. –H.; Ellis, A. V.; Tung, C. –H.; Huang, W. –C. “Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electro dialysis under electro convection conditions”. *Journal of Membrane Science*, v. 361, p. 56-62, 2010.

[16] Stodollick, J.; Femmer, R.; Gloede, M.; Melin, T.; Wessling, M. “Electrodialysis of itaconic acid: A short-cut model quantifying the electrical resistance in the overlimiting current density region”. *Journal of Membrane Science*, v. 453, p. 275-281, 2014.

[17] Kwak, R.; Guan, G.; Peng, W. K.; Han, J. “Microscale electro dialysis: Concentration profiling and vortex visualization”. *Desalination*, v. 308, p. 138-146, 2013.

[18] Deng, D.; Dydek, E. V.; Han, J. –H.; Schlumpberger, S.; Mani, A.; Zaltzman, B.; Bazant, M. Z. “Overlimiting current and shock electro dialysis in porous media”. *Langmuir*, v. 29, p.16167-16177, 2013.

[19] Marder, L.; Bittencourt, S. D.; Ferreira, J. Z.; Bernardes, A. M. “Treatment of molybdate solutions by electro dialysis: the effect of pH and current density on ions transport behavior”. *Separation and Purification Technology*, v. 167, p. 32-36, 2016.

[20] Krol, J. J.; Wessling, M.; Strathmann, H. “Chronopotentiometry and overlimiting ions transport through monopolar ion-exchange membranes”. *Journal Membrane Science*, v. 162, p. 155-164, 1999.

[21] Riani, J. C. “Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia”. Tese de Doutorado em Engenharia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materias. Escola Politécnica - USP. São Paulo, 2008.

[22] Martiradonna, L. “Bioelectronics: Soft implants for long-term use”. *Nature Materials*, v. 14, 3 ed., p. 267, 2015.

[23] Pereira, F. V. “Remoção de íons de zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente”. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais, 2008.

[24] Popoola, A. P. I.; Fayomi, O. S. I. “Effect of some process variables on zinc coated low carbon steel substrates”. *Scientific Research and Essays*, v. 6, p. 4264-4272, 2011.

[25] Benvenuti, T. “Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel”. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal

do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2012.

[26] Winand, R. “Electrodeposition of zinc and zinc alloys”. *Modern Electroplating*. New Jersey: John Wiley & Sons, 5 ed. p. 285-307, 2010.

[27] Marder, L. “Emprego da técnica de eletrodialise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto”. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2002.

[28] Loto, C. A. “Electrodeposition of zinc from acid based solutions: a review and experimental study”. *Asian Journal of Applied Sciences*, v. 5, p. 314-326, 2012.

[29] Daylan, B.; Ciliz, N.; Mammodov, A. “Hazardous process chemical and water consumption reduction through cleaner production application for a zinc electroplating industry in Istanbul”. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 81, p. 1-7, 2013.

[30] Fukui, V. S.; Gouveia, J. L. N. “Métodos e processos químicos ambientalmente mais limpos em galvanicas - revisão de literatura”. *Revista Acadêmica Oswaldo Cruz*, n. 2, 2014.

[31] Ortiz-Aparicio, J. L.; Meas, Y; Trejo, G.; Ortega, R.; Chapman, T. W.; Chainet, E. “Effects of organic additives on zinc electrodeposition from alkaline electrolytes”. *Journal of Applied Electrochemistry*, ed. Springer, v. 43, p. 289-300, 2013.

[32] Marder, L; Bernardes, A. M.; Rodrigues, M. A. S.; Ferreira, J. Z. “Electrodialysis Treatment of Metal-Cyanide Complexes”. *Electrodialysis and Water Reuse: Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, ed. Springer, p. 119-131, 2014.

