

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

**Estudo da Extração Percentual dos Íons Cromo, Cobre e
Níquel em Diferentes Meios Ácidos por Eletrodiálise.**

Cristiano Oliveira Rolim

Profa. Orientadora: Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, janeiro de 2000.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	JUSTIFICATIVA	2
3	OBJETIVO	3
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
4.1	A eletrodialise	4
4.1.1	Processo de eletrodialise	4
4.1.2	Membranas íon-seletivas	4
4.1.3	Princípio de funcionamento da eletrodialise	6
4.1.4	Características, vantagens e desvantagens da eletrodialise	8
4.1.5	Restrições e limitações técnicas da eletrodialise	10
4.1.6	Aplicações da eletrodialise	11
4.2	Cromo, Cobre e Níquel	12
4.2.1	Propriedades gerais	12
4.2.2	Ocorrência e distribuição	14
4.2.3	Estados de oxidação	15
4.2.4	Eletrodeposição	16
4.2.5	Tratamento de efluentes	18
5	PARTE EXPERIMENTAL	19
5.1	Materiais	19
5.1.1	Soluções	19
5.1.2	Membrana íon-seletiva utilizada	19
5.1.3	Célula de eletrodialise	20
5.1.4	Equipamento utilizados	21
5.2	Métodos	21
5.2.1	Dosagem de cromo, cobre e níquel	21

5.2.2	Ensaio de eletrodialise	22
5.3	Expressão dos resultados	23
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1	Generalidades	24
6.2	Cobre	24
6.3	Níquel	26
6.4	Cromo	28
7	CONCLUSÕES	32
8	APÊNDICE	33
9	REFERÊNCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1- Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions [4].</i>	5
<i>Figura 2 - Célula de eletrodialise [14].</i>	6
<i>Figura 3 - Estrutura de uma membrana Nafion[®] 450</i>	20
<i>Figura 4 - Célula de eletrodialise de dois compartimentos [14].</i>	21
<i>Figura 5 - Extração percentual de cobre em função do tempo e do meio ácido empregado na solução de trabalho, em célula de dois compartimentos usando a membrana catiônica Nafion 450.</i>	25
<i>Figura 6 - Extração percentual de níquel em função do tempo e meio ácido empregado, em uma célula de dois compartimentos, usando a membrana catiônica Nafion 450.</i>	26
<i>Figura 7 - Extração percentual de cromo trivalente em função do tempo e do meio ácido empregado na solução de trabalho, em célula de dois compartimentos com membrana catiônica Nafion 450.</i>	28
<i>Figura 8 - Formação de cromo hexavalente no compartimento anódico, em função do tempo e meio ácido empregado, em uma célula de dois compartimentos.</i>	29
<i>Figura 9 - Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de Níquel ($\lambda = 530 \text{ nm}$).</i>	35
<i>Figura 10 - Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de cobre ($\lambda = 457 \text{ nm}$).</i>	39
<i>Figura 11 - Curva de calibração para determinar espectrofotométrica de cromo ($\lambda = 540 \text{ nm}$).</i>	43

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1- Propriedades Físicas do cromo [17,18].</i>	12
<i>Tabela 2 - Propriedades físicas do níquel [21]</i>	13
<i>Tabela 3 - Soluções de Cr^{3+}, Ni^{2+} e Cu^{2+} em diferentes meios ácidos, com suas respectivas concentrações.</i>	19
<i>Tabela 4 - Soluções catódicas e anódicas utilizadas na célula de dois compartimentos, e a respectiva concentração de íons Cr^{3+}, Cu^{2+} e Ni^{2+} presente em solução.</i>	22

1 INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente e a diminuição na emissão de poluentes são prioridades para a área industrial, uma vez que existe o compromisso em atender a legislação vigente e as normas ambientais. Na busca de melhorias e prevenção à poluição resultante de operações e de aplicações de produtos no mercado novas tecnologias tem se desenvolvido, entre elas os métodos de separação por membranas, onde destaca-se o processo de eletrodialise.

A eletrodialise fundamenta-se na utilização de membranas íon-seletivas, que são permeáveis a determinados íons, distinguindo cátions e ânions presentes em solução aquosa.

Os efluentes líquidos das indústrias de galvanoplastia são constituídos basicamente pelas águas de lavagem e dos descartes de banhos esgotados, gerando um efluente altamente tóxico e de difícil tratamento. O efluente de uma linha de cromagem decorativa, possui basicamente os íons, Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em sua composição. O tratamento convencional, precipitação química, é largamente utilizado no tratamento destes efluentes, porém o principal inconveniente deste processo é a geração do lodo galvânico. A eletrodialise apresenta vantagens sobre a maioria dos outros métodos para o tratamento de efluentes industriais, pois os íons metálicos podem ser recuperados para reuso sem transformações químicas.

2 JUSTIFICATIVA

Existem estudos sobre a eletrodialise dos íons cromo trivalente, cobre e níquel separadamente em soluções ácidas. Porém, sabe-se que os efluentes das indústrias de galvanoplastia apresentam em sua composição uma série de metais provenientes de diversos tipos de banhos, como por exemplo, no efluente gerado nas linhas de cromagem decorativa, onde a presença dos íon cromo, cobre e níquel no mesmo meio ácido é constante. Este trabalho visa dar uma contribuição ao estudo da possibilidade de extração dos íons cromo trivalente, cobre e níquel em soluções contendo os três cátions em diferentes meios ácidos.

3 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da interação dos íons Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} em diversos meios ácidos, na extração percentual em uma célula de eletrodialise de dois compartimentos, utilizando uma membrana catiônica Nafion 450.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A eletrodialise

4.1.1 Processo de eletrodialise

A eletrodialise é um processo eletroquímico de separação no qual íons passam através de membranas eletricamente carregadas sob influência de um campo elétrico de uma solução para outra, fazendo com que fique uma solução mais diluída e outra mais concentrada. Este processo está baseado em dois mecanismos físico-químicos: a diálise e a eletrólise.

A vantagem da eletrodialise em comparação aos outros processos que empregam membranas é que a força propulsora do transporte de massa, ou seja, o campo elétrico, pode ser interrompido instantaneamente. O primeiro uso da eletrodialise foi para produção de água potável a partir de água do mar [1,2,3]. O desenvolvimento de membranas íon-seletivas permitiu a aplicação da tecnologia de eletrodialise em diversas outras áreas, como nas indústrias farmacêutica, bioquímica, de alimentos, e metal-mecânica.

4.1.2 Membranas íon-seletivas

As membranas utilizadas em eletrodialise são chamadas membranas íon-seletivas, pois tem como característica mais importante a possibilidade de discriminar a permeação ou migração de íons através do sinal de suas cargas [4]. As membranas permeáveis a íons são polímeros orgânicos na forma de filme contendo grupos íons trocadores. Consistem de um gel altamente inchado contendo cargas positivas ou negativas fixas, resultando assim dois tipos de membranas: catiônicas e aniônicas. Enquanto as membranas catiônicas possuem grupos negativamente carregados fixados na matriz polimérica nas aniônicas os grupos são positivamente carregados. A figura 1 apresenta um esboço de uma membrana íon-

seletiva a cátions. Nesta membrana, os ânions fixos estão em equilíbrio elétrico com os cátions móveis (contra-íons) nos interstícios do polímero. Os ânions móveis (co-íons) são mais ou menos excluídos da matriz polimérica devido a sua carga elétrica, que é idêntica a dos íons fixados. Devido a ausência destes co-íons na membrana catiônica, a qual carrega grupos fixos com carga negativa, os cátions transportam toda a corrente elétrica através da membrana. A membrana seletiva a ânions carrega cargas fixas positivas na matriz polimérica e então exclui cátions, assim a corrente é principalmente transportada por ânions. [4]

Uma propriedade relacionada com a seletividade de membranas de troca iônica é a sua capacidade em impedir a livre passagem do eletrólito por difusão, permitindo apenas a passagem dos íons por migração. Isto é conseguido com uma estrutura mais densa e menos porosa. Assim é importante que a membrana apresente um balanço entre o controle da difusão, o que requer uma estrutura densa, e uma alta condutância, o que é favorecido por uma estrutura de poros mais abertos. [4]

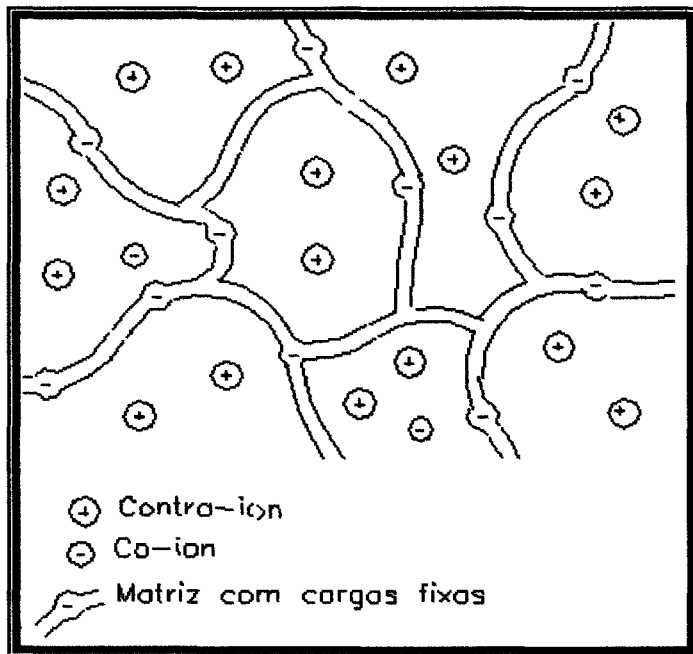


Figura 1- Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions [4].

4.1.3 Princípio de funcionamento da eletrodialise

4.1.3.1 Montagem de um sistema de eletrodialise

Na eletrodialise as membranas íon-seletivas são dispostas alternadamente em uma montagem tipo filtro-prensa, de maneira a formar canais entre as membranas por onde circula a solução a ser tratada [5,6,7,8,9,10]. No interior destes canais são colocados espaçadores, os quais tem a função de provocar um fluxo turbulento[11,12]. Os eletrodos são posicionados nas extremidades da célula e estão em contato com uma solução de enxágüe. A esta montagem denomina-se stack. Quando um campo elétrico é aplicado nos eletrodos, o ânodo fica com carga positiva e o cátodo fica com carga negativa. O campo elétrico aplicado origina a migração dos íons positivos (cátions) para o cátodo e dos íons negativos (ânions) para o ânodo. Durante o processo de migração os ânions passam pela membrana aniônica mas são barrados pela membrana catiônica, comportamento semelhante acontece com os cátions. Este fenômeno origina a formação de um compartimento mais concentrado e outro mais diluído que a solução original.

