

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)

AVALIAÇÃO DA ELETRODIALISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Tatiane Benvenuti

Porto Alegre, 2012.

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)

AVALIAÇÃO DA ELETRODIALISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
PROCESSOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

Tatiane Benvenuti
Engenheira de Bioprocessos e Biotecnologia

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, 2012.

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira – UFRGS/PPGE3M

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Franco Dani Rico Amado

Programa de Pós-Graduação em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais - PROCIMM
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
Universidade FEEVALE

Prof^ª. Dr^ª. Andréa Moura Bernardes

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 05 de março de 2012.

*Dedico esta conquista aos meus pais, Jorge e Marilena, à
minha irmã, Jaqueline e ao meu namorado, Jonathan,
pela compreensão e apoio dedicados no decorrer deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira, pelo voto de confiança ao me “adotar” como orientanda, pelo apoio prestado e incentivo no decorrer do curso, partilhando conhecimentos teóricos e práticos no laboratório e via e-mails diversos;

À Prof^ª.Dr^ª. Andréa Moura Bernardes, pela colaboração na compreensão de resultados e definição de rumos em meu trabalho e que, juntamente ao Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi, acolheram-me e incentivaram-me nos primeiros passos da minha pós-graduação, como aluna especial do PPGE3M;

Ao Prof. Dr. Marco Antônio S. Rodrigues, por toda a colaboração prestada, graças à sua experiência científica e prática, acompanhando todas as etapas de meu trabalho;

Aos colegas, em especial: Carolina M. da Trindade e Daniella C. Buzzi que, sempre presentes, possibilitaram ensaios noite à dentro, em finais de semana e feriados, e ainda, à Ana A. Garcia, Daiana Maffessoni, José Luis N. Xavier e Patrícia H. Petter, por acompanharem cada passo dado neste período, participando técnica, científica, operacional ou emocionalmente em cada adversidade encontrada, tornando-se também grandes amigos.

Aos alunos de iniciação científica: Gustavo Haubert, que colaborou em inúmeros ensaios realizados desde 2010, e Gustavo Lanfredini Bordignon e Geraldo Fensterseifer Jr., que colaboraram com a operacionalização de centenas de horas de ensaios em 2011.

À equipe “da 101”: ao Martin, pela ajuda na manutenção de equipamentos e interpretação de problemas técnicos, e à Ivone e Regina, pela colaboração técnica e, também, compreensão em momentos de dificuldades na execução do trabalho.

Às colegas de apartamento, Marta e Paula, pela compreensão e companhia na prática de exercícios.

À CAPES, pela bolsa concedida.

A toda a “Família Lacoriana”, pelo apoio, amizade e momentos de descontração, destaco aqui os colegas “da 103 e da 105” com quem convivi menos tempo e cujos rumos mudaram, e os colegas-amigos das disciplinas cursadas, que também acompanharam esta caminhada.

Enfim...tantos outros que colaboraram: professores, amigos e familiares que, mesmo à distância, torceram pelo sucesso de meu trabalho, e eventualmente não foram citados, visto que comporiam mais uma página de agradecimentos! Obrigada!

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Processo de Galvanoplastia	4
<i>3.1.1. O Níquel e seu Processo de Eletrodeposição</i>	5
<i>3.1.2. Niquelagem decorativa</i>	8
<i>3.1.3 Geração de Efluentes</i>	13
3.2. Tratamento de efluentes galvânicos	14
<i>3.2.1. Métodos físico-químicos para o tratamento de efluentes contendo níquel</i>	14
3.2.1.1. Precipitação química	14
3.2.1.2. Adsorção	16
3.2.1.3. Concentração à vácuo	17
3.2.1.4. Resinas de Troca Iônica	17
3.2.1.5. Tecnologias com membranas: nanofiltração, ultrafiltração e osmose reversa	18
<i>3.2.2. Métodos eletroquímicos de tratamento de efluentes contendo níquel</i>	19
3.3. Eletrodiálise	20
<i>3.3.1. Montagem de um sistema de eletrodiálise</i>	21
<i>3.3.2. Membranas íon-seletivas</i>	22
<i>3.3.3. Aplicação e avaliação da técnica de eletrodiálise</i>	22
<i>3.3.4. Eletrodiálise no tratamento de efluentes e banhos galvânicos</i>	24
4. PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1 Soluções	31
4.2 Metodologia	32
<i>4.2.1 Célula de Eletrodiálise e Diálise de Cinco Compartimentos</i>	32
<i>4.2.2. Membranas Íon-Seletivas</i>	34
<i>4.2.3. Equipamentos</i>	36
4.3 Ensaio	37
<i>4.3.1 Experimento de Eletrodiálise</i>	37
<i>4.3.2 Cálculos para transporte e concentração de níquel</i>	40
<i>4.3.3 Diagramas das espécies em solução: Software Hydra-Medusa</i>	40

4.3.4	<i>Curva Corrente Voltagem</i>	40
4.3.5	<i>Diálise</i>	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	ED1: Efeito do pH e dos aditivos orgânicos na eletrodialise do efluente de níquel	43
5.1.1	<i>Eletrodialise de um Efluente Real (ED1R)</i>	43
5.1.2	<i>Eletrodialise para o efluente sintético (EDIS)</i>	51
5.2.	ED2: Efeito da Configuração do stack no Processo de Eletrodialise	57
5.2.1.	<i>Extração Percentual na eletrodialise ED2</i>	61
5.2.2.	<i>ED2MN: Investigação da seletividade das membranas em função do tempo de uso</i>	63
5.3.	ED3: Avaliação da Seletividade de Diferentes Membranas Aniônicas	66
5.4.	Efeito Individual dos Aditivos Orgânicos na Eletrodialise	69
5.5.	Eletrodialise de Soluções de Níquel Sem Aditivos Orgânicos e o Comportamento dos Sais NiSO₄, NiCl₂ e H₃BO₃ na Eletrodialise	77
5.6.	Determinação da Corrente Limite	87
5.7.	Diálise	94
5.8.	Avaliação das Soluções do Cátodo	96
5.8.1.	<i>Análises Químicas para Quantificação da Matéria Orgânica</i>	97
5.8.2.	<i>Análises Qualitativas</i>	99
6.	CONCLUSÕES	103
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS – APLICAÇÃO COMERCIAL DA ELETRODIÁLISE – TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE NIQUELAÇÃO	105
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
	APÊNDICE	109
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma genérico do processo de tratamento superficial.	5
Figura 2 – Representação esquemática e reações envolvidas em um processo de eletrodeposição de níquel.	7
Figura 3 – Princípio da Eletrodiálise. C – Membrana Catiônica, A – Membrana aniônica, D – compartimentos diluídos (entrada de efluente), K – compartimentos concentrados.	21
Figura 4 – Representação esquemática do tratamento de efluentes gerados no processo galvanico através da eletrodiálise ⁷⁴	25
Figura 5 – Representação da célula de cinco compartimentos. (Adaptado de Streit).....	33
Figura 6 – Sistema de bancada para com capacidade de 5L utilizada nos ensaios de ED.....	33
Figura 7 – Sistema de bancada com capacidade de 1L utilizada para ensaios de ED e diálise.	34
Figura 8 – Fotos das membranas chinesas fornecidas pela Hydrodex (a) HDX100 (catiônica) e (b) HDX200 (aniônica), e IONAC (c) MC-3470 (Catiônica) e (d) MA-3475 (Aniônica). ..	34
Figura 9 – Transporte esperado para as espécies em solução, sob efeito de um campo elétrico, em função da íon-seletividade das membranas: (a) Montagem ACAA e (b) Montagem ACAC.....	36
Figura 10 – Comportamento da condutividade das soluções da ED1 para o efluente real.	43
Figura 11 – Variação do pH observada na eletrodiálise ED1 para o efluente real.	44
Figura 12 – Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para um efluente sintético de níquel. Destaque para a região de variação do pH da solução durante a eletrodiálise e a linha correspondente ao íon NiOH^+	46
Figura 13 – Membranas IONAC MA-3475 e MC 3470, após 258h do ensaio de eletrodiálise do efluente real - ED1 (Cátodo-ACAA-Ânodo).	47
Figura 14 – Transporte de Níquel do compartimento do efluente (E) ao concentrado de cátions (CC) no ensaio ED1R.	48
Figura 15 – Concentração de níquel verificada nos compartimentos do cátodo (Cat), do ânodo (An) e do concentrado de ânions (CA), durante a ED1R.....	49
Figura 16 – Condutividade das soluções durante a ED1S (efluente sintético).	51
Figura 17 – Comportamento do pH das soluções e do potencial da célula durante a eletrodiálise ED1S.....	52

Figura 18 – Membranas IONAC MA-3475 e MC-3470 após 246h de eletrodialise para o efluente sintético sem aditivos- ED1S (Cátodo-ACAA-Ânodo).	52
Figura 19 – Transporte de níquel do compartimento central (E) ao concentrado de cátions (CC) no ensaio ED1S.	53
Figura 20 – Variação da concentração de níquel nos compartimentos do cátodo (Cat), concentrado de ânions (CA) e do ânodo (An) em função do tempo de eletrodialise no ensaio ED1 para o efluente sintético.	54
Figura 21 – Comportamento da condutividade das soluções dos compartimentos concentrado de cátions (CC) real (■) e sintético (□), e efluente (E) real (▲) e sintético (Δ), durante as eletrodialises ED2 com dois pares de membranas IONAC alternadas.	58
Figura 22 – Monitoramento do pH das soluções concentradas de cátions (CC) e do efluente (E) na eletrodialise ED2 para o sistema real e sintético.	59
Figura 23 – Concentração de Níquel verificada nos compartimentos CA, An e Cat. A) Na ED2 para o efluente Real; e B) Na ED2 para o efluente sintético.	60
Figura 24 – Membranas IONAC MA-3475 e MC-3470 empregadas nos ensaios ED2 Real e Sintético por 220 e 209h, respectivamente.	62
Figura 25 – Concentração de níquel nos ensaios de eletrodialise ED2MN. As concentrações finais foram observadas após 146 e 157h de ensaio para os sistemas real e sintético, respectivamente. (*A concentração inicial corresponde à concentração das amostras após 220h da ED2 Real e após 209h de ED2 Sintética).	63
Figura 26 – Membranas IONAC MA-3475 e MC-3470 empregadas nos ensaios ED2MN Real e Sintético durante 146 e 157 h.	65
Figura 27 – Membranas Hydrodex® utilizadas na eletrodialise ED3 para o efluente Real e Sintético após 260h e 237h, respectivamente.	67
Figura 28 – Variação da concentração de Ni ²⁺ no compartimento central (E) dos sistemas real (▲) e sintético (Δ) na solução concentrada de cátions (CC) Real (■) e sintética (□) na ED3 com membranas Hydrodex®.	67
Figura 29 – Concentração de níquel no compartimento do cátodo (Cat ♦), do ânodo (An*) e do Concentrado de Anions (CA ×) durante 260h da ED3 para o efluente real, e para o Cátodo (◇), Ânodo (-) e Concentrado de ânions (+) nas 237h da ED3 do sistema sintético com membranas Hydrodex.	68
Figura 30 – Membranas IONAC® MA-3475 e MC-3470 empregadas na configuração ACAA, nas eletrodialises ED4 a ED8, para verificação do efeito dos aditivos orgânicos em solução.	71
Figura 31 – Concentração de Níquel nas amostras da solução concentrada de ânions (CA) ao final das eletrodialises realizadas para os cinco efluentes sintéticos contendo aditivos.	73

Figura 32 – Concentração de níquel na solução do compartimento do ânodo (An) após as eletrodiálises realizadas para as soluções sintéticas contendo aditivos.	74
Figura 33 – Concentração de níquel ao final das eletrodiálises de soluções sintéticas contendo aditivos de eletrodeposição.	75
Figura 34 – Membranas IONAC após os ensaios de eletrodiálise para estudo do comportamento das espécies inorgânicas do efluente de níquel.	79
Figura 35 – Comportamento do pH das soluções de cada compartimento das eletrodiálises: A. ED9 (NiCl ₂ +NiSO ₄), B. ED10 (NiSO ₄) e C. ED11 (NiCl ₂ +H ₃ BO ₃).	81
Figura 36 – Concentração de níquel observada nos cinco compartimentos de cada uma das células de eletrodiálise dos ensaios ED9, ED10 e ED11. A. Concentração inicial e final de níquel no efluente e concentração final no concentrado de cátions. B. Concentração final na solução do cátodo, do concentrado de ânions, e do ânodo.	83
Figura 37 – Espécies iônicas e possíveis complexos formados na solução de NiCl ₂ e NiSO ₄ tratada na eletrodiálise ED9, com destaque para o intervalo de pH observado no compartimento do efluente durante a eletrodiálise.	84
Figura 38 – Espécies iônicas e possíveis complexos formados na solução de NiSO ₄ submetida à eletrodiálise ED10, com destaque para a região de variação do pH para o efluente durante o ensaio.	85
Figura 39 – Especificação iônica na solução de NiCl ₂ e H ₃ BO ₃ submetida ao tratamento por eletrodiálise na ED11. Destaque para a região de variação do pH da solução durante o ensaio.	86
Figura 40 – Curva corrente voltagem obtida para a membrana catiônica IONAC® MC-3470 na eletrodiálise em célula de cinco compartimentos com a configuração ACAA, para o efluente sintético de níquel.	88
Figura 41 – Triplicata da Curva de Polarização (CP1, CP2 e CP3) obtida para a membrana catiônica IONAC® MC-3470, realizada com três conjuntos de membranas novas para a solução sintética completa (contendo aditivos).	89
Figura 42 – Comportamento da corrente e do potencial da célula e a variação do pH e da condutividade da solução tratada durante a eletrodiálise ED12 para o efluente sintético de níquel contendo aditivos.	90
Figura 43 – Remoção e concentração de Níquel nos compartimentos central e concentrado de cátions respectivamente, durante a eletrodiálise ED12 (21,5mA).	91
Figura 44 – Membranas IONAC® MA-3475 e MC-3470 após 67,75h de eletrodiálise sob aplicação da corrente de 21,5mA.	91
Figura 45 – Concentração de Níquel nas soluções dos eletrodos (Cat e An) e no compartimento concentrado em ânions (CA) durante a eletrodiálise ED12 (21,5mA).	92

Figura 46 – Concentração de níquel removido do efluente durante 308h diálise com Membranas IONAC® MC-3470 e MA-3475 – configuração ACAA.....	94
Figura 47 – Variação do pH das soluções concentrada em cátions e efluente durante 308h de diálise.	95
Figura 48 – Avaliação das membranas MA-3475 e MC-3470 após 308h de diálise: na imagem superior são apresentadas as faces das membranas voltadas ao Cátodo, enquanto que, na parte inferior, as faces voltadas ao Ânodo.	96
Figura 49 – Soluções do compartimento do cátodo das eletrodíálises ED1, ED2MN e ED3 Real e Sintética, respectivamente. (Os volumes variam em função do tempo de ensaio e número de coletas e análises realizadas para as soluções.).....	97
Figura 50 – Espectros obtidos para os aditivos orgânicos aplicados no banho de níquel comercial. (A diluição foi adotada para a obtenção de espectros mais claros.).....	100
Figura 51 – Sobreposição dos espectros dos aditivos e das soluções do cátodo (Cat) das eletrodíálises ED1R e ED1S.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Soluções real e sintéticas submetidas ao tratamento por eletrodiálise.	32
Tabela 2 – Características das membranas SYBRON ® IONAC MC-3470 (Catiônica) e MA-3475 (Aniônica).	35
Tabela 3 – Propriedades das Membranas HYDRODEX® HDX 100 (Catiônica) e HDX 200 (Aniônica) ⁷⁶	35
Tabela 4 – Resumo dos ensaios realizados e principais características:.....	39
Tabela 5 – Concentração, concentração percentual (Cp%) e Extração percentual (Ep%) de Ni nos ensaios de eletrodiálise ED1 para o efluente real e sintético.....	55
Tabela 6 – Concentração, concentração percentual (Cp%) e Extração percentual (Ep%) de Ni nos ensaios de eletrodiálise ED2 para o efluente real e sintético.....	61
Tabela 7 – Extração percentual e taxa de transporte de Níquel durante as eletrodiálises realizadas para avaliação do efeito de cada aditivo no efluente sintético de Níquel.	70
Tabela 8 – Extração percentual, redução da condutividade e taxa de transporte de Níquel durante as eletrodiálises realizadas para avaliação do efeito dos componentes inorgânicos de um banho de níquel.	78
Tabela 9 – Avaliação da eficiência da eletrodiálise nos ensaios realizados no tratamento de diferentes soluções, alterando a configuração da célula, o tipo de membrana e a corrente aplicada.	93
Tabela 10 – Análises quantitativas de DQO, COT e CI para detecção de Matéria Orgânica nas soluções iniciais e finais das eletrodiálises ED1, ED2MN e ED3.	98
Tabela 11 – Caracterização química das soluções do compartimento do cátodo da eletrodiálise ED2MN para efluentes reais e sintéticos, após 365h de ensaio.	101

ABREVIATURAS

- A – Membrana Aniônica
An – Solução do compartimento do ânodo na célula de Eletrodiálise
C – Membrana Catiônica
CA – Solução do compartimento Concentrado em Ânions
Cat – Solução do compartimento do Cátodo
CC – Solução do compartimento Concentrado em Cátions
Cp% – Concentração percentual
 ΔC – Variação de concentração do íon de interesse (mol.L^{-1})
DQO – Demanda Química de Oxigênio
E – Solução do compartimento central (do Efluente)
Ec% - Eficiência de corrente
ED – Eletrodiálise
EDR – Eletrodiálise Reversa
EDTA – ácido etileno di-amino tetra-acético
Ep% - Extração percentual do íon de interesse
F – constante de Faraday (Coulomb (C))
I – corrente elétrica (ampéres (A))
i – densidade de corrente por unidade de área (mA.cm^{-2})
 M_i – Massa da espécie de interesse (mg)
 mS.cm^{-1} – mili Siemens por centímetro
n – valência do íon de interesse
[Ni] – Concentração de Níquel (mg.L^{-1})
t – tempo de ensaio (s)
 τ – taxa de transporte do íon de interesse ($\text{mgA}^{-1}\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$)
V – volume de solução (L)

RESUMO

Os processos galvânicos estão entre as principais atividades industriais que descartam metais no ambiente. Os efluentes gerados contêm alta carga de sais e metais que precisam ser tratados, para a recuperação de produtos químicos e água, possibilitando a preservação de recursos. Neste trabalho, será apresentado o tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel brilhante por eletrodialise (ED) que permite concentrar e extrair níquel e seus sais. Iniciado como estudo de caso solicitado por uma empresa italiana, fabricante de plantas de ED, devido a problemas na operação de um equipamento utilizado no tratamento de efluentes de niquelação de uma empresa do estado de São Paulo, foram avaliados quinze sistemas de eletrodialise e diálise em células de cinco compartimentos que são separados por quatro membranas com área de 16 cm^2 , para o tratamento de soluções reais, efluentes de um processo de eletrodeposição de níquel, e sintéticas, baseadas na composição de banhos comerciais (variando em função da presença ou ausência de componentes inorgânicos ou orgânicos). Foram testados dois tipos de membrana e duas configurações de sistema, sob as mesmas condições experimentais de densidade de corrente, vazão de circulação e temperatura, pelo tempo necessário para verificar a extração e o transporte de níquel. Os ensaios avaliaram a presença de aditivos e o efeito individual de cada componente em solução, além das variações de pH durante a ED sobre a extração percentual de níquel, a eficiência de corrente e o transporte de níquel através de membranas catiônicas e aniônicas. Verificou-se que a aplicação de uma densidade de corrente mais elevada que a corrente limite determinada para o efluente pode prejudicar a extração do metal, pois aumenta a ocorrência de precipitação de níquel nas membranas, exigindo a acidificação do compartimento para desobstrução das membranas e retomada dos parâmetros iniciais de potencial e corrente na célula. Observou-se que, independentemente da presença de algum aditivo, ocorre a passagem de pequeno percentual de níquel através de membranas aniônicas, conferindo à solução concentrada em ânions e ao anólito, coloração esverdeada. Este fato ocorreu independente do tipo de membrana ou configuração do sistema testado, descartando a possibilidade de defeito na membrana. Ensaios realizados apenas com os componentes inorgânicos indicaram que, na presença de sulfato para as condições de concentração de níquel e pH do efluente, há a possibilidade de o níquel formar um complexo com carga negativa. Já os aditivos orgânicos conferiram aos compartimentos concentrado em ânions e do ânodo, elevada DQO ao final da eletrodialise.

ABSTRACT

The galvanic processes are one of the main activities contributors of metal discharges into the environment. The wastewater generated contains high load of salts and metals that must be treated for recovery chemicals and water, saving resources. In this work we introduce the treatment of effluents from bright nickel electroplating baths by electrodialysis (ED) in order to concentrate and extract nickel and its salts. This study was started as a case requested by an Italian company, manufacturer of ED plants, due the problems in the operation of equipment used in the treatment of nickel plating wastewater an enterprise in Sao Paulo, BRA. Fifteen electrodialysis and dialysis systems were evaluated in five compartments cells which are separated by four 16 cm^2 membranes. It was used one real solution (effluent from a nickel electroplating process), and one synthetic based on industrial baths composition (changing according to the presence or absence of inorganic or organic compounds). Two types of membrane and two system configurations were tested and compared under similar operating conditions of current density, flow rate and temperature during the necessary time to check the nickel extraction and transport. The experiment evaluated the presence of additives and the individual effect of each component in solution. In addition, it was verified the influence of changes in pH during the ED on the percentage extraction of nickel, the current efficiency and nickel transport through cationic and anionic membranes. It was found that applying a current density higher than the limit current determined for the effluent may affect the metal extraction because it allows the nickel precipitation in the membranes, requiring acidification to clear the membranes and to recover the initial potential and current parameters in the cell. It was observed that, regardless of the presence of additives, a small nickel percentage passes through anionic membranes, giving to the anions concentrated solution and anolyte a greenish colour. This occurred regardless of the membrane type or system configuration tested, ruling out the possibility of a particular fault in the membrane. Tests made with only the inorganic components indicated that, in the presence of sulfate, for the conditions of nickel concentration and pH effluent, there is the possibility of forming a negatively charged nickel complex. The organic additives gave to anolyte and anions concentrated solution, high COD at the end of electrodialysis.

1. INTRODUÇÃO

Entre os setores industriais que mais contribuem para a poluição ambiental com metais tóxicos destaca-se a galvanoplastia. O processo galvânico é baseado em banhos de eletrodeposição de metais e águas de lavagem e merece destaque devido ao grande volume de efluente líquido gerado, com concentrações prejudiciais de metais como Ni, Cr, Cu, Zn, etc. O consumo de água nestes processos é muito elevado, e os produtos químicos utilizados são onerosos e oriundos de fontes não-renováveis.

Para o tratamento, são aplicadas, convencionalmente, a coagulação e a floculação, com a utilização de grande volume de produtos químicos, que permitem considerável redução da carga poluidora para possibilitar o descarte do efluente tratado. O tratamento, porém, gera o lodo galvânico que, por sua toxicidade, deve ser disposto em centrais licenciadas para tal. Além disso, o descarte de metais no meio ambiente tanto dissolvidos nos efluentes, quanto nas disposições incorretas de lodo galvânico, representa uma séria ameaça aos ecossistemas e à saúde humana. O tratamento convencional, além do consumo de reagentes e de gerar um novo resíduo, não possibilita o reuso da água ou a recuperação dos componentes dos banhos galvânicos. Portanto, tecnologias limpas têm sido desenvolvidas para o tratamento dos efluentes de galvanoplastia como alternativa aos processos de fim-de-tubo.

A tecnologia eletroquímica da eletrodialise está se tornando uma boa alternativa, pois apresenta a vantagem de permitir a recuperação e reutilização de água e de produtos químicos utilizados no processo produtivo. O princípio da eletrodialise envolve a remoção de componentes iônicos de soluções aquosas através das membranas ion-seletivas usando um campo elétrico como força motriz. Estas membranas são utilizadas em células eletrolíticas, permitindo o transporte seletivo de cátions ou ânions.

A eletrodialise já é amplamente aplicada no tratamento de águas de lavagem de processos de eletrodeposição de metais, com destaque para o níquel, inclusive no Brasil. A ocorrência de problemas em plantas industriais de ED e consequente perda de eficiência no tratamento motivam estudos visando melhorias no processo. Neste trabalho, a motivação foi a redução da extração percentual e o transporte de níquel à solução dos eletrodos observada em uma planta de ED aplicada no tratamento de efluentes de níquel de uma empresa galvânica do Estado de São Paulo. O fabricante do equipamento, uma empresa italiana, se reportou ao LACOR buscando sugestões para a solução dos problemas observados.

Visando o gerenciamento dos recursos hídricos e a redução do impacto ambiental das atividades industriais, a eletrodialise será empregada neste trabalho no tratamento de efluentes de níquel brilhante oriundos de um processo de galvanoplastia e de efluentes sintéticos de níquel, para verificar os efeitos de cada componente do banho na extração do metal e, através do monitoramento das soluções de todos os compartimentos do sistema de ED, identificar problemas, compreendê-los e indicar soluções para garantir a eficiência do processo de tratamento.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicação do processo de eletrodialise no tratamento do efluente de eletrodeposição para recuperação do níquel.

2.2. Objetivos Específicos

- Verificar a eficiência do processo de eletrodialise no tratamento do efluente de níquel de galvanoplastia.
- Investigar a influência da configuração do sistema de eletrodialise na remoção de níquel.
- Avaliar o efeito da aplicação de diferentes membranas no tratamento.
- Verificar a influência da presença de aditivos orgânicos no processo de ED.
- Avaliar o efeito da variação do pH do efluente na ED.
- Analisar as condições em que ocorre a precipitação de Ni nas membranas.
- Avaliar o transporte de níquel através de membranas catiônicas e aniônicas em função da composição do efluente.
- Avaliar o efeito da densidade de corrente aplicada na Eletrodialise.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processo de Galvanoplastia

A galvanoplastia — assim denominada em homenagem a Luigi Galvani, médico e inventor italiano que fez estudos sobre eletricidade — é o termo genérico usado para definir técnicas de deposição de finas camadas metálicas por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contém metais¹. As reações eletroquímicas envolvidas não são espontâneas, por isso é necessário fornecer energia elétrica ao sistema para que ocorra a deposição². Por este método se dá a proteção superficial, através de processos eletroquímicos, a determinadas peças, fazendo com que as mesmas tenham maior durabilidade (proteção à corrosão)³, condutividade, soldabilidade² ou para conferir acabamento superficial e efeito decorativo⁴ tanto a peças metálicas, como às de plástico ou porcelana e, para isso, utilizam metais pesados⁵.

O processo contém diversas etapas desde a preparação das peças até o acabamento (Figura 1). A eficiência da eletrodeposição de metais está diretamente relacionada com a limpeza adequada da superfície das peças, que passam por uma sequência de banhos químicos alcalinos (para remoção de óleos e graxas) e ácidos (para remoção de óxidos), seguidos de lavagens com água^{2,5,6}. Após estas etapas, ocorre o recobrimento metálico. A limpeza afeta a adesão, aparência, composição e resistência à corrosão do depósito final⁴.

A eletrodeposição protege por um dos dois mecanismos: como barreira ou por sacrifício. Zinco e cádmio, por exemplo, eletrodepositados sobre aço ou ligas de cobre, sendo mais reativos que estes, agem como ânodo de sacrifício, ou seja, corroem preferencialmente ao metal base. Já o cobre, níquel, cromo e muitos outros metais fornecem apenas proteção por barreira. Eles protegem o metal base apenas enquanto seus filmes estiverem intactos. Se houver defeitos no revestimento, o metal base corrói antes do revestimento⁴.

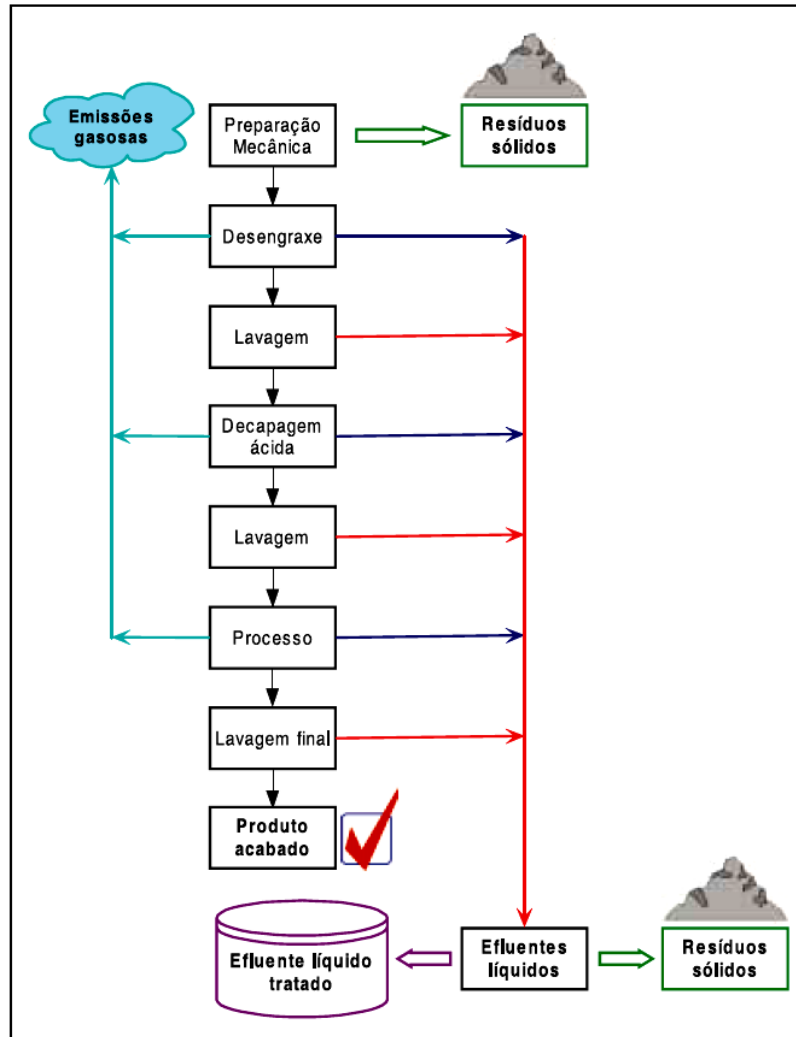


Figura 1 – Fluxograma genérico do processo de tratamento superficial⁷.

3.1.1. O Níquel e seu Processo de Eletrodeposição

O níquel (Ni) é um metal de transição que pertence ao grupo VII da tabela periódica; relativamente abundante na natureza, destaca-se pelo magnetismo que o transforma em um ímã em contato com campos magnéticos^{8,9}. De cor cinza claro, apresenta relativa resistência à oxidação e à corrosão, pelo ataque químico de vários ácidos, bases e da água; porém, é atacado pelos ácidos nítrico e clorídrico e pelo amoníaco⁷.

O níquel é um metal duro e forma ligas de diversas utilizações na indústria. Apesar de ser verificada sua característica carcinogênica em mamíferos, este é um metal amplamente utilizado também nas indústrias de galvanoplastia¹⁰. O níquel é aplicado sobre substratos de aço, ligas de zinco, cobre e suas ligas, e ainda sobre plástico quimicamente metalizado^{4,6,7,8,11}.

A niquelagem é um dos processos de acabamento superficial mais versáteis tendo um vasto espectro de usos que engloba aplicações decorativas, de engenharia e eletroformação¹². É um processo antigo, sendo que as primeiras tentativas de depositar níquel a partir de soluções de seus sais são datadas de 1840, mas apenas em 1916, quando Watts descreveu seu banho de eletrodeposição de níquel, ocorreu a primeira grande mudança na prática de niquelagem¹³. A solução de Watts continua sendo a mais usada hoje em dia.

Existem vários tipos de banhos de níquel¹⁴:

- . Níquel Fosco (Watts)
- . Níquel Brilhante e Semi-brilhante
- . Níquel Alto Cloreto
- . Níquel Sulfamato
- . Níquel Químico
- . Níquel Preto

O banho de níquel tipo Watts é o mais utilizado mundialmente¹⁵, sendo sua composição: sulfato de níquel, com 240 a 310g.L⁻¹, cloreto de níquel, com 40 a 60 g.L⁻¹ e ácido bórico com 30 a 45 g.L⁻¹¹⁶.

A niquelagem consiste na deposição eletrolítica de uma camada de níquel sobre um substrato. Uma corrente contínua é aplicada entre o ânodo (positivo) - de níquel eletrolítico com alto grau de pureza - e o cátodo (negativo). A condutividade entre os eletrodos é fornecida pela solução aquosa de sais de níquel. Quando os sais de níquel são dissolvidos em água, o níquel está presente na solução na forma de íons bivalentes, positivamente carregados (Ni²⁺). Quando a corrente é aplicada, íons de níquel bivalente são convertidos a níquel metálico (Ni⁰) que se deposita no cátodo. O oposto ocorre no ânodo, onde o níquel metálico se dissolve para formar os íons bivalentes (cátions)¹², conforme a reação eletroquímica abaixo e a Figura 2:



Como os íons níquel removidos da solução e depositados no cátodo são reabastecidos pelos íons de níquel formados no ânodo, o processo de niquelagem pode ser operado por longo período de tempo sem interrupção¹².

A quantidade de níquel que é depositada no cátodo é determinada pelo produto da corrente (em ampères) e o tempo (em horas) (Lei de Faraday)⁹. Sob condições ideais, 26,8 A aplicados por 1h depositarão 29,4g de Ni (1,095g/A-h). Se a área sendo galvanizada é

conhecida, a espessura média do revestimento de níquel pode ser estimada (espessura corresponde à razão entre o peso do níquel e o produto entre a área e a densidade do níquel ($8,913\text{gcm}^{-3}$))¹².