- [33] Popoola, A. P. I.; Fayomi, O. S. I.; Popoola, O. M. “Comparative Studies of Microstructural, Tribological and Corrosion Properties of Plated Zn and Zn-alloy Coatings”. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, p. 4860-4870, 2012.
- [34] Martins, D. F. “Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos”. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2009.
- [35] Chandran, M. “Effect of polyethylene glycol on electrodeposition of nano crystalline zinc”. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, v. 5, p. 105-111, 2013.
- [36] Senturk, E. “The treatment of zinc-cyanide electroplating rinse water using an electrocoagulation process”. *Water Science & Technology*, v. 68, p. 2220-2227, 2013.
- [37] Rodrigues, M. A. S. “Estudo do transporte iônico dos complexos de zinco através da membrana íon-seletiva Selemion AMV”. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2002.
- [38] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- [39] Benvenuti, T; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. “Electrodialysis treatment of nickel wastewater”. *Electrodialysis and Water Reuse: Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, ed. Springer, p. 133-144, 2014.
- [40] Bresaola-Júnior, R.; Carrara, S. M. C. M. “Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia”. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre - RS, 2000.

[41] Loto, C. A.; Loto, R. T. "Effect of dextrin and thiourea additives on the zinc electroplated mild steel in acid chloride solution". *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p. 12434-12450, 2013.

[42] Sierka, C. E. "Industrial zinc plating processes". Thesis for the Degree of Master of Science, Department of Chemistry. Indiana University of Pennsylvania, 2015.

[43] Mouanga, M.; Ricq, L.; Douglade, G.; Douglade, J.; Berçot, P. "Influence of coumarin on zinc electrodeposition". *Surface & Coatings Technology*, v. 201 (3-4), p. 762-767, 2006.

[44] Mouanga, M.; Ricq, L.; Ismaili, L.; Refouvelet, B.; Berçot, P. "Behaviour of coumarin in chloride bath: Relationship with coumarin influence on zinc electrodeposition". *Surface & Coatings Technology*, v. 201 (16-17), p. 7143-7148, 2007.

[45] Amado, F. D. R.; Rodrigues Jr., L. F.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Ferreira, C. A. "Development of polyurethane/polyaniline membranes for zinc recovery through electrodialysis". *Desalination*, v. 186, p. 199-206, 2005.

[46] Tzanetakis, N.; Taama, W. M.; Scott, K.; Jachuck, R. J. J.; Slade, R. S.; Varcoe, J. "Comparative performance of ion exchange membranes for electrodialysis of nickel and cobalt". *Separation and Purification Technology*, v. 30, p. 113-127, 2003.

[47] Martí-Calatayud, M. C. "Study of the transport of heavy metal ions through cation exchange membranes applied to the treatment of industrial effluents". Doctoral Thesis. Universitat Politècnica de València, Programa Oficial de Posgrado, Ingeniería y Producción Industrial, València, November, 2014.

[48] Müller, F. "Membranas poliméricas íon seletivas aniônicas e catiônicas para uso em eletrodialise". Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2013.

[49] Streit, K. F. “Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: Nanofiltração e Eletrodialise”. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2011.

[50] Bazhenov, S.; Rieder, A.; Schallert, B.; Vasilevsky, V.; Unterberger, S.; Grushevenko, E.; Volkov, V.; Volkov, A. “Reclaiming of degraded MEA solutions by electrodialysis: results of ED pilot campaign at post-combustion CO₂ capture pilot plant”. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 42, p. 593-601, 2015.

[51] Yan, H.; Wu, C.; Wu, Y. “Separation of alumina alkaline solution by electrodialysis: Membrane stack configuration optimization and repeated batch experiments”. *Separation and Purification Technology* v. 139, p.78-87, 2015.

[52] Scarazzato, T.; Buzzi, D. C.; Bernardes, A. M.; Espinosa, D. C. R. “Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis”. *Journal of Cleaner Production*, v. 91, p. 241-250, 2015.

[53] Buzzi, D. C. “Aplicação da eletrodialise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico”. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2012.

[54] Korzenowski, C.; Rodrigues, M. A. S.; Bresciani, L.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. “Purification of spent chromium bath by membrane electrolysis.” *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 960-967, 2008.

[55] Barakat, M. A. “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater”. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, p. 361-377, 2011.

[56] Arsand, D. R.. *Eletrodialise: uma tecnologia limpa no tratamento de efluentes*, 1ª ed., Cruz Alta - RS: Unicruz, v. 250, 95 p., 2005.