A figura 2 apresenta um esquema de uma célula de eletrodialise.

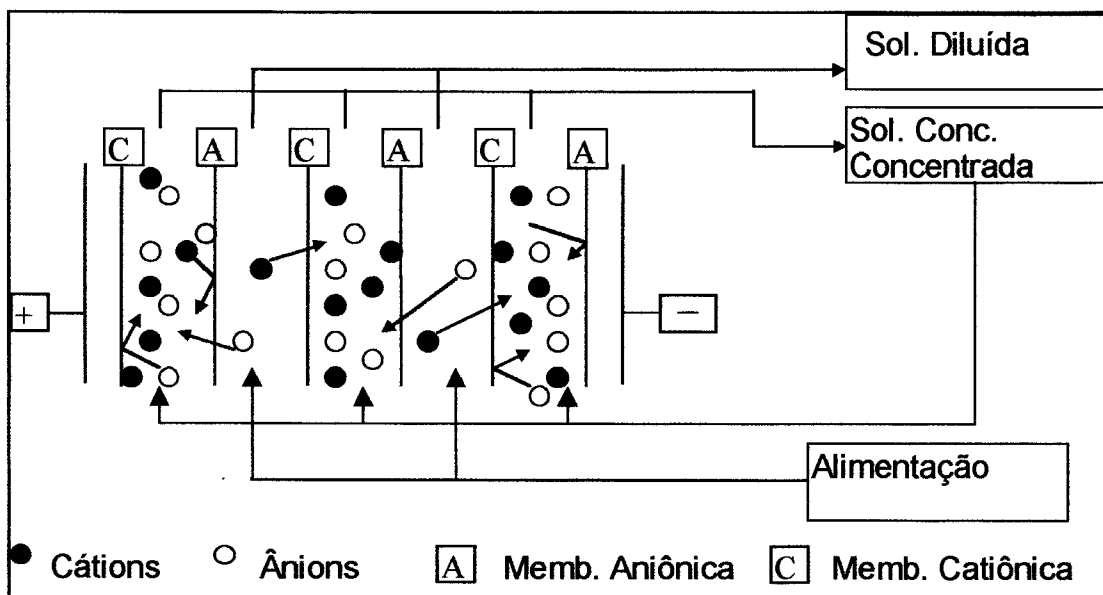
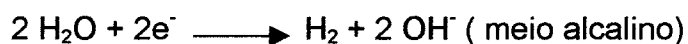


Figura 2 - Célula de eletrodialise [14].

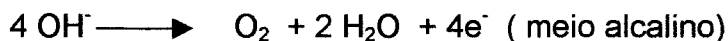
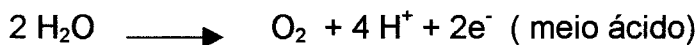
4.1.3.2 Reações de eletrodo

As reações que ocorrem geralmente na eletrodialise são:

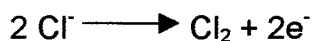
a) as que envolvem a formação de H₂ no cátodo,



b) as reações de formação de O₂ no ânodo,



c) a formação de gás cloro, se o meio contiver íons cloreto dissolvidos



Podem ocorrer também reações de dissolução ou oxidação do metal constituinte dos eletrodos, que podem ser evitadas com a seleção de metais inertes, como platina ou titânio platinizado [14].

4.1.3.3 Extração percentual

O processo de eletrodialise pode ser analisado pela extração percentual de cada espécie iônica da solução que é calculada através da seguinte expressão [7]:

$$ep = ((M_i^0 - M_i^t) / M_i^0) * 100$$

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

4.1.4 Características, vantagens e desvantagens da eletrodialise

Segundo Audinos [8,9], as principais características da eletrodialise estão descritas abaixo:

- A solução concentrada pode alcançar uma concentração de 20% ou mais, em massa, se as condições necessárias forem satisfeitas.
- A concentração da solução diluída pode ser reduzida abaixo de 100 ppm, mas deve, entretanto, ser alta o suficiente para permitir uma condutividade elétrica adequada.
- A relação entre as concentrações das soluções concentrada e diluída pode chegar a 100.
- A técnica é normalmente aplicada na dessalinização ou concentração de soluções neutras de eletrólitos fortes. No entanto pode também ser aplicada na concentração de ácidos fortes até concentrações 2N, e com membranas adequadas, até 6N.
- fluxo de íons da solução diluída para a concentrada é sempre acompanhada de certa quantidade de água.

Pode-se citar como vantagens da técnica de eletrodialise[1,6,16,10]:

- Custos de investimento relativamente baixo, mesmo para pequenas unidades de tratamento.
- Operação contínua a um custo baixo de energia.
- Em condições neutras, ácidas ou ligeiramente básicas, as membranas iônicas são duráveis por um longo período sem nenhuma modificação das propriedades eletroquímicas.
- A água de lavagem de indústrias de galvanoplastia são vantajosamente tratadas para reuso como água de enxágüe e há paralelamente a recuperação de valiosos constituintes metálicos que podem retornar ao processo de eletrodeposição. Isto leva a uma economia de material, possibilitando a reciclagem de resíduos, além de permitir a redução da produção de lodo ou descarte de poluentes para o meio ambiente.
- A separação é feita em temperatura ambiente, sendo por isso aplicável a casos em que substâncias químicas sensíveis termicamente estejam presentes.
- Possibilita a alta concentração de sais.
- O processo se dá inteiramente em fase líquida e os gastos relacionados com a necessidade de uma nova etapa de evaporação ou solidificação são eliminados.

Algumas desvantagens da técnica de eletrodialise são [1,6,15,10]:

- O processo é antieconômico para tratamento da água do mar, porém, pode ser usado para a transformação de água salobra em água potável.
- O processo remove apenas íons minerais. Como tal, o método não remove colóides e orgânicos que se acumulam no compartimento diluído limitando seu reaproveitamento potencial.
- Com o atual estado de arte, espécies iônicas não são seletivamente recuperadas.

- Fouling da membrana e polarização por concentração afetam o desempenho da membrana de troca iônica pelo aumento da resistência da membrana e a diminuição do transporte de íons.
- A operação requer clarificação para reduzir a turbidez.
- Um pré-tratamento é necessário, pois o método é sensível a moléculas orgânicas de elevado peso molecular, como por exemplo detergentes. Carvão ativo é geralmente aplicado durante o pré-tratamento, com o objetivo de eliminar a contaminação com detergentes. Porém, outros métodos de absorção também podem se aplicados como pré-tratamento. No pré-tratamento convencional um filtro de areia é extensamente usado com o objetivo de eliminar o conteúdo de sólidos suspensos.

4.1.5 Restrições e limitações técnicas da eletrodialise

Audinos [8,9] cita ainda, algumas restrições a técnica:

- Deve-se evitar a presença de solventes orgânicos nas soluções aquosas, pois são toleráveis apenas em pequenas quantidades.
- Deve-se ter o cuidado para evitar a precipitação e acúmulo de hidróxidos ou sais insolúveis (scaling)
- O pH das soluções para a eletrodialise convencional próximo ao neutro assegura maior vida útil às membranas.
- Oxidantes fortes devem ser excluídos, pois podem danificar as membranas ou diminuir sua vida útil.
- A quantidade de sólidos suspensos deve, preferencialmente ser menor do que 1 ppm e o tamanho das partículas não deve exceder 5 μ m.
- Detergentes e abrillantadores devem ser controlados, pois podem causar fouling nas membranas.
- A temperatura durante o ensaio não deve ser superior a 60°C.

4.1.6 Aplicações da eletrodialise

A principal aplicação da eletrodialise é o processamento das águas de lavagem das indústrias de tratamento de superfície. A água e os íons metálicos podem ser completamente reciclados. O processo pode ser usado em elevadas temperaturas e em soluções de diferentes pH's, podendo ser alcançadas altas concentrações de sais. A desvantagem apresentada no processo é a impossibilidade de recuperação dos aditivos presentes no banho, e a possibilidade de serem removidos somente compostos iônicos [22].

4.2 Cromo, Cobre e Níquel

4.2.1 Propriedades gerais

Cromo

A forma original do cromo é cúbico de corpo centrado, ele é encontrado na natureza em quatro formas estáveis de isótopos de número de massa: 50 (4.3%), 52 (82.73%), 53 (9.55%) e 54 (2.38%).

A tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas do cromo.

Tabela 1- Propriedades Físicas do cromo [17,18].

PROPRIEDADE	VALOR
Número atômico	24
Massa atômica	51,996
Densidade	7,14 g.cm ⁻³ (20° C)
Estrutura cristalina	< 1840° C cubica de corpo centrado
Ponto de fusão	1903 +/- 10° C
Calor de fusão	3,5 Kcal.mol ⁻¹
Calor de vaporização	81,7 Kcal.mol ⁻¹
Calor de sublimação	94,8 Kcal.mol ⁻¹
Ponto de ebulição	2642° C
Pressão de vapor	2,10 ⁻⁵ mm Hg

O cromo é resistente a vários ataques com reagentes químicos em temperatura ambiente mas reage com eles a alta temperatura. Reage com ácidos provocando evolução de H₂. Reage lentamente com ácido sulfúrico diluído. Dissolve em soluções aquosas de ácido dos halogêneos com formação de Cr²⁺ (em ausência do ar). Não é atacado pelo ácido fosfórico, é atacado lentamente pelo ácido acético, porém resiste aos ácidos orgânicos em geral, e é insolúvel em ácido nítrico e água-

régia. Normalmente é passivado por estes ácidos e por soluções de agentes oxidantes. O cromo, um típico elemento de transição, forma muitos compostos com carbonilas e organocompostos. Os estados de oxidação possíveis são: -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6. Na maioria dos compostos de cromo o seu estado de oxidação é +2, +3, +6. Os estados -2, -1, 0 geralmente ocorre nos compostos com carbonilas e organocompostos. O estado mais estável e mais importante do cromo é o trivalente o qual forma muitos complexos em meio aquoso[17,18].

Cobre

O cobre é um elemento pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, possui número atômico 29 e é classificado como um metal pesado [20].

Níquel

É um metal sólido branco-prateado, duro e pouco magnético, não é atacado pelo ar ou água a temperaturas usuais [20].