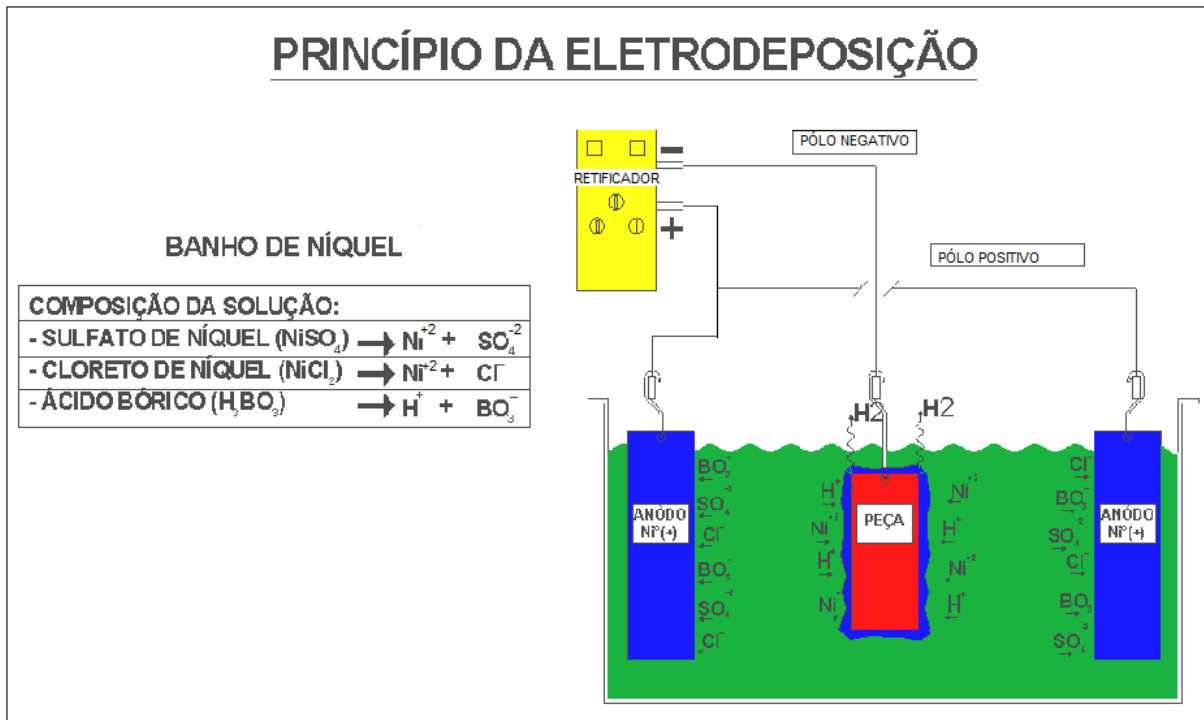


Figura 2 – Representação esquemática e reações envolvidas em um processo de eletrodeposição de níquel¹⁷.

Na prática, uma pequena porcentagem da corrente utilizada é consumida na reação de redução do hidrogênio no cátodo. Portanto, a eficiência do processo de deposição de níquel é menor que 100%, ficando numa faixa de 97%^{7, 12, 14, 18}. Este fato deve ser levado em conta na estimativa de peso e espessura do níquel que será depositado sob condições práticas de eletrodeposição¹². O valor exato dependerá das condições de eletrodeposição: pH, corrente catódica e aditivos.

Já, a eficiência do ânodo é normalmente 100%. Como a eficiência do ânodo excede a eficiência do cátodo por uma pequena porcentagem, a concentração de íons níquel e o pH aumentam conforme o banho é usado.

Um arraste ou “drag out” da solução de niquelagem pode compensar o acúmulo de níquel metal em solução em certa medida, mas em algum momento poderá ser necessário remover parte da solução do tanque de niquelagem e substituir a solução removida por água e outros constituintes¹².

A reação de redução do hidrogênio diminui a concentração dos íons hidrogênio na solução aumentando o pH, causando a hidrólise do níquel e formando uma borra de Ni(OH)_2 . Dessa forma, há a necessidade de um controle frequente do pH com a reposição de ácido para sua correção^{7,12}.

Para evitar variações de pH na superfície da peça a ser depositada durante o processo de niquelagem, o banho é agitado e filtrado constantemente. Se a peça é niquelada em uma solução estagnada, ao iniciar a eletrodeposição, haverá um processo de empobrecimento de íons na interface líquido-peça, reduzindo a velocidade de deposição, causando péssima distribuição da camada, pitting em excesso e depósitos pulverulentos¹⁴.

Os ânodos também devem estar acondicionados em sacos apropriados para evitar que partículas de níquel, que se soltam do ânodo, sejam aderidas na peça, causando aspereza¹⁷. Dessa forma, é comum haver resíduos sólidos provenientes do filtro e dos sacos de ânodos que já não são mais utilizáveis.

O níquel depositado eletroliticamente pode ser fosco ou brilhante, dependendo do banho utilizado. O banho de níquel tem a função de nivelar as imperfeições da peça, permitindo que a deposição posterior apresente excelente aspecto¹⁹. Em ambiente industrial, após a niquelagem é feita uma cromagem, o que evita o embaçamento causado pelo enxofre e aumenta a resistência à corrosão.

3.1.2. Niquelagem decorativa

O níquel é frequentemente aplicado sobre cobre e suas ligas e sob cromo para um acabamento decorativo e o brilho do depósito dispensa polimento posterior. O revestimento pode ser aplicado como simples ou multicamadas. O depósito em multicamadas exige cuidados para garantir a aderência entre elas e apresenta uma ótima resistência à corrosão⁴.

Para fins decorativos os revestimentos são obtidos por eletrodeposição de soluções Watts especiais contendo a adição de agentes orgânicos de diferentes grupamentos químicos^{9,13} como ácidos benzeno dissulfônicos e trissulfônicos, benzeno sulfonamidas, formaldeído e outros²⁰, que modificam o crescimento do depósito de níquel para produzir superfícies totalmente brilhantes e espelhadas, semibrilhantes ou acetinadas, conferindo acabamento protetivo e sem imperfeições¹².

O objetivo de obter revestimentos brilhantes data de 1910, com a adição de sais de cobalto aos banhos de niquelagem, mas não apresentaram muito sucesso na prática. Os

primeiros resultados reais de níquel brilhante foram obtidos em 1936, quando Schlötter adicionou ácidos sulfônicos aromáticos e, paralelamente, Weisberg adicionou cobalto e o íon formiato¹³. O desenvolvimento de soluções de niquelagem semibrilhantes e brilhantes, revestimentos multicamadas e revestimento de cromo microporoso e microfissurado resultaram em grande melhora na aparência e resistência à corrosão de revestimentos decorativos de níquel. Revestimentos decorativos modernos, como o níquel-cromo são brilhantes, altamente nivelados e duradouros¹². O banho de níquel Watts decorativo opera a uma temperatura entre 50 e 70°C, seu pH deve ser mantido entre 4 e 4,5, e demanda agitação (mecânica ou a ar)^{12,13,17,18}. O banho tipo Watts contém, em sua composição básica: sulfato de níquel, cloreto de níquel, ácido bórico e níquel metal.

O sulfato de Níquel (NiSO_4) fornece a maior parte dos íons de níquel na solução. O sal é escolhido, pois é a fonte mais barata de níquel (consideráveis graus de pureza podem ser obtidos comercialmente) e tem o menor efeito sobre as propriedades do depósito de níquel. Sua concentração varia de 150 a 450 g.L^{-1} . Em geral, análises semanais são suficientes para a manutenção da sua concentração dentro dos parâmetros de trabalho, já que o sulfato de níquel não é volátil e os íons sulfato são estáveis nas condições operacionais dos banhos de níquel^{11-14,17,21}.

O Cloreto de Níquel (NiCl_2) é um sal essencial para a corrosão dos ânodos^{11,21}. A concentração mínima é usualmente de 35 g.L^{-1} para corroer a maioria dos tipos de materiais utilizados como ânodos. A corrosão do ânodo é propiciada pelo ânion cloreto, que também fornece uma solução de boa condutividade¹². O íon cloreto também endurece o depósito e pode aumentar sua tensão interna²². A presença de íons cloreto aumenta a difusão dos íons de níquel, portanto, o NiCl_2 permite operação com densidades de corrente catódicas mais altas e melhora o depósito nas áreas de baixa densidade de corrente^{11,14}. Para aplicações requerendo baixa tensão e boa ductilidade, a concentração de cloreto é mantida num mínimo ($\sim 35\text{g.L}^{-1}$).

Nas aplicações onde condutividade é desejada, o cloreto de níquel é mantido em concentrações maiores, em até 150 g.L^{-1} ¹². A manutenção do cloreto de níquel pode ser feita através de adições de cloreto de níquel, de acordo com as determinações analíticas. Se o cloreto de níquel não estiver disponível temporariamente, o teor de cloreto poderá ser mantido, para uma boa corrosão anódica, usando-se ácido clorídrico para o ajuste do pH, em lugar do ácido sulfúrico. Observar que a quantidade de ácido clorídrico será duas vezes maior que a quantidade de ácido sulfúrico utilizado normalmente para o ajuste do pH¹⁴.

Muitas pesquisas têm sido feitas sobre a eletrodeposição de níquel de sistemas cloreto e cloreto/sulfato^{23,24}. Apesar da existência de Cl^- nestes sistemas melhorar a atividade do eletrodo de níquel fosco, aumentar a eficiência de corrente e fortalecer o processo de eletrodeposição de níquel, o gás Cl_2 produzido a partir da ânodo contamina o ambiente e degrada a qualidade do depósito de níquel com alta tensão interna^{22,25}.

O Níquel Metal, também denominado Níquel total equivalente, corresponde ao valor dos íons de níquel combinados do NiSO_4 e do NiCl_2 . Esta concentração afeta a densidade de corrente limite no cátodo. No caso da solução de Watts, com uma concentração de 180 g.L^{-1} de sulfato de níquel (22,3% Ni) e 90 g.L^{-1} de cloreto de níquel (24,6% Ni) deveria ter 62 g.L^{-1} do total do conteúdo de níquel¹². Baixa concentração de níquel metal pode levar a depósitos queimados ou nodulares, enquanto que uma quantidade muito acima do parâmetro recomendado pode ser inadequada, dependendo da densidade de corrente, concentração de cloreto, temperatura ou agitação usada¹⁴.

Peças de geometrias mais complicadas exigem densidades de corrente mais elevadas e conseqüentemente, alta concentração de níquel metal¹¹. Em concentrações mais altas, as impurezas do banho são menos percebidas, mas o ideal é avaliar o banho, levando em conta todos os parâmetros de operação para chegar a uma concentração mais econômica. Com a existência de mais normas para o tratamento de resíduos, a concentração de níquel é geralmente mantida em concentrações mais baixas, visando reduzir a quantidade de resíduo a ser tratado ou descartado.

O Ácido Bórico (H_3BO_3) é normalmente utilizado como tampão, aplicado com a finalidade de se reduzir a variação do pH. Seu efeito tamponante se verifica principalmente na interface cátodo/banho, onde ocorre de forma mais acentuada o aumento do pH devido ao consumo de íons H^+ com formação de H_2 ¹¹. Sendo um ácido fraco, ele se mantém na solução como uma mistura de íons borato e ácido bórico não dissociado. Quando os íons hidrogênio são removidos pela sua redução, o ácido bórico, não dissociado, dissocia-se mantendo o pH. Quando há adição de ácido, íons borato se combinam com íons hidrogênio adicionais, formado ácido bórico não-dissociado⁷. Deve ser periodicamente analisado e mantido em torno de 45 g.L^{-1} , a fim de evitar problemas de queima nas áreas de alta densidade de corrente, descascamento, depósito casca de laranja, e pitting¹⁴. O ácido bórico exerce também efeito benéfico no brilho e ductilidade¹². Seu melhor desempenho se dá na faixa de pH entre 4 e 6¹¹.

A redução do íon hidrogênio não apenas diminui a eficiência da corrente no cátodo, mas também degrada a morfologia da superfície niquelada com a formação de pitting, da

evolução e adesão do gás hidrogênio. Isso por duas razões: o hidrogênio tem um sobrepotencial menor que o níquel, tanto que a tendência dos íons hidrogênio é formar gás mais facilmente na eletrodeposição de níquel²²; de outro lado, o eletrólito contendo sulfato tem má propriedade molhadora sobre o cátodo, e o gás hidrogênio pode ficar sobre a superfície do cátodo, aderido de forma estável, sendo difícil removê-lo²⁶. Para prevenir a formação de pitting sobre o depósito de níquel, alguns aditivos são empregados no processo de eletrodeposição de níquel²².

Em banhos comerciais de deposição de metais (Zn, Ni, Cr), normalmente são adicionados compostos orgânicos, com a finalidade de melhorar as propriedades do depósito final²⁷, pois de um banho de níquel contendo apenas a formulação básica (sulfato e cloreto de níquel e ácido bórico), são obtidas camadas com granulação grosseira, foscas, de baixa dureza e com alta ocorrência de pites¹¹. Conforme o efeito, os aditivos recebem diferentes denominações, destacando-se o molhador, o nivelador e o abrillantador, cuja atuação e funções são descritas a seguir.

O principal efeito dos agentes molhadores é sobre a tensão superficial do banho, reduzindo a tensão interfacial do eletrólito sobre a superfície do cátodo (a tensão de adesão na interface líquido/peça). O molhador (também chamado humectante) previne a adesão de alguns colóides que são formados no filme sobre o cátodo e também de bolhas de hidrogênio sobre o cátodo, caracterizando-se como um “agente anti-pitting”²⁸. Em banhos de eletrodeposição de níquel brilhante a tensão superficial é geralmente mantida em torno de 35 dinas.cm⁻¹ ^{13,17,29}. O primeiro molhador proposto foi o lauril sulfato de sódio, aplicado em 1941 por Waite e Martin; atualmente estão em uso alcoóis sulfatados, álcool éter sulfato e aryl sulfonatos alquil-substituídos, ésteres de ácido sulfúrico e fosfórico e aminoácidos¹³.

No processo de eletrodeposição, geralmente, a qualidade do acabamento superficial é atribuída a duas propriedades dos banhos, o nivelamento (micro-penetração) e o abrillantamento¹¹.

Aditivos niveladores são compostos orgânicos que promovem depósitos uniformes diminuindo a rugosidade superficial do material (peça). A adição de niveladores aos banhos eletrolíticos permite atenuar ou eliminar as microirregularidades superficiais presentes no substrato¹³, pois diminuem a taxa de deposição em saliências, e não em depressões; podem também codepositar-se, ou seja, são consumidos no cátodo. Seu excesso prejudica o brilho e nivelamento do depósito^{17,26}. Agentes que conferem elevado grau de nivelamento são compostos de amônia quaternária, derivados do acetileno, amins, derivados de piridina e

quinolina, compostos acetileno-benzeno, entre outros. Um aditivo tradicionalmente empregado como nivelador em banhos de eletrodeposição de níquel é a sacarina^{13,30}.

Já a adição de abrillantadores atribui um depósito brilhante auxiliando no acabamento superficial do depósito. Abrillantadores são niveladores poderosos que tornam a camada o mais plana possível, para que possa refletir a luz adequadamente, dando a visualização do brilho. Seu excesso pode causar descasque ou formação de trincas. Compostos típicos que apresentam também propriedades niveladoras são o coumarin e o 1-4, butinodiol^{13,17}.

Os primeiros aditivos orgânicos usados foram ácidos aryl sulfônicos, por Schölter em 1927. Após 1945, muitos abrillantadores foram descobertos. Estes aditivos são classificados como abrillantadores primários e abrillantadores secundários (formadores de brilho). Em alguns casos, eles não são claramente classificados, é o caso dos ácidos aryl sulfônicos, ácidos sulfínicos e do 1,4-butinodiol¹³. Geralmente, os aditivos contêm tanto sulfonatos quanto grupos insaturados. Por causa da cadeia de insaturados alifáticos (C=C) esta classe de sulfonatos é híbrida e age como abrillantador primário e secundário¹⁸.

Estes aditivos devem ser capazes de formar revestimentos totalmente brilhantes sobre um substrato fosco, mesmo numa camada de pequena espessura. Para atender este requisito, os aditivos devem apresentar, no mínimo, um baixo poder de nivelamento. Assim, um abrillantador poderá incluir uma mistura de compostos onde um aditivo age especificamente como abrillantador, enquanto o outro é um nivelador eficiente¹³.

É natural que uma solução contendo muitos aditivos diferentes será mais difícil de controlar, pois os constituintes podem ser consumidos em taxas diferentes, resultando na variação das concentrações ótimas de trabalho, por isso, a tendência para as soluções de níquel brilhante é que seus aditivos sejam passíveis de controle via análises e que apresentem considerável estabilidade química¹³.

Quanto ao mecanismo de atuação, a adsorção dos aditivos orgânicos é o processo mais importante que ocorre durante a deposição do revestimento de níquel brilhante. Os aditivos são adsorvidos na superfície do níquel e como um resultado, as moléculas polares formam uma camada de adsorção no cátodo. Esta camada aumenta a polarização e inibe a deposição de níquel. Assume-se que os efeitos da inibição limitam o tamanho de grão do níquel depositado. Sobre o cátodo, uma parte dos aditivos orgânicos é incluída ao depósito de níquel, enquanto parte é perdida pela decomposição ou pela migração. Ao mesmo tempo em que o aditivo é adsorvido, a dessorção também ocorre. Não apenas a molécula do agente aditivo está adsorvida na superfície do cátodo, mas ocorre também a adsorção de produtos

intermediários que podem ser formados pela redução, hidrólise, hidrogenólise ou hidrogenação¹³.

3.1.3 Geração de Efluentes

Os processos galvânicos são baseados em banhos de deposição de metais e águas de lavagem e empregam grande volume de água em banhos de desengraxe, na composição do banho eletrolítico e principalmente para lavagem/enxágue de peças eletrodepositadas^{31,32,33}. O banho de níquel brilhante adequadamente monitorado quanto à concentração de sais e aditivos, filtrado e tratado para a remoção de impurezas, necessita apenas de reforços de seus componentes e não é descartado.

A grande preocupação em relação aos efluentes gerados em maior volume, nas etapas de lavagem, é em função da elevada carga poluidora devida, principalmente, à concentração de metais (Ni, Fe, Cu, Cr, Zn) e ainda compostos orgânicos, como os solventes e desengraxantes, que são tóxicos mesmo em baixas concentrações em água³². Devido às diferentes características, efluentes misturados podem ser mais tóxicos que soluções simples de cada metal em concentração mais elevada.

Em particular, níveis elevados do íon Ni²⁺ podem causar vários efeitos agudos e crônicos à saúde humana afetando, principalmente, idosos e crianças, originando problemas gastrointestinais e de pele³⁴. O níquel é um metal tóxico, e seus compostos, como o sulfeto de níquel (NiS), são suspeitos de causar câncer. Efluentes da indústria de eletrodeposição de níquel, têxtil, e resultantes da lavagem em etapas de remediação de solos contaminados com níquel podem conter mais de 1000 mgL⁻¹ de níquel³⁵.

O elevado potencial poluidor da indústria galvânica se deve, além da presença de metais, pela ocorrência de descarte indevido, e sem tratamento, de efluentes e resíduos caracterizados pela presença de sólidos suspensos, substâncias orgânicas, óleos e graxas entre outros contaminantes³².

Principalmente em função da poluição ambiental causada por efluentes contendo metais, a legislação ambiental tem se tornado cada vez mais restrita. Por exemplo, o nível aceitável de níquel no efluente para descarte é de 2mgL⁻¹ no Brasil, de acordo com a Resolução Nacional, CONAMA 357/2005³⁶, mas cada unidade federativa e os municípios podem, em suas regulamentações ambientais, restringir este limite, como no caso do estado

do Rio Grande do Sul, que através da Resolução CONSEMA 128/2006³⁷, define como limite máximo, a concentração de 1mgL^{-1} de níquel no efluente.

A remoção de níquel para atingir os parâmetros definidos para descarte é difícil³⁵, por isso, vários processos de tratamento vem sendo sugeridos para a remoção de níquel de efluentes aquosos além da precipitação química^{32,46,38,39} como a adsorção em carvão ativado³³, zeólitas trocadoras de íons⁴⁰, resinas quelantes ou trocadoras de íons^{41,42}, bioadsorção^{10,43,44}, filtração por membranas^{33,45,46,47}, ou ainda, processos eletroquímicos de eletrodialise^{35,42,48}, eletrólise^{49,50}, eletrodeionização^{35,51}, entre outros.

3.2. Tratamento de efluentes galvânicos

3.2.1. Métodos físico-químicos para o tratamento de efluentes contendo níquel

3.2.1.1. Precipitação química

Nos processos de tratamentos de superfície da indústria metalmeccânica, o tratamento de efluentes convencional é o mais utilizado. A precipitação química é amplamente empregada para remoção de metais de efluentes inorgânicos. Após o ajuste de pH para condições básicas (pH10), os metais dissolvidos são convertidos a uma fase sólida insolúvel, e o níquel precipita sob a forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, graças à adição de agentes precipitantes, como o NaOH e CaO ^{38,39}.

O ajuste de pH é o principal parâmetro para melhorar a remoção de metais por precipitação química. O processo é eficiente no tratamento de soluções contendo concentrações de metais tão elevadas quanto 1000mgL^{-1} ⁴⁶. É utilizado principalmente por sua simplicidade, por não demandar equipamentos caros, e caracteriza-se como um método popular para a remoção de metais de efluentes contaminados.

Porém, entre as desvantagens do tratamento físico-químico convencional, destaca-se o grande volume de lodo galvânico gerado. Classificado como resíduo perigoso, necessita de descarte adequado em centrais de disposição de resíduos industriais, representando um alto custo, pois o valor de disposição soma-se ao valor dispensado para adquirir a grande quantidade de metais que está sendo descartada no lodo. Além disso, tratamentos prévios e adição de outros produtos químicos são necessários para a remoção de agentes complexantes, que inibem a precipitação dos metais em solução^{39,52,53}.

Em geral, o efluente tratado não atinge os limites mais restritivos fixados por regulamentações locais e mundiais, como as da US EPA que define uma concentração de níquel inferior a 1mgL^{-1} em efluentes⁴⁶, por isso, são necessários tratamentos adicionais para atender aos padrões de descarga fixados.

Lin *et al* (1998)³⁹ avaliaram o efeito da presença de agentes complexantes na precipitação de níquel com CaO, e verificaram redução na eficiência quando da presença de complexantes fortes como o EDTA e tartarato, pois estes formam complexos negativamente carregados, então, a reação com o radical hidroxila é prejudicada, e o Ni permanece em solução. Seus estudos indicaram que a presença de Ca^{2+} e principalmente de Fe^{3+} auxiliam na desestabilização desses complexos, permitindo maior remoção de níquel.

Pesquisas com a adição de agentes complexantes como a dimetilglioxima³⁸ indicaram a redução do pH para a precipitação do níquel (de pH 10 para pH 8,5), e eficiência superior na remoção de níquel, atingindo 96,3%, apresentando-se como alternativa complementar ao tratamento convencional apenas com a adição de NaOH.

A coagulação-floculação também pode ser aplicada para tratar efluentes contaminados com metais pesados. O processo de coagulação desestabiliza as partículas coloidais pela adição do coagulante e resulta em sedimentação. Para aumentar o tamanho da partícula, a coagulação é seguida de floculação. A técnica inclui o ajuste de pH e envolve a adição de sais de ferro e alumínio como coagulantes, para superar as forças repulsivas entre as partículas. A coagulação-floculação é eficiente para concentrações de metais menores que 100mgL^{-1} e acima de 1000mgL^{-1} , o lodo formado é mais estável que na precipitação química, porém o custo do processo é maior em função do maior consumo de produtos químicos, aumentando também, a geração de lodo⁴⁶.

O efluente tratado, após a separação do lodo galvânico, apresenta grande carga de sais em função dos produtos adicionados no processo de tratamento, impossibilitando, na maioria dos casos, o reuso deste na linha galvânica e, atendendo os requisitos para o descarte de efluentes, este é lançado na rede pública.

A inserção de tecnologias limpas pode minimizar, ou até eliminar os resíduos gerados no processo de tratamento¹¹, permitindo a recuperação de água e de metais, preservando recursos, economizando água e energia e reduzindo a necessidade de áreas para aterros industriais. Entre estas tecnologias, temos a concentração à vácuo, as resinas de troca iônica e processos de membranas e eletroquímicos, entre eles a eletrodialise.

3.2.1.2. Adsorção

A adsorção tem se tornado uma alternativa no tratamento de efluentes contaminados com metais. Seu princípio baseia-se em um processo de transferência de massa em que uma substância é transferida da fase líquida à superfície de um sólido e se liga a esta por interações físicas e/ou químicas. Os materiais utilizados como adsorventes tem grande área superficial e alta capacidade de adsorção e reatividade superficial⁴⁶.

Na remoção de níquel e outros metais de soluções aquosas são empregados adsorventes como o carvão ativado³⁴, biomassas como a alga marinha *Sargassum wightii*⁴³, plantas acumuladoras de metais pesados, como *Alyssum bertolinii* e *A. musale*, que acumulam até 10% de Ni em massa seca (espécie esta conhecida como hiperacumuladora de níquel)⁵⁴, biomassa seca de macrófitas aquáticas⁵⁵, quitosana⁵⁶, serragem⁵⁷, entre outros.

Entre os métodos convencionais utilizados na remoção de metais de efluentes, a adsorção com carvão ativado tem se mostrado eficiente quando a concentração de metais em solução é baixa, entre 1 e 100mgL⁻¹. O carvão ativado é o material adsorvente mais popularmente empregado na remoção de poluentes de efluentes, mas seu uso em larga escala ainda é restrito em função do alto custo³⁴.

Tendo em vista a crescente demanda por carvão ativado, novos materiais são continuamente estudados como precursores para a produção sustentável deste adsorvente. A eficiência dos carvões ativados obtidos destes novos precursores para a remoção de metais é avaliada em ensaios em batelada. Entretanto, adsorção com carvão ativado para tratamento de efluentes em larga escala geralmente é realizada em colunas de leito fixo, sendo necessária, portanto, a avaliação do adsorvente por ensaios em batelada e contínuos.

Nabarlitz *et al* (2012)³⁴ compararam um carvão ativado preparado a partir de um novo precursor lignocelulósico e um carvão ativado comercial, quanto à adsorção de níquel nos modos batelada e contínuo. Os ensaios indicaram a alta eficiência do novo material na adsorção de níquel de efluentes com concentrações de até 30ppm do íon metálico, sendo viável para reuso após a regeneração, desde que ocorra uma segunda etapa de regeneração com NaOH (a primeira etapa se dá com uma solução de HCl, e a sequência com NaOH visa a neutralização do material sorvente).

3.2.1.3. Concentração à vácuo

O uso de evaporadores à vácuo visa proporcionar um método de tratamento economicamente viável e ambientalmente vantajoso de concentração de águas por meio de destilação. Desta forma, o volume de líquidos a serem tratados ou recuperados é reduzido. Além disso, a água destilada obtida neste tratamento pode retornar e ser reaproveitada nos processos galvanicos, da mesma forma que o concentrado⁵⁸.

O sistema de evaporação baseia-se na combinação de duas técnicas que permitem uma notável facilidade de instalação e de controle com baixo consumo energético, representados por: bomba de calor e vácuo. O processo de ebulição à vácuo utiliza exclusivamente energia elétrica que, mediante ciclo frigorífico, permite uma destilação a custo moderado⁵⁸.

A evaporação das águas de lavagem do banho de níquel brilhante ocorre a temperaturas inferiores a 50°C, reduzindo o risco de prejuízo à estabilidade química dos aditivos orgânicos. Apesar do custo relativamente elevado do equipamento, a possibilidade de reutilização do concentrado e da água recuperada representa grande economia, tanto na linha galvanica, quanto na estação de tratamento de efluentes, com a redução do volume de efluentes a tratar.

3.2.1.4. Resinas de Troca Iônica

A Troca Iônica é uma técnica bem estabelecida para a purificação de água potável, bem como amplamente utilizada para recuperação e remoção de substâncias perigosas em baixas concentrações, como os metais, em efluentes de indústrias de processos químicos.

As resinas de troca iônica são materiais poliméricos sintéticos, em geral, e possuem sítios ativos capazes de reagir com cátions ou ânions em solução. São seletivas e permitem uma reação química reversível de substituição de íons da coluna por íons da solução. Para um tratamento mais eficiente, o sistema de pode apresentar uma sequência de colunas/leitos com resinas catiônicas e aniônicas alternadamente, para reduzir a carga iônica e permitir o reuso do efluente tratado com uma qualidade superior⁵⁹.

Riani (2008)⁵⁹ obteve remoções superiores a 90% para o níquel no tratamento de águas de lavagem de galvanoplastia contendo Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , e Zn^{2+} , para uma concentração inicial de Ni de $3,7\text{mgL}^{-1}$.

Juang *et al* (2006)⁵³ investigaram a remoção de Ni^{2+} de um efluente sintético de eletrodeposição de níquel usando uma resina ácido-forte em leitos fixos. Além de NiSO_4 , o efluente continha NH_4Cl e ligantes aniônicos NaH_2PO_4 e citrato. Foram avaliadas diversas condições de pH, concentração de Ni, volume do leito e fluxo da solução. A remoção do níquel varia de acordo com as condições analisadas, porém, a presença de ligantes aniônicos fortes pode prejudicar o processo de troca iônica, uma solução indicada é a de aumentar o tempo de contato entre a solução e a resina, reduzindo o fluxo ou aumentando o tamanho do leito, visto que, os grupos sulfonatos das resinas competem com outros ligantes em solução, como o citrato, na atração de Ni^{2+} .

Trocadores iônicos naturais, como as zeólitas, também são avaliados⁶⁰. Para a escolécita, a retenção de níquel foi de aproximadamente 40%, mesmo variando a concentração, o pH e a temperatura, e este valor inferior ao obtido para Cr^{3+} e Cd^{2+} indica a influencia da elevada energia de hidratação do níquel, que dificulta a remoção de suas águas.

3.2.1.5. Tecnologias com membranas: nanofiltração, ultrafiltração e osmose reversa.

Tecnologias avançadas com membranas têm se tornado cada vez mais atrativas para o tratamento de efluentes na indústria galvânica, em função de sua alta eficiência, facilidade de operação e baixos custos, além de dispensar a adição de produtos químicos. A pressão é a força propulsora que possibilita a passagem das espécies através da membrana. Vantagens como a recuperação de água com qualidade para reuso no processo, e obtenção de uma solução concentrada que pode ser recuperada motivam estudos em escala laboratorial e aplicação em sistemas industriais⁴⁶.

Quin *et al* (2004)³³ realizaram o tratamento e reciclagem de águas de lavagem de processos de níquel químico: em estudos prévios, a água de lavagem final foi submetida à nanofiltração (NF) para a recuperação de água. Outros testes foram realizados em escala laboratorial e piloto com um processo integrado de ultrafiltração e osmose reversa (UF/OR) para tratar uma solução composta de todas as águas de lavagem do processo (após o banho de desengraxe alcalino, ativação ácida e todas as águas de lavagem após a niquelação) para avaliar a recuperação de água dos efluentes combinados. A UF, como pré-tratamento, forneceu 90% de recuperação de água. A água após UF foi submetida à OR, obtendo-se 75% de recuperação de água. Em planta piloto, a água produzida foi de qualidade superior às

águas de abastecimento ($<95\mu\text{S}/\text{cm}$) e ao final do tratamento a taxa de recuperação foi de 67,5%, as águas de lavagem foram substituídas, sem prejuízos ao processo, pela água tratada.

3.2.2. Métodos eletroquímicos de tratamento de efluentes contendo níquel

A recuperação eletroquímica de níquel de águas de lavagem é de interesse devido à quantidade de metal puro que pode ser recuperado para reciclagem ou reuso no próprio processo, sem a necessidade de gerar lodo para disposição e regeneração de resinas de troca iônica saturadas^{49,61}. Os únicos problemas com tratamentos eletroquímicos para águas de lavagem de indústrias de eletrodeposição são as baixas concentrações de espécies eletroativas e a baixa condutividade devido à falta de um eletrólito de suporte e o pH relativamente alto⁶¹.

Entre os métodos empregados no tratamento de efluentes galvânicos para recuperação de níquel, podem ser citados: a eletrólise, a eletrólise com membranas^{35,46,49} (também chamada de eletro-eletrodialise), processos eletroquímicos combinados com resinas de troca iônica^{35,42,51} e etapas de filtração^{50,62} e a eletrodialise^{48,63,64,65}, que será avaliada neste trabalho, e será apresentada no item 3.3.

A técnica de eletrólise com membrana (EM) ou eletro-eletrodialise é um processo químico dirigido pelo potencial elétrico e pode ser empregado na remoção de impurezas de águas de lavagem de processos de eletrodeposição. Se o cátodo utilizado for um metal o processo caracteriza-se como uma eletrorrecuperação ou então aplicam-se cátodos de elevada área superficial, como carbono e eletrodos tridimensionais (eletrólise 3D), para a deposição do metal da solução. Quando o potencial elétrico é aplicado ao sistema, reações de oxidação ocorrem no ânodo, com liberação de O_2 , e de redução ocorrem no cátodo, onde os íons metálicos se depositam, com liberação de H_2 ^{32,46,61}.

Recuperação de 90% de níquel foi obtida na aplicação de eletrólise no tratamento de efluentes sintéticos de banhos de eletrodeposição com concentração inicial de níquel de 2gL^{-1} ⁶⁶, entretanto a eletrólise (com ou sem membranas) foi caracterizada por um elevado custo energético, o que inviabiliza a técnica em comparação à precipitação eletroquímica, por exemplo^{46,66}.

O alto custo energético da eletrólise com membrana é devido à dificuldade em trabalhar com soluções muito diluídas, em função da baixa concentração do metal. No caso do níquel, a redução da água ocorre preferencialmente em meio ácido, competindo com o níquel, e a evolução do hidrogênio ocorre durante a deposição do metal. Quando o níquel está

depositado no cátodo, dois prótons são formados no ânodo, o que acidifica o eletrólito intensificando a evolução de hidrogênio. Por isso, a realização da eletrólise em meios tamponados ou com um complexante de cátions (como a amônia) pode reduzir o problema, ainda assim, a eficiência de corrente do processo para recuperação de níquel é muito baixa^{32,50}.