[57] Marder, L. “Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria”. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2007.

[58] Rodrigues, M. A. S.; Benvenuti, T.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. “Electrodiálisis para el tratamiento de efluentes del proceso de electrodeposición de níquel”. Nuevos procesos y materiales para la detección y eliminación de contaminantes en agua, ed. Evangraf, p. 97-110, 2016.

[59] Bélafi-Bakó, k.; Molnár, E.; Csanádi, Z.; Nemestóthy, N. “Comparative study on electro dialysis systems for galacturonic acid recovery”. Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém , v. 40 (2), p. 65-67, 2012.

[60] David Valero, D; García-García, V.; Expósito, E.; Aldaz, A.; Montiel, V. “Application of electro dialysis for the treatment of almond industry wastewater”. Journal of Membrane Science, v. 476, p. 580-589, 2015.

[61] Machado, M. B. “Avaliação do Processo de Eletrodiálise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo”. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2008.

[62] Su, Y -N.; Lin, W -S.; Hou, C -H.; Den, W. “Performance of integrated membrane filtration and electro dialysis processes for copper recovery from wafer polishing wastewater”. Journal of Water Process Engineering, v. 4, p. 149-158, 2014.

[63] Marder, L.; Pérez-Herranz, V. “Electro dialysis control parameters”. Electro dialysis and Water Reuse: Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering, ed. Springer, p. 25-39, 2014.

[64] Martí-Calatayud, M. C.; García-Gabaldón, M.; Pérez-Herranz, V. “Study of the effects of the applied current regime and the concentration of chromic acid on the transport

of Ni^{2+} ions through Nafion 117 membranes”. *Journal of Membrane Science*, v. 392-393, p.137-149, 2012.

[65] Benvenuti, T.; Krapf, R. S.; Sturm, L. O.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. “Avaliação do emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes de galvanoplastia: reuso de água”. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Bento Gonçalves, Brasil, 2013.

[66] Herraiz-Cardona, I.; Ortega, E.; Pérez-Herranz, V. “Evaluation of the Zn^{2+} transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 341, p. 380-385, 2010.

[67] Choi, J. -H.; Moon, S. -H. “Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 265, p. 93-100, 2003.

[68] Rodrigues, M. A. S.; Amado, F. D. R.; Bischoff, M. R.; Ferreira, C. A.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. “Transport of zinc complexes through an anion exchange membrane”. *Desalination*. v. 227, p. 241-252, 2008.

[69] Zerdoumi, R.; Oulmi, K.; Benslimane, S. “Electrochemical characterization of the CMX cation exchange membrane in buffered solutions: effect on concentration polarization and counterions transport properties”. *Desalination*, v. 340, p. 42-48, 2014.

[70] Amado, F. D. R. “Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais”. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2006.

[71] Mischuk, N. A. “Perspectives of the electro dialysis intensification”. *Desalination*, v. 117, p. 283-295, 1998.

[72] Taky, M.; Pourcelly, G.; Lebon, F.; Gavach, C. “Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion-exchange membrane. Part 1: ion transfer with a cation exchange membrane”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 336, p. 171-194, 1992.

[73] Káňavová, N.; Machuča, L.; Tvrzník, D. “Determination of limiting current density for different electrodialysis modules”. *Chemical Papers*, v. 68 (3) p. 324-329, 2014.

[74] Korzenowski, C. “Tratamento de efluentes ácidos e alcalinos de zincagem eletrolítica por eletrodialise”. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 1996.

[75] Martí-Calatayud, M. C.; García-Gabaldón, M.; Pérez-Herranz, V. “Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes”. *Journal of Membrane Science*, v. 443, p. 181-192, 2013.

[76] Rubinstein, I.; Zaltzman, B. “Electro-convective versus electroosmotic instability in concentration polarization”. *Advances in Colloid Interface Science*, v. 134-135, p. 190-200, 2007.

[77] Zabolotsky, V. I.; Nikonenko, V.V.; Pismenskaya, N.; Laktionov, E. V.; Urtenov, M. K.; Strathmann, H.; Wessling, M.; Koops, G. H. “Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis”. *Separation and Purification Technology*, v. 14, p. 255-267, 1998.