A tabela apresenta algumas propriedades físicas do níquel.

Tabela 2 - Propriedades físicas do níquel [21]

PROPRIEDADE	VALOR
Número atômico	28
Massa atômica	58,69
Densidade	8,902 g.cm ⁻³ (20° C)
Estrutura cristalina	Cúbica de face centrada
Ponto de fusão	1452° C
Calor de fusão	4,21 Kcal.mol ⁻¹
Calor de vaporização	88,95 Kcal.mol ⁻¹
Condutividade elétrica	1,46 x 10 ⁷ Ω ⁻¹ .m ⁻¹

4.2.2 Ocorrência e distribuição

Cromo

O minério mais importante do cromo é a cromita. A cromita de composição ideal $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ contém 68% de Cr_2O_3 e 32% de FeO . Porém a grande parte dos minérios contém 42 - 56 % de Cr_2O_3 , 10 % de FeO e uma variedade de outras substâncias como magnesia, alumina e sílica. Os maiores produtores de cromo são a ex-URSS e África do Sul mas outros países possuem reservas, entre eles Brasil, Japão e Cuba. O cromo é o vigésimo primeiro em abundância da Terra [17,20].

Cobre

O cobre não é muito abundante na crosta terrestre, na qual se encontra na proporção 0,001%. Os Estados Unidos é a nação que produz a maior quantidade de cobre no mundo. Fora dos Estados Unidos, o Chile é o principal produtor de cobre. Na África encontram-se jazidas com minerais de cobre muito ricas. Os minerais de cobre são dos tipos mais variados, sendo os mais importantes a calcopirita, CuFeS_2 , calcosita, Cu_2S , e cuprita Cu_2O . As reservas brasileiras são insuficientes para o consumo interno, e o país importa a maior parte do cobre que utiliza, o que justifica a sua reciclagem e recuperação. As principais jazidas localizam-se na Bahia, Rio Grande do Sul e Goiás [22].

Níquel

Estima-se que o níquel não exceda 0,01% na crosta terrestre, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na terra. Contudo existem poucos depósitos naturais de níquel que justifiquem a sua exploração.

O níquel não ocorre como metal nativo, ele se encontra na natureza unido com o arsênio, antimônio e enxofre, como por exemplo nos minerais de fórmula NiAs_2 , NiSb e NiS respectivamente, e em quantidades de 5% em forma de sulfeto de ferro. Os sulfetos de níquel se encontram no Canadá, na ex-URSS, Nova

Caledônia, Cuba e nos EUA. Os silicatos de níquel encontram-se sobretudo no Canadá, ex-URSS, Finlândia e EUA [23].

4.2.3 Estados de oxidação

Cromo

O cromo apresenta vários estados de oxidação e cada um apresenta suas características e propriedades. O cromo trivalente pode formar compostos com todos os haletos (anidros), formando haletos complexos, óxidos e hidróxidos. Uma característica da química do cromo é a grande habilidade do Cr (III) em formar complexos de coordenação. Os complexos de Cr(III) são inertes, isto é, a velocidade de troca dos ligantes não é instantânea mesmo quando este ligante é a água, como ocorre com a maioria dos íons metálicos onde a troca é rápida. O Cr (III) pode formar um número muito grande de complexos, visto que, qualquer íon ou molécula capaz de doar um par de elétrons, agindo como base de Lewis, pode combinar com o íon metálico. Estes íons ou moléculas podem ser fracamente coordenantes ou podem até formar ciclos. Os compostos complexos de Cr (III) podem ser sais de cátions complexos, sais de ânions ou moléculas neutras. Os compostos de Cr (III) podem sofrer isomerismo o que aumenta ainda mais o número de compostos[20,21].

Cobre

Em solução aquosa o cobre apresenta estados de oxidação +1, +2 e +3, mas o único íon simples hidratado em solução é o Cu^{2+} [21].

Compostos de íons Cu (I) são sólidos, cristalinos, usualmente insolúveis e, água. Os compostos aquo-complexos de Cu (I) são instáveis e cristais hidratados não são característicos. Soluções de íons cuprosos, Cu(I) são raramente empregados. Haletos de Cu(I) são insolúveis em água e ácidos, mas são solúveis em soluções concentradas de ácidos e amônia. Muitos compostos de cobre I são facilmente oxidados (em presença do oxigênio do ar) em compostos mais estáveis derivados de Cu (II)[21].

Cu^{3+} é um oxidante tão forte que oxida a água, e só ocorre quando estabilizado em complexos, ou como compostos insolúveis [21]. O estado +3 não é comum para o cobre.

O estado +2 é o mais estável e importante para o cobre, formando diversos compostos sendo alguns de seus compostos coloridos e paramagnético [19].

Níquel

O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos nos quais apresenta os estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3, +4.

O estado de oxidação mais importante é o Ni^{2+} , que forma em solução aquosa um grande número de compostos simples, incluindo haletos, óxido, sulfeto, seleneto, telureto, sais de todos os ácidos comuns, inclusive os menos estáveis como NiCO_3 , e íons oxidantes como $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. O íon hidratado $[\text{NiH}_2\text{O}]_6^{+2}$ tem a cor verde característica de muitos sais hidratados. Muitos sais anidros de Ni são amarelos. Existem sais duplos de metais alcalinos e NH_4^+ , por exemplo, $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [23].

4.2.4 Eletrodeposição

Cromo

A eletrodeposição de cromo é amplamente empregada nas indústrias de galvanoplastia. A finalidade pode ser decorativa (camada de depósito fina) ou para melhorar as características de dureza e resistência superficiais[24].

Os banhos de cromagem contém anidrido crômico e diferem dos outros banhos de metais (Zn, Cu, etc.) visto que o cromo se encontra como um ânion complexo. A solução consiste de anidrido crômico na concentração entre 200 - 600 g.L^{-1} e um catalisador, normalmente ácido sulfúrico[24,26]. Apresenta baixos rendimentos de corrente se comparado à eletrodeposição de outros banhos (Ni, Cu, Zn, etc.)[24].

Cobre

A eletrodeposição de cobre é largamente utilizada para fins técnicos e decorativos.

Os banhos de cobre ácidos base sulfato, são extensivamente usados para eletrodeformação, eletrorefino, manufatura de cobre em pó e galvanoplastia. Como aplicação decorativa, os banhos ácidos são em grande escala aplicados como camadas anteriores à niquelação, para a formação de camadas de cobre brilhante sobre o ferro e zamak. Os banhos de cobre alcalino, base cianeto ou pirofosfato são mais utilizados para fins decorativos como cobreação de peças que serão submetidas parcialmente à cementação ou nitretação [22].

Níquel

Possuindo a característica de melhorar as propriedades dos metais, níquel e suas ligas são utilizados principalmente por sua resistência a corrosão aliada a grande dureza e ductilidade.

O. P. Watts, descreveu seu banho de níquel, o qual industrialmente é ainda hoje o mais utilizado. Este banho é composto por sulfato de níquel, cloreto de níquel, ácido bórico e aditivos, como abrillantadores, niveladores e molhadores [23].

4.2.5 Tratamento de efluentes

Existem diversos tipos de processos de tratamento dos poluentes oriundos de efluentes industriais. Entre outros destacam-se: decantação, troca iônica, flotação, osmose reversa e outros processos de precipitação. A escolha de um dos processos para a situação específica dependerá dos custos envolvidos no tratamento e do grau de remoção requerido nas condições específicas de cada indústria[31,33].

O tratamento mais comum de efluentes consiste na oxidação do cianeto a cianato, redução de cromo hexavalente a cromo trivalente, neutralização e precipitação de hidróxidos metálicos, seguido de filtração em filtros-prensa[33]. Quando os metais se apresentam na forma de cátions, a forma mais simples de separá-los é transformá-los em hidróxidos .

O grande problema do tratamento de efluentes convencional é a formação do lodo de hidróxidos metálicos (lodo galvânico), para o qual ainda não há nenhuma utilização, sendo estes resíduos normalmente depositados em tonéis.

O processo de eletrodialise se apresenta como um substituto do tratamento físico-químico convencional, com a possibilidade de reutilização da água e da solução concentrada como reposição do banho original.

O grupo de eletrodialise do LACOR/DEMAT/UFRGS vem realizando pesquisas nessa área [13,21,22,32]. Diversos trabalhos já foram publicados sobre a recuperação de Cr^{6+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em soluções ácidas ou alcalinas, simulando águas de lavagens de processos de galvanoplastia.

O presente trabalho se propôs a investigar a existência ou não de competição entre os íons, quando juntos em solução.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiais

5.1.1 Soluções

Neste trabalho foram realizados ensaios de eletrodialise com banhos sintéticos preparados em laboratório. Todos os reagentes utilizados foram de natureza analítica e a água usada foi previamente destilada e deionizada.

Na preparação das soluções, os respectivos sais foram dissolvidos em solução ácida, a fim de se obter uma solução de concentração em íons Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} conforme ilustrado na tabela 3:

Tabela 3 - Soluções de Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} em diferentes meios ácidos, com suas respectivas concentrações.

Solvente	Concentrações		
	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
H_2SO_4 0.1 N	1,4 g.L ⁻¹	1,2 g.L ⁻¹	1,2 g.L ⁻¹
H_2SO_4 0.5 N	2,2 g.L ⁻¹	1,3 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹
HCl 0.1 N	2,2 g.L ⁻¹	1,5 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹
HCl 0.5 N	2,2 g.L ⁻¹	1,3 g.L ⁻¹	1,0 g.L ⁻¹

Os sais utilizados foram: sulfato crômico básico: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{Cr}_4\text{H}_2\text{O}_{22}\text{S}_5)$, sulfato cúprico: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e sulfato de níquel: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.1.2 Membrana íon-seletiva utilizada

Nos ensaios realizados foi utilizado um único tipo de membrana comercial para eletrodialise, uma membrana catiônica Nafion[®] 450 (Du Pont).