Najau e colaboradores⁶¹, visando reduzir íons níquel efluentes industriais de um processo de eletrodeposição de níquel sobre um eletrodo 3D poroso e um eletrodo rotativo, empregando a eletrólise com membrana. O maior problema observado foi a formação de precipitado de níquel sobre a membrana. Já o uso do eletrodo tridimensional não apresenta vantagens, pois com a deposição de níquel, comporta-se como cátodo planar. O trabalho sugeriu o uso da eletrodialise como mais adequado, visto que, na ED, recupera-se uma solução concentrada em níquel que pode ser adicionada ao banho de eletrodeposição.

A principal diferença entre a eletrólise com membrana e a eletrodialise é que, na eletrólise, o objetivo é a recuperação do metal de interesse por eletrodeposição no cátodo, enquanto que, na eletrodialise, a intenção é recuperar os íons de interesse na forma de uma solução concentrada passível de reutilização no processo produtivo. Quando, em eletrólise, é inserida a membrana, a intenção é separar os produtos gerados na hidrólise da água que ocorre nos eletrodos, neste caso, o H^+ liberado no ânodo, que acidifica o eletrólito, favorecendo a permanência do íon metálico em solução.

3.3. Eletrodialise

Um dos principais processos de separação por membranas aplicado comercialmente é a eletrodialise (ED)⁶⁷. A eletrodialise é um processo de separação de massa em que membranas eletricamente carregadas e uma diferença de potencial são usadas para separar espécies iônicas de uma solução aquosa e outros componentes sem carga, envolvendo, portanto, a separação e concentração de eletrólitos com base na eletromigração de íons através de membranas de troca iônica seletivas para cátions (+) (membranas catiônicas – C) e ânions (-) (membranas aniônicas – A)^{31,32,46,48,49,64,68,69,70}.

3.3.1. Montagem de um sistema de eletrodialise

O sistema mais comum de eletrodialise é baseado no princípio de membranas catiônicas e aniônicas alternadas em células de vários compartimentos, organizadas em sistema do tipo filtro-prensa, com os eletrodos (Cat e An) situados nas extremidades do *stack*, em contato com uma solução de alta condutividade para lavagem dos eletrodos^{52,71}. A Figura 3 traz uma representação esquemática de um sistema de eletrodialise.

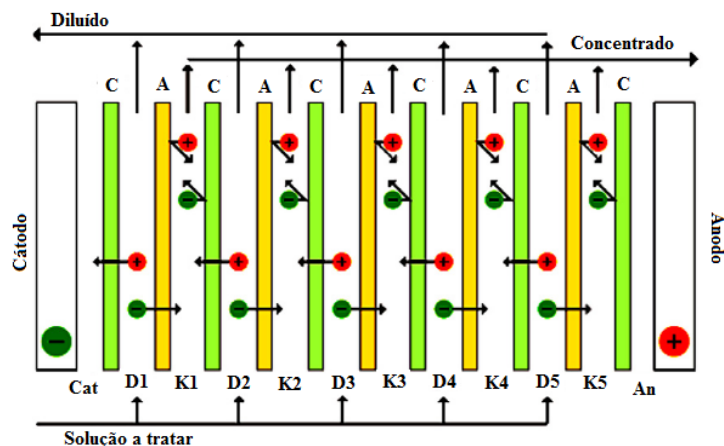
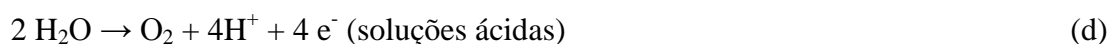


Figura 3 – Princípio da Eletrodialise⁷². C – Membrana Catiônica, A – Membrana aniônica, D – compartimentos diluídos (entrada de efluente), K – compartimentos concentrados.

Quando a corrente elétrica (ou potencial) é aplicada nos eletrodos da célula de eletrodialise, o fluxo de cátions se dá através da membrana catiônica até o cátodo, e esta membrana impede o fluxo de ânions. Para estes, ocorre o oposto, através da membrana aniônica⁷³. Formam-se, então, soluções concentradas em íons, enquanto outras se tornam diluídas.

Os compartimentos que estão em contato com os eletrodos são, normalmente, independentes e não estão em contato com as soluções de trabalho, visando minimizar os efeitos das reações que ocorrem no cátodo e no ânodo sobre o desempenho do processo. No cátodo, a reação mais comum é a de formação de H₂ ((b) e (c)). Enquanto que, no ânodo, ocorre a reação de formação de O₂ ((d) e (e)).



Normalmente, nos compartimentos dos eletrodos, são utilizadas soluções de Na₂SO₄, NaOH e H₂SO₄ por apresentarem alta condutividade elétrica e não formam produtos de reação indesejáveis⁷⁴.

3.3.2. Membranas íon-seletivas

As membranas íon-seletivas aplicadas em eletrodiálise são muito semelhantes às resinas de troca iônica. A diferença entre membranas e resinas está associada às necessidades mecânicas de cada processo: enquanto as resinas são dimensionalmente instáveis e mecanicamente fracas, as membranas são sistemas sólidos reforçados por um material polimérico sintético que confere a estabilidade e resistência à pressão resultante do fluxo das soluções na eletrodiálise. A sua principal característica é de diferenciar a permeação e migração de uma substância em função das cargas das membranas e das substâncias^{68,75,76}.

As propriedades necessárias para a aplicabilidade das membranas em eletrodiálise incluem: alta seletividade e permeabilidade iônica, baixa resistência elétrica, estabilidade e resistência ao ambiente e temperaturas elevadas, estabilidade química em uma ampla faixa de pH (entre 1 e 10) e na presença de oxidantes e apresentar longa vida útil^{64,68}.

3.3.3. Aplicação e avaliação da técnica de eletrodiálise

A tecnologia de eletrodiálise foi desenvolvida após a II Guerra Mundial, e suas primeiras aplicações estão relacionadas à dessalinização de água e produção de água potável. O desenvolvimento da técnica possibilitou a sua aplicação nos processos das indústrias de alimentos, fármacos e química, bem como na biotecnologia e tratamento de efluentes^{63,68}. Na indústria, este processo de separação pode ser utilizado para concentrar soluções iônicas, deionizar soluções salinas e separar espécies iônicas e não-iônicas^{31,32,46,48,49,64}.

A eficiência da ED é identificada por duas grandezas: a extração percentual e a eficiência de corrente. A extração percentual de cada espécie iônica da solução é calculada usando a seguinte expressão³¹.

$$Ep\% = [(M_i^0 - M_i^f) / M_i^0] \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde M_i é a massa da espécie i e o subscrito 0 e f corresponde ao tempo inicial e final do ensaio.

Já a eficiência de corrente pode determinar a relação entre a corrente aplicada, o consumo de energia e o transporte iônico. A equação 2 representa a razão entre a quantidade de íons de interesse transferidos e a quantidade total de íons a transferir⁴⁸:

$$Ec\% = n.F.V.\Delta C/I.\Delta t \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde n é a valência do íon (para o níquel, $n=2$), F é a constante de Faraday (96.500C), V é o volume de eletrólito (L), ΔC é a variação da concentração de mols (mol.L^{-1}) transferidos durante o tempo de ensaio, Δt (em segundos) e I é a corrente aplicada (A).

Na aplicação da eletrodialise há vários parâmetros importantes que estão diretamente relacionados ao design do processo e que têm forte influência no desempenho técnico e econômico da ED, como a densidade de corrente limite, a resistência elétrica do *stack* e perdas de pressão hidrodinâmica no fluxo de solução. Os problemas operacionais podem ser causados pela polarização por concentração, fouling nas membranas e transporte de água através das membranas devido a efeitos de eletrosmose⁶⁸.

Como a eletrodialise é uma técnica bem estabelecida no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais Metálicos (LACOR), dispensa-se, neste momento, uma descrição mais aprofundada sobre a ED e problemas operacionais, que serão discutidos na apresentação dos resultados.

Entre os estudos já desenvolvidos no LACOR, destacam-se, desde a preparação de membranas^{73,75} até a aplicação de membranas produzidas e comerciais no tratamento de efluentes industriais diversos por eletrodialise^{31,69,71,73-77,78,79,80}, associada ou não a outras tecnologias como a fotoeletrooxidação^{69,77} e a nanofiltração⁷⁷, e variantes da ED, como a eletrodialise reversa (EDR)⁷⁶, além de estudos sobre o transporte iônico através das membranas utilizando a técnica de cronopotenciometria^{74,81,82}.

Entre as vantagens do uso da técnica de eletrodialise, destaca-se^{67,68}:

- Não é necessário o uso de reagentes em comparação aos tratamentos convencionais.
- Substâncias iônicas dissolvidas que não podem ser separadas por tratamentos convencionais são removidas na ED.
- O eletrólito pode ser concentrado em até 20% ou mais.
- Os diluídos podem ser obtidos com concentrações inferiores a 100ppm.
- Pode ser obtida uma razão concentrado/diluído de ~100.
- Nanoeletrólitos podem ser separados por exclusão, ou não ser afetados na ED.
- As membranas de troca iônica são duráveis.

- Alta eficiência de corrente pode ser alcançada.
- Diferente das resinas de troca iônica, não é necessária a regeneração periódica.
- Íons multivalentes e complexos podem ser rejeitados.
- Centenas de pares de membranas podem compor o stack com apenas um par de eletrodos.
- Permite o processo contínuo e com alta taxa de fluxo.
- O tratamento de efluentes ocorre sem que o poluente mude de fase.
- Processos híbridos podem otimizar o tratamento e aumentar a eficiência da separação. Por exemplo, a inserção de resinas de troca iônica entre membranas, a adoção de uma configuração de membranas que permita a eletrodeposição do metal removido da solução diluída no cátodo selecionado para tal.

3.3.4. Eletrodialise no tratamento de efluentes e banhos galvânicos

Uma das aplicações mais importantes da técnica de eletrodialise em sistemas de tratamento de efluentes é o processamento de águas de lavagem da indústria galvânica, onde permite uma reciclagem completa da água tratada e dos íons concentrados durante o tratamento, conforme indicado na Figura 4.

Possui uma grande vantagem em comparação às colunas de troca iônica e à osmose reversa, pois as membranas de ED são mais estáveis à temperatura e pH das soluções, e o fluxo concentrado em íons e pode alcançar concentrações maiores. Em relação à eletrólise, onde o metal a recuperar é depositado no eletrodo, a vantagem da ED está na recuperação de uma solução rica em metais que pode ser adicionada ao banho em operação, enquanto que o metal depositado precisa ser dissolvido para retornar ao banho. Entre as limitações da ED para soluções galvânicas, não é possível recuperar os componentes aditivos dos banhos, em geral, compostos orgânicos, se estes não estiverem ionizados⁶⁸.

A recuperação de níquel de águas de lavagem de processos de eletrodeposição por ED permite o reuso dos sais de níquel e da água. A seguir, são apresentados brevemente, estudos e resultados obtidos no tratamento de soluções reais e sintéticas de banhos de níquel Watts, níquel químico e suas águas de lavagem.

Os primeiros trabalhos que demonstraram o sucesso da aplicação da eletrodialise para efluentes e banhos contendo níquel são datados de 1972⁸³, e vêm motivando a aplicação industrial e pesquisas para aumentar a eficiência do tratamento. Tison e Mikhail (1982)⁸⁴

avaliaram a ED sob baixa corrente elétrica para recuperar e reciclar níquel (e seus sais) de efluentes diluídos. Em uma célula de três compartimentos, com eletrodos de níquel nas extremidades, contendo duas membranas, na configuração: cátodo-membrana catiônica-membrana aniônica-ânodo, uma solução diluída de banho Níquel Watts com aproximadamente 4000ppm de níquel foi inserida no compartimento central, enquanto que os laterais foram preenchidos com o banho de eletrodeposição concentrado. Os resultados mostraram que o níquel em concentrações típicas da água de lavagem (~3000ppm), pode ser transferido eletricamente através das membranas comerciais avaliadas, diretamente ao banho de eletrodeposição (72000 ppm Ni). A recuperação se deu com uma eficiência de corrente de aproximadamente 90% utilizando baixas densidades de corrente ($3\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Com densidades de corrente menores, a eficiência caiu em função da difusão do níquel pelas membranas (sem a aplicação de corrente ao sistema foi observado o transporte de níquel por difusão através da membrana catiônica de $7,1\times 10^{-5}\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$). Níquel e água co-transportada são reciclados como uma solução relativamente concentrada, que não causa diluição no banho.

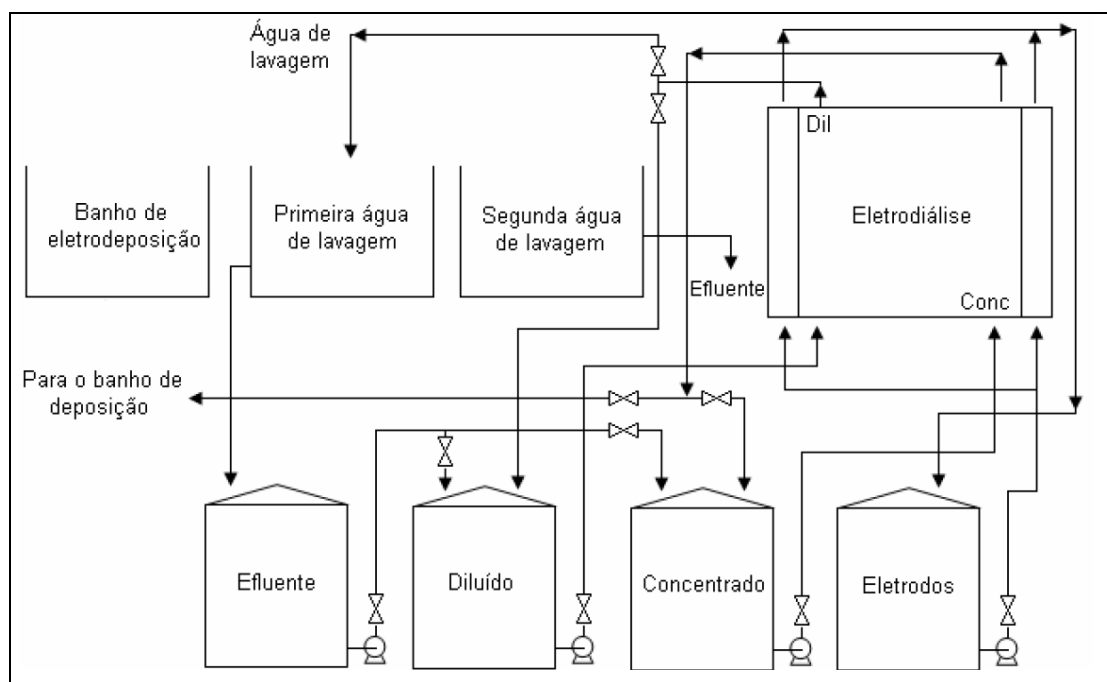


Figura 4 – Representação esquemática do tratamento de efluentes gerados no processo galvanico através da eletrodialise⁷⁴.

Li e colaboradores (1999)⁸⁵ analisaram a recuperação do banho esgotado de níquel químico por ED. O banho de níquel químico, amplamente utilizado devido às suas vantagens,

não demanda corrente elétrica para a deposição; o banho contém níquel, agentes redutores e um catalisador. Porém, íons como sulfato, fosfito e sódio e outros componentes prejudiciais ao depósito acumulam-se gradualmente no eletrólito durante o processo de deposição de níquel, reduzindo a vida útil do banho a ponto de ser necessária sua substituição. A aplicação da ED envolve a remoção de componentes como os íons sulfato e sódio com o objetivo de purificar o banho. Entre as vantagens do uso da ED, verificou-se que o níquel sofreu uma menor remoção em comparação aos demais íons, visto que formam-se complexos Ni-ácidos orgânicos, reduzindo (NiAc^+), ou até mesmo, neutralizando (NiAc^0) a carga do metal, e apresentam maior raio iônico em comparação ao Ni, fatores que limitam sua passagem através das membranas.

Crotty e Bailey (2002)⁶⁴ também avaliaram a aplicação da eletrodialise no tratamento de banhos de níquel químico, a fim de prolongar a vida útil da solução, e quatro configurações foram adotadas: O design padrão, para tratamento em batelada fora da linha galvânica é o menos eficiente, pois envolve o tratamento da solução do processo quando o banho está esgotado, e já contém elevada carga de níquel e contaminantes, gerando considerável volume de efluente com grandes perdas de níquel, hipofosfito de sódio e agentes complexantes, sendo necessário, além de um banho novo para a linha, durante o tratamento, análises para a correção da composição do banho tratado. A ED em batelada frequente é a mais eficiente, visto que o banho é tratado todas as noites. Como o tratamento é mais frequente, a solução do processo não atinge elevadas concentrações de contaminantes, e as perdas de Ni e outros componentes são menores que na ED em batelada padrão. Uma ED contínua em alta temperatura está ligada à linha de deposição de níquel; o tratamento ocorre concomitantemente ao processo e a solução tratada está sendo utilizada na linha de produção. É mais eficiente que os processos em batelada, pois a composição do banho é mantida constante, com menor perda de materiais, e menor geração de efluente residual. Outra configuração de ED contínua, ligada ao processo galvânico, porém em baixas temperaturas pode, além de apresentar as vantagens da ED contínua em alta temperatura, reduzir perdas de volume de solução por evaporação durante o tratamento.

Em todos os modos de purificação o banho deve ser analisado e os ajustes devem ser feitos para garantir as condições ótimas de operação. Na ED em batelada, os ajustes são feitos depois que o banho é retornado à operação, enquanto que no processo contínuo, conectado ao processo de niquelação, a solução do processo é monitorada como se não houvesse a ED⁶⁴.

Bernardes e colaboradores (2000)³¹ avaliaram o efeito da agitação, da densidade de corrente e do pH do efluente em células de ED de dois compartimentos no tratamento de um efluente sintético baseado na composição de um banho de níquel Watts (empregado para eletrodeposição de níquel). A solução contendo 1000ppm de níquel foi inserida no compartimento anódico separado por uma membrana catiônica, do compartimento catódico, onde havia uma solução de H₂SO₄ 0,05M. Em pH 1,5 foi verificada uma maior extração percentual (Ep%) de Ni aplicando 20mAcm⁻². Já em pH mais ácido, identificou-se a competição de íons H⁺ por Ni²⁺, reduzindo a Ep% de Ni, independente da densidade de corrente aplicada. Em pH 5, foi necessária a agitação do efluente, para evitar a precipitação de Ni sobre a membrana. A aplicação de i=10mAcm⁻² foi mais vantajosa que i=20mAcm⁻², apresentando a mesma Ep%. Em uma solução contendo uma mistura de metais (Ni, Cu e Cr (III)) em H₂SO₄ 0,05M, verifica-se que a Ep% de cada íon diminui em comparação a soluções individuais, em função da competição entre os íons.

Bouhindel e Rumeau (2000 e 2004)^{86,87} investigaram a ocorrência de fouling nas membranas e o comportamento dos componentes das águas de lavagem do processo de niquelação na indústria galvânica durante a ED para recuperação de água e sais de níquel. Os estudos indicam um comportamento diferenciado do pH da solução diluída para a ED de NiCl₂ e de NiSO₄, e o efeito cumulativo do ácido bórico sobre as membranas, causando fouling, o que pode causar um problema em plantas de ED no tratamento do efluente de níquel.

Koene e Janssen (2001)⁴⁹ indicaram um processo de eletrodialise em que um eletrodo de difusão de gás é empregado como cátodo bidimensional e uma placa de Pt/Ti é o ânodo; uma membrana catiônica e uma aniônica separam os três compartimentos da célula. As soluções dos eletrodos são de ácido sulfúrico, conferindo alta condutividade e prevenindo a deposição de níquel no cátodo. Os resultados indicaram, no tratamento de uma solução de sulfato de níquel, que num eletrodo de 30cm² e densidade de corrente de 23mAcm⁻², a eficiência de corrente média foi de 80%.

Spoor e colaboradores (2002)⁴² realizaram experimentos em laboratório e em célula piloto, em uma planta de galvanoplastia, onde permaneceu em operação por 3 meses. Durante este período, transcorreram dois experimentos, sob as mesmas condições de operação, para o tratamento de águas de lavagem contendo 5mg.L⁻¹ Ni²⁺. Em células de três compartimentos separados por membranas catiônicas Nafion® 117, com eletrodos de Ti/Pt, a solução do compartimento do cátodo foi de 1M H₂SO₄, e do ânodo, 1M HCl. A solução a tratar foi

preparada a partir de uma diluição do banho Níquel Watts em operação, em água de abastecimento da galvânica para lavagem de peças, e entrava no compartimento central da célula de tratamento, onde havia uma resina de troca de cátions. Os experimentos indicaram o efeito do pH sobre a eficiência do processo híbrido de ED e troca iônica. Em $\text{pH} < 2$, a fração de Ni^{2+} adsorvido pela resina diminuiu o que diminuiu a taxa de remoção. Porém, a redução do pH inibe a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no compartimento de troca iônica. O tratamento na planta piloto foi bem sucedido, visto que a concentração inicial de 5gm^{-3} (5ppm) foi reduzida a valores inferiores ao limite de detecção ($< 20\text{ppb}$). O fluxo de solução foi identificado como o fator crítico para a eficiência do processo. Os experimentos ocorreram continuamente, sem formação de hidróxido de níquel ou outros compostos sólidos, indicando que a célula de tratamento pode operar sem intervenção humana.

Em seus estudos, o grupo de Tzanetakis (2003)⁴⁸ avaliou a extração de níquel e cobalto de soluções de sulfato destes íons através de eletrodialise a fim de comparar a eficiência de duas membranas catiônicas: comercial (Nafion® 117) e uma nova membrana sulfonada PVDF, ambas nas apresentações plana e corrugada. A membrana corrugada é preparada a partir de membranas planas submetidas à pressão mecânica de 6 ton entre duas placas metálicas a uma temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, o que permite a criação de pequenos canais de 2mm de largura e 1mm de altura em ambos os lados das superfícies sem danos detectáveis ao material das membranas, possibilitando maior área superficial para a passagem de íons e, assim, um aumento do fluxo iônico.

Na célula de três compartimentos, separados por uma membrana catiônica e outra aniônica, a solução de 0,2M de NiSO_4 ($11,72\text{ mgL}^{-1}$) era inserida no compartimento do ânodo, enquanto H_2SO_4 0,01M e 1,0M foi utilizado no compartimento central e no cátodo. Para as membranas planas, aplicando 40mAcm^{-2} , verificaram a eficiência de corrente de 69% com um fluxo de solução de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; já a eficiência de extração de Ni é 3-5% superior para membranas corrugadas. Na avaliação do efeito da densidade de corrente aplicada sobre o número de transporte de Ni^{2+} , ensaios com 20mAcm^{-2} indicaram melhor utilização de corrente, reduzindo o efeito de polarização por concentração e competição entre íons Ni^{2+} e H^+ , o que se verificou para ambas as membranas, planas e corrugadas. Já na ED de uma solução mista de sulfato de níquel e cobalto (2000ppm de cada metal) com as novas membranas PVDF catiônica e aniônica, a adição de EDTA possibilitou uma extração seletiva de cobalto no cátodo, enquanto o complexo Ni-EDTA permaneceu principalmente no compartimento central em função do tamanho do complexo em relação ao canal iônico⁴⁸.

Dzyazko e Belyakov (2004)⁸⁸ avaliaram a remoção de níquel de soluções diluídas de sulfato de níquel através da eletrodeionização (ED associada à troca iônica). O compartimento central de uma célula de ED de 3 compartimentos separados por uma membrana catiônica e uma aniônica foi preenchido com diferentes resinas catiônicas. Com eletrodos de platina, diferentes concentrações de solução de eletrodo de H₂SO₄ foram avaliadas. O melhor resultado indicou uma eficiência de corrente de 14% sob uma taxa constante de transporte de níquel. O coeficiente de difusão de Ni(II) pela resina aumentou com a redução do pH do efluente, aumentando a concentração de níquel no cátodo. A maior acidificação do cátodo também reduziu a formação de Ni(OH)₂ precipitado na membrana catiônica. Para a remoção de 0,35mol de Ni de 1m³ de uma solução de 1 mol de NiSO₄, o consumo energético foi de 208Wh.

Tendo em vista a vasta aplicação da ED para tratar efluentes de níquel em escala industrial, em trabalhos de Marder e o grupo do PPGEM^{74,81,82}, foram avaliados o transporte de níquel e o efeito de espécies como o sulfato, o cloreto, a presença de ácido bórico, cloreto de amônio e outros íons metálicos através de técnicas cronopotenciométricas. Obteve-se uma densidade de corrente limite de 2mA.cm⁻² para soluções de NiSO₄ (1400ppm Ni) e de 2,86mA.cm⁻² em soluções de NiCl₂ (1400ppm Ni), apesar da maior corrente limite, o número de transporte de níquel é menor em meio cloreto. O número de transporte para o níquel em meio sulfato através da membrana foi similar para concentrações entre 0,01 e 0,05mol.L⁻¹, mas este valor diminui com o aumento da concentração de H⁺ na solução, visto que íons H⁺ competem com o Ni²⁺ na transferência de corrente. Não foi verificada interferência do H₃BO₃ na ED de soluções de NiCl₂, pois não ocorreu alteração no número de transporte do níquel, ao contrário, a presença do ácido bórico minimiza a dissociação da água e alterações de pH no sistema. Já com NH₄Cl e outros metais o número de transporte do níquel diminui pela competição com os íons NH₄⁺ e demais cátions em solução.

Taghdirian e colaboradores (2010)⁵¹ apresentam a eletrodeionização (eletrodialise associada à troca iônica) para a separação seletiva de íons Ni(II) e Co(II) contidos em soluções diluídas. Explorando a maior estabilidade química do complexo EDTA-Ni, o EDTA foi adicionado na solução a tratar. A célula de três compartimentos era separada por duas membranas catiônicas, e o compartimento central foi preenchido por resina de troca de cátions, utilizando aço inox como cátodo e o ânodo de Pt/Ti. Ácido sulfúrico 0,05M foi empregado como eletrólito. O estudo verificou a maior eficiência da recuperação seletiva dos metais na eletrodeionização em comparação à ED, mesmo com a adição de EDTA em ambos

os métodos. O níquel permanece em solução complexado e com carga negativa, visto que o efeito de exclusão de Donnan impede sua passagem pelas membranas e resina catiônicas, enquanto o cobalto atinge a resina.

Pode-se verificar, pela revisão da literatura, que cada vez mais os processos de eletrodialise encontram aplicação na indústria galvânica, no tratamento de banhos e águas de lavagem de processos de niquelação.

Desta forma, este trabalho pretende avaliar a aplicação da técnica eletrodialise no tratamento de efluentes de águas de lavagem de processos de eletrodeposição de níquel brilhante, possibilitando o reuso da água e da solução concentrada no processo galvânico.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Tendo em vista os objetivos do trabalho, foram realizados ensaios de eletrodialise com efluentes reais e sintéticos variando o tipo de membrana e a configuração das células, além da composição dos efluentes sintéticos e a densidade de corrente aplicada. Realizou-se também um ensaio de diálise com um efluente sintético para verificar o comportamento das espécies sem a aplicação de corrente.

4.1 Soluções

O conjunto de soluções a serem tratadas pode ser dividido em dois grupos:

(a) “Real”: efluente real de processo de niquelação brilhante, fornecido por uma empresa de São Paulo, SP. A condutividade da solução era de $8,4\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ e o pH de 3,5. A concentração de Ni média foi de $4300\text{mgNi}\cdot\text{L}^{-1}$ de efluente.

(b) “Sintético”: soluções preparadas em laboratório, para simular a condição do efluente de água de lavagem que, em 1L, apresenta, aproximadamente, 10mL de banho galvânico. Portanto, foram utilizados os seguintes reagentes de grau de pureza analítico: $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5,094\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,45\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Os aditivos comerciais fornecidos pela empresa foram utilizados nas seguintes concentrações: Nimac 14® $0,4\text{mLL}^{-1}$; Nimac 33® $0,45\text{mLL}^{-1}$; Nimac Clarion II® $0,01\text{mLL}^{-1}$, e AditivoA® $0,02\text{mLL}^{-1}$.

Nos ensaios com efluente sintético ocorriam variações quanto à presença dos componentes acima listados, conforme a Tabela 1, a seguir.

A solução dos eletrodos e compartimentos concentrados foi preparada com $4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 (sal amplamente empregado em ensaios de eletrodialise em escala laboratorial e industrial, de grau de pureza analítico, Nuclear®), com condutividade de aproximadamente $5,5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH em torno de 5.

Para ajuste de pH, durante a ED, foi utilizado H_2SO_4 P.A. 95% (Fmaia®). Adicionando-se volumes entre 50 e $200\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$, o volume total dos compartimentos não sofria alterações significativas.

Tabela 1 – Soluções real e sintéticas submetidas ao tratamento por eletrodiálise.

Ensaio	Composição	Concentração de Ni (mgL ⁻¹)	Condutividade mScm ⁻¹	pH
ED1	Básica*	2022	3,44	4,85
ED2		1724	2,46	5,44
ED3		1167	3,60	5,8
ED4	Básica + Nimac 14®	1282	3,41	4,52
ED5	Básica + Nimac 33®	1432	3,50	4,35
ED6	Básica + Nimac Clarion II®	1323	3,40	4,51
ED7	Básica + Aditivo A ®	1382	3,28	4,62
ED8	Básica + Nimac14®, Nimac33®, Nimac ClarionII® e Aditivo A®.	1255	2,99	4,74
ED9	NiCl ₂ e NiSO ₄	1250	5,18	2,04
ED10	NiSO ₄	1017	2,29	6,4
ED11	NiCl ₂ e H ₃ BO ₃	238	1,11	5,82
ED12	Básica+ Nimac14®, Nimac33®,	1255	2,99	4,74
Diálise	Nimac ClarionII® e Aditivo A®.	1613	3,9	5,37
ED Real	Efluente real	4300	8,4	3,5

* Básica (Formulação Básica: NiCl₂.6H₂O; NiSO₄.6H₂O, H₃BO₃)

4.2 Metodologia

4.2.1 Célula de Eletrodiálise e Diálise de Cinco Compartimentos

Foram realizados ensaios de bancada em células de eletrodiálise de 5 compartimentos, confeccionadas em acrílico transparente, como representado na Figura 5.

Os compartimentos são separados por membranas catiônicas e aniônicas com área efetiva de 16cm², alternadas ou não, de acordo com a configuração adotada para o ensaio. O fluxo das soluções foi mantido constante através de bombas centrífugas (Voges Motores®), com vazão de 0,08m³h⁻¹. Prolongações perfuradas, dentro de cada compartimento promovem um fluxo turbulento das soluções.

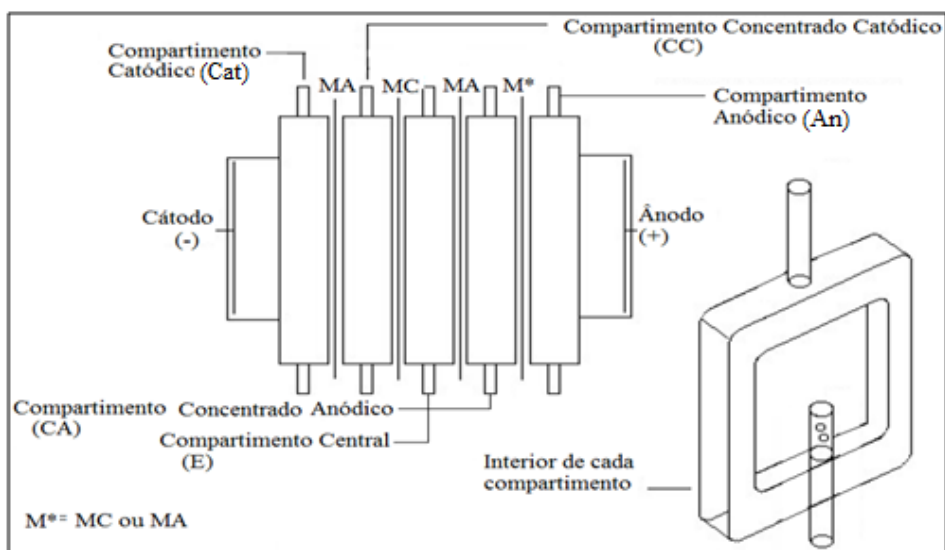


Figura 5 – Representação da célula de cinco compartimentos. (Adaptado de Streit⁸⁹)

Cada compartimento possui reservatório próprio com capacidade para 5L ou 1L de solução de trabalho, como indicado na Figura 6 e Figura 7, sendo o efluente inserido no compartimento central (E), e a solução de Na_2SO_4 4gL^{-1} , em cada um dos demais compartimentos (Cat, CC, CA e An).

Os eletrodos de trabalho consistem em placas de 16 cm^2 de $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ em cada pólo extremidade da célula, atuando como cátodo e ânodo.



Figura 6 – Sistema de bancada para com capacidade de 5L utilizada nos ensaios de ED.



Figura 7 – Sistema de bancada com capacidade de 1L utilizada para ensaios de ED e diálise.

4.2.2. Membranas Íon-Seleativas

Foram empregadas membranas de troca iônica aniônicas (A) e catiônicas (C), fabricadas pela SYBRON, a IONAC® MC-3470 (Catiônica) e MA-3475 (Aniônica) e membranas chinesas fornecidas pela HYDRODEX, HDX 100 (catiônica) e HDX 200 (aniônica) com o objetivo de avaliar a seletividade ao níquel, para membranas catiônicas e aniônicas. Imagens das membranas estão apresentadas na Figura 8.