[78] Belova, E.; Lopatkova, G.; Pismenskaya, N.; Nikonenko, V.; Larchet, C. “Role of watersplitting in development in ion-exchange membrane of electroconvection systems”, *Desalination*, v. 199, p.59-61, 2006.

[79] Bernardes, A. M.; Rodrigues, M. A. S.; Ferreira, J. Z. “General aspects of electrodialysis”. *Electrodialysis and Water Reuse: Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, ed. Springer, p. 11-23, 2014.

[80] Abad, J. C. “Estudio de la recuperación del zinc presente en los baños agotados de decapado procedentes de las industrias de galvanizado de zinc en caliente mediante técnicas electroquímicas”. *Univesitat Politècnica de València. Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial*. Valencia, 2014.

[81] Santarosa, V. E.; Peretti, F.; Caldart, V.; Ferreira, J. Z.; Zeni, M. “Study of ion selective membranes from electrodialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni”. *Desalination*, v. 149, p. 389-391, 2002.

[82] Jadhao, R. K. “Application of electro-dialysis (ED) to remove divalent metals ions from wastewater”. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, v. 4, p. 68-72, 2013.

[83] Le, X. T.; Viel, P.; Tran, D. P.; Grisotto, F.; Palacin, S. “Surface homogeneity of anion exchange membranes: a chronopotentiometric study in the overlimiting current range”. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, p. 5829-5836, 2009.

[84] Shahi, V. K.; Thampy, S. K.; Rangarajan, R. “Chronopotentiometric studies on dialytic properties of glycine across ion-exchange membranes”. *Journal of Membrane Science*, v. 203, p. 43-51, 2002.

[85] Sístat, P.; Pourcelly, G. “Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers”. *Journal of Membrane Science*, v. 123, p. 121-131, 1997.

[86] Martí-Calatayud, M. C.; García-Gabaldón, M.; Pérez-Herranz, V.; Ortega, E. “Determination of transport properties of Ni(II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions”. *Journal of Membrane Science*, v. 379, p. 449-458, 2011.

- [87] Marder, L.; Navarro, E. M. O.; Pérez-Herranz, V.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. "Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry". *Journal of Membrane Science*, v. 284, p. 267-275, 2006.
- [88] Dlugolecki, P.; Anet, B.; Metz, S.J.; Nijmeijer, K.; Wessling, M. "Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations". *Journal of Membrane Science*, v. 346, p. 163-171, 2010.
- [89] Martí-Calatayud, M. C. "Determinación de las propiedades de transporte del Ni²⁺ a través de una membrana de intercambio catiónico. Influencia de la concentración de ácido crómico y sulfato de níquel presentes en los baños de lavado de industrias de cromado". Máster Universitario en Seguridad industrial y Medio Ambiente, Universidad Politècnica de València, València, 2010.
- [90] Pismenskaia, N.; Sístat, P.; Huguet, P.; Nikonenko, V.; Pourcelly, G. "Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes". *Journal of Membrane Science*, v. 228, p. 65-76, 2004.
- [91] Martí-Calatayud, M. C.; Buzzi, D. C.; García-Gabaldón, M.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A. S.; Pérez-Herranz, V. "Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions". *Journal of Membrane Science*, v. 466, p. 45-57, 2014.
- [92] Marder, L.; Navarro, E. M. O.; Pérez-Herranz, V.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. "Chronopotentiometric study on the effect of boric acid in the nickel transport properties through a cation-exchange membrane". *Desalination*, v. 249, p. 348-352, 2009.
- [93] Nikonenko, V. V.; Pismenskaya, N.; Belova, E. I.; Sístat, P.; Huguet, P.; Pourcelly, G.; Larchet, C. "Intensive current transfer in membrane systems: modeling, mechanisms and application in electrodialysis". *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 160, p. 101-123, 2010.