A membrana Nafion[®] 450 é uma membrana trocadora de íons perfluorada, preparada a partir de politetrafluoretileno e monômeros perfluorinados contendo

grupos sulfônicos ácidos. Marca registrada da Du Pont Nemours, sua espessura é de 0,043 cm e resistência de $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$. tem uma ampla variedade de aplicações comerciais, possui fácil recuperação, simplifica modo de manuseio e boa resistência a meios oxidantes e fortemente ácidos[32]. A composição geral da membrana Nafion[®] 450 está representada abaixo:

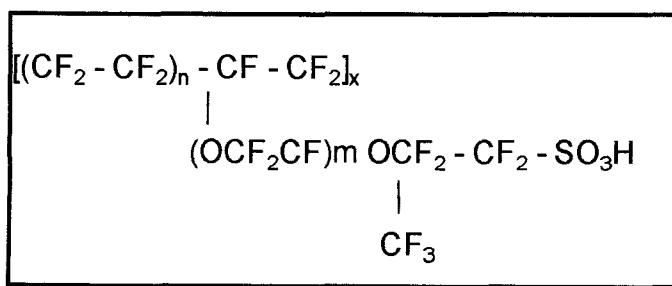


Figura 3 - Estrutura de uma membrana Nafion[®] 450

5.1.3 Célula de eletrodialise

A célula utilizada nos experimentos foi confeccionada em acrílico transparente ou em polietileno de alta densidade. A área de membrana exposta na célula era de 9,95 cm². A célula era composta de dois compartimentos: o compartimento catódico e o anódico.

A célula está representada na figura 4. Em todos os ensaios, o volume de solução nos compartimentos era de aproximadamente 120 ml.

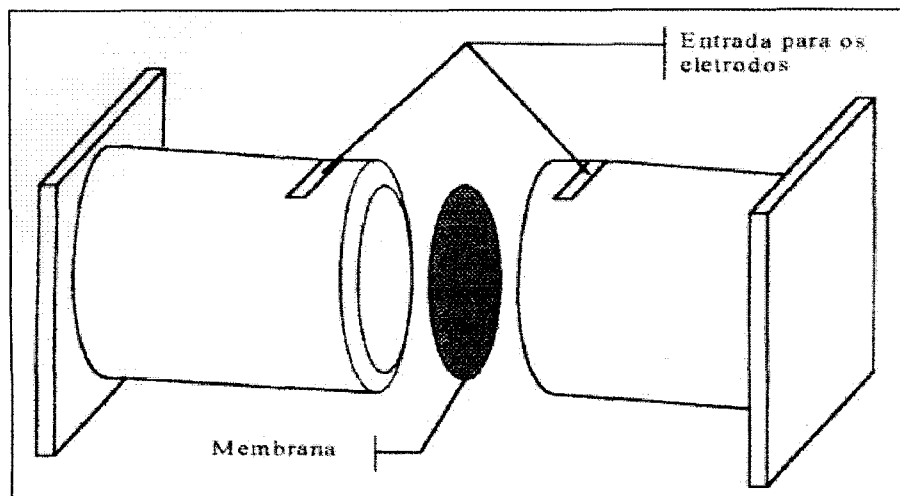


Figura 4 - Célula de eletrodialise de dois compartimentos [14].

5.1.4 Equipamento utilizados

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram os seguintes:

- Fonte de corrente contínua LACOR
- Balança analítica CHYO modelo JK200 leitura 0.1 mg
- Espectrofotômetro UV-Visível Jasco modelo 7800
- Milivoltímetro digital METEX M-4650
- Célula de eletrodialise de 2 compartimentos de acrílico ou de polietileno de alta densidade (LACOR)
- Eletrodos: cátodo de latão e ânodo de platina, ambos com a mesma área de 15 cm²

5.2 Métodos

5.2.1 Dosagem de cromo, cobre e níquel

A determinação dos íons metálicos em solução foi feita colorimetricamente. O cromo trivalente e hexavalente, foi obtido pelo método da difenilcarbazida. A determinação de cobre foi feita pelo método da neocuproína e o níquel pelo método da dimetilglioxima. Estes métodos são indicados como métodos padrões para

análise de cromo, cobre e níquel em água. As técnicas para dosagem destes íons, realizadas neste trabalho, estão descritas no apêndice.

5.2.2 Ensaio de eletrodialise

Nos ensaios realizados foi utilizada uma célula de dois compartimentos, onde os eletrodos estavam posicionados nas extremidades da célula e mergulhados em solução. Cada compartimento recebeu um volume de solução de 120 ml e todos os ensaios foram realizados sem agitação, num tempo total de 4 horas, com temperatura de 25 (+/- 3°C) e no mínimo em duplicata.

A membrana utilizada nestes ensaios foi a membrana Nafion® 450. Foi aplicada uma densidade de corrente de 20mA.cm⁻².

As soluções anódicas e catódicas utilizadas nos ensaios estão relacionadas na tabela abaixo:

Tabela 4 - Soluções catódicas e anódicas utilizadas na célula de dois compartimentos, e a respectiva concentração de íons Cr³⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ presente em solução.

Solução catódica	Concentração de íons Cr ³⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺	Solução anódica
Cr ³⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ em H ₂ SO ₄ 0.1 N	1,4 g.L ⁻¹ , 1,2 g.L ⁻¹ e 1,2 g.L ⁻¹	H ₂ SO ₄ 0.1 N
Cr ³⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ em H ₂ SO ₄ 0.5 N	2,2 g.L ⁻¹ , 1,3 g.L ⁻¹ e 1,0 g.L ⁻¹	H ₂ SO ₄ 0.5 N
Cr ³⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ em HCl 0.1 N	2,2 g.L ⁻¹ , 1,5 g.L ⁻¹ e 1,0 g.L ⁻¹	HCl 0.1 N
Cr ³⁺ , Cu ²⁺ e Ni ²⁺ em HCl 0.5 N	2,2 g.L ⁻¹ , 1,3 g.L ⁻¹ e 1,0 g.L ⁻¹	HCl 0.5 N

No decorrer dos ensaios, os íons metálicos, com exceção do íon cromo hexavalente, migravam para o cátodo, e por vezes ocorria a deposição dos mesmos.

Devido a eletrodeposição de metais no cátodo, a determinação analítica na solução catódica estava mais sujeita erros. Portanto, no cálculo da extração percentual, foram considerados as variações na concentração dos metais presentes no compartimento anódico.

5.3 Expressão dos resultados

O transporte dos íons através da membrana foi avaliado em termos da extração percentual, $E_p\%$, conforme definido na seção 4.1.4.3

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Generalidades

Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos para cada íon separadamente, em relação a extração percentual. A seguir serão discutidos os resultados da interação dos íons metálicos em solução.

No ensaio com solução de ácido sulfúrico 0.1 N foi observado a formação de uma película escura no cátodo, pouco aderente, devido a deposição de metais. Já ensaio com solução de ácido sulfúrico 0.5 N essa película era mais aderente.

No ensaio com ácido clorídrico, obteve-se na solução 0.1 N a formação de uma "espuma" no compartimento catódico, ocorrendo uma formação de película muito fina sobre o cátodo, decorrente da redução dos íons. Já no ensaio com a solução com ácido clorídrico 0.5 N não houve a formação de "espuma" no compartimento catódico, e nem a formação de película sobre o cátodo.

6.2 Cobre

A figura 5 mostra a variação percentual de íons cúpricos no compartimento anódico em função do tempo e do meio ácido empregado.

A figura 5 mostra que a extração percentual de cobre aumenta no decorrer das quatro horas de ensaio.

A extração percentual de íons cúpricos em ácido clorídrico 0,1 N foi a que apresentou melhor rendimento em comparação as demais soluções, com um valor de 53% de extração de cobre. Já a mesma solução em ácido sulfúrico 0,1 N apresentou rendimento um pouco inferior, atingindo um valor de 44% de extração percentual de cobre.

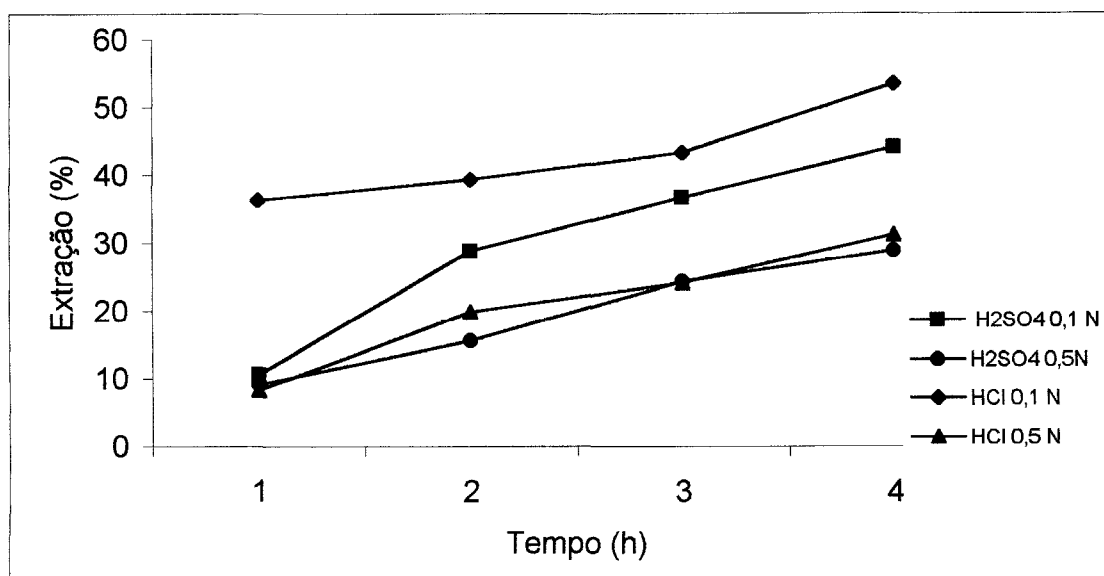


Figura 5 - Extração percentual de cobre em função do tempo e do meio ácido empregado na solução de trabalho, em célula de dois compartimentos usando a membrana catiônica Nafion 450.

Por outro lado, as soluções em ácido sulfúrico 0,5 N e ácido clorídrico 0,5 N apresentaram um comportamento muito semelhante, ficando a extração percentual de cobre destas duas soluções em torno de 30%.

Através destas análises, verificamos que a extração percentual de cobre em uma célula de dois compartimentos, usando uma membrana catiônica Nafion 450, é influenciada principalmente por dois fatores: a concentração do ácido e o meio ácido empregado. A concentração de ácido presente na solução influencia preponderantemente a extração percentual de cobre, pelo fato das membranas catiônicas não diferenciarem os prótons (H_3O^+) dos íons metálicos (Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+}) ocorrendo a migração das duas espécies. Como o próton apresenta uma mobilidade iônica elevada, pode estar sendo favorecido no processo de migração em relação ao cromo, diminuindo a passagem dos íons metálicos pela membrana, e conseqüentemente a extração percentual dos íons cobre, conforme observado em trabalhos anteriores [14,22,23,32].