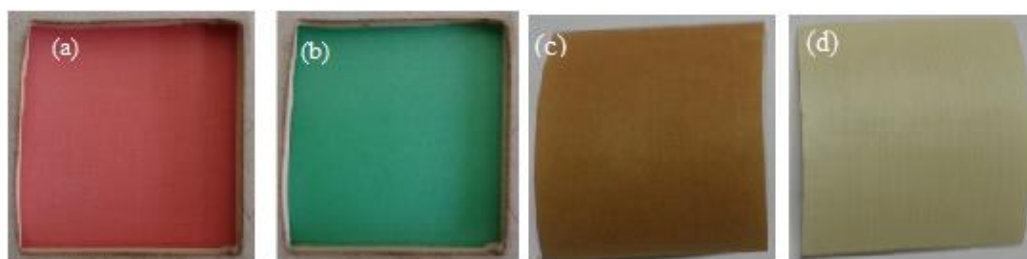


Figura 8 – Fotos das membranas chinesas fornecidas pela Hydrodex (a) HDX100 (catiônica) e (b) HDX200 (aniônica), e IONAC (c) MC-3470 (Catiônica) e (d) MA-3475 (Aniônica).

As características e propriedades das membranas utilizadas nos ensaios, obtidas em fichas técnicas, são avaliadas sob diferentes condições e estão apresentadas na Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2 – Características das membranas SYBRON® IONAC MC-3470 (Catiônica) e MA-3475 (Aniônica)⁹⁰.

Parâmetro	Unidade	MC-3470	MA-3475
Resistência Elétrica			
0,1N NaCl	Ohm.cm ⁻²	15	24
1,0N NaCl		6	8
Permissividade (0,5N NaCl/1,0N NaCl)	%	96	75
Espessura	mm	0,4	0,4
Capacidade de Troca Iônica (base seca)	meq/g	1,25	1,00
Permeabilidade de água (em 0,35 kgcm⁻²)	mL.h ⁻¹ .dm ⁻²	<3,2	<3,2
Resistência à Ruptura	Kg.cm ⁻²	≥ 14	≥ 14

Tabela 3 – Propriedades das Membranas HYDRODEX® HDX 100 (Catiônica) e HDX 200 (Aniônica)⁷⁶.

Parâmetro	Unidade	HDX 100	HDX 200
Resistência Elétrica			
0,1N NaCl	Ohm.cm ⁻²	≤ 20	≤ 20
Penetração Seletiva (0,1 mol KCl/0,2 mol KCl)	%	≥ 90	≥ 89
Capacidade de troca iônica (base seca)	mol.kg ⁻¹	≥ 2,0	≥ 1,8
Permeabilidade de água	mL.h.cm ⁻²	≤ 0,1 (abaixo de 0,2MPa)	≤ 0,2(abaixo de 0,035MPa)
Contenção de água	%	35-50	30-45
Resistência à Ruptura	MPa	≥ 0,6	≥ 0,6
Grau de expansão	%	≤ 2	≤ 2

O comportamento esperado para as espécies em solução é apresentado na Figura 9. Tanto para os ensaios onde as membranas foram intercaladas, na forma ACAC, e as montagens com apenas uma membrana catiônica, na configuração ACAA, o Ni²⁺ e o H⁺ serão transportados do compartimento central (E), alimentado pela solução a ser tratada, até o compartimento concentrado de cátions (CC), já os ânions Cl⁻, SO₄²⁻ e BO₃³⁻ serão atraídos pelo ânodo e transportados, do efluente, através de uma ou duas membranas aniônicas aos

compartimentos CA e A. O mesmo comportamento é esperado para os aditivos orgânicos, de carga negativa (Ad^-).

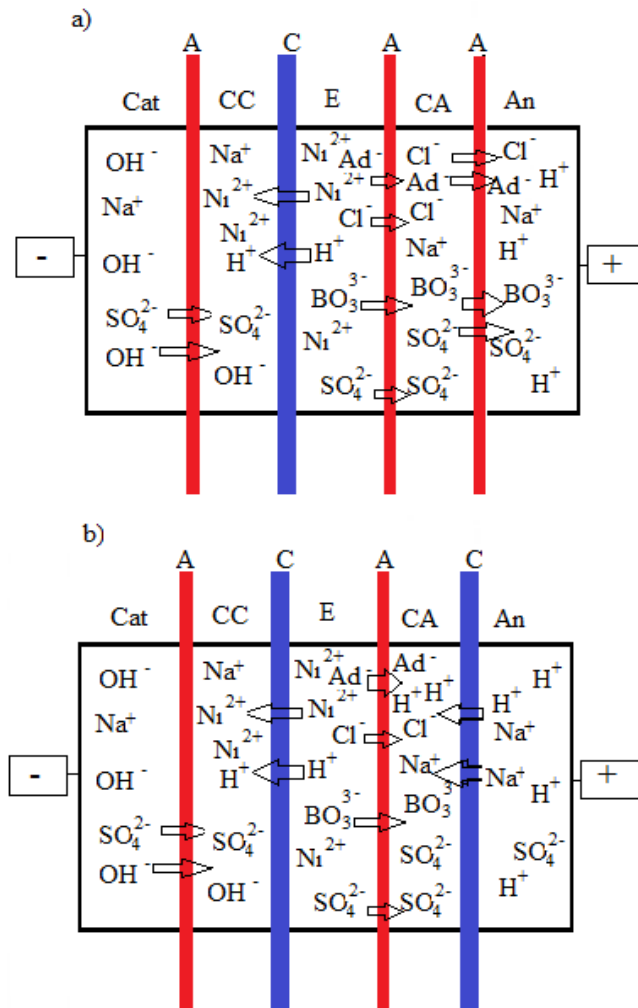


Figura 9 – Transporte esperado para as espécies em solução, sob efeito de um campo elétrico, em função da íon-seletividade das membranas: (a) Montagem ACAA e (b) Montagem ACAC.

4.2.3. Equipamentos

A avaliação do efeito da densidade de corrente, aplicada através de uma fonte de corrente de 3A- 36V modelo PS-5000, ICEL Manaus, foi realizada pela comparação entre a corrente aplicada em plantas industriais e a corrente definida em ensaios para determinação da corrente limite.

Parâmetros de controle e evolução do tratamento, como potencial e corrente do sistema foram monitorados na própria fonte e através de multímetros modelo MD5770, ICEL Manaus, conectados à fonte e à célula de eletrodiálise.

O pH foi medido em intervalos predeterminados utilizando pHmetro de bancada pH-TEC modelo PHS-3B, e a condutividade foi monitorada, também em intervalos predeterminados, através de condutivímetro portátil 0,2 μ S – 200mS Lutron. Tais medidas eram realizadas em amostras coletadas na saída da célula de eletrodiálise e nos reservatórios das soluções.

4.3 Ensaio

4.3.1 Experimento de Eletrodiálise

Os ensaios nas células de cinco compartimentos (Figura 6 e Figura 7) foram realizados para verificação das características do sistema de eletrodiálise para tratamento do efluente de níquel de galvanoplastia e de soluções sintéticas contendo compostos de níquel e aditivos orgânicos empregados no processo de eletrodeposição. A extração percentual de Ni na eletrodiálise foi avaliada em função da presença de aditivos orgânicos, da configuração do sistema, do tipo de membrana utilizada, da variação do pH e formação de precipitados nas membranas. A passagem de níquel para os compartimentos anódicos (CA e An) e catódicos (CC e Cat) foi investigada.

A configuração adotada, com cinco soluções circulando individualmente pelos compartimentos, permite verificar o direcionamento do níquel e da matéria orgânica. Com espaçamento de 1 cm entre as membranas que separam cada compartimento de acrílico, o controle visual do *stack* é facilitado. Apesar de apenas representar plantas industriais, tanto em relação ao volume de efluente tratado, quanto à área total de membranas aplicadas (quatro membranas versus centenas de pares), o sistema reproduzido em escala de laboratório possibilita verificações de pontos críticos para um sistema real. Os resultados destes ensaios podem fornecer informações importantes para garantir o bom funcionamento de sistemas de ED.

Após a montagem de cada célula (conforme Figura 5), cujas membranas estavam em equilíbrio na solução de trabalho de Na₂SO₄ por períodos de 6 a 12 horas, eram inseridos os volumes de 5L ou 1L de solução condutora de Na₂SO₄ 4gL⁻¹ nos reservatórios dos

compartimentos catódicos (Cat e CC) e anódicos (CA e An) e o mesmo volume de efluente (real ou sintético) no compartimento central (E). As bombas eram ligadas e o sistema permanecia por, no mínimo, 12h sob estabilização, com fluxo constante de $0,08\text{m}^3\text{h}^{-1}$, para após ligar a fonte de corrente e iniciar a eletrodialise.

O resumo dos ensaios se encontra na Tabela 4. Em todos os ensaios, o objetivo principal foi avaliar a remoção de Ni, através da extração percentual (E_p) e o seu transporte através das membranas pela análise de Ni nas demais soluções dos cinco compartimentos. As peculiaridades de cada ensaio estão descritas a seguir.

Os ensaios ED1, ED2 e ED3 foram avaliados em função da extração percentual de Ni na eletrodialise do efluente real e de efluentes sintéticos sem aditivos orgânicos. Além do efeito da concentração inicial de Ni no efluente e das análises de DQO e COT das soluções, para verificar o transporte dos aditivos durante a eletrodialise, nos ensaios ED1 e ED2 foi verificado: (a) o efeito do pH e (b) da configuração das membranas no sistema de ED. O ensaio ED3, comparado ao ED1, visava avaliar o efeito do tipo de membrana empregado no sistema de tratamento.

Os Ensaios ED4, ED5, ED6 e ED7 foram realizados com amostras de efluente sintético, cada um contendo um dos aditivos empregado no banho de níquel, para verificar o efeito individual da presença dos aditivos na extração de Ni durante a ED, em comparação com o ensaio ED8, realizado com um efluente sintético contendo todos os compostos inorgânicos e os aditivos orgânicos, na mesma configuração de membranas da ED1 para fins de comparação com a solução real, e a sintética sem aditivos.

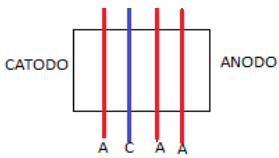
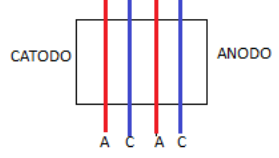
Nos ensaios ED9, ED10 e ED11, a análise da extração de Ni para soluções $\text{NiCl}_2+\text{NiSO}_4$, NiSO_4 e $\text{NiCl}_2+\text{H}_3\text{BO}_3$ teve por objetivo verificar o efeito de cada componente inorgânico do banho Níquel Watts.

O ensaio ED12, cuja solução inicial era igual à preparada para a ED8, foi submetido a uma densidade de corrente menor, abaixo da i_{limite} para este efluente, obtida em ensaios para determinação da corrente limite do sistema com membranas IONAC MC-3470 e MA-3475, na mesma configuração da ED8 (ACAA - Figura 8 e Figura 9). O objetivo deste ensaio foi avaliar a eficiência do sistema para remoção do Ni, a variação do pH e a formação de precipitados. O comportamento do Ni^{2+} foi avaliado nas soluções após uma diálise realizada para o efluente sintético completo, no sistema de 1L (Figura 7) por 308h.

Nos ensaios ED1 Real e Sintético, foram coletadas amostras a cada 2h de ensaio. Nos ensaios ED2, ED3, ED9 e ED10, adotou-se a frequência de 2 coletas diárias. Para as

eletrodiálises ED5 a ED8 e ED11, o monitoramento do pH e condutividade ocorreu duas vezes ao dia e realizava-se apenas uma coleta diária. Para todos os ensaios, os volumes coletados em cada compartimento eram de 10 a 15 ml.

Tabela 4 – Resumo dos ensaios realizados e principais características:

Ensaio	Efluente	Volume	Tempo de Ensaio	Membranas e Configuração
ED1R	Real	5L	258h	MC-3470 e MA-3475 ACAA 
ED1S	Básico*	5L	246h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED2R	Real	5L	366h	MC-3470 e MA-3475: Troca por membranas novas após 220h. ACAC 
ED2S	Básico	5L	366h	MC-3470 e MA-3475: Troca por membranas novas após 209h. ACAC
ED3R	Real	5L	260h	HDX-100 e HDX-200 ACAA
ED3S	Básico	5L	237h	HDX-100 e HDX-200 ACAA
ED4	Básico + Nimac 14	1L	60h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED5	Básico + Nimac 33	1L	47h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED6	Básico + Clarion II	1L	45h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED7	Básico + Aditivo A	1L	34h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED8	Básico+Aditivos** (45mA)	1L	35h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED9	Sintético: NiCl ₂ e NiSO ₄	5L	248h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED10	Sintético: NiSO ₄	5L	230h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED11	Sintético: NiCl ₂ e H ₃ BO ₃	1L	8h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
ED12	Básico+Aditivos (20mA)	1L	68h	MC-3470 e MA-3475 ACAA
Diálise	Básico+Aditivos	1L	308h	MC-3470 e MA-3475 ACAA

* Básico: NiCl₂, NiSO₄ e H₃BO₃

**Básico+ Aditivos (Completo): NiCl₂, NiSO₄ e H₃BO₃+Aditivos: Nimac 14, Nimac 33, Clarion II e Aditivo A.

4.3.2 Cálculos para transporte e concentração de níquel

A taxa de transporte de Ni (τ) foi determinada como função da massa total extraída da solução, no tempo de eletrodialise (t), através da área de membrana (S) em função da corrente aplicada (I), como indicado na equação 3:

$$\tau = ([Ni]_0 - [Ni]_f) \text{ (mgL}^{-1}) * V \text{ (L)} * S^{-1} \text{ (cm}^{-2}) * t^{-1} \text{ (h}^{-1}) * I^{-1} \text{ (A}^{-1}) \quad \text{(Equação 3)}$$

A concentração de níquel em cada compartimento será indicada como concentração percentual ($C_p\%$), obtida como uma razão entre a concentração de níquel no compartimento avaliado ao final do ensaio e a concentração inicial de níquel no efluente, de acordo com a equação 4.

$$C_p\% = [Ni]_{\text{comp}} / [Ni]_{\text{efl}} \quad \text{(Equação 4)}$$

4.3.3 Diagramas das espécies em solução: Software Hydra-Medusa

Os programas Hydra e Medusa atuam de forma complementar: Com o Hydra é possível escolher os elementos químicos relevantes para o sistema em estudo e o programa localiza em seu banco de dados os complexos e fases sólidas que podem ocorrer no sistema e as constantes de equilíbrio de formação correspondentes. O programa Medusa permite que seja construído o diagrama a partir das informações do Hydra e possibilita que sejam estabelecidas as variáveis do sistema e fornecida a concentração das espécies presentes.

4.3.4 Curva Corrente Voltagem

Para a obtenção da corrente limite (I_{lim}) foi utilizado um sistema contendo 1L de efluente sintético completo (básico e aditivos orgânicos) no compartimento central e 1L de solução condutora de sulfato de sódio 4gL^{-1} em cada um dos demais compartimentos, conforme a Figura 7.

Uma membrana IONAC MC-3470 e três membranas IONAC MA-3475, na configuração ACAA (Figura 9), foram imersas na solução de Na_2SO_4 4gL^{-1} por tempo mínimo de 1h antes da montagem da célula. Após a montagem, as bombas foram ligadas mantendo o fluxo de

$0,08\text{m}^3\text{h}^{-1}$ em cada compartimento, e o sistema ficou sob estabilização por 1 hora, antes da realização as curvas.

Nos ensaios realizados em triplicata, além de uma fonte de corrente modelo PS-7000, 3A-36V – ICEL Manaus, que possibilita o controle e a aplicação de incrementos mínimos sucessivos de corrente elétrica em intervalos de 2 minutos, três multímetros fornecem a medição da diferença de potencial entre cada face das membranas catiônica e aniônica do compartimento central. Um multímetro é ligado à fonte de corrente e ao ânodo da célula, e cada um dos demais, conectado aos dois fios de platina, um em cada face da membrana catiônica e aniônica sob avaliação.

Após 2 minutos de aplicação de corrente, coletavam-se as leituras de corrente e potencial do sistema e do potencial para cada membrana. A fonte de corrente era desligada por 3 minutos, para estabilização, voltando a ser ligada, após este intervalo, com um incremento de corrente em relação à anterior.

Neste procedimento, o pH e a condutividade também foram monitorados. Os dados de potencial e corrente coletados foram plotados como uma curva corrente (mA) x potencial (V), visando identificar as 3 regiões e o ponto de inflexão correspondente à corrente limite.

4.3.5. Diálise

A diálise foi realizada na célula de 5 compartimentos, com membranas IONAC MC-3470 e MA-3475, dispostas na configuração ACAA com os quatro compartimentos laterais contendo em cada um, um litro de solução condutora de Na_2SO_4 4gL^{-1} e o compartimento central, um litro de efluente sintético completo. As membranas utilizadas estavam em equilíbrio em solução de Na_2SO_4 . O tempo de diálise foi considerado desde o momento em que as bombas do sistema foram ligadas. O ensaio teve períodos médios de 12h de fluxo e 12h estagnação, para verificar a tendência de transporte do íon Ni pelas membranas do sistema, sem a aplicação da corrente elétrica.

Neste ensaio, foi realizado monitoramento de pH e condutividade uma vez ao dia, nos reservatórios de cada compartimento, e coletas, ao final de 308h, para análise de níquel.

4.4. Análises

Amostras de todos os compartimentos foram analisadas quanto à concentração de Ni em Espectrofotômetro de Absorção Atômica por chama VARIAN Modelo - FS 240 e por cromatografia em Cromatógrafo Iônico Dionex ICS 3000.

Para monitorar o comportamento da matéria orgânica foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) determinada por método titulométrico (Standard Methods 5220 C, 21st ed.5-16) e de determinação de Carbono Orgânico Total (COT) no compartimento do cátodo, pelo método de combustão catalítica e detecção por infravermelho do CO₂ gerado em equipamento Shimadzu modelo TOCV CSH do Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ED1: Efeito do pH e dos aditivos orgânicos na eletrodialise do efluente de níquel

5.1.1 Eletrodialise de um Efluente Real (ED1R)

Conforme metodologia apresentada em 4.3.1-*Experimento de Eletrodialise*, a eletrodialise para o efluente real de níquel foi realizada com o objetivo de verificar a extração de níquel e a seletividade das membranas no transporte de níquel no sistema. O ensaio ED1 foi realizado para o efluente real em sistema com membranas IONAC na configuração ACAA sob aplicação de corrente de 45mA, correspondente à densidade de $2,8\text{mAcm}^{-2}$, com base em parâmetros utilizados em plantas industriais. O volume dos reservatórios foi de 5L e o sistema operou por 258 horas, sendo interrompido apenas durante os finais de semana, por um período médio de 48h. No dia seguinte a este intervalo, as bombas eram ligadas, amostras de cada compartimento eram coletadas para análise e o sistema permanecia por, pelo menos, 6h sob estabilização, só então, era aplicada corrente novamente, retomando-se a contagem do tempo de ensaio.

O monitoramento do ensaio, realizado a cada duas horas, durante o dia, permitiu a verificação de um perfil para a condutividade, conforme o gráfico da Figura 10 e para o pH, no gráfico da Figura 11.

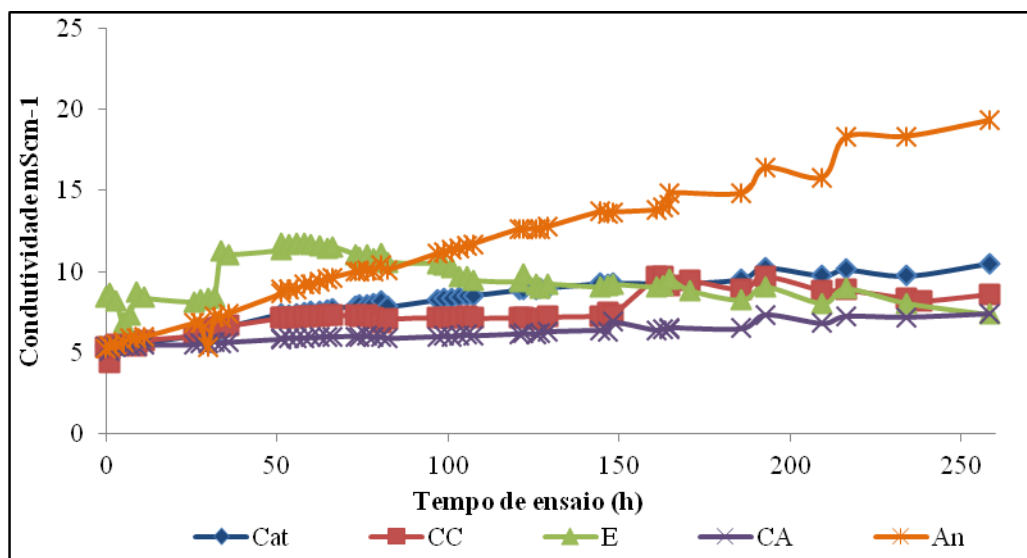


Figura 10 – Comportamento da condutividade das soluções da ED1 para o efluente real.

Partindo-se do objetivo da eletrodialise de tornar o efluente do compartimento central em uma solução diluída, e os compartimentos laterais, em soluções concentradas, pela transferência de íons promovida pelo campo elétrico através das membranas íon-seletivas, o perfil esperado para a condutividade é de um aumento de condutividade para os compartimentos CC e CA e uma redução no compartimento central.

No início do ensaio, verifica-se que o efluente apresenta uma condutividade 57% superior à da solução condutora de Na_2SO_4 . Como esperado, ao final da ED1, a condutividade do efluente é reduzida com uma remoção de 12,9% da condutividade. Observa-se, porém, que nas soluções dos compartimentos do efluente (E) e do concentrado de cátions (CC), a condutividade não apresenta comportamento linear, sendo verificados picos e degraus, principalmente para o efluente. A compreensão deste fato é facilitada se associada à análise dos perfis de pH das soluções, indicado na Figura 11.

Em função das reações que ocorrem nos eletrodos³³, a liberação de radicais hidroxila (OH^-) no cátodo e a formação de íons H^+ no ânodo conferem às soluções Cat e An, respectivamente, pH alcalino e ácido. Já a transferência iônica das espécies presentes no efluente para os compartimentos concentrados leva ao aumento do pH do compartimento central que, associado à elevada concentração de níquel no efluente, permite a formação de um precipitado verde na superfície da membrana catiônica (MC - 3470) entre os compartimentos E e CC.

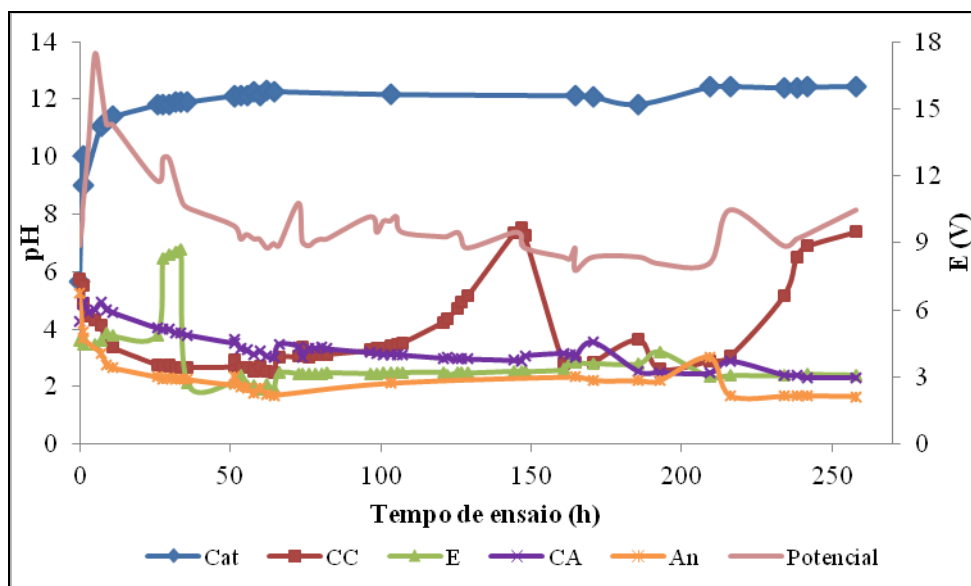


Figura 11 – Variação do pH observada na eletrodialise ED1 para o efluente real.

O início da precipitação no compartimento do efluente, verificada a partir de 24h de ensaio, coincidiu também com um aumento do potencial da célula (Figura 11) e consequente queda na densidade de corrente, em função da maior resistência do sistema para o transporte iônico. O aumento do potencial da célula pode definir uma polarização por concentração, que pode causar a dissociação da água em íons OH^- e H^+ , aumentando o pH na superfície da membrana, assim, o Ni^{2+} precipita na forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ⁸⁰.

O monitoramento do pH realizado no reservatório da solução do efluente, a cada 2h, indicou o aumento do pH, que alcançou 6,7 em 24h de ensaio, quando foi verificada, através dos espaçadores de acrílico transparente, a formação de precipitado sobre a membrana. Vale ressaltar que **não** foram realizadas medidas de potencial e pH na interface Membrana-Solução, microambiente em que as dissociações e as transferências de íons acontecem e onde o pH pode ser maior que o detectado na amostra coletada na saída do *stack*.

A verificação do precipitado marcou o início da correção do pH do efluente, através de adições mínimas de H_2SO_4 P.A. no compartimento central. A adição de ácido possibilitou a visível redissolução do precipitado e desbloqueio da membrana. Após esta primeira acidificação, o pH foi continuamente controlado, e mantido entre 2 e 3. O volume total de H_2SO_4 adicionado ao efluente foi de 2,5mL.

Esta condição de pH foi adotada após a verificação do comportamento das espécies presentes no efluente de níquel, através da construção de um diagrama que relaciona a concentração das espécies utilizadas na preparação do efluente sintético (apresentado no item 4.1) e o pH da solução, utilizando o programa Hydra-Medusa®. Na Figura 12, observa-se em solução a espécie NiOH^+ a partir do pH 3,75, atingindo sua máxima concentração em pH 6,9, condição em que a concentração de NiOH^+ começa a diminuir, pois inicia-se a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sólido. Como a espécie OH^- é verificada em solução a partir do pH 5, a manutenção de um pH inferior a 3, no reservatório da solução, minimiza a formação de NiOH^+ e, conseqüentemente, de hidróxido de níquel no interior do *stack*, depositado na membrana catiônica.

Spoor e colaboradores⁴², em sua avaliação do efeito do pH para a deionização de uma solução de níquel galvânico em um sistema híbrido de troca-iônica e eletrodialise, também observaram uma maior transferência de íons Ni^{2+} para a solução CC em pH 2 durante a eletrodialise, quando comparada, tanto a pH mais baixos, quanto para pH maiores. Ainda em seus estudos, para determinar o potencial acima do qual a precipitação de Ni ocorre, verificaram a precipitação de hidróxido de Níquel na membrana catiônica com um potencial

de 9 V em uma solução 0,001M Ni^{2+} de pH 6 (concentração esta, aproximadamente 70 vezes inferior a do efluente real da ED1). Para soluções de mesma concentração, mas com pH 1, 1,7, 2 e 4, não ocorreu precipitação até um potencial de célula de 20 V (correspondente a uma corrente de $0,6 \text{ Acm}^{-2}$ para o pH 1 e $0,3 \text{ Acm}^{-2}$ para o pH 4, densidade de corrente 200 e 100 vezes superior à aplicada na ED1, respectivamente).

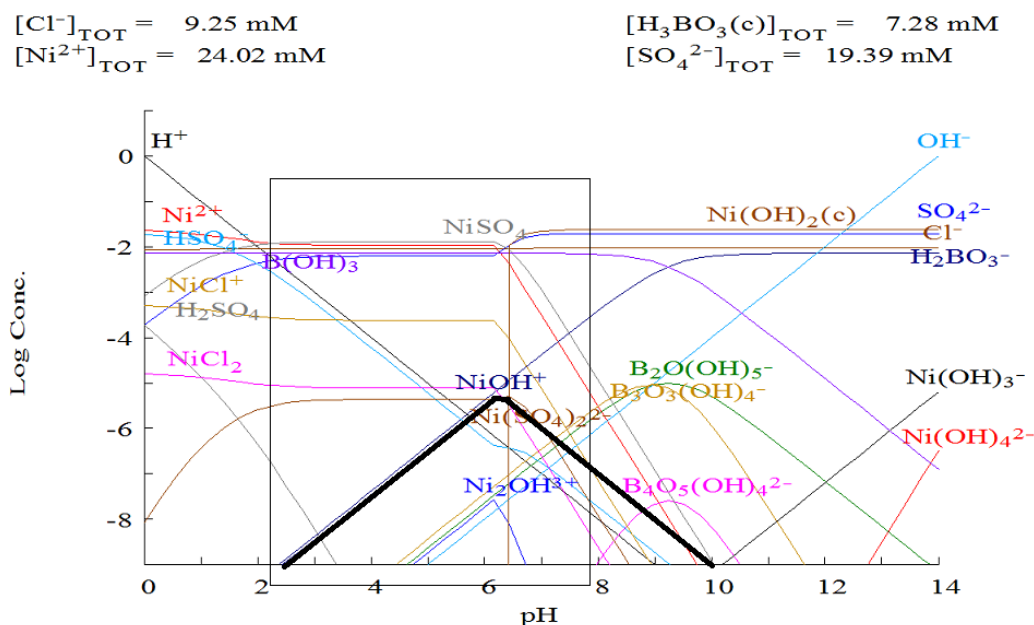


Figura 12 – Diagrama construído no programa Hydra-Medusa para um efluente sintético de níquel. Destaque para a região de variação do pH da solução durante a eletrodialise e a linha correspondente ao íon NiOH^+ .

O mesmo precipitado da membrana catiônica foi verificado na membrana aniônica (MA-3475) do compartimento do Concentrado de Cátions (CC), após 148h de ensaio, quando o pH da solução era de 7,27. Em função da formação de íons OH^- e sua elevada concentração no cátodo e da presença de uma membrana aniônica entre os compartimentos Cat e CC, pode ocorrer a passagem da hidroxila, levando ao aumento do pH da solução concentrada de cátions. Esta condição, associada à passagem gradativa do níquel durante a eletrodialise, possibilita a precipitação sobre a membrana aniônica. Nestas condições, o potencial total da célula, também apresentava elevação.

Conforme a Figura 11, ocorreram duas correções de pH para a solução do compartimento CC, totalizando 2mL de ácido. A diferença entre o tempo necessário para a verificação do precipitado na membrana catiônica, do efluente, e na aniônica, do CC, se dá

principalmente em função da menor concentração de Ni nesta solução em comparação ao efluente inicial. Ainda, a cada adição de ácido no compartimento central, os íons H^+ são facilmente transportados ao compartimento concentrado de cátions através da membrana catiônica, retardando o aumento do pH no CC.

As adições de ácido podem ser verificadas, tanto nas curvas de pH como de condutividade da solução do efluente e do concentrado de cátions, explicando assim, os degraus e picos observados nos gráficos da Figura 10 e Figura 11 e as variações do potencial da célula. O desbloqueio da superfície da membrana, verificado visualmente através dos espaçadores de acrílico transparentes, permite a retomada dos parâmetros da ED aplicados inicialmente. Com a acidificação, a condutividade da solução aumenta, porém, o fornecimento de íons H^+ pode diminuir ligeiramente a remoção do Ni^{2+} , pois o H^+ tem grande mobilidade e, uma vez presente em solução, este próton deve conduzir uma fração da corrente através da membrana e diminuir o número de transporte para o íon de interesse⁷⁴. No decorrer do tratamento, mesmo com a correção do pH, a redução da condutividade do efluente ocorrerá devido à remoção dos íons do efluente e esta deionização do compartimento aumenta gradativamente o potencial do sistema.

Com a acidificação, após 258h de eletrodialise, o efluente apresentava pH 2,38. Apesar disso, a membrana catiônica MC-3470 apresentou um precipitado finamente distribuído, aderido à membrana e de coloração escura. O mesmo foi observado também nas MA-3475 dos compartimentos anódicos. Já o pH do compartimento concentrado de cátions aumentou para valores acima de pH 3 após 216 horas, e este não foi corrigido nas últimas 42 horas de ED1, atingindo pH 7,4, ocorrendo a precipitação na membrana aniônica do CC, o que pode ser observado na Figura 13.

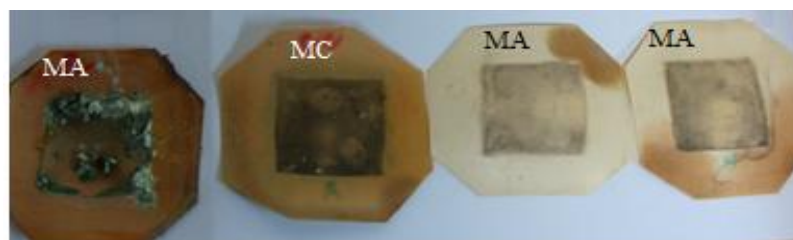


Figura 13 – Membranas IONAC MA-3475 e MC 3470, após 258h do ensaio de eletrodialise do efluente real - ED1 (Cátodo-ACAA-Ânodo).

Um controle operacional eficaz, com a correção do pH do efluente, mantendo-o numa faixa entre 2 e 3, minimiza as precipitações nas membranas, evitando o aumento da

resistência do sistema e permite a realização da eletrodialise visando extração satisfatória de níquel do efluente para o Concentrado de Cátions.

Verificada a necessidade de ajuste do pH das soluções para evitar o bloqueio e a redução da área útil das membranas, o que prejudicaria o transporte de íons, avaliou-se a extração percentual obtida para o Ni do efluente real para verificar o possível efeito da acidificação do efluente e da presença dos aditivos orgânicos dos banhos galvânicos. Para a detecção de Ni, foram analisadas por absorção atômica, as amostras coletadas dos cinco compartimentos durante o ensaio.

O estudo com os compartimentos individuais para as soluções do Concentrado de Cátions (CC), Concentrado de Ânions (CA), do Cátodo (Cat) e do Ânodo (An), permitiu a verificação da extração de Ni, do compartimento central (E), e a passagem para cada um dos demais. As análises de concentração de Ni mostraram a passagem do Ni pela membrana catiônica até o CC (Figura 14), mas também, o transporte de pequena quantidade de metal através de duas membranas aniônicas, sendo detectado Ni, tanto no concentrado de ânions, quanto no compartimento do ânodo, conforme o gráfico da Figura 15, que apresenta a concentração de níquel das amostras coletadas no CA desde o início da ED1R, nos compartimentos anódicos e do cátodo, coletadas a partir de 161 horas de eletrodialise quando foi verificado, no reservatório, mudança na coloração da solução do cátodo (acinzentado) e do ânodo (esverdeada).