- [94] Pismenskaya, N.; Sístat, P.; Huguet, P.; Nikonenko, V.; Pourcelly, G. “Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes”. *Journal of Membrane Science*, v. 228, p. 65-76, 2004.
- [95] Benvenuti, T. “Estudo do transporte iônico no tratamento do efluente de níquelção por eletrodialise empregando técnicas cronopotenciométricas. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2017.
- [96] Belova, E. I.; Lopatkova, G. Y.; Pismenskaya, N. D.; Nikonenko, V. V.; Larchet, C.; Pourcelly, G. “Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer”. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 13458-13469, 2006.
- [97] Kang, M. -S.; Choi, Y. J.; Lee, H. J.; Moon, S. H. “Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, p. 523-532, 2004.
- [98] Korzenowski, C. “Estudo da recuperação das soluções de cromo hexavalente contendo íons Al (III) e Fe (III) através da eletrodialise e o efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas”. Tese de Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2007.
- [99] Porcelli, N.; Judd, S. “Chemical cleaning of potable water membranes: A review”. *Separation and Purification Technology*. V. 71, p. 137-143, 2010.
- [100] Zabolotsky, V. I.; Nikonenko, V. V.; Pismenskaya, N. D. “On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of sít ions in the course of dilute solution electro dialysis”. *Journal of Membrane Science*, v. 119, p. 171-181, 1996.

- [101] Pismenskaya, N.; Melnik, N.; Nevakshenova, E.; Nebavskaya, K.; Nikonenko, V. “Enhancing ion transfer in overlimiting electrodialysis of dilute solutions by modifying the surface of heterogeneous ion-exchange membranes”. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2012, 11 p., 2012.
- [102] Chang, H. -C.; Slouka, Z.; Senapati, S.; Yan, Y. “Charge inversion, water splitting, and vortex suppression due to DNA sorption on ion selective membranes and their ion-current signatures”. *Langmuir*, v. 29, p. 8275-8283, 2013.
- [103] Atotech do Brasil Galvanotécnica Ltda, Boletim Técnico: Zylite HT - Zinco ácido à base de cloreto, Taboão da Serra, Brasil, 18 p., 2014.
- [104] Brasil. Farmacopeia Brasileira, v. 1, Agência Nacional de Vigilância Sanitária: Anvisa. p. 183-184. Brasília, 2010.
- [105] Buzzi, D. C.; Viegas, L. S.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A. S. “Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis”. *Minerals Engineering*, v.40, p. 82–89, 2013.
- [106] Benvenuti, T.; Krapf, R. S.; Rodrigues, M. A. S.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z. “Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis”. *Separation and Purification Technology*, v. 129, p. 106-112, 2014.
- [107] SurTec do Brasil, Manual Técnico SurTec: tratamentos de superfícies, 4ª ed., São Bernardo do Campo, Brasil, 308 p., 2012.
- [108] Streit, K. F. “Estudo da aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2006.
- [109] Albornoz, L. L. “Eletrodialise como tratamento terciário em uma estação de tratamento de efluentes de um Campus Universitário visando o reúso de água”. Dissertação

de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais - PPGE3M. Porto Alegre, 2017.

[110] Taky, M.; Pourcelly, G.; Gavach, C.; Elmidaoui, A. “Chronopotentiometric response of a cation-exchange membrane in contact with chromium (III) solutions”. *Desalination*, v. 105, p. 219-228, 1996.

[111] Puigdomench, I. “Hidra Medusa - Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms”. Royal Institute of Technology. Stockholm, 2001.

[112] Bittencourt, S. D.; Marder, L.; Benvenuti, T.; Ferreira, J. Z.; Bernardes, A. M. “Analysis of different current density conditions in the electro dialysis of zinc electroplating process solution”. *Separation Science and Technology*, v. 52, p. 2079-2089, 2017.

[113] Brasil, Ministério da Saúde. Portaria N° 2.914, de 12 de dezembro de 2011.

[114] Aouad, F.; Lindheimer, A.; Chaouki, M.; Gavach, C. “Loss of permselectivity of anion exchange membranes in contact with zinc chloride complexes”. *Desalination*, v. 121, p. 13-22, 1999.

[115] Aouad, F.; Lindheimer, A.; Gavach, C. “Transport properties of electro dialysis membranes in the presence of Zn^{2+} complexes with Cl^- ”. *Journal of Membrane Science*, v. 123, p. 207-223, 1997.