Fallavena [22] realizou ensaios de eletrodialise em células de dois compartimentos para solução de Cu^{2+} em ácido sulfúrico 0,1 N, verificando que a extração percentual de cobre é da ordem de 75%, ao final de 4 horas de ensaio.

Nas mesmas condições, no presente trabalho, a extração percentual foi de 44%. O que indica, que a presença de outros íons metálicos em solução, influenciam a passagem dos íons cobre através da membrana, diminuindo a sua extração percentual.

6.3 Níquel

A figura 6 apresenta a variação percentual de íons níquel no compartimento anódico em função do tempo e tipo de solução utilizada.

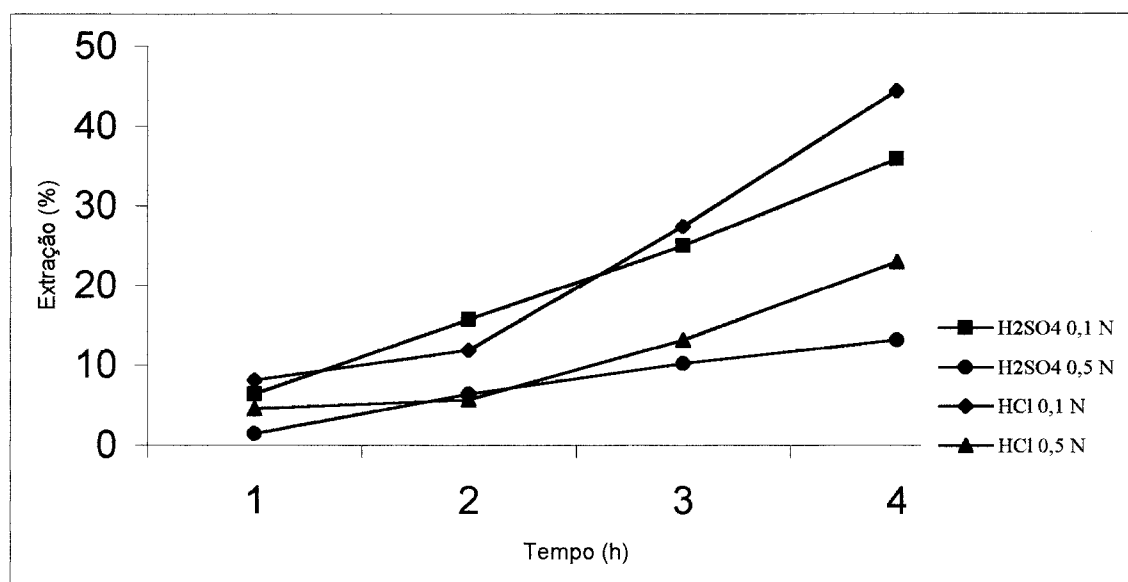


Figura 6 - Extração percentual de níquel em função do tempo e meio ácido empregado, em uma célula de dois compartimentos, usando a membrana catiônica Nafion 450.

Observa-se pela análise da figura 6 que a extração percentual de níquel aumenta no decorrer das quatro horas de ensaio. Verifica-se que até a 3ª hora de ensaio, as soluções com ácido clorídrico 0,1 N e ácido sulfúrico 0,1 N mostraram comportamento semelhante, bem como as soluções com ácido clorídrico 0,5 N e ácido sulfúrico 0,5 N. Obteve-se aproximadamente 26% de extração de níquel para

as soluções com concentração de 0,1 N e 12% de extração de níquel para as soluções com concentração de 0,5 N, após as 3 horas de ensaio. Estes dados demonstram que a extração de níquel do compartimento anódico não é tão influenciada pelo tipo de ácido empregado, como foi observado na extração percentual de cobre, pelo menos até a 3ª hora de ensaio.

A solução com ácido clorídrico 0,1 N foi a que apresentou melhor rendimento entre as soluções estudadas, no que diz respeito a extração percentual de níquel, com um valor de 44% no final do ensaio (4 horas). A solução em ácido sulfúrico 0,1 N apresentou rendimento um pouco inferior a solução com ácido clorídrico 0,1 N, atingindo um valor de 36% de extração percentual de Níquel.

Já nas soluções em ácido sulfúrico 0,5 N e ácido clorídrico 0,5 N a extração percentual apresentou baixo rendimento. Obteve-se 13% de extração percentual de níquel para o ácido sulfúrico 0,5 N e 23% de extração percentual de níquel para o ácido clorídrico 0,5 N. Isto ocorre, conforme citado anteriormente no caso da extração percentual de cobre, devido a alta mobilidade de íons H_3O^+ presente em solução.

Trevisan [23], cita em seu trabalho, uma extração percentual de 65% de Níquel ao final de 4 horas, para uma solução de ácido sulfúrico 0,1 N contendo somente níquel, utilizando a membrana catiônica Nafion 417, em uma célula de dois compartimentos, usando a mesma densidade de corrente. Verificamos assim, que a presença de outros íons metálicos em solução, também influenciam a passagem dos íons níquel através da membrana, como no caso do cobre, diminuindo a sua extração percentual, pois no presente trabalho a extração percentual de níquel, para as mesmas condições foi de 36%.

6.4 Cromo

A figura 7 mostra a extração percentual de cromo trivalente em função do tempo e do meio ácido empregado em uma célula de dois compartimentos.

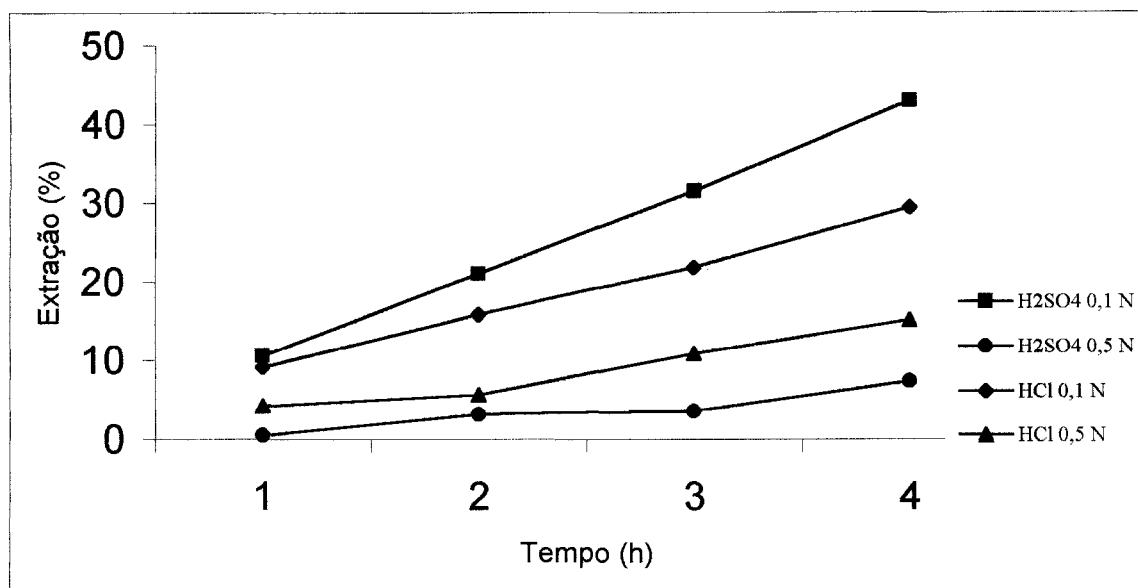


Figura 7 - Extração percentual de cromo trivalente em função do tempo e do meio ácido empregado na solução de trabalho, em célula de dois compartimentos com membrana catiônica Nafion 450.

A figura 7 mostra que as soluções empregadas apresentam um comportamento crescente como já observado nos casos anteriores.

Observa-se através da figura 7, que a solução com ácido sulfúrico 0,1 N apresentou o melhor rendimento em relação a extração percentual de cromo trivalente, com um valor de aproximadamente 43%. Já solução com ácido clorídrico 0,1 N apresentou um rendimento pouco menor, ou seja, 30% de extração de cromo trivalente.

Observou-se novamente, assim como no caso do níquel e cobre, um rendimento menor, no que diz respeito a extração percentual de cromo trivalente, para as soluções com concentrações de ácido sulfúrico e clorídrico 0,5 N, ficando

os valores de extração percentual de cromo trivalente entre 7.4% e 15% respectivamente. Estes dados mostram que a concentração de íons $(H_3O)^+$, com maior mobilidade do que os íons metálicos, contribui significativamente para a diminuição da extração percentual, conforme citado anteriormente nos casos do cobre e níquel.

Como pode ser observado na figura 7, fica evidenciado também, a influência do meio ácido empregado nas soluções, fazendo com que as soluções apresentassem comportamentos bem distintos com respeito a extração percentual de cromo trivalente.

Em todos os ensaios realizados nesta célula de dois compartimentos, foi observado a ocorrência da oxidação de cromo trivalente ao estado hexavalente sobre o ânodo. Como o cromo hexavalente apresenta-se na forma de ânion, ele fica impedido de passar através da membrana catiônica.

A figura 8 mostra a formação de cromo hexavalente no compartimento catódico no decorrer das 4 horas de ensaio.