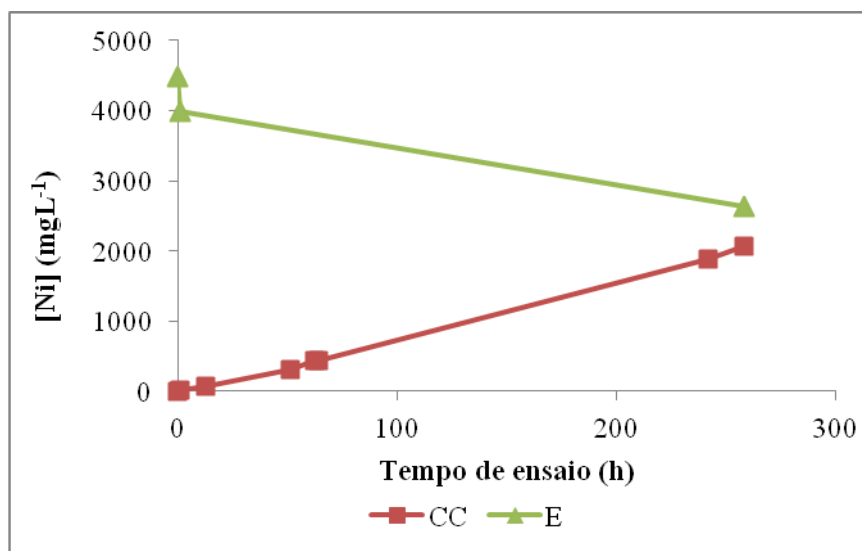


Figura 14 – Transporte de Níquel do compartimento do efluente (E) ao concentrado de cátions (CC) no ensaio ED1R.

A extração percentual de Ni do efluente ao final da ED1 foi calculada através da equação (1) e, após 258h, atingiu 41%. O resultado obtido remete à verificação das membranas do sistema ao final da ED1 (Figura 13), e à discussão do item 5.1 sobre o efeito do pH durante a eletrodialise. O aumento do pH, a formação de precipitados e a necessidade de correção do pH do efluente, reduzem a taxa de extração.

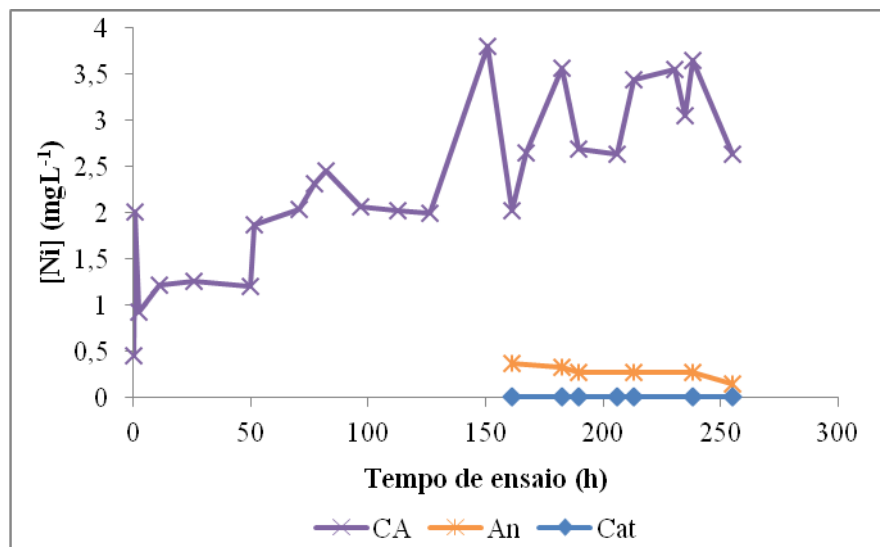


Figura 15 – Concentração de níquel verificada nos compartimentos do cátodo (Cat), do ânodo (An) e do concentrado de ânions (CA), durante a ED1R.

Observa-se que grande parte do níquel foi transportado ao compartimento concentrado de cátions. Neste compartimento, o metal está em solução, prioritariamente, na forma de Ni²⁺ e, de acordo com o diagrama da Figura 12, presente na espécies NiCl⁺, NiOH⁺ e Ni₂OH³⁺; e, também, precipitado sobre a membrana aniônica entre o compartimento concentrado de cátions e o cátodo (na forma de Ni(OH)₂). Portanto, o valor da concentração de níquel em solução no CC deve ser menor que o esperado se verificada a extração percentual (Ep%) de níquel do efluente real.

A taxa de transporte de Ni, determinada com a equação 3, é função da massa total extraída da solução durante a eletrodialise. Aplicando uma densidade de corrente de 2,8mAcm⁻², o valor da taxa de transporte, calculada para o efluente real após 258h de ensaio foi de 49,3 mgNiA⁻¹h⁻¹cm⁻².

A presença de níquel nos compartimentos anódicos CA e An, verificada no gráfico da Figura 15, levanta a questão da baixa seletividade das membranas aniônicas que permitiram a passagem de Ni²⁺ para ambos os compartimentos. Porém, o mesmo gráfico indica que, no compartimento do cátodo, ao lado do compartimento CC, onde o níquel está sendo

concentrado, e separado deste por outra membrana aniônica, não se verifica a passagem do metal.

Mesmo em concentrações reduzidas em comparação ao efluente inicial e ao CC, as causas deste transporte por membranas aniônicas devem ser verificadas. Em geral, estudos para eletrodialise de efluentes galvânicos ou soluções de níquel visam à recuperação de um concentrado metálico e a possibilidade do reuso da água, portanto, o transporte do metal de interesse ao compartimento concentrado, através de uma membrana catiônica é o foco do estudo⁸¹. Os demais compartimentos geralmente não são investigados.

Quando há a presença de aditivos orgânicos, como no efluente real, há a possibilidade de formação de complexos de valência negativa com o níquel. Neste caso, o princípio da exclusão de Donnan⁹¹ impede a entrada de complexos negativamente carregados na fase gel da membrana catiônica, o que pode diminuir o transporte do níquel pela membrana catiônica ao CC e facilitar a passagem de complexos de Ni pelas membranas aniônicas.

Assim, os aditivos poderiam explicar a presença de níquel em compartimentos aniônicos, verificada acima, pois o Ni^{2+} , para atingi-los, passou através de duas membranas aniônicas. A seletividade destas membranas deveria impedir a passagem de cátions, além disso, o campo elétrico não exerce força de atração sobre cátions na direção do ânodo, deste modo, a passagem de Ni na forma de um complexo com aditivos orgânicos, de carga negativa, poderia alcançar o ânodo.

A formação destes complexos já foi verificada em estudos para tratamento de efluentes de níquel de processos de eletrodeposição que indicaram dificuldades para a precipitação de Ni em soluções em que ocorre a formação de complexos com agentes comumente utilizados nos banhos, como o tartarato (T) e o EDTA³⁹, que formam $[\text{Ni}(\text{HT})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ e $[\text{Ni}(\text{HT})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{HEDTA})]^-$ e $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$. A estabilidade dos complexos formados entre o EDTA e o níquel apresentou-se favorável no tratamento de efluentes de eletrodeposição contendo Ni^{2+} e Co^{2+} por eletrodeionização, possibilitando a recuperação destes metais separadamente⁵¹.

Portanto, a realização do ensaio ED1 com uma solução sintética similar ao efluente de um banho de níquel, porém, isenta de aditivos orgânicos, submetida aos mesmos parâmetros operacionais e controle do pH das soluções, permite a verificação da ocorrência do efeito conjunto causado pelos aditivos numa comparação da eletrodialise do efluente real e sintético.

5.1.2. Eletrodialise para o efluente sintético (ED1S)

O efluente sintético, preparado conforme a descrição em 4.1, e cujas características estão apresentadas na Tabela 1, foi submetido à eletrodialise, realizada da mesma maneira que a ED1 para o efluente real, com coletas a cada 2h de ensaio durante o dia, e desligando o sistema aos finais de semana, totalizando 246 horas de eletrodialise.

O perfil observado para condutividade (Figura 16) e pH (Figura 17) foi similar ao das soluções na ED1 para o efluente real. O efluente sintético, porém, por apresentar concentração e condutividade inicial menor que a do efluente real teve uma redução de 57,8% na condutividade durante a ED1. Picos na condutividade das soluções E e CC também foram observados, como na ED1 para o efluente real.

O pH do compartimento do efluente e concentrado de cátions foi corrigido, como na eletrodialise para o efluente real. No compartimento CC, a acidificação foi realizada entre 4 e 10 horas de eletrodialise, e a seguinte, apenas em 170h de ensaio. Este intervalo foi possível visto que, sempre que a solução do compartimento do efluente é acidificada, a alta mobilidade do H^+ facilita sua passagem pela membrana catiônica até o CC, controlando o aumento do pH naquele compartimento.

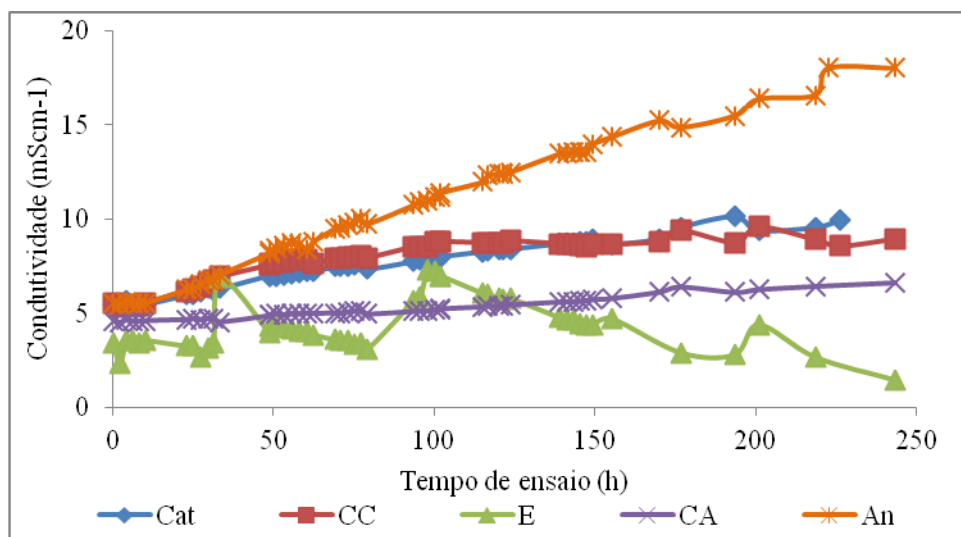


Figura 16 – Condutividade das soluções durante a ED1S (efluente sintético).

Para o compartimento do efluente (E), em 29 horas de ED1S, verificou-se o início da precipitação de Níquel na membrana catiônica MC-3470, em pH 7,54, dando-se início, portanto, às adições de ácido para manter o pH do efluente em torno de 3 e, como citado anteriormente, o transporte de H^+ manteve o pH do CC ácido.

Com acidificação mais freqüente, observa-se maior ocorrência de picos para pH e condutividade do efluente (E) em comparação ao concentrado de cátions (CC). A variação do potencial da célula, também indicada na Figura 17, acompanha a queda da condutividade, a formação de precipitados e as adições de ácido, como na ED1R.

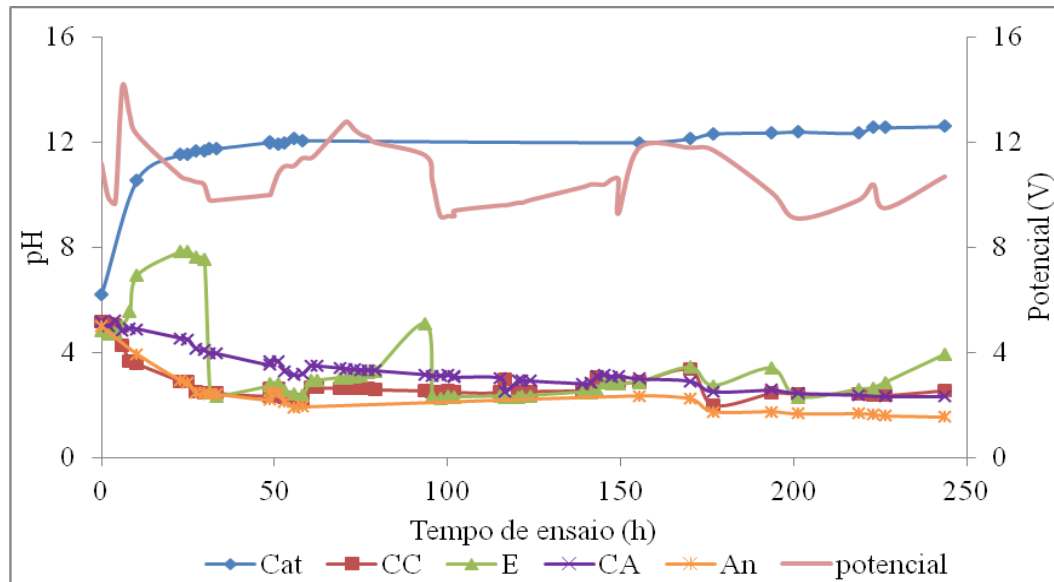


Figura 17 – Comportamento do pH das soluções e do potencial da célula durante a eletrodialise ED1S.

Em comparação à eletrodialise para o efluente real, o comportamento das soluções e a formação de precipitados na solução sem aditivos foi semelhante. Porém, como o pH final do efluente sintético era de 3,91, observou-se precipitados na membrana catiônica e, para o concentrado de cátions, de pH final 2,55, a precipitação sobre a membrana aniônica foi consideravelmente menor, conforme pode ser verificado na Figura 18. A formação de precipitados, apesar do baixo pH para as soluções nos dois compartimentos comprova que, na interface membrana-solução, no interior do *stack*, o pH é maior que o medido nas soluções, possibilitando a precipitação.

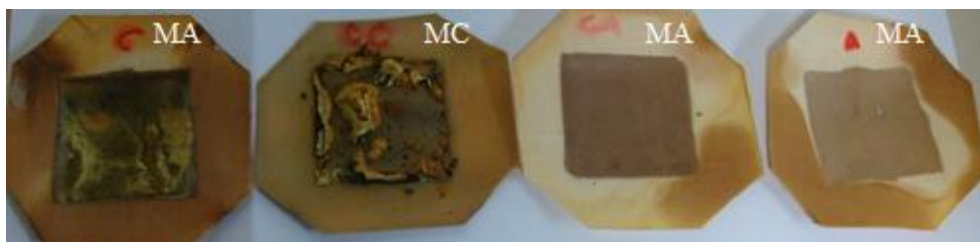


Figura 18 – Membranas IONAC MA-3475 e MC-3470 após 246h de eletrodialise para o efluente sintético sem aditivos- ED1S (Cátodo-ACAA-Ânodo).

As amostras coletadas dos cinco compartimentos durante a eletrodialise do efluente sintético foram submetidas à análise de absorção atômica, e a concentração de Níquel verificada está apresentada nos gráficos da Figura 19 e Figura 20.

Por apresentar uma menor concentração inicial de níquel, a ED1S apresentou uma extração percentual de 75%, contra os 41% da ED1R. Estes 75%, porém, não representam o valor real da extração: parte do níquel do compartimento do efluente não foi detectada na análise, por não estar em solução, mas ainda presente no compartimento central (do efluente) aderido à membrana, precipitado na forma de hidróxido, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 18), ou seja, não foi transferido deste ao compartimento do concentrado de cátions.

Já a taxa de transporte do níquel pela membrana MC-3470 foi calculada conforme a equação 3 e obteve-se $42,8\text{mgNi}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor pouco menor, mas da mesma ordem de grandeza que o observado para o efluente real. Isso indica que, nestas condições, não há maiores alterações na eletrodialise de um efluente em função da presença de aditivos.

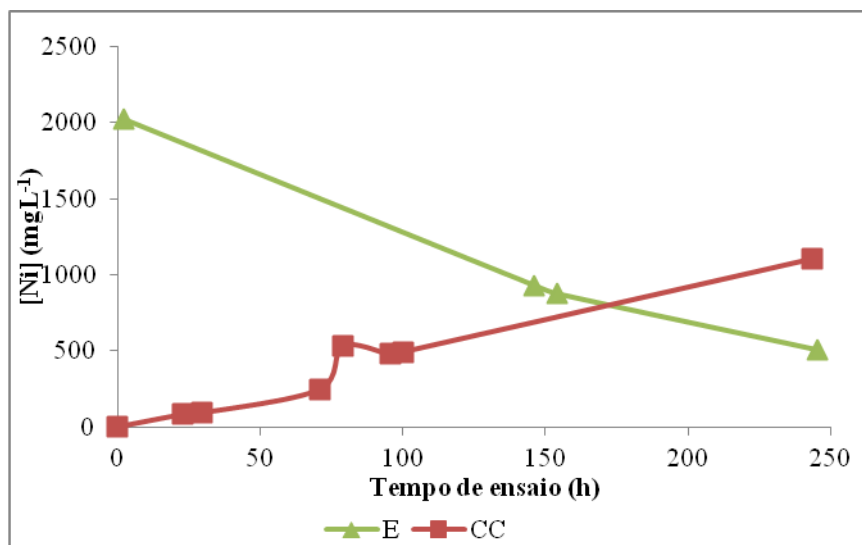


Figura 19 – Transporte de níquel do compartimento central (E) ao concentrado de cátions (CC) no ensaio ED1S.

Na Figura 20 são apresentadas as concentrações de níquel nos compartimentos do cátodo e aniônicos. As coletas e análises de amostras do compartimento do cátodo e do ânodo foram realizadas a partir da verificação de alterações na cor da solução do ânodo (esverdeada a partir de 175h). Diferente do cátodo da ED1 para o efluente real, embora também avaliada, a solução do cátodo não apresentou cor.

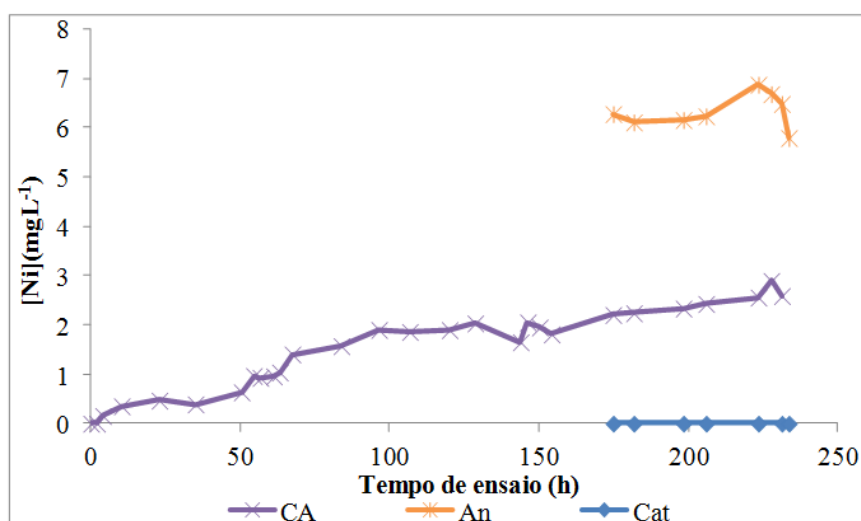


Figura 20 – Variação da concentração de níquel nos compartimentos do cátodo (Cat), concentrado de ânions (CA) e do ânodo (An) em função do tempo de eletrodialise no ensaio ED1 para o efluente sintético.

Na ED1 Sintética as análises indicaram a passagem de níquel pelas membranas aniônicas em direção ao ânodo, e não para o cátodo, indicando novamente que, se há uma baixa seletividade das membranas, pode estar relacionada também à maior concentração de Ni no compartimento do efluente (E) que no CC e à presença de Ni associado a cargas negativas, sendo atraído para o ânodo.

Comparadas às curvas da Figura 15, verifica-se o aumento gradativo da concentração de Ni para o concentrado de ânions, para ambos os ensaios, permanecendo entre 0 e 4mgL⁻¹. Já para o compartimento do ânodo, a concentração de níquel no sistema sintético foi aproximadamente vinte vezes superior a observada na ED1R para o ânodo do sistema real.

A Tabela 5 traz um resumo comparativo da eletrodialise ED1 para os efluentes real e sintético, e indica a concentração de níquel nos compartimentos antes da eletrodialise e sua concentração percentual, em relação à concentração inicial de níquel no efluente, determinada conforme a equação 4, após a eletrodialise.

Verificando a concentração inicial de níquel no efluente real e sintético, a concentração percentual observada nas soluções dos compartimentos anódicos (CA e An) da eletrodialise para o efluente sintético foi maior, resultado que não condiz com o pressuposto de que o Ni²⁺ formaria complexos negativos com os aditivos (Ad⁻), possibilitando a passagem do níquel por membranas aniônicas; ao contrário, de acordo com as análises, a presença destes parece ter minimizado o transporte em direção ao ânodo.

Em geral, estudos de eletrodialise para tratamento de soluções sintéticas contendo níquel, ou mesmo efluentes reais, têm por objetivo extrair ou concentrar o metal de interesse e são avaliados em função do transporte de Ni através da membrana catiônica, para verificação de suas características de seletividade, determinação e otimização de parâmetros operacionais para a aplicação da ED^{35,46,49,51}.

Tabela 5 – Concentração, concentração percentual (Cp%) e Extração percentual (Ep%) de Ni nos ensaios de eletrodialise ED1 para o efluente real e sintético.

Solução	[Ni](mgL ⁻¹)		Ep% no efluente	
			Cp% nas soluções catódicas e anódicas	
	ED1R _{0h}	ED1 S _{0h}	ED1 R _{258h}	ED1S _{246h}
E	4475	2022	41%	75%
Cat	0	0	0	0
CC	0	0	46,3%	54,6%
CA	0	0	0,06%	0,13%
An	0	0	0,006%	0,29%

Em sistemas industriais de eletrodialise e também em escala piloto, independente do número de compartimentos e de pares de membranas no *stack*, existem no mínimo dois reservatórios: o do efluente, que se tornará diluído e o concentrado, em outros sistemas, a solução de lavagem dos eletrodos está num terceiro compartimento. Estas configurações também podem ser adotadas nos estudos de bancada, mas não permitem a verificação da passagem de cátions por membranas aniônicas, pois há um reservatório único para os compartimentos concentrados de cátions e de ânions. Se houver alguma alteração nos compartimentos dos eletrodos, esta pode ser visualizada na solução dos eletrodos em sistemas com 3 ou mais reservatórios, como coloração e ocorrência de precipitados, tanto no próprio eletrodo e nas membranas, quando o sistema é desligado e o *stack* é aberto.

Vale ressaltar, que na ED1, a configuração das membranas escolhida é aplicada em sistemas em que é realizada eletrodialise reversa (EDR), e visa minimizar o efeito de polarização por concentração e precipitação nas membranas⁹². Esta configuração e a EDR são amplamente utilizadas em plantas industriais. Realizada em intervalos de tempo adequados, de acordo com as características do efluente e monitoramento do sistema, a EDR possibilita uma manutenção das condições de operação do sistema, reduzindo a formação de

precipitados. No caso de compartimentos individuais, como na célula de bancada, a EDR poderia atuar minimizando também o transporte de níquel aos compartimentos anódicos, ou redirecionando o níquel ao compartimento do efluente. Em nossos ensaios, porém, a EDR não foi realizada.

O que se pode afirmar após as eletrodialises ED1, realizadas para o efluente real e sintético, é que, independente da concentração inicial do efluente e da presença de aditivos, os parâmetros de operação do sistema de eletrodialise para o tratamento do efluente de níquel devem ser controlados. O pH merece atenção especial pela possibilidade de formação de precipitados de níquel sobre as membranas, aumentando a resistência, reduzindo a corrente do sistema e, conseqüentemente, a eficiência na remoção de íons no tratamento do efluente. A acidificação das soluções CC e E, mantendo-se um pH entre 2 e 3 é o ideal para a extração de níquel.

Independente da presença de aditivos orgânicos, a taxa de transporte de níquel para o concentrado de cátions é da mesma ordem de grandeza e, além disso, ocorre uma passagem de pequena quantidade de níquel para os compartimentos aniônicos através de membranas íon-seletivas aniônicas MA-3475. Esta passagem, porém, para o volume tratado e o tempo de eletrodialise, não inviabiliza o processo, pois o Ni se mantém em baixas concentrações ($[\text{Ni}] < 10 \text{mgL}^{-1}$).

Sabe-se que em plantas industriais, o volume de efluente, o número de pares de membranas e sua área efetiva, além do período de operação do sistema são muito superiores às condições de bancada. Portanto, se ocorrer a passagem de Ni à solução dos eletrodos, um controle deve ser feito, para evitar possível deposição do metal sobre o cátodo e conseqüente perda de eficiência do sistema de tratamento, sendo necessária a substituição da solução dos eletrodos. Deste modo, investigações mais detalhadas são necessárias a fim de determinar as condições ideais de operação e evitar o transporte de Ni aos compartimentos aniônicos.

A partir das verificações do ensaio ED1, um novo ensaio, ED2, foi realizado visando avaliar o efeito da configuração do sistema de eletrodialise na proteção ao ânodo, e um efeito barreira à passagem do Ni e dos aditivos orgânicos ao ânodo, mesmo que atinjam o CA. Os resultados são apresentados no item 5.2.

5.2. ED2: Efeito da Configuração do *stack* no Processo de Eletrodialise

A configuração das membranas foi modificada, conforme a Tabela 4 com o objetivo de verificar se a ocorrência de Ni nos compartimentos CA e An se dá pela formação de complexos de Ni com carga negativa ou por falhas de seletividade na membrana aniônica.

Nesse caso, a membrana aniônica que separa o compartimento do ânodo foi substituída por uma catiônica (configuração ACAC, no lugar de ACAA para a ED1)

A eletrodialise ED2 também foi realizada sob condições galvanostáticas, com a mesma densidade de corrente da ED1 ($2,83\text{mAcm}^{-2}$). Duas amostras diárias foram coletadas, e foram monitorados pH, condutividade e potencial dos sistemas de eletrodialise do efluente real (ED2R) e sintético (ED2S) no tratamento de 5L de efluente, durante 220 e 209h, respectivamente.

A partir das observações da eletrodialise ED1, o pH do efluente (E) foi corrigido no momento de cada coleta, sempre que detectado superior a pH 3,5 nos dois sistemas ED2. O volume de ácido adicionado (2,5mL para o efluente real e 5,5mL para o sintético no decorrer de 220 e 209 h de ensaio, respectivamente) aumenta a condutividade do efluente, fornecendo uma carga iônica extra, o que pode refletir na redução do transporte de íons de interesse, neste caso, o Ni^{2+} . O gráfico da Figura 21 indica o comportamento observado para a condutividade do efluente e da solução concentrada de cátions (CC) na ED2.

Na avaliação da condutividade das soluções, da mesma forma que na ED1, o efluente real apresenta condutividade maior que as demais soluções, e esta decresce no decorrer do ensaio, observando-se uma redução de 17,6%. Para o efluente sintético, de condutividade inicial mais baixa, a remoção obtida foi de 22%. Esta remoção é semelhante à obtida na ED1 para o efluente real e inferior ao resultado do ensaio ED1 sintético, porém, em comparação com a ED1, onde o monitoramento do pH era realizado a cada duas horas, o maior intervalo de monitoramento exigiu volumes maiores de ácido para a desobstrução da membrana catiônica (MC-3470) que separa os compartimentos do efluente e o concentrado de cátions.

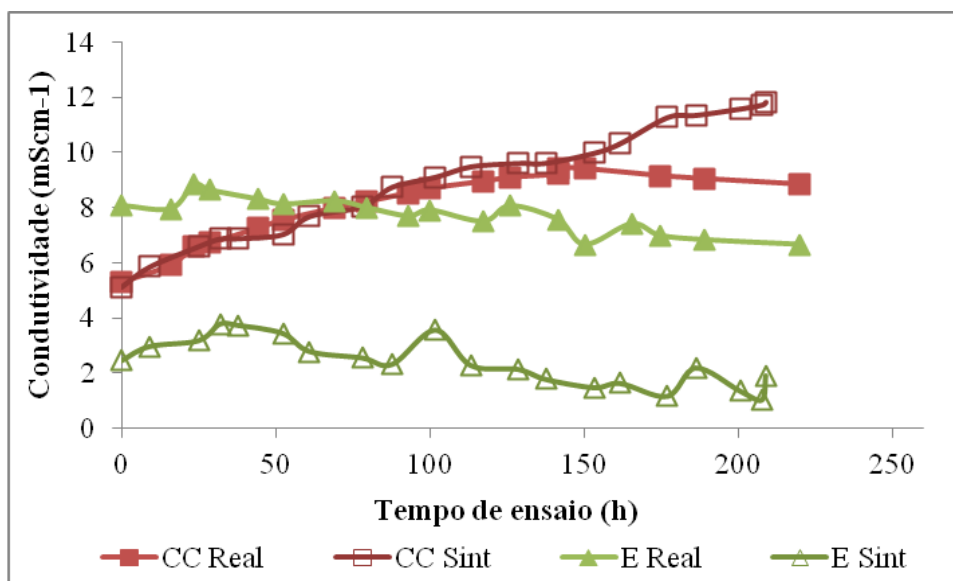


Figura 21 – Comportamento da condutividade das soluções dos compartimentos concentrado de cátions (CC) real (■) e sintético (□), e efluente (E) real (▲) e sintético (Δ), durante as eletrodialises ED2 com dois pares de membranas IONAC alternadas.

Em comparação ao ensaio ED1 onde, para ambos os sistemas, a condutividade foi maior na solução do compartimento do ânodo (An), na ED2, as soluções do concentrado de ânions (CA) apresentaram condutividade mais elevada. Este fato ocorre, pois, com uma membrana catiônica separando os compartimentos concentrado de ânions e do ânodo, o íon H^+ , gerado no ânodo, dada sua mobilidade e às forças de atração do campo elétrico, passa livremente através da MC-3470, aumentando a condutividade do CA e reduzindo o pH do compartimento a valores menores que no ensaio ED1, para os sistemas real e sintético.

Já para a solução concentrada em cátions (CC), a adição de volumes maiores de ácido no efluente, e o ajuste do pH da CC no início da eletrodialise (num volume de 0,5mL tanto no sistema real quanto no sintético), eliminou a necessidade de novas adições de ácido, em função da grande mobilidade do íon H^+ no efluente, o que pode ser verificado na Figura 22.

Analisando o comportamento do pH e da condutividade, verifica-se que, mesmo com o período de monitoramento pré-definido e realizado para os dois ensaios, a variação que ocorre no compartimento do efluente do sistema sintético é maior que no efluente real. Este efeito é justificado pelas análises iniciais dos efluentes, onde a solução sintética tem uma menor condutividade iônica e menor concentração de níquel, então, sob a mesma vazão e densidade de corrente aplicada, a queda de condutividade é maior e, por conseqüência, o pH se eleva mais rapidamente no efluente real.

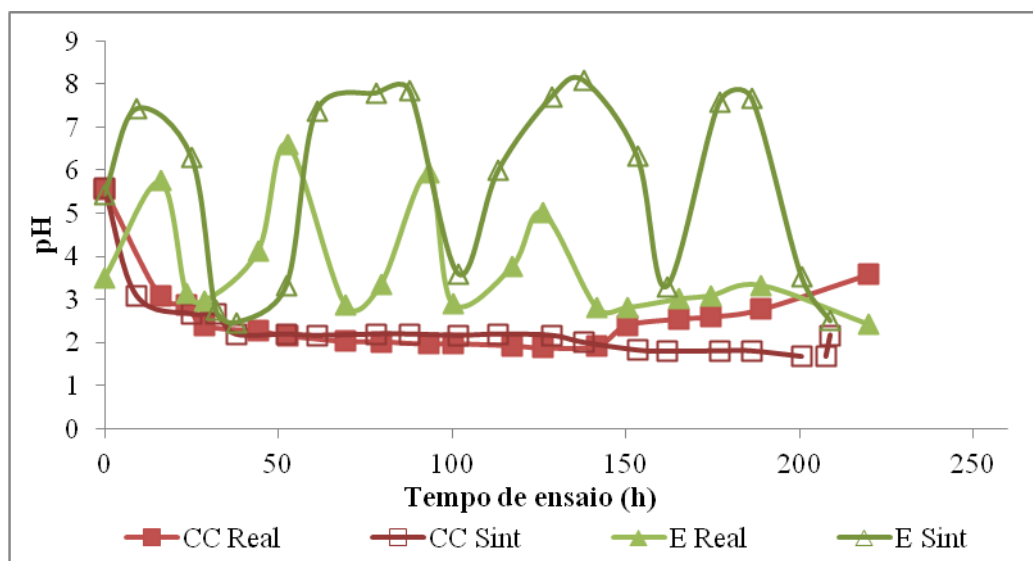


Figura 22 – Monitoramento do pH das soluções concentradas de cátions (CC) e do efluente (E) na eletrodialise ED2 para o sistema real e sintético.

A Figura 23 A e B indica a concentração de Ni observada nos compartimentos anódicos (CA e An) e no compartimento do cátodo (Cat) durante a eletrodialise ED2 dos efluentes real e sintético, respectivamente. A partir das verificações das eletrodialises ED1, as soluções dos eletrodos (Cat e An) foram coletadas e analisadas desde o início dos ensaios ED2.

Os gráficos indicam que, para o ensaio com efluente real (ED2R), a concentração de Ni no compartimento concentrado de ânions aumentou em relação ao ensaio ED1, chegando a 22 mgL^{-1} e no ânodo, a 17 mgL^{-1} , demonstrando que a mudança na configuração do *stack* não impediu o transporte de pequena quantidade de Ni até o ânodo; ao contrário, pareceu facilitar o transporte de níquel. Já para o efluente sintético, a substituição da membrana aniônica pela catiônica no compartimento do ânodo reduziu o transporte de níquel para o ânodo ($0,2 \text{ mgL}^{-1}$), e se manteve aproximadamente constante para o concentrado de ânions ($1,7 \text{ mgL}^{-1}$).