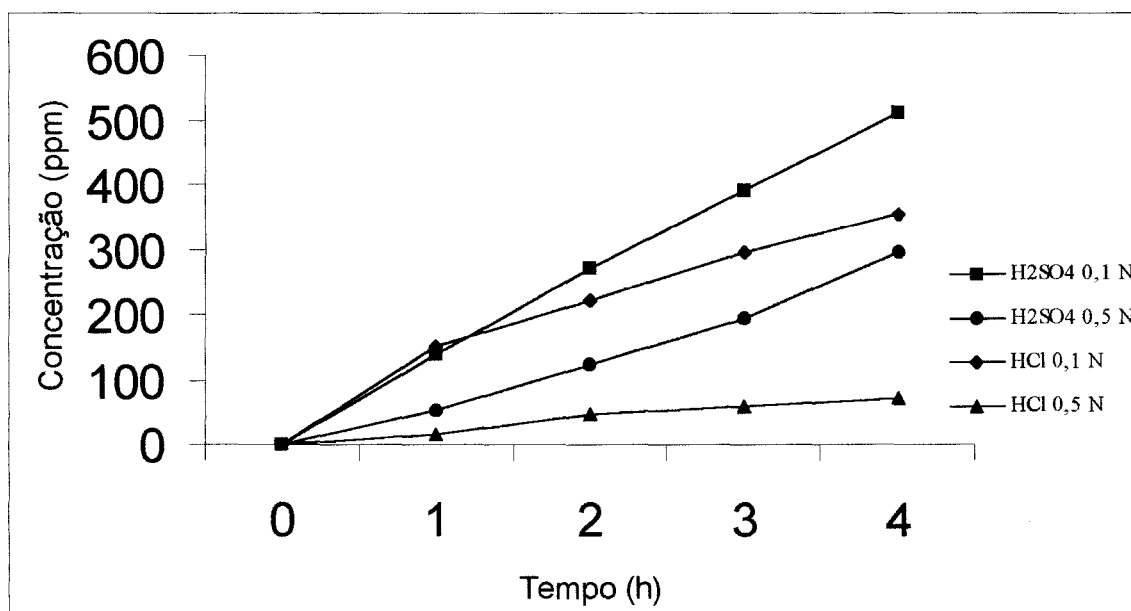


Figura 8 - Formação de cromo hexavalente no compartimento anódico, em função do tempo e meio ácido empregado, em uma célula de dois compartimentos.

Conforme verificamos na figura 8, a maior formação de cromo hexavalente ocorre na solução de ácido sulfúrico 0.1 N com uma concentração de 0,51 g.L⁻¹. A análise do gráfico permite verificar que as maiores concentrações de cromo hexavalente no compartimento anódico ocorre em soluções com ácido sulfúrico e com menores concentrações de ácidos.

Há vários estudos envolvendo a migração preferencial de íons em ensaios de eletrodialise apresentados na literatura. Sundstron[5] comenta que a remoção preferencial de uma espécie iônica em relação a outra é um fenômeno comum em processos de eletrodialise, sendo uma função complexa que depende de fatores tais como pH, tipo de membrana e ocorrência ou não de polarização.

A tabela 5, apresenta o transporte através da membrana dos íons presentes em solução para diferentes meios ácidos.

Tabela 5: Extração percentual dos íons Cr³⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺ em solução ácida, após 4 horas de ensaio de eletrodialise em célula de dois compartimentos com membrana catiônica Nafion 450.

Soluções	Extração percentual(%)		
	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
H ₂ SO ₄ 0.1 N	42.94	43.98	35.82
H ₂ SO ₄ 0.5 N	7.39	28.76	13.16
HCl 0.1 N	29.47	53.42	44.37
HCl 0.5 N	15.13	31.07	22.94

Conforme observa-se na tabela 5, a solução com ácido clorídrico 0,1 N, mostrou melhor rendimento quanto a extração percentual para os íons cúpricos e os íons níquel ao final das quatro horas de ensaio. Para os íons cúpricos a extração percentual chegou a 53%, e para o níquel a extração foi de 44%. Já o cromo, mostrou melhor desempenho ao final das 4 horas de ensaio, na solução de ácido sulfúrico 0.1 N, com uma extração percentual de 43%.

Analisando as figuras 5, 6 e 7, verifica-se que em todos os ensaios, o íon cúprico mostrou melhor desempenho na extração percentual, seguido pelo íon níquel e o íon cromo trivalente. Porém, o cromo trivalente apresentou melhor extração percentual em solução com ácido sulfúrico 0,1 N.

O percentual de redução obtido, comparando os valores de extração percentual deste trabalho com os valores da literatura [22,23], foi de 70,6% para o cobre e 55% para o níquel, ou seja, a presença dos íons metálicos em solução diminuiu em 30,4% a extração percentual de cobre e em 45% a extração percentual de níquel.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- ✓ O meio ácido utilizado na solução, assim como a sua concentração influenciaram a eletrodialise do cromo trivalente, níquel e cobre, fazendo com que apresentassem comportamentos diversos em relação a extração percentual.
- ✓ A extração percentual de íons cobre e níquel juntos em solução, apresenta menor rendimento do que em soluções somente com o íon metálico.
- ✓ O cromo hexavalente apresenta maior oxidação em soluções de ácido sulfúrico do que de ácido clorídrico.
- ✓ As extrações percentuais de cobre e níquel são maiores em soluções de ácido clorídrico do que sulfúrico.

8 APÊNDICE

Técnica para dosagem de níquel [34]

1. Princípio

Após a digestão da amostra em mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, o cobre e o ferro são removidos mediante adição de ácido cítrico. O níquel é então oxidado com solução de iodo, e ao reagir com dimetilglioxima, forma um sal vermelho solúvel.

2. Interferência

O ferro interfere na determinação de níquel mas pode ser removido utilizando-se uma solução de ácido cítrico.

3. Mínimo detectável

O método determina níquel em uma faixa de concentração de 0,04 a 6,0 mg.L⁻¹.

4. Aparelhagem

Espectrofotômetro com ajuste em 530 nm e dispositivo para cubeta de 1,0 cm.

5. Limpeza do material

Todo o material utilizado para a análise de níquel deve ser lavado com solução de HNO₃ (1:1) e enxaguado com água bidestilada.

6. Amostragem

As amostras devem ser coletadas em recipientes de vidro e preservadas mediante adição de 5 ml de ácido nítrico de amostra no momento da coleta.

7. Reagentes

- Solução padrão de níquel: dissolver 0,17794 g de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em litro destilada e diluir a 1000 ml.
- 1 ml = 0,04 mg de Ni
- solução alcoólica de dimetilglioxima 1%: dissolver de 1,0 a 1,2 g de dimetilglioxima em 100 ml de etanol.
- Solução de iodo 0,02 N: dissolver 8 g de KI e 2,6 g de iodo em um mínimo de água e diluir a 1000 ml.
- Solução de ácido cítrico 10%: dissolver 100 g de ácido cítrico em água destilada e diluir a 1000 ml (em lugar do ácido cítrico também pode ser empregado o ácido tartárico $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

8. Técnica de execução

Pipetar, com pipeta volumétrica, uma alíquota da solução preparada pela digestão da amostra para balão de 100 ml. Adicionar 5 ml de solução de ácido cítrico e diluir a aproximadamente 50 ml. Adicionar 10 ml de solução de iodo. Adicionar NH_4OH gota a gota apenas para branquear o iodo e então adicionar 3 ml de excesso.

Resfriar rapidamente e adicionar 3 ml de solução de dimetilglioxima. Diluir à marca, misturar e deixar em repouso por 10 minutos.

Transferir uma porção adequada para uma cubeta de 1,0 cm e fazer a leitura fotométrica utilizando a solução de referência.

7. Reagentes

- Solução padrão de níquel: dissolver 0,17794 g de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em litro destilada e diluir a 1000 ml.
- 1 ml = 0,04 mg de Ni
- solução alcoólica de dimetilglioxima 1%: dissolver de 1,0 a 1,2 g de dimetilglioxima em 100 ml de etanol.
- Solução de iodo 0,02 N: dissolver 8 g de KI e 2,6 g de iodo em um mínimo de água e diluir a 1000 ml.
- Solução de ácido cítrico 10%: dissolver 100 g de ácido cítrico em água destilada e diluir a 1000 ml (em lugar do ácido cítrico também pode ser empregado o ácido tartárico $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

8. Técnica de execução

Pipetar, com pipeta volumétrica, uma alíquota da solução preparada pela digestão da amostra para balão de 100 ml. Adicionar 5 ml de solução de ácido cítrico e diluir a aproximadamente 50 ml. Adicionar 10 ml de solução de iodo. Adicionar NH_4OH gota a gota apenas para branquear o iodo e então adicionar 3 ml de excesso.

Resfriar rapidamente e adicionar 3 ml de solução de dimetilglioxima. Diluir à marca, misturar e deixar em repouso por 10 minutos.

Transferir uma porção adequada para uma cubeta de 1,0 cm e fazer a leitura fotométrica utilizando a solução de referência.

9. Curva de calibração para dosagem de níquel

Cálculo

$$Y = 1,38285208 \cdot X - 0,03663121$$

Coeficiente de correlação: 0,99914331

$$C = \frac{A + 0,03663121}{1,38285208}$$

onde: C: concentração em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

A: absorbância da amostra.

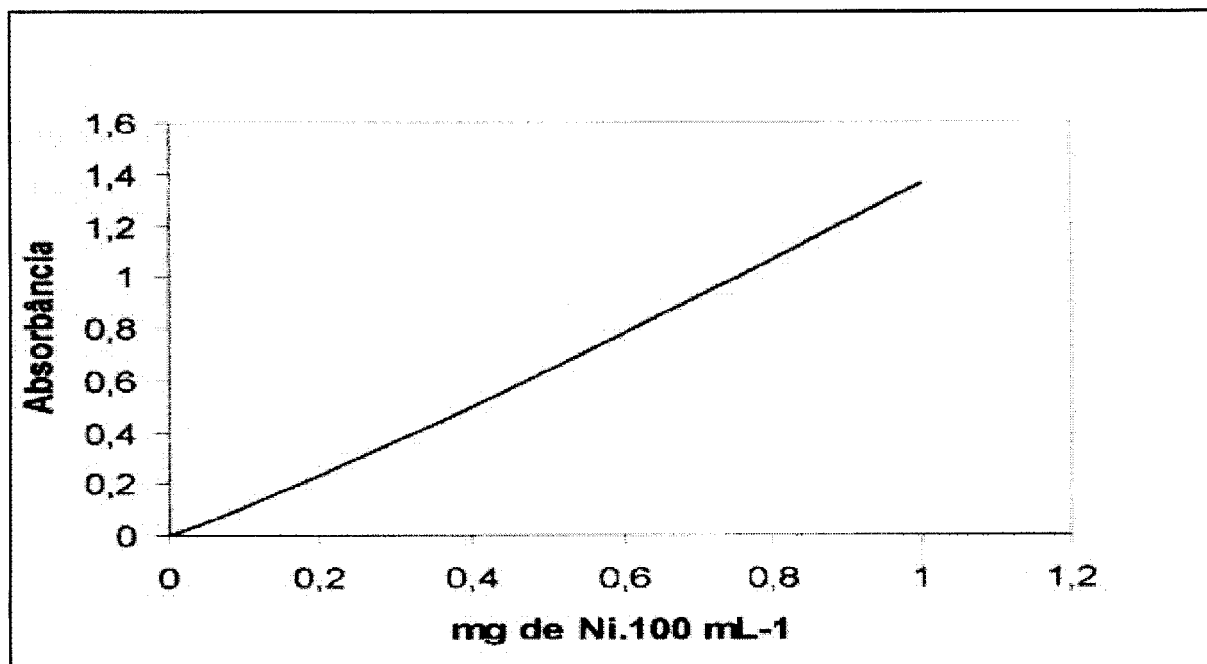


Figura 9 - Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de Níquel ($\lambda = 530 \text{ nm}$).