Pode-se justificar aumento da concentração de Ni nos compartimentos aniônicos do sistema Real (Figura 23 A) como função do desequilíbrio de cargas que ocorre dentro da célula, pois, quando se substitui a membrana aniônica (MA-3475) pela catiônica (MC-3470), os ânions transportados ao compartimento CA tornaram a solução mais rica em ânions, o que poderia atrair o Ni e facilitar seu transporte mais intensamente que na configuração da ED1, onde as espécies com cargas negativas tinham livre passagem por duas membranas aniônicas, até atingir o ânodo (Figura 9). Mesmo com a alteração na configuração do *stack*, se verifica a

passagem do níquel ao ânodo, agora através de uma membrana catiônica, para um compartimento em que não haveria um efeito de atração pelo campo elétrico aplicado.

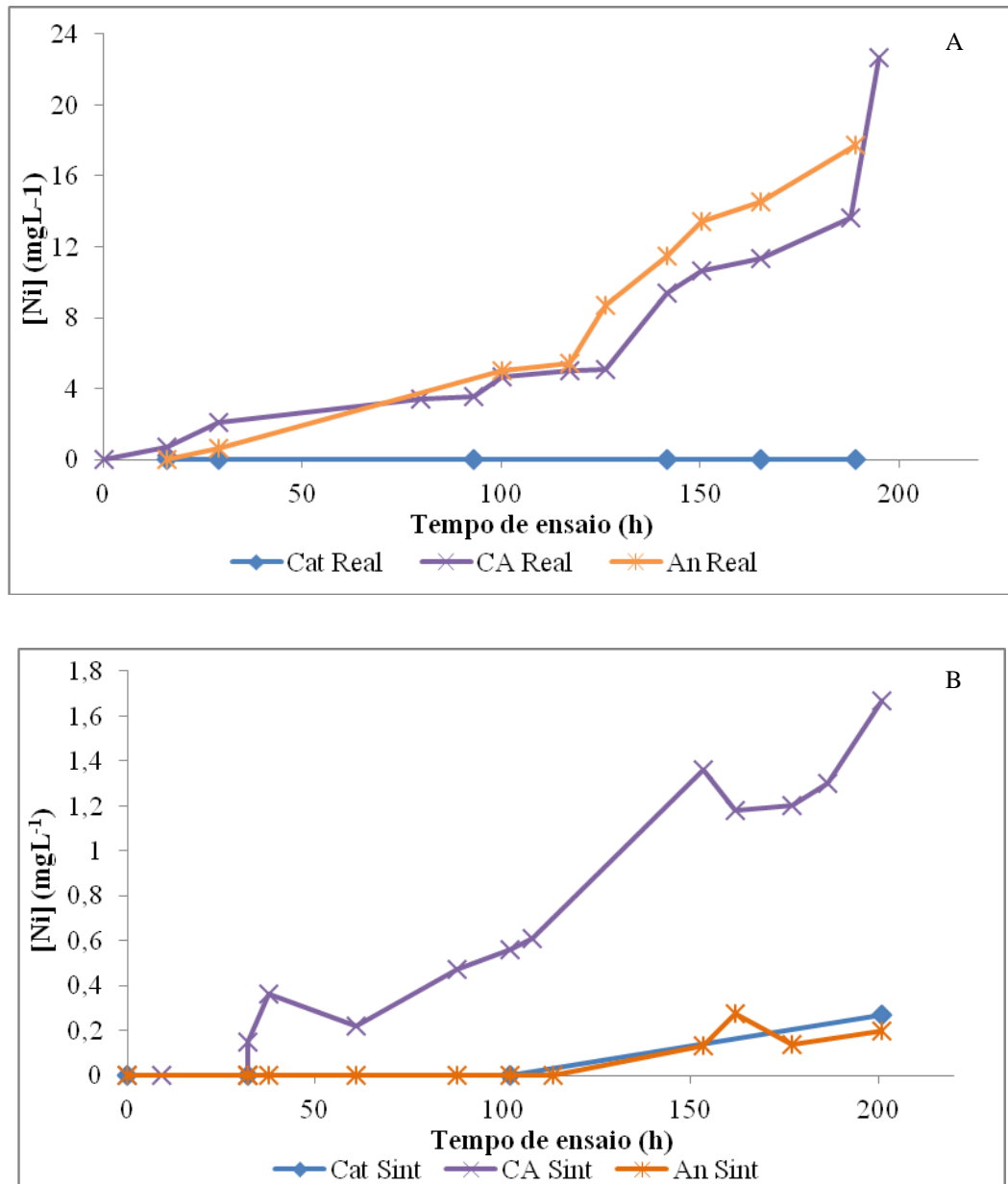


Figura 23 – Concentração de Níquel verificada nos compartimentos CA, An e Cat. A) Na ED2 para o efluente Real; e B) Na ED2 para o efluente sintético.

Nos sistemas sintéticos (Figura 23 B), a passagem de níquel por membranas aniônicas também pode ocorrer em função do desequilíbrio de cargas; porém, sem aditivos e, assim, menos cargas negativas, tanto a possibilidade da formação de complexos, quanto a teoria do desequilíbrio de cargas são postas à prova. Mesmo que tenha ocorrido um transporte em

menor proporção em relação aos compartimentos aniônicos, a passagem de Ni ao cátodo neste ensaio retoma a questão da seletividade das membranas aniônicas.

5.2.1. Extração Percentual na eletrodialise ED2

A Tabela 6 apresenta os dados de concentração percentual de Ni nos compartimentos concentrado de cátions e de ânions e nos eletrodos, e a extração percentual de Níquel do efluente inicial.

As maiores adições de ácido, da mesma forma que justificaram as variações nas curvas de pH e condutividade para os efluentes submetidos à ED2 (Figura 21 e Figura 22), também explicam a redução observada na extração percentual de Ni (Ep%) em relação à ED1. Como os efluentes iniciais têm concentrações distintas para o metal, embora o comportamento das duas células ED2 tenha sido similar para a Ep%, o índice da taxa de transporte do níquel removido do efluente (equação 4), foi pouco menor no sistema sintético. Ainda, o valor da Ep% é maior que a extração real, visto que, mesmo com a acidificação, ocorreu precipitação na membrana catiônica MC-3470 do compartimento central.

Tabela 6 – Concentração, concentração percentual (Cp%) e Extração percentual (Ep%) de Ni nos ensaios de eletrodialise ED2 para o efluente real e sintético.

Solução	[Ni](mgL ⁻¹)		Ep% no efluente	
			Cp% nas soluções catódicas e anódicas	
	ED2R _{0h}	ED2S _{0h}	ED2R _{220h}	ED2S _{209h}
E	4578	1725	30,5%	30,4%
Cat	0	0	0	0,016%
CC	0	0	26,4%	37,4%
CA	0	0	0,5%	0,1%
An	0	0	0,4%	0,01%

Ao final dos ensaios ED2 observou-se a formação de precipitado na membrana aniônica em frente ao cátodo e de um depósito escuro na membrana catiônica, em frente ao ânodo. Pela característica das membranas, o precipitado nas membranas aniônicas era característico

de sais metálicos enquanto que, para a MC-3470 anterior ao ânodo, o depósito pode ser indicativo da presença de aditivos orgânicos retidos entre a membrana aniônica e a catiônica no CA para o sistema real, conforme indicado na Figura 24.

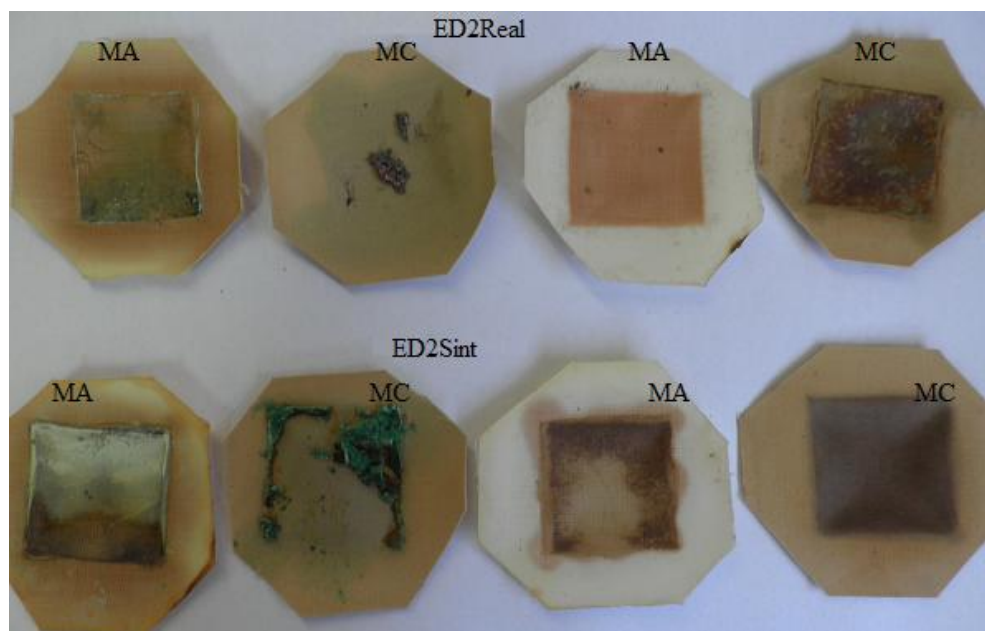


Figura 24 – Membranas IONAC MA-3475 e MC-3470 empregadas nos ensaios ED2 Real e Sintético por 220 e 209h, respectivamente.

Para o efluente sintético, as concentrações observadas no Cat, CA e An indicam que, na nova configuração, a membrana catiônica realmente exerceu um efeito de barreira, como se o Ni^{2+} atingisse o compartimento CA na forma de uma espécie negativamente carregada, ou pelo desequilíbrio das cargas, e não é atraído ao ânodo ou então é contido pela membrana catiônica nesta direção. O mesmo efeito não foi observado no sistema real, visto que as concentrações de Ni foram maiores que na ED1 e similares para os dois compartimentos anódicos na ED2.

Para avaliar se o transporte de Níquel se dá em função de uma perda de seletividade da membrana durante o tempo de uso da membrana aniônica, ou se é devido aos compostos gerados nas soluções no decorrer da eletrodialise, a ED2 prosseguiu, porém com a substituição das membranas em uso por membranas novas.

5.2.2. ED2MN: Investigação da seletividade das membranas em função do tempo de uso

Os sistemas ED2 foram desligados e as soluções foram reservadas para a continuação da ED2 com membranas novas, pré-estabilizadas em solução de Na_2SO_4 4gL^{-1} , dispostas alternadamente, conforme configuração na primeira etapa da ED2.

A ED2MN (membranas novas) foi realizada por 146 e 157h para as soluções finais da ED2 Real e Sintética, respectivamente sob a aplicação da densidade de corrente de $2,83\text{mAcm}^{-2}$, 24h ao dia, sendo interrompidos apenas aos finais de semana, seguindo a metodologia dos ensaios anteriores. O volume inicial, porém, foi de 4,5L para cada um dos compartimentos (em função das coletas já realizadas na primeira etapa da ED2); o monitoramento do pH e da condutividade das soluções e as coletas para análises de níquel eram realizadas duas vezes ao dia (em intervalos médios de 8 horas de eletrodialise). O transporte de níquel aos compartimentos do cátodo, concentrado de ânions e ânodo está apresentado no gráfico abaixo.

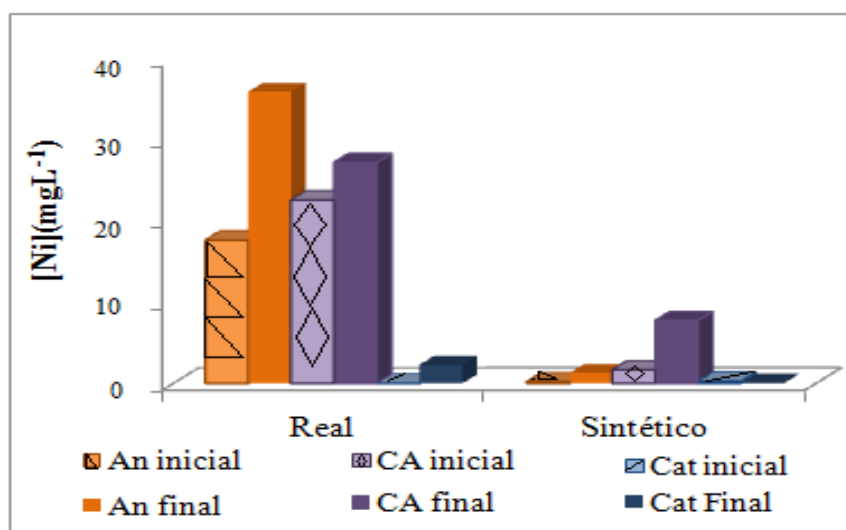


Figura 25 – Concentração de níquel nos ensaios de eletrodialise ED2MN. As concentrações finais foram observadas após 146 e 157h de ensaio para os sistemas real e sintético, respectivamente. (*A concentração inicial corresponde à concentração das amostras após 220h da ED2 Real e após 209h de ED2 Sintética).

Observa-se, a partir da Figura 25, que a concentração de níquel aumentou para as soluções do compartimento do ânodo (An) em ambos os ensaios, assim como para o concentrado de ânions (CA). Os valores apresentados após a ED2MN para o efluente real

indicam que o compartimento CA é apenas um compartimento de passagem, pois uma concentração de Ni igual ou maior que a sua é observada no compartimento do ânodo. Já para o efluente sintético, a concentração de Níquel foi maior na solução concentrada de ânions que no ânodo (An). Como a passagem do Ni ocorreu para ambos os compartimentos aniônicos nos dois sistemas, acredita-se que o efeito da solução e seus componentes se sobrepõem à questão do tempo de uso e possível perda de seletividade da membrana.

Já a extração percentual do níquel no ensaio com membranas novas (ED2MN) foi superior à etapa anterior (ED2). Sabendo-se que a presença de precipitação nas membranas aumenta a resistência da célula, pois diminui a área útil da membrana, era esperado que as membranas novas apresentassem maior extração (Ep%), que foi de 45,4% para o sistema Real e 81,8% para o sintético. A extração elevada para o sistema sintético, porém, remete à observação do estado final das membranas, apresentadas na Figura 26.

Mesmo realizando o controle do pH nos compartimentos CC e E, com o objetivo de manter ambas as soluções numa faixa de pH entre 2 e 3, forma-se precipitado, o que confirma a ocorrência da maior variação do pH na interface membrana-solução em comparação ao valor medido nas soluções, como verificado nos ensaios realizados anteriormente.

Na Figura 26, em função da precipitação, infere-se que o pH do compartimento CC Real foi superior ao do efluente, que, conforme monitoramento, variou entre pH2,5 e 3,13 para a solução CC e de pH2,36 a 1,53 para o efluente real. No sistema sintético, a variação do pH foi de 1,74 a 1,57 para a solução concentrada em cátions e de pH1,39 a 2,34 para o efluente. Ocorrendo a precipitação na membrana catiônica, o cálculo da extração percentual é prejudicado, e o valor obtido é superior ao real. Já a manutenção de um pH mais baixo no efluente real justifica a redução na extração de Ni à medida que o transporte do íon H^+ consome parte da corrente elétrica fornecida ao sistema.

É exatamente o efluente sintético, que apresentou uma extração acima de 80%, que possui também, grande área da membrana catiônica coberta por precipitados. Para o sistema sintético, um valor mais exato da extração percentual seria obtido em função da concentração de níquel no compartimento concentrado de cátions, porém se o mesmo método fosse utilizado para o sistema real, o valor calculado seria menor que o realmente extraído, visto que boa parte do níquel está precipitada na membrana aniônica deste compartimento, e não em solução.

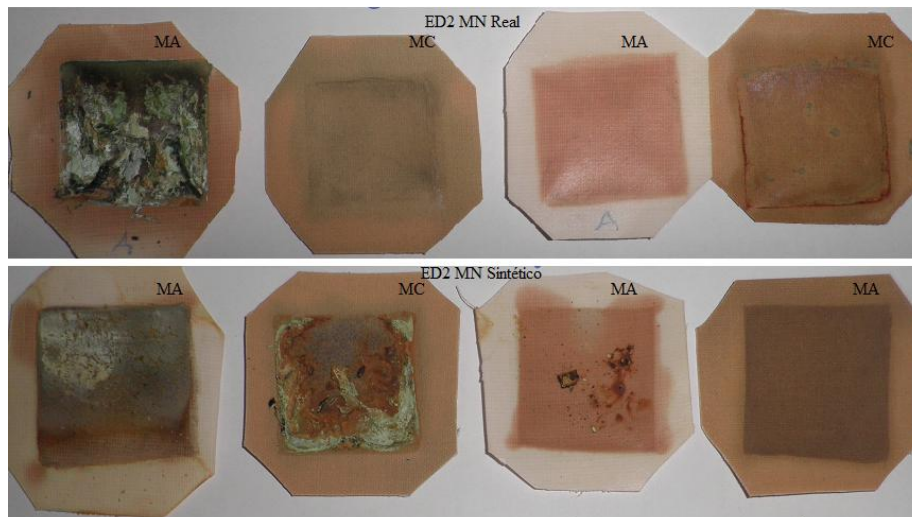


Figura 26 – Membranas IONAC MA-3475 e MC-3470 empregadas nos ensaios ED2MN Real e Sintético durante 146 e 157 h.

Na comparação das imagens na Figura 24 e Figura 26, verifica-se nitidamente que, na membrana catiônica que separa as soluções do compartimento CA e An, ocorre uma espécie de *fouling*, uma mancha escura, apresentando coloração de característica oleosa. Na ED2 esta mancha foi verificada na maior parte da membrana MC-3470 anterior ao ânodo, já na ED2MN, são verificadas apenas pequenas regiões com esta mesma característica. Por não ocorrer nos sistemas sintéticos, presume-se que esteja associada à presença de aditivos orgânicos, que são retidos pela membrana catiônica. A diferença da área coberta pela mancha indica que a matéria aderida à membrana em ED2 foi removida da solução e a concentração destes compostos na ED2MN foi menor. Comparando às membranas do ensaio ED1 (Figura 18), onde a membrana aniônica MA-3475 separava os compartimentos CA e An, não se observou a ocorrência de *fouling*, indicando que os íons negativamente carregados, orgânicos e inorgânicos, alcançaram o compartimento do ânodo.

As características das membranas após os ensaios ED2 e ED2MN presumem que a membrana catiônica atue como barreira à passagem de aditivos orgânicos, que poderiam estar complexados ao Ni^{2+} , porém, o níquel foi detectado na solução do ânodo tanto para sistemas reais e sintéticos, independentemente da configuração do stack (ED1 e ED2). Da eletrodialise 2 (ED2 e ED2MN), conclui-se que, na passagem de níquel aos compartimentos aniônicos por membranas aniônicas e/ou catiônicas, o tempo de uso das membranas não é interferente para a possível perda de seletividade, mas sim, a composição da solução que circula em cada compartimento da célula. Desta forma, um ensaio comparativo com membranas Hydrodex®

foi realizado, a fim de avaliar se há uma deficiência na permeseletividade das membranas aniônicas Ionac®.

5.3. ED3: Avaliação da Seletividade de Diferentes Membranas Aniônicas

Verificando que a alteração na configuração do *stack* não impediu o transporte de níquel aos compartimentos anódicos, o ensaio ED3 foi realizado com membranas Hydrodex® aniônicas (HDX-200) e catiônicas (HDX-100) na mesma configuração adotada na ED1 (ACAA). Com três membranas aniônicas e apenas uma catiônica entre os compartimentos do efluente e do concentrado de cátions o objetivo foi analisar se a utilização de outro tipo de membrana poderia impedir ou minimizar a presença de níquel em compartimentos aniônicos, justificando este transporte em função de baixa permeseletividade das membranas utilizadas nos ensaios anteriores.

Os efluentes real e sintético foram submetidos a 260 e 237h de eletrodialise contínua, sem paradas nos finais de semana, e os parâmetros de ensaio como pH e condutividade foram monitorados no momento de cada coleta (2 vezes ao dia). O pH foi corrigido sempre que verificado superior a pH3 e mantido abaixo deste.

Embora tenham sido substituídas as membranas Ionac® por Hydrodex® nos ensaios ED3, o comportamento observado para a condutividade foi bastante semelhante ao observado na ED1 (Figura 10 e Figura 11 para o sistema real e Figura 16 e Figura 17, na ED1 sintética): a solução do ânodo apresentou a maior condutividade, seguida do concentrado de cátions e do cátodo. A solução concentrada de ânions e o efluente apresentaram valores próximos de condutividade e foram os mais baixos em ambos os sistemas.

A redução da condutividade obtida para o efluente real foi de 36% durante as 260h de ED3, e de 70,7% para o efluente sintético, em 237h. A necessidade de correção do pH tanto em função das medições quanto pela verificação da formação de precipitados foi realizada para a solução do compartimento central (efluente) na ED3 Sintética e para o compartimento concentrado de cátions na ED3 para o efluente real. As membranas ao final da eletrodialise ED3 são apresentadas na Figura 27.

A análise das condições das membranas ao final do ensaio de eletrodialise é fundamental para a correta interpretação do transporte e extração de íons níquel no sistema. Mesmo com o controle do pH observa-se a ocorrência de precipitação de sais de níquel nas membranas aniônica e catiônica nos compartimentos CC e E do sistema Sintético. Já na ED3

Real, um precipitado escuro e fino, como que pó, é verificado sobre a membrana catiônica. Uma avaliação preliminar com solução indicadora da presença de níquel, dimetilgloxima 1% em etanol, permitiu a verificação da coloração rosada característica de níquel. Embora a membrana tenha estado em contato com o efluente de níquel durante o ensaio, a investigação sugere que o precipitado escuro possa caracterizar uma espécie oxidada de níquel.

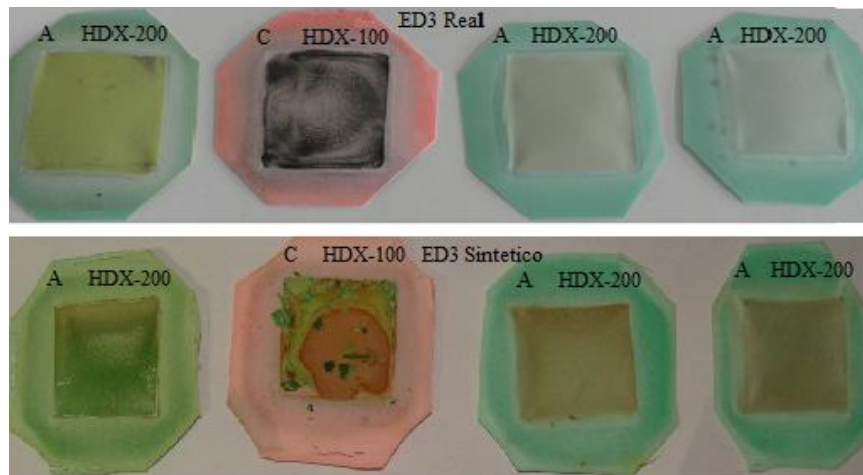


Figura 27 – Membranas Hydrodex® utilizadas na eletrodialise ED3 para o efluente Real e Sintético após 260h e 237h, respectivamente.

O transporte de Níquel nos compartimentos dos sistemas real e sintético está apresentado nos gráficos da Figura 28 e Figura 29.

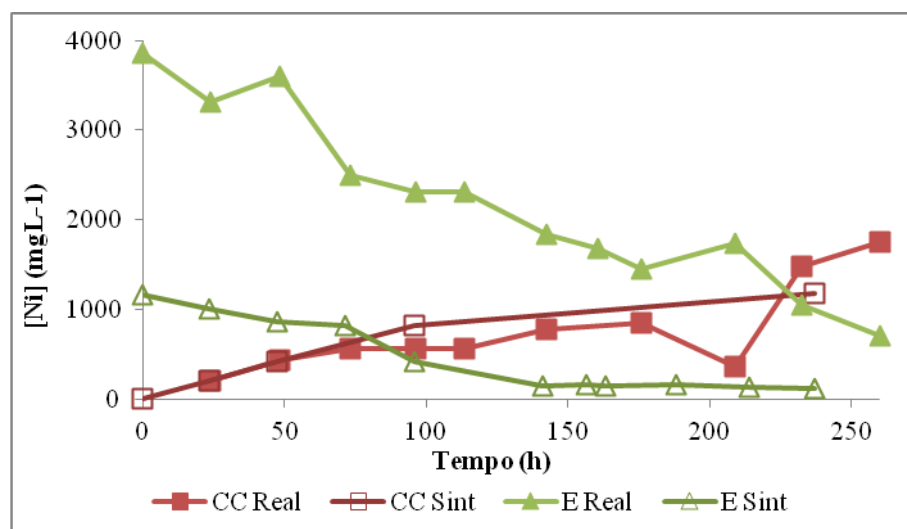


Figura 28 – Variação da concentração de Ni^{2+} no compartimento central (E) dos sistemas real (\blacktriangle) e sintético (\triangle) na solução concentrada de cátions (CC) Real (\blacksquare) e sintética (\square) na ED3 com membranas Hydrodex®.

Conforme esperado para o processo de eletrodialise, a Figura 28 indica elevada remoção de níquel de ambos os efluentes, atingindo uma extração percentual, $E_p\%$, igual a 69,6% para o efluente real, e de 88,9% para o efluente sintético. Porém, de acordo com as imagens das membranas após a ED3, na Figura 27, verifica-se a precipitação de Níquel sobre a membrana catiônica utilizada no sistema sintético, o que indica que a extração de níquel neste sistema é menor que o valor calculado de 88,9%.

Já a taxa de transporte de Ni^{2+} foi maior para a ED3 Real, em $71,6mgNi.A^{-1}.h^{-1}.cm^{-2}$, em comparação ao sistema sintético, em que a taxa foi de $30,4mgNi.A^{-1}.h^{-1}.cm^{-2}$. Na ED3 sintética, a presença de precipitados sobre a membrana catiônica além de atuar como barreira, dificultando a passagem de níquel ao compartimento concentrado em cátions, exigiu maior adição de ácido para controle do pH do compartimento e, neste caso, parte da corrente foi consumida pelos íons H^+ que, por sua grande mobilidade, atingem o compartimento CC preferencialmente ao Ni^{2+} , diminuindo sua taxa de transporte.

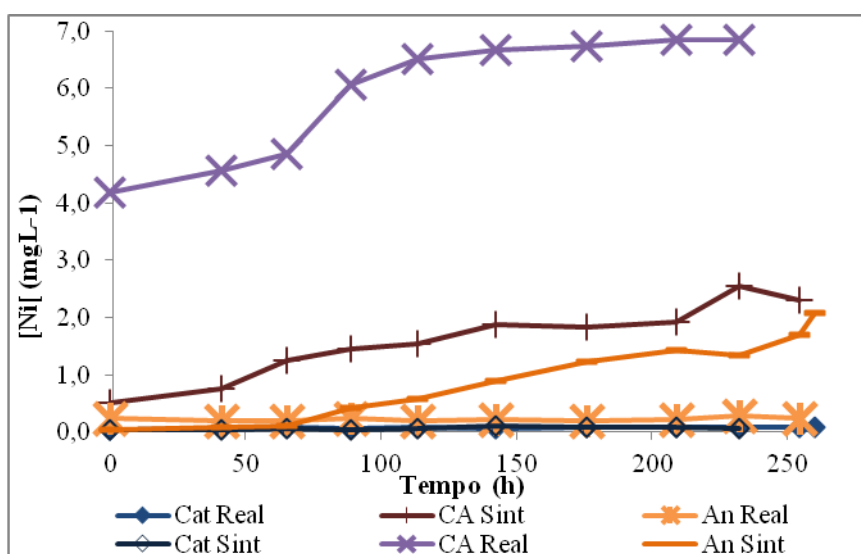


Figura 29 – Concentração de níquel no compartimento do cátodo (Cat ♦), do ânodo (An*) e do Concentrado de Ânions (CA ×) durante 260h da ED3 para o efluente real, e para o Cátodo (◇), Ânodo (-) e Concentrado de ânions (+) nas 237h da ED3 do sistema sintético com membranas Hydrodex.

O objetivo do ensaio foi verificar o comportamento seletivo das membranas aniônicas, tendo como base os resultados obtidos na ED1 para as Membranas IONAC® MC-3470 e MA-3475 (Figura 15 e Figura 20). Na eletrodialise realizada com membranas Hydrodex®

(ED3), a Figura 29 indica a ausência de níquel no cátodo (Cat) dos sistemas Real e Sintético; observam-se concentrações entre 2 e 10 mgL⁻¹ para o An e o CA no sistema sintético e o CA na ED3 Real; este comportamento é similar ao observado nas respectivas soluções dos sistemas ED1. Já para as soluções do ânodo dos sistemas reais, na ED1 e ED3, a concentração de níquel foi da ordem de 0,3mgL⁻¹.

Os resultados obtidos indicaram que, no sistema real, independente da membrana aniônica utilizada, o compartimento concentrado em ânions recebe pequena quantidade de níquel que é quase que totalmente retida no CA, embora os compartimentos CA e An sejam separados por outra membrana aniônica, sendo que a concentração observada no concentrado de ânions é 10 a 20 vezes superior a do compartimento do ânodo. Já para as eletrodíálises ED1 e ED3 para o efluente sintético, a concentração observada na solução do ânodo é igual ou superior a mesma no CA e, novamente, a utilização da membrana HDX-200 em substituição à MC-3470 não apresentou melhores resultados quando se trata da seletividade ao níquel nos ensaios de Eletrodíálise.

O comportamento diferenciado, na solução An, verificado nas eletrodíálises ED1 e ED3 durante o tratamento do efluente real, indicou a possível influência da composição do efluente no transporte de níquel aos compartimentos anódicos. Em função da parcela orgânica presente no efluente real, foram adicionados ao efluente sintético os aditivos empregados nos banhos de eletrodeposição de níquel, com o objetivo de avaliar e comparar o efeito individual e conjunto dos aditivos orgânicos presentes no efluente real.

5.4. Efeito Individual dos Aditivos Orgânicos na Eletrodíálise

Cinco soluções sintéticas de níquel foram preparadas, compostas de NiCl₂, NiSO₄ e H₃BO₃ de acordo com o item 4.1. Cada uma continha um dos aditivos empregados no banho de eletrodeposição de níquel, com exceção da quinta amostra, que apresentava os quatro aditivos, conforme a Tabela 1. Sob uma vazão de 0,08m³h⁻¹ e uma densidade de corrente de 2,83mAcm⁻², um litro de cada solução foi submetido à eletrodíálise. O pH das soluções foi monitorado e, nos compartimentos do efluente e do CC, foi ajustado sempre que verificado superior a pH3. A condutividade das soluções apresentou o mesmo comportamento nos cinco ensaios e, ao final de cada ED, a condutividade dos compartimentos foi decrescente na seguinte ordem: An>Cat>CC>CA>E.

Em função do volume menor, tempos menores de ensaio possibilitaram a remoção satisfatória do níquel de cada efluente. O final do ensaio foi determinado pela medida da condutividade da solução tratada; adotou-se o valor de condutividade similar a de água de abastecimento, de $0,2\text{mScm}^{-2}$. Em função das baixas condutividades, a corrente diminui, o potencial da célula aumenta, assim como a resistência do sistema ($R=V/I$)⁸⁵. A redução da condutividade após o tratamento foi superior a 96% para as cinco soluções tratadas. Um resumo da eletrodialise realizada para cada um dos efluentes e a extração percentual obtida está apresentado na Tabela 7.

Para os cinco ensaios, a extração percentual de níquel do efluente foi superior a 98,5%. Como nas eletrodialises anteriores, o valor da extração percentual pode ser menor, em função da formação de precipitados, sendo necessária a verificação das condições da membrana ao final dos ensaios, como apresentado na Figura 30.

Tabela 7 – Extração percentual e taxa de transporte de Níquel durante as eletrodialises realizadas para avaliação do efeito de cada aditivo no efluente sintético de Níquel.

Ensaio	Aditivo	[Ni] _{inicial} (mgL ⁻¹)	[Ni] _{final} (mgL ⁻¹)	t(h)	Ep%	τ_{Ni} (mgA ⁻¹ h ⁻¹ cm ⁻²)
ED4	Nimac 14 (0,4mL)	1282	0,07	60,8	99,99	29,3
ED5	Nimac 33 (0,4mL)	1432	0,43	47,3	99,97	42,1
ED6	Clarion II (0,01mL)	1323	12,12	44,8	99,08	40,6
ED7	Aditivo A (0,02mL)	1382	11,25	34,4	99,19	55,4
ED8	Clarion II (0,01mL) Aditivo A (0,02mL) Nimac 14 (0,4mL) e Nimac 33 (0,4mL)	1255	14,18	35,7	98,87	48,3

Os diferentes tempos de eletrodialise e a ocorrência de precipitados na membrana catiônica, porém, refletem-se nos valores calculados para o transporte de níquel. As adições de ácido para manutenção do pH entre 2 e 3 reduzem a formação de precipitados de níquel, porém o transporte do íon H⁺ compete com o Ni²⁺, reduzindo o transporte do níquel e a eficiência do sistema. Como a taxa de transporte é determinada em função da área da membrana (16cm²), quando há precipitados, a área real (disponível) é menor que 16cm², assim, a ocorrência do precipitado escuro na membrana catiônica da ED4 pode ter causado um efeito-barreira, reduzindo o transporte de níquel ao compartimento CC, tal efeito para a

depósito escuro foi mais expressivo que a presença de hidróxido de níquel precipitado, como na ED7 e ED8.