Técnica para dosagem de cobre [34]

1. Princípio

Íons cuprosos (Cu^{+2}) em soluções neutras ou levemente ácidas reagem com 2,9-dimetil-1,0 fenantrolina (neocuproína) para formar um complexo na qual 2 mols de neocuproína reagem com 1 mol de Cu^{+2} . O complexo pode ser extraído por inúmeros solventes orgânicos, incluindo a mistura clorofórmio-metanol ou clorofórmio-etanol, obtendo-se uma solução amarela. A reação é praticamente específica para o cobre; a cor é plenamente desenvolvida quando o pH das soluções está entre 3 e 9.

A amostra é tratada com cloridrato de hidroxilamina para reduzir íons cúpricos em íons cuprosos. Citrato de sódio é usado para evitar a precipitação de íons quando o pH é elevado. O pH é ajustado entre 4 e 6 com hidróxido de amônio, a solução de neocuproína em etanol é adicionada, e o complexo resultante é extraído em clorofórmio. O sistema é levado a volume exato com etanol, e a absorvância é medida a 457 nm.

2. Interferentes

São interferentes grandes quantidades de cromo e estanho. Evita-se a interferência do cromo pela adição de ácido sulfuroso para reduzir cromato e complexar íon crômico. Na presença de grandes quantidades de estanho ou de agentes oxidantes, usa-se um excesso de 20 ml de cloridrato de hidroxilamina.

Cianetos, sulfetos e matéria orgânica podem ser removidos por digestão.

3. Mínimo detectável e limite de detecção

A concentração mínima detectável, corresponde a 0,01 de absorvância ou 98% de transmitância, é 3 μg de Cu quando uma célula de 1 cm é usada e 0,6 μg de Cu quando uma célula de 5 cm é usada. O limite de detecção é de 0,021 mg.L^{-1} .

4. Reagentes

- água livre de cobre: usar água bidestilada ou deionizada para lavar os aparelhos e prepara as soluções e diluições.
- dissolver 200 mg de cobre eletrolítico polido em 10 ml de H_2O + 5 ml de HNO_3 concentrado. Aquecer levemente até completa dissolução e ferver para expelir óxidos de nitrogênio. Diluir a 1l. 1 ml = 200 μg de Cu.
- solução padrão de cobre: diluir 50 ml de solução estoque de cobre a 500 ml. 1 ml = 20 μg de Cu.
- H_2SO_4 concentrado.
- Solução de hidroxilamina cloridrato: Dissolver 50 g de $NH_2OH.HCl$ em 450 ml de água destilada.
- solução de citrato de sódio: dissolver 150 g de $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ em 400 ml de água. Adicionar 5 ml de solução de $NH_2OH.HCl$ e 10 ml de neocuproína. Extrair com 50 ml de clorofórmio para remover impurezas de cobre e descartar a camada de clorofórmio.
- solução de NH_4OH 5N: diluir 330 ml de NH_4OH concentrado (28-29%) a 100 ml com água destilada.
- neocuproína: Dissolver 100 mg de 2,9-dimetil-1,0 fenantrolina em 100 ml de etanol.
- clorofórmio.
- Etanol.

5. Aparelhagem

- espectrofotômetro com ajuste para 457 nm e dispositivo para cubeta de 1 cm.
- PHmetro.

6. Procedimento

- preparação da curva de calibração

preparar padrões pipetando de 1 ml a 25 ml de solução padrão de cobre ($20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para frasco cônico e diluir a 50 ml com água destilada. Adicionar 1 ml de H_2SO_4 concentrado e usar o procedimento apresentado em e.2.

7. Construir uma curva de calibração ($A \times \text{mg}_{\text{Cu}}\cdot\text{L}^{-1}$)

- Tratamento da amostra

se a amostra contém substâncias orgânicas ou outros interferentes fazer o tratamento posterior citado acima.

Pipetar 50 ml da amostra, diluir se necessário, adicionar 1 ml de H_2SO_4 , 5 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ e 10 ml de citrato de sódio. Misturar bem. Ajustar o pH para 4,0 com NH_4OH .

Adicionar 10 ml de neocuproína e 10 ml de clorofórmio . transferir para um funil de separação. Tampar e agitar vigorosamente por 30 s ou mais para extrair o complexo de neocuproína no CHCl_3 . Deixar a mistura separar em duas camadas e retirar a camada de baixo de CHCl_3 para um frasco volumétrico de 25 ml, tomando cuidado para não transferir nada da camada aquosa. Repetir a extração usando mais 10 ml de CHCl_3 e combinar os extratos. Diluir a combinação de extratos a 50 ml com etanol. Tampar e agitar vigorosamente.

- Transferir uma porção apropriada de extratos para uma célula de absorção e medir a absorbância a 457 nm.

8. Cálculo

A concentração de cobre na amostra é obtida lançando-se na curva de calibração o valor da absorbância obtido na análise.

9. Curva de calibração para dosagem de cobre

A curva de calibração para dosagem de cobre está plotada na figura 11.

A partir dos pontos experimentais obtidos na curva, fez-se uma análise de regressão linear. Esta análise forneceu a seguinte equação da reta:

$$Y = 0,00758 + 0,11635 \cdot X$$

Coeficiente de correlação: 0,99964

$$C = \frac{A - 0,00758}{0,11635}$$

onde: C: concentração em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

A: absorbância da amostra.

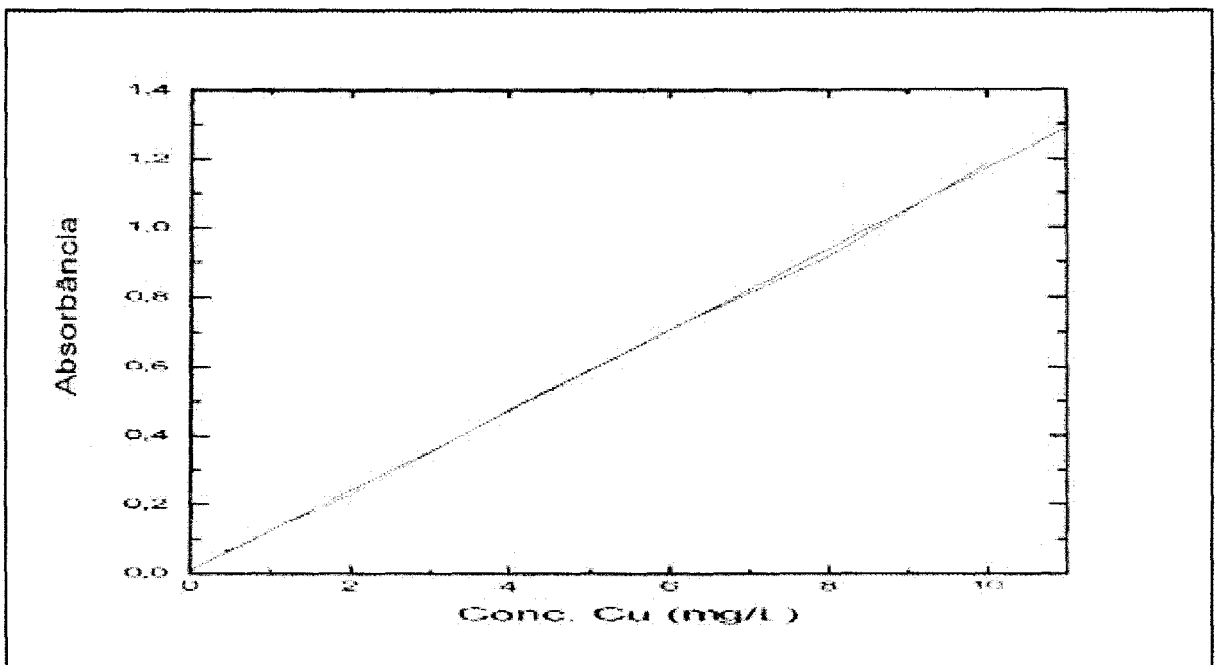


Figura 10 - Curva de calibração para determinação espectrofotométrica de cobre ($\lambda = 457 \text{ nm}$).

Técnica para dosagem de cromo [34]

1. Reagentes

- solução padrão de cromo
- ácido fosfórico concentrado
- ácido sulfúrico a 50%
- solução indicadora de metil orange
- hidróxido de amônio concentrado
- solução de permanganato de potássio a 40 g/l
- solução de azida sódica a 5 g/l
- solução de 1,5 - difenilcarbazida em acetona a 5 g/l
- ácido sulfúrico 0,2 N

2. aparelhagem

- espectrofotômetro com ajuste para 540 nm e dispositivo para cubeta de 1 cm
- pHmetro

3. interferências

A reação com difenilcarbazida é específica para o cromo. Quantidades interferentes de molibdênio, vanádio, ferro e cobre podem ser removidas por extração dos "cupferratos" desses metais em clorofôrmio. Deve-se evitar esta extração pois causa complicações na última etapa de oxidação da amostra.

4. procedimento para a determinação de cromo total

Pipetar, com pipeta volumétrica, uma alíquota da amostra contendo entre 10 e 100 μg de cromo em um erlenmeyer de 125 ml.

Usar metilorange como indicador. Adicionar NH_4OH concentrado até que a solução seja básica para metilorange.

Adicionar gotas de ácido sulfúrico a 50% até que fique ácido para o metilorange e acrescentar 1 ml em excesso.

Ajustar o volume para cerca de 40 ml. Adicionar algumas esferas de vidro e aquecer até a ebulição.

Adicionar gotas de permanganato de potássio até persistir uma coloração rósea. Se ocorrer descoloração adicionar mais permanganato para manter um excesso de cerca de 2 gotas. Ferver durante 2 minutos.

Adicionar lentamente 1 ml de solução de azida sódica e deixar ebulir suavemente. Se a coloração não desaparecer completamente após alguns minutos de ebulição, adicionar mais 1 ml da solução de azida sódica. Continuar a ebulição por um minuto após a cor ter desaparecido completamente. Resfriar e adicionar 0,25 ml de ácido fosfórico.