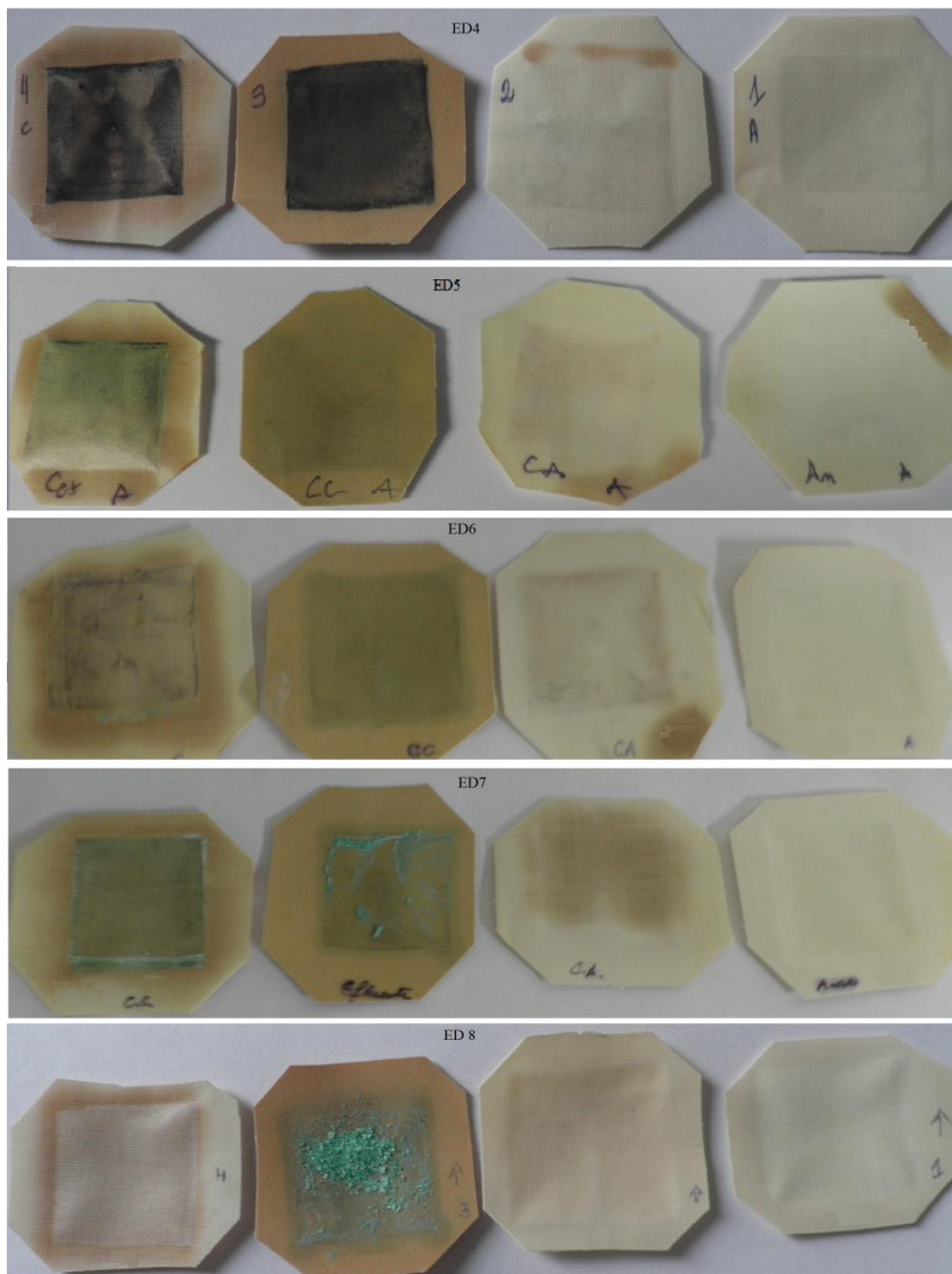


Figura 30 – Membranas IONAC® MA-3475 e MC-3470 empregadas na configuração ACAA, nas eletrodialises ED4 a ED8, para verificação do efeito dos aditivos orgânicos em solução.

As características das membranas são mais bem compreendidas com o monitoramento detalhado de cada ensaio, apresentado a seguir:

a) ED4: O pH do efluente sintético contendo Nimac 14® foi acidificado (0,5mL de H₂SO₄) no início do ensaio, para pH1,5 e outros 0,5mL de H₂SO₄, durante o ensaio, possibilitaram a manutenção do pH<3. O precipitado escuro nas membranas aniônica (na face em contato com a solução concentrada de cátions), e catiônica (na face correspondente ao efluente) é similar ao observado em ensaios anteriores, onde sugere-se a ocorrência de produtos da oxidação do níquel. Como o pH destes compartimentos foi mantido sempre inferior a pH3, e a massa total de níquel a ser removida era menor que nos ensaios anteriores, a formação do hidróxido foi dificultada, o precipitado portanto, pode conter óxidos de níquel, e pode também, ter atuado como uma barreira reduzindo o número de transporte de Ni²⁺.

b) ED5: Após a estabilização do sistema, o pH do efluente contendo Nimac 33® foi acidificado para pH=1,53 (com a adição de 0,5mL de H₂SO₄). Ao final do ensaio, embora o valor do pH fosse 3,62, não ocorreu precipitação na membrana catiônica. Já na membrana aniônica anterior ao cátodo, verificou-se um fino precipitado verde. Mesmo que a solução concentrada de cátions apresentasse pH=2, possuía também, no final do ensaio, a maior concentração de metal. Em 14h de ED5 verificou-se que a solução do cátodo apresentava-se amarelada; ao final do ensaio foi caracterizada como turva.

c) ED6: Como nas eletrodíálises ED4 e ED5, o efluente sintético, contendo o aditivo Clarion II® foi acidificado para pH2 (adicionando 0,5mL de H₂SO₄) no início da ED6, após a estabilização do sistema. Durante o ensaio, o pH do concentrado de cátions foi acidificado uma vez com 0,5mL de H₂SO₄, desta forma, ao final da ED6, não foi verificada precipitação nas membranas catiônica e aniônica.

d) ED7: A eletrodíálise do efluente sintético contendo o Aditivo A® exigiu duas adições de ácido no efluente, totalizando 0,4mL de H₂SO₄ e o pH manteve-se próximo a 3, atingindo pH3,6 ao final da ED7. O pH do concentrado de cátions também foi superior em comparação aos ensaios anteriores e, apesar do controle para pH<3 (adicionando 0,2mL de H₂SO₄), ao final do ensaio, em pH3,06, tanto a membrana aniônica, quanto a membrana catiônica apresentaram precipitado verde. Na ED7, o valor de extração percentual de 99,19%, indicado na Tabela 7, é na realidade, menor, em função da presença do precipitado da membrana MC-3470.

e) ED8: No ensaio de um efluente simulando o efluente real, contendo todos os aditivos orgânicos, o controle do pH foi necessário tanto no compartimento central, do efluente, totalizando 0,8mL de H₂SO₄, quanto no CC, onde foram realizados dois ajustes, correspondentes à adição de 0,6mL de H₂SO₄. Ao final do ensaio, o efluente atingiu uma condutividade de 0,05mScm⁻², e o pH do efluente tratado era de 7,67, resultando na maior precipitação de níquel na MC-3470 em comparação aos ensaios anteriores. Para a ED8, a extração percentual de níquel calculada é, portanto superior à extração real, em função do níquel precipitado na membrana.

Já as verificações quanto à seletividade das membranas aniônicas para a eletrodialise de cada um dos efluentes preparados com os diferentes aditivos estão indicadas nos gráficos a seguir:

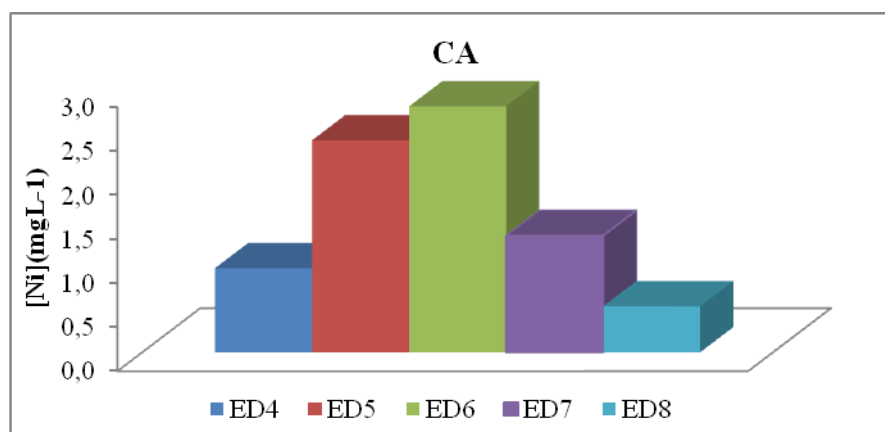


Figura 31 – Concentração de Níquel nas amostras da solução concentrada de ânions (CA) ao final das eletrodialises realizadas para os cinco efluentes sintéticos contendo aditivos.

Na Figura 31, observa-se uma concentração de níquel inferior a 3mgL⁻¹, para as soluções do compartimento concentrado de ânions para as EDs 4, 5, 6, 7 e 8. Verifica-se, porém, que a solução que apresentou a menor concentração de níquel, foi também a que continha maior carga orgânica, visto que a solução tratada na ED8 consistia em um efluente sintético contendo todos os aditivos de um banho de eletrodeposição de níquel.

Nos cinco ensaios realizados, em função das concentrações observadas, os aditivos em conjunto, parecem impedir a passagem do Ni²⁺ pela membrana aniônica. A concentração de níquel no CA foi, de um modo geral, da mesma ordem de grandeza das que foram obtidas na ED1 para os efluentes real e sintético, e na ED2 e ED3 para o efluente sintético. Para a solução concentrada em cátions dos sistemas reais, a configuração do *stack* (ED2) e o tipo de

membrana (ED3) foi alterado e apresentaram resultados diferenciados para a concentração de níquel: 22,67 e 7,225mgL⁻¹, respectivamente.

Verificada a passagem de Ni²⁺ para as soluções do compartimento CA de todas as eletrodiálises realizadas, a investigação prossegue sobre as soluções do compartimento do ânodo.

A Figura 31 e Figura 32 indicam que o Níquel atingiu os compartimentos anódicos (CA e An) nas cinco eletrodiálises realizadas, independente de qual aditivo estivesse presente. Para as soluções do compartimento do ânodo, verifica-se que a concentração de níquel foi inferior a 0,2mgL⁻¹, exceto para a ED7 e a ED4: a presença do Aditivo A, na ED7, e Nimac 14, na ED4, parecem exercer maior influência na concentração de níquel no ânodo; para a ED4, a concentração de níquel no ânodo foi superior a do concentrado de ânions ([Ni]_{An}=1,87mgL⁻¹), já na ED7, a concentração na solução do ânodo foi pouco inferior à do concentrado de ânions, apresentando 1mgL⁻¹.

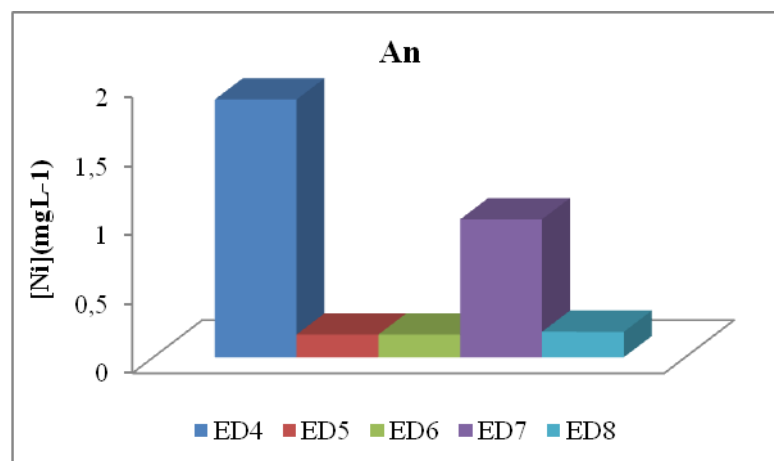


Figura 32 – Concentração de níquel na solução do compartimento do ânodo (An) após as eletrodiálises realizadas para as soluções sintéticas contendo aditivos.

Embora tenha ocorrido comportamento diferenciado para cada aditivo, verifica-se que não há um efeito somatório dos mesmos em solução, já que a concentração de níquel nos compartimentos anódicos da ED8 foi menor que a observada nos ensaios anteriores.

Já a concentração que atingiu o compartimento do cátodo foi inferior em comparação à massa transportada aos compartimentos anódicos. Para as soluções do Cátodo das eletrodiálises ED7 e ED8, as concentrações detectadas foram inferiores a 0,05mgL⁻¹, consideradas, portanto, nulas. Conforme a Figura 33, os valores obtidos indicam que, embora o campo elétrico exerça uma força de atração sobre o Ni²⁺ em direção ao cátodo (-), a

membrana aniônica que separa o compartimento concentrado (CC) e o cátodo (Cat) apresenta boa seletividade, impedindo a passagem de Ni^{2+} . Nos casos em que ocorreu a passagem de níquel, a concentração foi inferior a $0,3\text{mgL}^{-1}$, independente da configuração do *stack* e da composição das soluções.

Até o momento, se pode verificar que, embora não haja a força de atração do campo elétrico sobre o Ni^{2+} no sentido do ânodo (-), o níquel passa, por uma ou duas membranas aniônicas em direção ao ânodo, em pequenas quantidades, mas atinge concentrações superiores ao observado nas soluções do compartimento do cátodo.

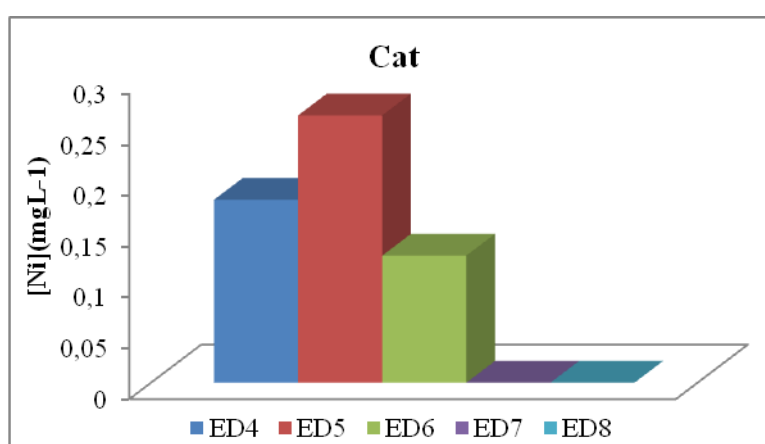


Figura 33 – Concentração de níquel ao final das eletrodíálises de soluções sintéticas contendo aditivos de eletrodeposição.

O efeito da presença de aditivos no tratamento de soluções metálicas vem sendo amplamente discutido. Todos os compostos adicionados ao banho galvânico serão constituintes das águas de recuperação e de lavagem, e conseqüentemente, dos efluentes. No caso da sacarina⁹³, empregada principalmente na forma sódica, como abrillantador (relacionada à ED5, cujo aditivo Nimac 33 é um composto de sais sódicos), sabe-se que seu ânion, sacarinato, é muito solúvel e interage rapidamente com metais formando complexos (para o Ni^{2+} , estes apresentam coordenação octaedral). O tamanho do complexo e sua mobilidade através da membrana podem atuar no transporte de íons metálicos através de membranas aniônicas.

Outros agentes empregados na eletrodeposição são os surfactantes, cujas características tensoativas, necessárias para uma boa qualidade do depósito, também representam perda de eficiência no tratamento do efluente, como apresentado por Huang⁹⁴, no estudo visando à recuperação de níquel de efluentes de eletrodeposição através da eletroobtenção. Quando os

surfactantes adsorvem no cátodo, ou por forças de atração elétrica (surfactante catiônico) ou por atração superficial (no caso de moléculas aniônicas ou não iônicas), causam o bloqueio do mesmo, e a redução da área efetiva, exigindo maior energia. Se a voltagem supera a sobrevoltagem do hidrogênio, ocorre a evolução de hidrogênio do cátodo, diminuindo a eletrorredução do níquel e aumentando o pH na interface cátodo-solução, causando a precipitação de hidróxido de níquel. Na eletroobtenção, o precipitado indica falhas no processo; de maneira semelhante, na eletrodiálise, a formação de precipitados reflete em aumento da resistência da célula e perda de eficiência.

Na ED, porém, a interação dos surfactantes ocorre primeiramente com as membranas para após atingir os eletrodos, possivelmente o ânodo. Como não há informação da carga do surfactante empregado na ED7 (Aditivo A), se este migrar em direção ao ânodo (em função da carga ou superfície de atração) pode passar livremente por membranas aniônicas, carregando consigo níquel. Ou então, pode ser barrado em função do comprimento da cadeia, causando fouling na membrana aniônica, aumentando a viscosidade interfacial próxima à membrana, ou causando um efeito de dupla camada, como numa membrana bipolar. Ainda, pode migrar em direção ao cátodo, e colaborar com a formação de fouling e precipitados na membrana catiônica, reduzindo a extração de Níquel, ou passar pela membrana e atingir o cátodo.

No mesmo estudo, Huang⁹⁴ apresentou os benefícios da presença de ácido bórico na redução dos efeitos causados pela adsorção de surfactantes no cátodo. Sabendo que todas as soluções contendo aditivos, submetidas ao tratamento por eletrodiálise no presente trabalho, continham também ácido bórico, o efeito dos surfactantes poderia ter sido minimizado, como no caso da eletroobtenção.

Devido às diversas possibilidades, o mecanismo real que favorece a passagem de níquel através de membranas aniônicas às soluções concentrada de ânions e do ânodo em quantidade superior à verificada no cátodo ainda não é bem compreendido.

Como nas eletrodiálises ED4 a ED8 não foi observado um efeito específico dos aditivos que justificasse o transporte do níquel no sentido anódico e, sabendo que, nas eletrodiálises ED1, 2 e 3 para efluentes sintéticos, este transporte também foi verificado, foram realizados ensaios para avaliar o efeito dos componentes inorgânicos do efluente durante o tratamento por eletrodiálise.

5.5. Eletrodiálise de Soluções de Níquel Sem Aditivos Orgânicos e o Comportamento dos Sais NiSO_4 , NiCl_2 e H_3BO_3 na Eletrodiálise

As eletrodiálises ED 9, 10 e 11 foram realizadas para verificar o comportamento dos componentes-base de um banho de eletrodeposição de níquel Watts. As soluções foram preparadas de acordo com a Tabela 1, e as principais características dos ensaios estão apresentadas na Tabela 4.

No ensaio ED9, 5L de um efluente sintético foram preparados apenas com os sais de níquel, para verificar o efeito da ausência de ácido bórico, quando comparado ao ensaio ED1 Sintético. A ED9 transcorreu por 248 horas, sob monitoramento do pH e da condutividade das soluções. O pH do efluente foi corrigido com pequenas adições de ácido sulfúrico, para valores de $\text{pH} < 3$.

O ácido bórico adicionado aos banhos de eletrodeposição possui efeito tampão, e atua no controle do pH da solução de trabalho principalmente na interface cátodo-solução, onde as variações de pH são mais intensas: se o pH aumenta, o ácido bórico se dissocia, gerando H^+ , que irá manter o pH de trabalho, boratos e poliboratos, com diferentes cargas e tamanho de íons, como apresentado no trabalho de Bouhidel e Rumeau⁸⁶ e verificado no diagrama construído com o software HydraMedusa® (Figura 12). Estes boratos, por sua carga negativa, podem colaborar com o desequilíbrio de cargas elétricas dentro da célula e embora não esteja indicado no diagrama da Figura 12, poderiam estar relacionados à formação de complexos com o íon Ni^{2+} ; por isso, a necessidade da investigação do transporte de níquel em uma solução isenta de ácido bórico.

A eletrodiálise ED10 visa avaliar o comportamento do sulfato de níquel, tratando 5L de uma solução de NiSO_4 . Diferente do NiCl_2 , que se dissocia totalmente quando em solução, o NiSO_4 forma complexos com o Ni^{2+} ⁸⁷. Conforme a Figura 12, na solução sintética sem aditivos, a espécie $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ocorre na faixa de pH entre 0 e 8,5, numa concentração máxima de $1,6\mu\text{M}$. A ocorrência deste complexo constitui uma explicação aceitável para a presença de níquel em compartimentos aniônicos e sua passagem através de membranas aniônicas, porém, em função da baixa concentração, e do controle do pH realizado para evitar a precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na MC-3470, mantendo-se na faixa de $\text{pH}=3$, apenas a verificação das soluções após o ensaio de eletrodiálise indicará o comportamento das espécies no sistema.

Na eletrodialise ED11, 1L de efluente contendo apenas NiCl_2 e H_3BO_3 , foi tratado para avaliar o transporte apenas em função da presença de boratos, e não de sulfato. Neste sistema, o pH do efluente foi corrigido com a adição de ácido clorídrico.

Com os três ensaios, e a comparação à ED1, é possível verificar o efeito de cada um dos componentes inorgânicos de um efluente de níquel. As condições observadas ao final das eletrodialises ED9, 10 e 11 estão indicadas na Tabela 8, a seguir.

Os efluentes submetidos às eletrodialises ED9 e ED10 apresentam concentração muito próxima para o níquel, enquanto que na ED11, além da menor concentração, devida apenas ao NiCl_2 em um volume de 1L, a massa total a ser removida da solução também foi menor. Por isso, num ensaio breve, a $E_p\%$ obtida na eletrodialise para cloreto de níquel e ácido bórico foi superior a 80% e a taxa de transporte de níquel foi maior em comparação à ED9 e ED10.

Tabela 8 – Extração percentual, redução da condutividade e taxa de transporte de Níquel durante as eletrodialises realizadas para avaliação do efeito dos componentes inorgânicos de um banho de níquel.

Ensaio	Tempo (h)	[Ni]_{inicial} (mgL⁻¹)	Redução da Condutividade (%)	Ep% Ni	τ_{Ni} (mgA⁻¹h⁻¹cm⁻²)
ED9 NiSO ₄ +NiCl ₂	248h	1250	58,3	68,38%	23,9
ED10 NiSO ₄	230h	1017	48,5	65,35%	20,1
ED11 NiCl ₂ +H ₃ BO ₃	7,8h	238	86,5	81,87%	34,59

Da Tabela 8, verifica-se que a taxa de transporte de níquel varia com a concentração. No ensaio ED11, isento de precipitados sobre a membrana catiônica (como pode ser verificado na Figura 34), o valor de $E_p\%$ e de τ são mais representativos do real comportamento do ensaio, em comparação aos dados obtidos nas EDs 9 e 10.

Para a ED10, a concentração de níquel no compartimento CC ao final do ensaio foi de 29,5%, enquanto que, no efluente, 34,65%, isto indica que mais de 30% do níquel inicial ficou retido na membrana, na forma de precipitado. Na ED9, comportamento similar indicou

a precipitação, pois o cálculo da extração percentual foi de 68,4%, mas apenas 49,6% do níquel foi concentrado no CC.

A verificação das membranas ao final dos ensaios, apresentada na Figura 34 é importante para a interpretação, tanto dos valores de extração, quanto da taxa de transporte do níquel em cada sistema.

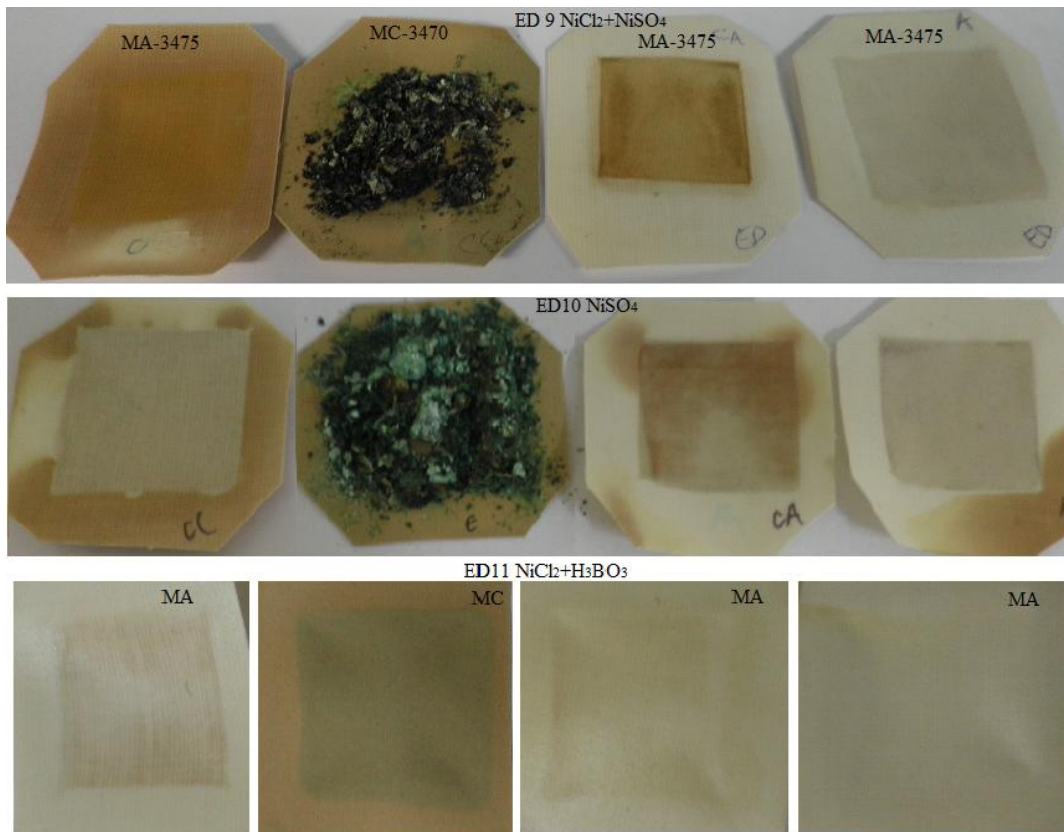


Figura 34 – Membranas IONAC após os ensaios de eletrodialise para estudo do comportamento das espécies inorgânicas do efluente de níquel.

Embora tenha ocorrido o monitoramento e controle do pH dos efluentes quando da realização das coletas, nas eletrodialises 9 e 10 verificou-se a grande formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre a membrana catiônica MC-3470. A precipitação ocorreu mesmo que os pHs finais fossem ácidos: na ED9, o pH final do efluente foi de 2,77 e, na ED10, pH 3,19.

Em comparação, o efluente da ED11 foi acidificado (com HCl) para $\text{pH}=2,68$ no início da eletrodialise, e demandou outras 3 correções durante o ensaio, quando o pH foi superior a 3,1. Quando a condutividade do efluente atingiu $0,5\text{mScm}^{-1}$, o pH era de 3,35, mas não foi acidificado até o final do ensaio, em que a condutividade alcançou $0,273\text{mScm}^{-1}$. O pH final foi de 3,59 e, mesmo com $\text{pH}>3$, nenhuma precipitação foi observada (Figura 34). Um dos

motivos é a baixa concentração de níquel (aproximadamente 20% da concentração presente na ED9 e ED10) e, conseqüentemente a massa total de Ni a ser removida; o outro, é que o ácido bórico apresenta propriedades tamponantes e sua dissociação evita o aumento demasiado do pH na interface membrana/solução, evitando a queda da corrente limite do sistema⁸², e retardando a ocorrência da polarização por concentração.

O comportamento do pH das soluções nas eletrodialises ED9, 10 e 11 estão indicados na Figura 35 A, B e C, respectivamente. No decorrer da eletrodialise, quando a concentração de íons diminui muito na solução nas proximidades da membrana ocorre a polarização por concentração; suas conseqüências são a redução da corrente limite do sistema, a hidrólise da água, e a variação do pH na interface, contribuindo para a ocorrência de *scaling*. O OH⁻ gerado intensifica a formação de hidróxidos metálicos, no caso da ED para o efluente de níquel, forma-se Ni(OH)₂↓, que leva a um comportamento bipolar da membrana, em função da dupla camada hidróxido/membrana⁸².

Estudos sobre o comportamento dos sais de níquel em eletrodialise e a influência da natureza do sal foram investigados por Bouhidel e Rumeau (2000)⁸⁷ que verificaram:

- a) Antes da polarização por concentração, no início da eletrodialise de uma solução contendo NiCl₂, o Cl⁻ deixa o compartimento diluído (a solução a ser tratada – E) mais rapidamente que o Ni²⁺. Para compensar esta diferença e respeitar o princípio da eletroneutralidade, a molécula de água, ou qualquer outro eletrólito fraco dissocia em hidrônio (H₃O⁺), que deixa o compartimento diluído pela membrana catiônica, acumulando no efluente Ni²⁺ e OH⁻, e o aumento do pH leva à precipitação.
- b) Na eletrodialise de uma solução contendo NiSO₄, antes da polarização por concentração, o Ni²⁺ deixa o diluído mais facilmente que o sulfato e, em função do princípio da eletroneutralidade, a dissociação da água leva ao acúmulo de H₃O⁺, reduzindo o pH da solução.

O mesmo estudo indicou que, na presença do ácido bórico em soluções de NiCl₂ ou NiSO₄, o ácido bórico se dissocia ao invés da água: na solução com sulfato de níquel, o íon hidrônio acumula, e os íons borato atravessam a membrana aniônica. Já com cloreto de níquel, o borato acumula, e H₃O⁺ atravessa a membrana catiônica⁸⁷.

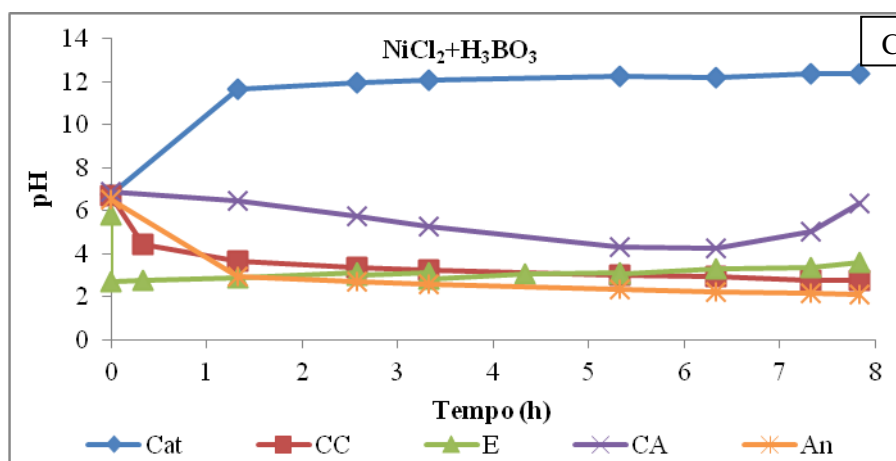
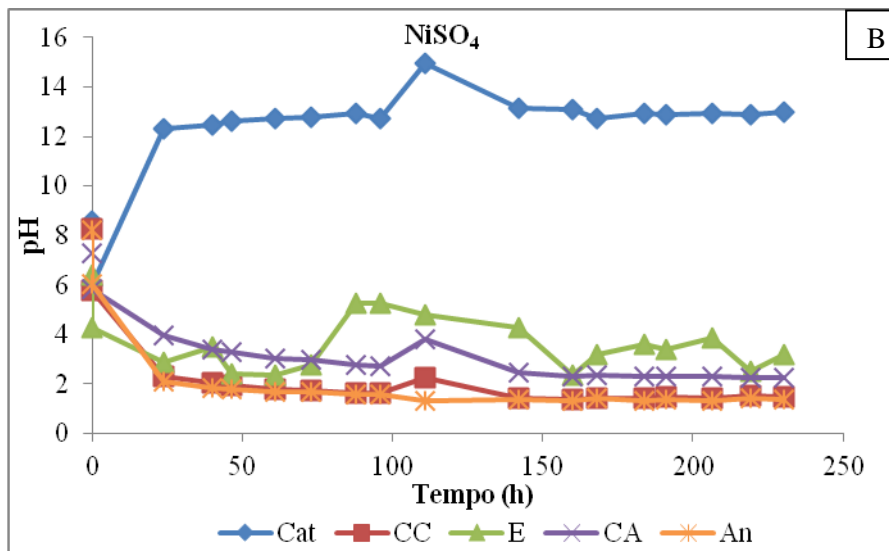
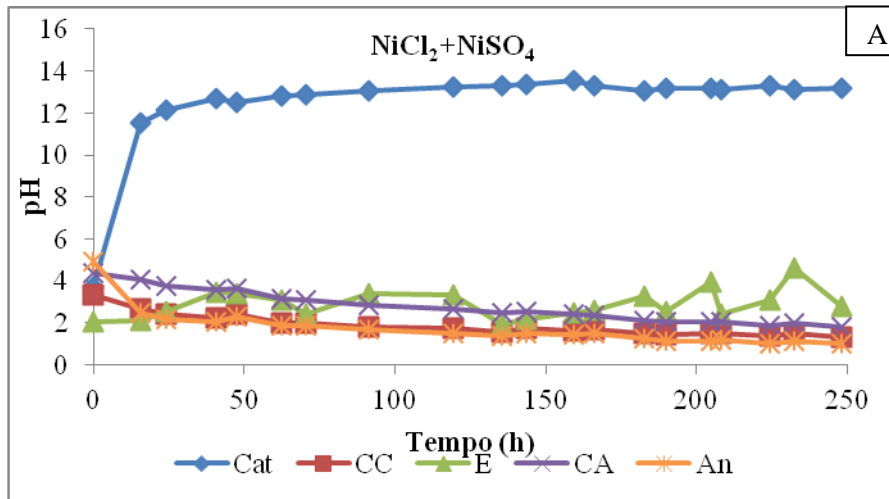


Figura 35 – Comportamento do pH das soluções de cada compartimento das eletrodialises: A. ED9 ($\text{NiCl}_2 + \text{NiSO}_4$), B. ED10 (NiSO_4) e C. ED11 ($\text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$).

Com base nas informações já apresentadas, é possível avaliar as eletrodiálises ED9, 10 e 11. Nas primeiras 10h de ensaio nas eletrodiálises ED9 e ED10, além do aumento do pH, já se verificava o precipitado verde sobre a membrana catiônica ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Como as duas soluções contém predominantemente NiSO_4 , a presença do precipitado indica que a polarização por concentração aconteceu em poucas horas de ensaio, mesmo com a acidificação (com H_2SO_4) e, após a polarização, o comportamento do pH se inverteu, tendendo a aumentar para a solução com NiSO_4 .