Ajustar o pH da solução em $1 \pm 0,3$ com um pHmetro, utilizando ácido sulfúrico ou hidróxido de amônio.

Transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionar 2 ml da solução de difenilcarbazida, homogeneizar e levar à marca.

Deixar em repouso por 5 minutos para o desenvolvimento da cor e medir a absorvância em 540 nm.

5. Procedimento para a determinação de cromo hexavalente

Pipetar, com pipeta volumétrica, uma alíquota da amostra contendo entre 10 e 100 μg de cromo hexavalente em um becker de 250 ml.

Ajustar o pH da solução em $1 \pm 0,3$ com um pHmetro, utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de amônio.

Transferir quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionar 2 ml da solução de difenilcarbazida, homogeneizar e levar à marca.

Deixar em repouso por 5 minutos para o desenvolvimento da cor e medir a absorvância em 540 nm.

6. Cálculo das concentrações de cromo

A concentração de cromo na amostra é obtida lançando-se na curva de calibração o valor da absorvância obtido na análise.

A difenilcarbazida é um reagente específico para o cromo hexavalente. Por isso, na determinação de cromo total oxida-se previamente todo o cromo presente com permanganato de potássio. Assim sendo, a concentração de cromo trivalente é calculada subtraindo-se a concentração de cromo hexavalente da concentração de cromo total.

7. Curva de calibração para dosagem de cromo

A curva de calibração para dosagem de cromo está plotada na figura 12.

A partir dos pontos experimentais obtidos na curva, fez-se uma análise de regressão linear. Esta análise forneceu a seguinte equação da reta:

$$Y = 0,00723 + 0,00785 \cdot X$$

Coeficiente de correlação: 0,99994

$$C = (A - 0,00723) \cdot 6,369$$

onde: C: concentração em g.L^{-1}

A: absorbância da amostra.

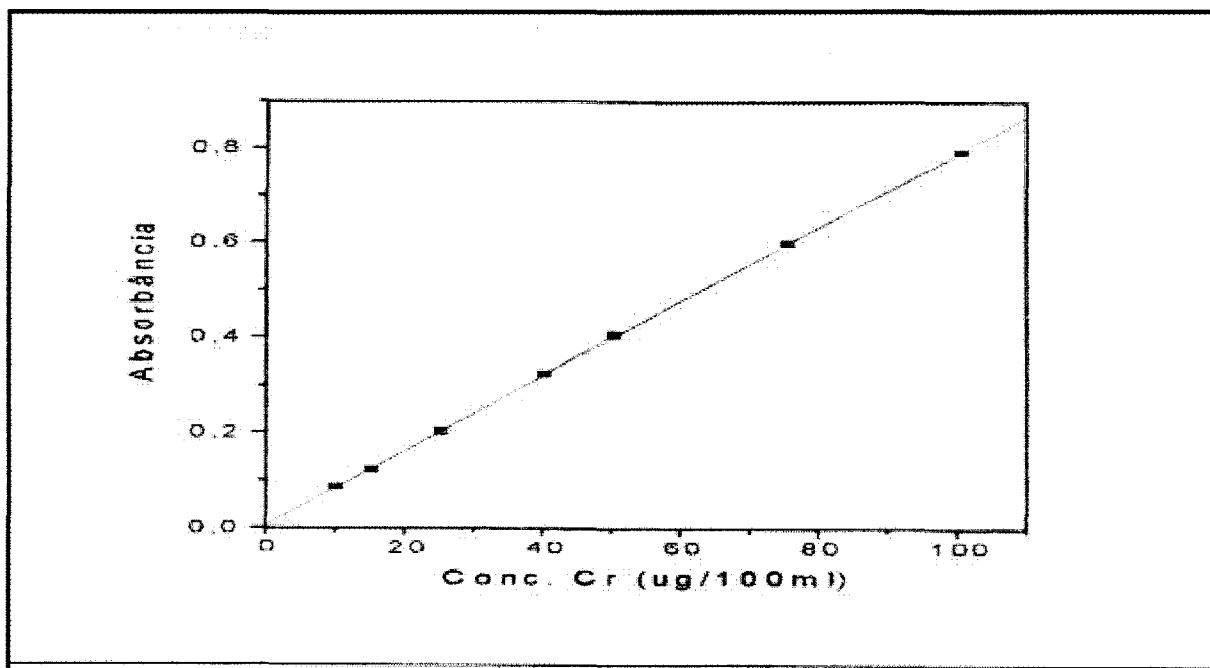


Figura 11 - Curva de calibração para determinar espectrofotométrica de cromo ($\lambda = 540 \text{ nm}$).

9 REFERÊNCIAS

- 1 APPLGATE, L.E. Membrane separation processes. *Chemical Engineering*, v.91, n.12, p.64-89, June 1984.
- 2 ANDRÉS, L.J. et al. Separation of strong acids by electrodialysis with membranes selective to monovalent ions. An approach to modelling the process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.72, p.848-853, Oct. 1994.
- 3 THAMPY, S.K. et al. Concentration of sodium sulfate from pickle liquor of tannery effluent by electrodialysis. *Separation Science and Technology*, v.30, n.19, p.3715-3722, 1995.
- 4 SCOTT, K., *Handbook of industrial membranes*, Elsevier Advanced Technology, 1ed, Oxford, UK, 912p., p.3-175, 1997.
- 5 SUNDSTROM, D.W.; KLEI, A. *Wastewater treatment*. Practice Hall, Cap. 10: Membrane separation processes, p. 274-298, 1979.
- 6 JAMALUDDIN, A.K.M. et al. Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electrodialysis. *AIChE Journal*, v.41, n.5, p.1194-1203, May 1995.
- 7 ROWE, D.R., ABDEL-MAGID, I.M., *Handbook of Wastewater Reclamation and Reuse*, CRC Press, Inc., 550p, p.165-258, 1995.
- 8 AUDINOS, R. Liquid waste concentration by electrodialysis. In LI, N.N.; CALO, J.M. (Ed.) *Separation and purification technology*. Marcel Decker, Cap.8, p. 229-301, 1992.

- 9 AUDINOS, R. Optimization of solution concentration by electro dialysis. Applications to zinc sulfate solutions. *Chemical Engineering Science*, v.38, n.3, p.431-439, 1983.
- 10 RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. Membrane processes. John Wiley & Sons. Cap.11: Electrodialysis, p.333-362.
- 11 GERING, K.L.; SCAMEHORN, J.F. Use of Electrodialysis to Remove Heavy Metals from Water. *Separation Science and Technology*, v.23, n.14&15, p.2231-2267, 1988.
- 12 COWAN, D.A.; BROWN, J.H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.51, n.12, p.1445-1448, 1959.
- 13 ISAACSON, M.S.; SONIN, A. Sherwood number and friction factor correlations for electro dialysis systems, with application to process optimization. *Ind. Eng. Chem., Process Design and Development*, v.15, n.2, p.313-321, 1976.
- 14 DALLA COSTA, R.F. "Emprego da técnica de eletrodialise na remoção e concentração de cromo em solução aquosa ácida ". Porto Alegre, 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 15 KORNGOLD, E.; KOCK, K.; STRATHMAN, H. Electrodialysis in advanced waste water treatment. *Desalination*, v.24, p.129-139, 1978.
- 16 STRATHMANN, H., Electrodialysis State of the Art, Membr. Proc. Indo-EC Workshop, Oxford & IBH, New Delhi, p.25-69, 1991.

- 17 ROLLINSON, C.L. Chromium, Molybdenum and Tungsten. In: BAILAR, J.C. et al. (Ed.) *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, v.3, p. 625-701, 1973.
- 18 BRAILE, P.M., CAVALCANTI, J.E.W.A., *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*, CETESB, São Paulo, 759p, p.345-428, 1979.
- 19 AKHMETOV, N., *General and Inorganic Chemistry*. Mir Publishers- Moscow, 670p. p.548-551, 1983.
- 20 HUTCHINSON, E. *Química Los Elementos y Sus Reacciones*. Editora Reverté S.A., 895p. p.784-792, 1981.
- 21 MOELLER, T. *Química Inorgânica*. Espanha. Editora Reverté, S.A. 1961.
- 22 FALLAVENA, V. L. V. "Estudo do Tratamento de Soluções Ácidas de Cobre Através de Eletrodialise". Porto Alegre, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 23 TREVISAN, M. D. F. G. "Estudo da Recuperação de Níquel de Efluentes de Galvanoplastia por Eletrodialise". Porto Alegre, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 24 LOWENHEIM, F.A., *Modern electroplating*, 2ed, New York, John Wiley e Sons Inc., p.80, 1968.
- 25 OSTWALD, W., *The Principles of Inorganic Chemistry*. Macmillan and CO., Limited, ST. Martin's Street, London, 835p. p.632-641, 1914.

- 26 RYAN, N.E. The mechanism of chromium deposition. *Metal Finishing*, p.46-50, Jan. 1965.
- 27 NEPTUNE, J.A.; KING, E. L., The interaction of chromium (III) and chromium (VI) in acidic solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3186-3189, 1955.
- 28 BENCKE, S.G. Tratamento de soluções de cromo trivalente por flotação a ar dissolvido. Porto Alegre, 1987. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 29 KORSENOWSKI, C., "Tratamento de Efluentes Ácidos e Alcalinos de Zincagem Eletrolítica por Eletrodialise." Porto Alegre, 1996. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 30 Dalla Costa R. F.; Rodrigues, M. A. S.; Ferreira, J. Z., Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, *Separation Science and Technology*, 33(8) pp1135-1143, 1998.
- 31 PHELPS, R.W. Eletrodeposição - cromo trivalente decorativo eletrodepositado. *Tratamento de Superfície*, n.54, p.33-35, maio/jun. 1992.
- 32 RODRIGUES, M. A. S., "Recuperação de Soluções de Cromo do Processo de Galvanoplastia por Eletrodialise." Porto Alegre, 1999. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 33 Curso de galvanoplastia, Associação Brasileira de tratamentos de superfície, São Paulo, 9 edição, 1995.

- 34 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16 ed., Washington, 1995.
- 35 Brasil- Rio Grande do Sul, Norma tecnica – SSMA 01/89, de 16/03/1989. Diário Oficial do Estado (29/03/1989).
- 36 PANOSSIAN, Z., Manual Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas, IPT, São Paulo, 1993.