Já a eletrodiálise ED11, na presença de ácido bórico, além do efeito tamponante, a correção do pH do efluente (com HCl) manteve a solução numa faixa estreita de pH entre 2,5 e 3,5. Verificou-se a redução do pH no compartimento concentrado de cátions, o que confirma a passagem preferencial do H^+ em relação ao Ni^{2+} e o aumento do pH no compartimento concentrado em ânions. Quando a condutividade da solução sendo tratada encontra-se abaixo de $0,5\text{mScm}^{-1}$, a maior parte dos íons Cl^- e boratos já foi removida e o aumento do pH da solução concentrada em ânions pode ocorrer devido à hidrólise da água no compartimento central, com a formação de hidrônio (que se dirige à solução CC) e hidroxilas (que migram para a solução CA). A concentração de níquel nos cinco compartimentos dos sistemas ED9, ED10 e ED11 está apresentada na Figura 36.

A Figura 36A indica o transporte do Níquel do efluente, através da MC-3470, para a solução concentrada em cátions, complementando as informações da Tabela 8 e a observação da formação de precipitados na Figura 34.

Já na Figura 36B, observa-se que, nos ensaios ED9 e ED10, a passagem de níquel ocorre também através de membranas aniônicas MA-3475 para as soluções concentrada em ânions e do ânodo, enquanto que, para as soluções do cátodo, como as concentrações são de aproximadamente $0,05\text{mgL}^{-1}$, estas foram consideradas nulas. A concentração verificada para a solução do compartimento do ânodo (An) corresponde a 0,15% do níquel do efluente inicial para a ED9 e 0,12% para a ED10. Já para a solução concentrada em ânions, 0,18% do níquel do efluente inicial do ensaio ED9 atravessou a primeira membrana aniônica em direção ao ânodo, enquanto que, na ED10, 0,05% permaneceu neste compartimento.

Sabendo que a solução tratada na eletrodiálise ED9 é composta de cloreto e sulfato de níquel, enquanto na ED10, apenas de sulfato de níquel, os resultados indicam um efeito conjunto do íon cloreto e do íon sulfato no transporte do metal através de compartimentos aniônicos e, no caso do NiSO_4 , o compartimento CA se caracteriza como um caminho para o transporte de níquel para o ânodo.

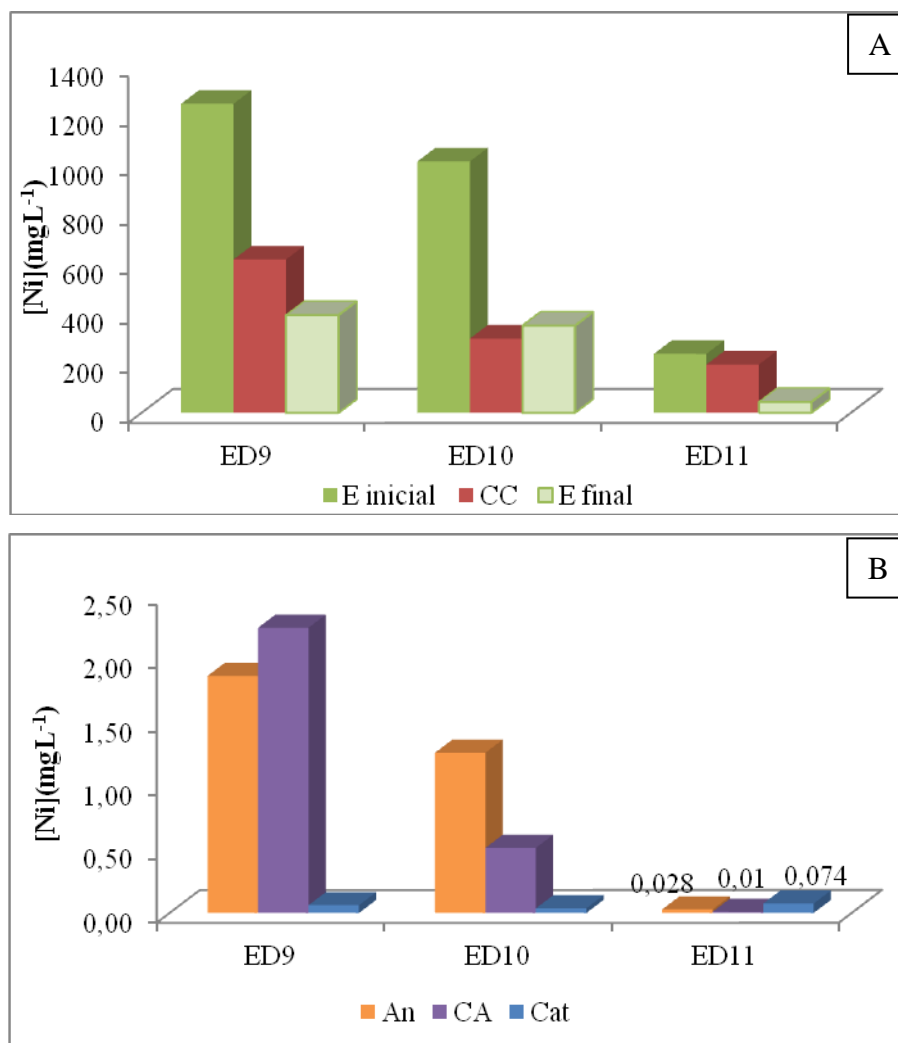


Figura 36 – Concentração de níquel observada nos cinco compartimentos de cada uma das células de eletrodialise dos ensaios ED9, ED10 e ED11. A. Concentração inicial e final de níquel no efluente e concentração final no concentrado de cátions. B. Concentração final na solução do cátodo, do concentrado de ânions, e do ânodo.

Com a realização do ensaio ED11, na eletrodialise da solução de $\text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$, confirma-se que o ácido bórico, e os produtos de sua dissociação, boratos e poliboratos, não são responsáveis pelo transporte de níquel através de membranas aniônicas em direção aos compartimentos anódicos. Pelas análises das soluções no decorrer do ensaio, verifica-se que as concentrações variam de valores nulos a extremamente baixos (considerados também nulos), como observados na Figura 36B. Após a eletrodialise ED11, verifica-se que a presença de Cl^- também não exerce efeito sobre o transporte de níquel aos compartimentos anódicos.

Os valores obtidos para a concentração de níquel (Figura 36) podem ser comparados aos resultados verificados na ED1 para o efluente sintético (Figura 20), permitindo as seguintes conclusões:

- Para os ensaios ED1, ED10 e ED11, o níquel alcança a solução do ânodo em concentração superior a que é encontrada nos compartimentos CA e Cat. No ensaio ED9, a concentração de níquel na solução concentrada em ânions é maior, como indicado na Figura 36B.
- Na eletrodialise ED1 a concentração de níquel no compartimento do ânodo é maior que a dos ensaios ED9 e ED10, mas todas se encontram inferiores a 10mgL^{-1} .

Os ensaios com os componentes inorgânicos individuais apresentaram-se correspondentes à eletrodialise ED1 para o efluente sintético, e permitiram a verificação de seus efeitos no efluente completo.

Com o objetivo de identificar as possíveis espécies iônicas presentes ou formadas em cada uma das soluções durante a eletrodialise, e verificar o comportamento em cada ensaio (ED9, ED10 e ED11), foram construídos os diagramas com o programa Hydra Medusa, levando em conta as concentrações molares dos componentes inorgânicos na preparação das soluções. Tais diagramas podem ser comparados ao da Figura 12, referente à solução sintética completa, tratada na ED1.

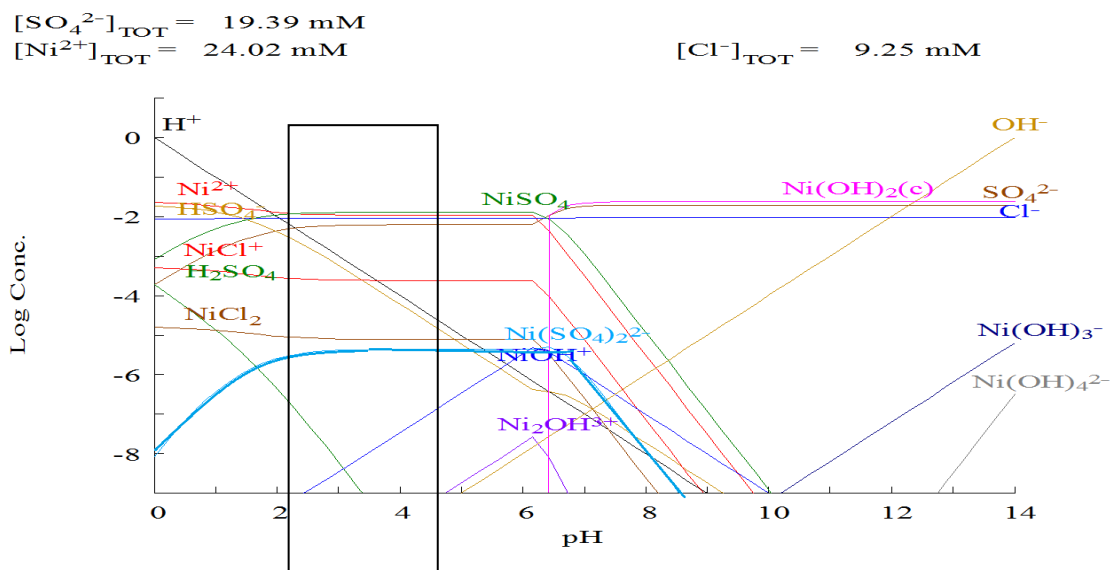


Figura 37 – Espécies iônicas e possíveis complexos formados na solução de NiCl_2 e NiSO_4 tratada na eletrodialise ED9, com destaque para o intervalo de pH observado no compartimento do efluente durante a eletrodialise.

No diagrama da Figura 37, no intervalo de pH observado para o efluente, merece destaque a presença da espécie $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, este complexo negativamente carregado, contendo níquel e sulfato é encontrado desde o $\text{pH}=0$ até $\text{pH}=8,5$. Outros compostos de carga negativa, contendo níquel, ocorrem apenas em $\text{pH}>10$ e correspondem a hidróxidos.

Na Figura 38, o diagrama indicando as possíveis espécies químicas encontradas na solução de sulfato de níquel, tratada na eletrodialise ED10. Como a faixa de variação do pH do efluente é semelhante à do ensaio ED9, novamente temos o complexo negativo $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$.

Em função da grande quantidade de precipitado sobre as membranas catiônicas nos ensaios ED9 e ED10, pode-se verificar nos diagramas da Figura 37 e Figura 38 que, a partir do $\text{pH} 2,45$, inicia a formação da espécie NiOH^+ e, acima do $\text{pH} 5$, ocorre outra espécie positiva de níquel: Ni_2OH_3^+ . A presença do NiCl_2 não trouxe alterações no pH de formação das espécies. O aumento gradual do pH do efluente, somado às variações do pH em função do fenômeno de polarização por concentração, resulta no acúmulo de espécies hidroxiladas e, atingindo o $\text{pH} 6,4$ ocorre a formação do hidróxido de sódio cristalino.

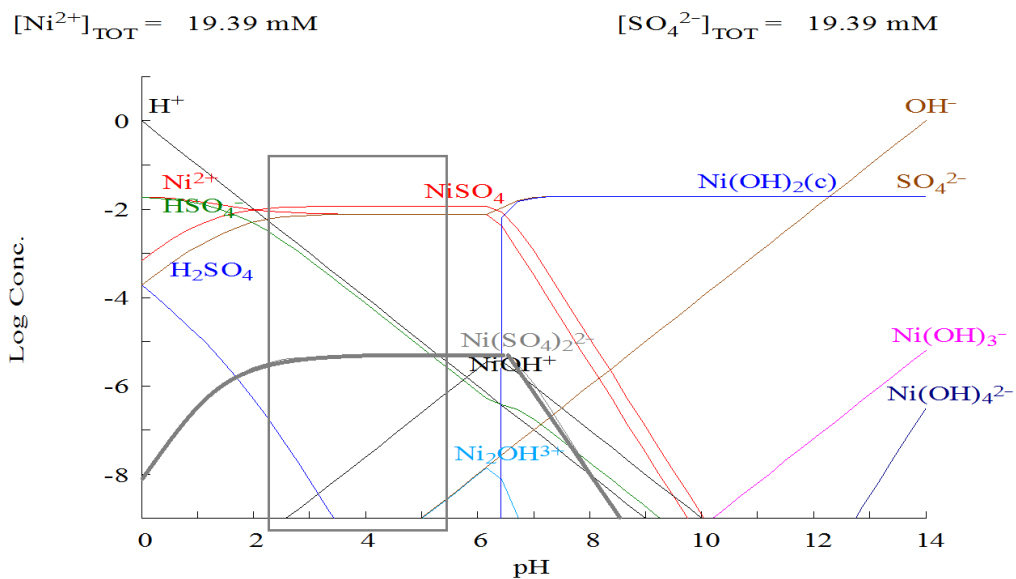


Figura 38 – Espécies iônicas e possíveis complexos formados na solução de NiSO_4 submetida à eletrodialise ED10, com destaque para a região de variação do pH para o efluente durante o ensaio.

Para solução de NiCl_2 e H_3BO_3 submetida à eletrodialise ED11, o diagrama das espécies iônicas está apresentado na Figura 39. Com a menor concentração de Ni^{2+} , o pH para

a formação das espécies hidroxiladas de níquel (NiOH^+ e $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$) é 0,2 unidades superior que nas soluções anteriores, e a concentração destas espécies é menor.

Em função da menor variação do pH da solução durante a eletrodialise, na faixa em destaque, verifica-se a espécie NiOH^+ em baixa concentração ($0,01 \mu\text{M}$) e, como espécie negativamente carregada, apenas o borato H_2BO_3^- ($0,016 \mu\text{M}$). Não há indicação de nenhum complexo negativo de níquel nesta solução, a não ser as espécies hidroxiladas em pH superior a pH10. Como não foi verificada na Figura 34 precipitação na membrana catiônica do ensaio ED11, provavelmente também não ocorreram maiores variações do pH da solução decorrentes da polarização por concentração.

Quando os diagramas das EDs 9, 10 e 11 são comparados ao diagrama da solução sintética completa (o efluente sintético tratado na ED1), a maior variação do pH, que atingiu o máximo de $\text{pH}=7,8$, pode ter colaborado com a ocorrência de maior concentração de níquel no ânodo naquele ensaio, em comparação aos valores observados para as eletrodialises ED9, 10 e 11.

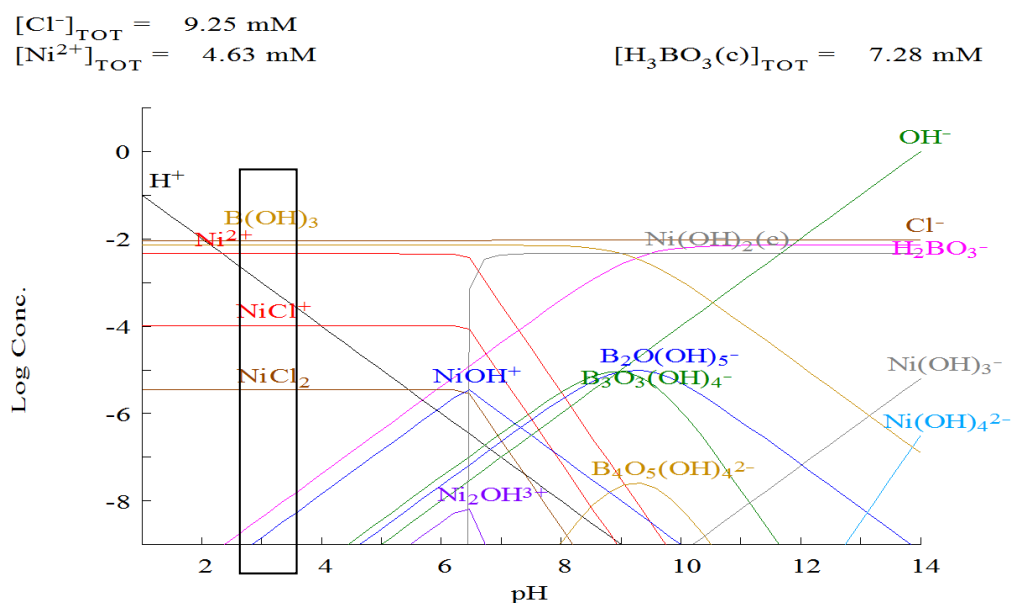


Figura 39 – Especiação iônica na solução de NiCl_2 e H_3BO_3 submetida ao tratamento por eletrodialise na ED11. Destaque para a região de variação do pH da solução durante o ensaio.

Das eletrodialises realizadas para a verificação do comportamento dos sais de níquel e do ácido bórico conclui-se, através das análises químicas das soluções, que o transporte de níquel por membranas aniônicas está diretamente relacionado à presença de sulfato, o que

confirma as informações dos diagramas Hydra Medusa para as espécies em solução, já que a única espécie de carga negativa contendo níquel é um sulfato.

Outros trabalhos já indicaram a passagem de níquel por membranas aniônicas. Tzanetakis et al⁴⁸ avaliaram a eficiência de membranas de troca iônica na eletrodialise de soluções contendo a mistura dos metais níquel e cobalto em células de três compartimentos. À solução de NiSO₄ e CoSO₄ foi adicionado o EDTA a fim de explorar a diferença na constante de solubilidade dos complexos Ni-EDTA e Co-EDTA. Com o campo elétrico aplicado, o Co²⁺ migra para o cátodo, já que seu complexo é pouco estável, e o complexo [Ni-EDTA]²⁻, é direcionado ao ânodo. Porém, em função do tamanho do complexo, a membrana aniônica empregada (SPVDF) atuou como barreira e o níquel permaneceu em solução, na forma de complexo. As análises dos três compartimentos indicaram que a maior parte do níquel permaneceu no compartimento central, enquanto que, de uma concentração inicial de 2000mgL⁻¹, aproximadamente 100mg atingiram o cátodo (através da membrana catiônica SPVDF 4Sb) e concentração semelhante chegou ao ânodo.

A princípio, o próprio complexo [Ni-EDTA]²⁻ poderia atravessar a membrana aniônica, porém, comparando às eletrodialises ED9, 10 e 11, é possível que complexos negativamente carregados Ni(SO₄)₂⁻² estejam em solução, permitindo o transporte de níquel em direção ao ânodo.

Verificada a ocorrência do transporte de níquel aos compartimentos anódicos durante a eletrodialise de soluções sintéticas e efluentes reais do processo de eletrodeposição de níquel brilhante, as curvas corrente-voltagem foram realizadas para avaliar os parâmetros de operação da eletrodialise tendo em vista a maior eficiência do processo na extração do níquel.

5.6. Determinação da Corrente Limite

Foram realizados ensaios para obtenção das curvas de polarização e verificação da corrente limite para a eletrodialise do efluente de níquel com membranas IONAC® na célula de cinco compartimentos. As curvas obtidas para a membrana catiônica apresentaram comportamento similar ao encontrado na bibliografia⁹⁵, com três regiões bem definidas, como verificado nas figuras Figura 40 e Figura 41:

- a primeira região indica uma relação linear entre corrente e potencial (a região ôhmica), um estado de quase equilíbrio membrana/solução;

- a segunda região (platô), a corrente varia ligeiramente com a voltagem e corresponde à corrente limite (corrente estável e aumento de potencial), verificada em 26,9mA, e

- a terceira região, da corrente sobrelimite, indica o aumento da corrente novamente com o aumento do potencial, e pode ser atribuída à condução de corrente pelas espécies H⁺ e OH⁻, formadas na dissociação da água.

Como o valor da corrente limite indica a condição em que inicia a polarização por concentração, é recomendada a aplicação de uma corrente de aproximadamente 80% do valor obtido.

Conforme os gráficos da Figura 40 e Figura 41, o valor adotado será de 21,52mA que, aplicado em uma célula cuja a área da membrana é de 16cm², corresponde à densidade de corrente de 1,35mAcm⁻². A densidade de corrente aplicada nos ensaios anteriores (equivalente a 2,8mAcm⁻², com base nos parâmetros empregados em escala industrial) é muito elevada em comparação ao valor obtido nas curvas.

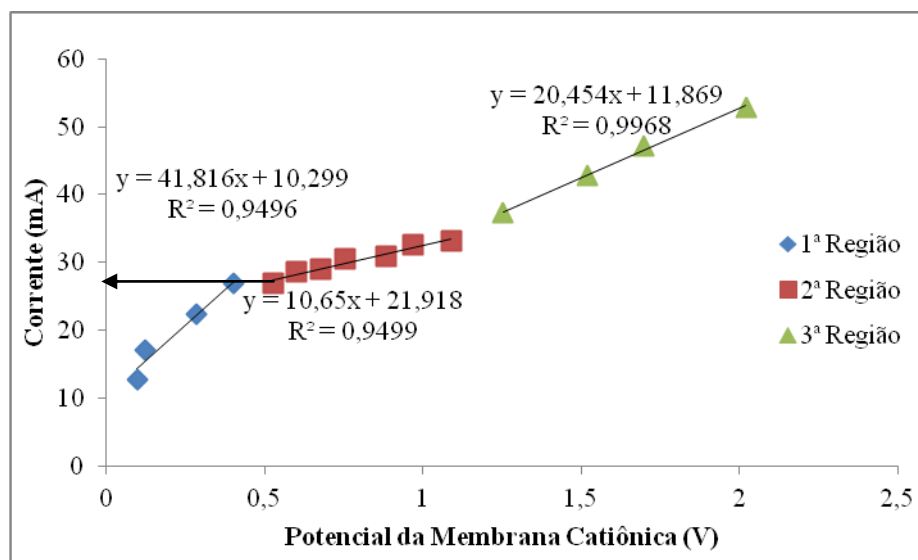


Figura 40 – Curva corrente voltagem obtida para a membrana catiônica IONAC® MC-3470 na eletrodialise em célula de cinco compartimentos com a configuração ACAA, para o efluente sintético de níquel.

Embora as curvas corrente-voltagem obtidas para a membrana aniônica do compartimento do efluente não tenham apresentado a mesma reprodutibilidade observada para a membrana catiônica na Figura 41, indicaram, um valor de corrente limite semelhante ao verificado na Figura 40, em torno de 30mA. Como o objetivo da ED é a remoção do níquel

do efluente através da membrana catiônica, a corrente limite da aniônica não deve influenciar o comportamento esperado para a extração do íon de interesse.

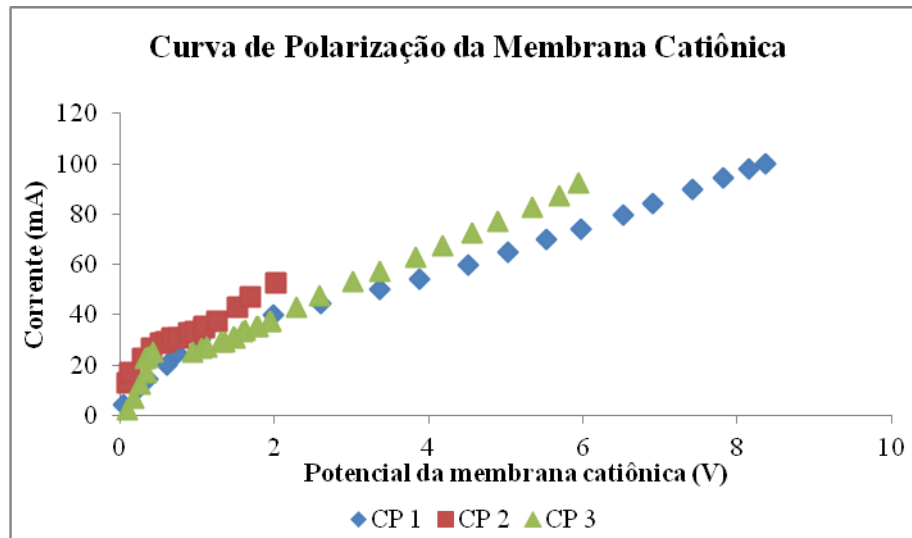


Figura 41 – Triplicata da Curva de Polarização (CP1, CP2 e CP3) obtida para a membrana catiônica IONAC® MC-3470, realizada com três conjuntos de membranas novas para a solução sintética completa (contendo aditivos).

Desta forma, uma eletrodialise ED12 foi realizada aplicando a corrente definida após as curvas de polarização. A utilização de uma corrente mais baixa (21,5mA) pode aumentar a eficiência do processo, visto que, operando abaixo da corrente limite, reduz-se o efeito da polarização por concentração e a consequente variação do pH e formação de precipitados sobre a membrana catiônica.

O monitoramento da eletrodialise ED12 indicou, em comparação com o ensaio ED8, que uma corrente mais baixa refletiu num potencial também menor. O pH do efluente foi corrigido durante o ensaio, assim como o pH da solução concentrada em cátions. Em 67,75 horas o ensaio foi finalizado, visto que a condutividade do efluente foi reduzida em 95,05%, atingindo $0,148\text{mScm}^{-1}$ e, em função da baixa concentração de íons em solução, a corrente do sistema caiu, enquanto o potencial aumentou consideravelmente, como pode ser verificado na Figura 42.

O tempo de eletrodialise foi 90% maior no ensaio com a aplicação da corrente mais baixa (correspondente a 47% da corrente aplicada na ED8), o que indica uma relação linear entre a corrente aplicada e o tempo necessário para a remoção de íons e redução da condutividade do efluente em eletrodialise.

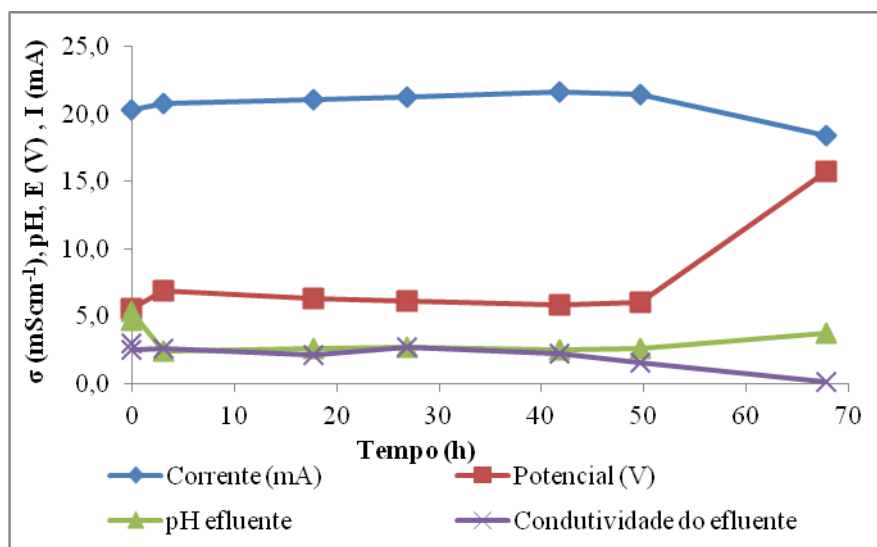


Figura 42 – Comportamento da corrente e do potencial da célula e a variação do pH e da condutividade da solução tratada durante a eletrodialise ED12 para o efluente sintético de níquel contendo aditivos.

A extração percentual obtida foi satisfatória: ao final da ED12 a $Ep\% = 98,03\%$ foi pouco menor que o observado na ED8, em que atingiu $98,87\%$.

A remoção de níquel observada na Figura 43 e a avaliação das membranas ao final da eletrodialise (Figura 44) indicam que, sem a ocorrência de precipitado verde ($Ni(OH)_2$), o valor calculado para a extração percentual é mais próximo ao da real extração do metal. Além disso, o cálculo para a taxa de transporte de Ni^{2+} indicou $56,8\text{mg h}^{-1}\text{A}^{-1}\text{cm}^{-2}$, que, apesar do maior tempo de ensaio foi superior ao valor obtido ao final da eletrodialise ED8, sob uma corrente de 45mA .

A membrana catiônica apresentou um precipitado finamente distribuído e aderido, como um pó preto. A análise qualitativa com o indicador dimetilglioxima demonstrou a presença de níquel sobre a membrana. Comparando-se os ensaios realizados, tal coloração na membrana coincide com a presença de componentes orgânicos na solução, com destaque ao aditivo Nimac 14, pois ocorreu de forma mais intensa nos ensaios ED1 e ED3 para o efluente real e na ED4 para o efluente sintético contendo o aditivo Nimac 14. A face da membrana catiônica e as membranas aniônicas atingidas podem indicar também que este efeito ocorre em compartimentos onde a correção do pH foi necessária (o efluente na ED1, ED3 e ED12 e o concentrado de cátions na ED4, onde o pH manteve-se ácido, inferior a $\text{pH}2,5$), ou onde o pH foi mais ácido, no caso da ED1, para os compartimentos anódicos – CA e An (Figura 13).

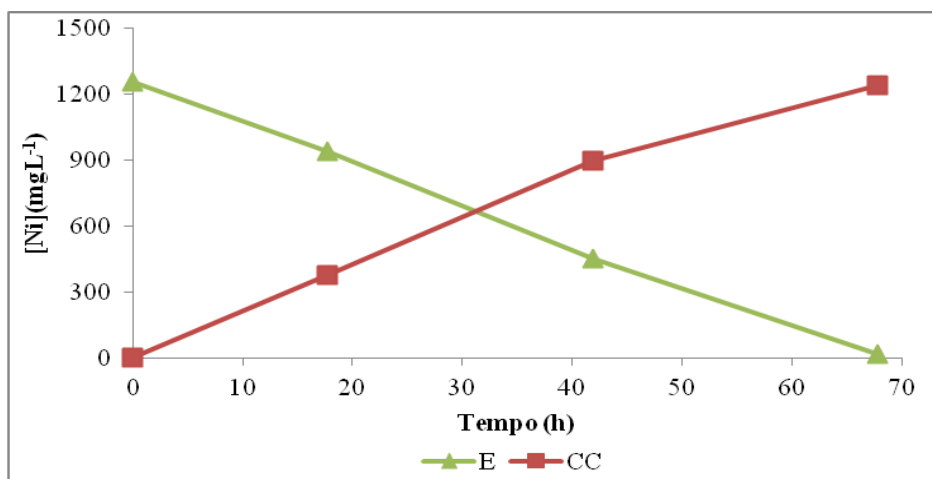


Figura 43 – Remoção e concentração de Níquel nos compartimentos central e concentrado de cátions respectivamente, durante a eletrodialise ED12 (21,5mA).

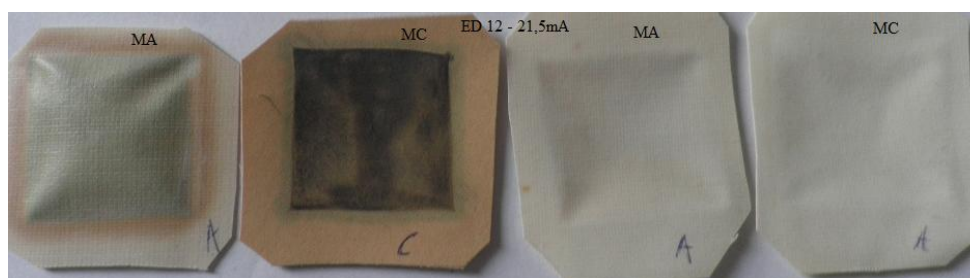


Figura 44 – Membranas IONAC® MA-3475 e MC-3470 após 67,75h de eletrodialise sob aplicação da corrente de 21,5mA.

Verifica-se que a densidade de corrente aplicada ao sistema reduz a possibilidade de precipitação. Mesmo que não fosse observado o precipitado verde (hidróxido de níquel) sobre a membrana, duas intervenções ao sistema foram realizadas, acidificando-se a solução CC quando detectado pH superior a 4, enquanto que, para o efluente, partiu-se de pH 2,45 mantido nesta faixa até o pH final de 3,7.

A passagem de Níquel através de membranas aniônicas foi avaliada a partir dos resultados das análises químicas das soluções dos eletrodos (Cat e An) e do concentrado de ânions (CA). A Figura 45 indica novamente pequenas concentrações de Níquel na solução do compartimento do cátodo ($0,3\text{mgL}^{-1}$), maior quantidade no concentrado de ânions ($1,5\text{mgL}^{-1}$), enquanto a solução do compartimento do ânodo não possui níquel ao final da ED12.

Em comparação à ED8, a aplicação de menor densidade de corrente atuou reduzindo a concentração de níquel no compartimento anódico, porém, estima-se que o maior tempo de

contato de soluções concentradas em níquel com as membranas aniônicas permitiram a passagem de maior quantidade do metal aos compartimentos CA e Cat.

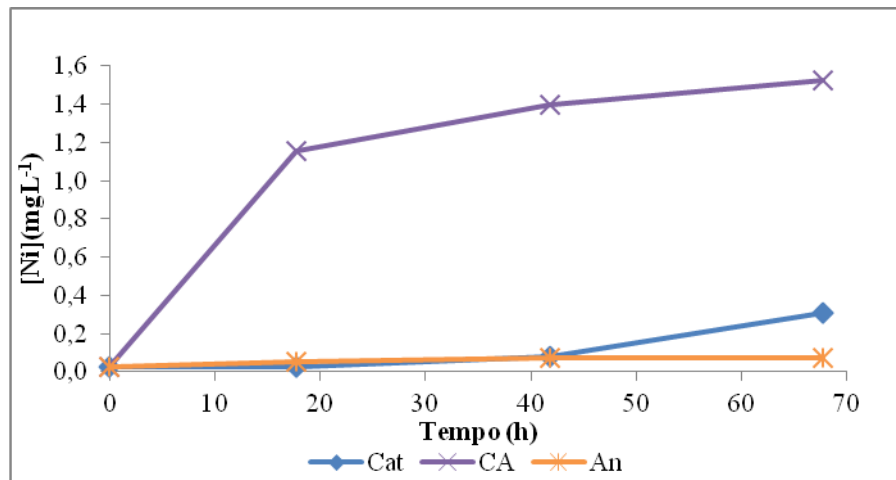


Figura 45 – Concentração de Níquel nas soluções dos eletrodos (Cat e An) e no compartimento concentrado em ânions (CA) durante a eletrodialise ED12 (21,5mA).

Novamente verifica-se o efeito da solução, visto que, na ED12, foi tratada uma solução sintética completa, em que a presença do íon sulfato forma um complexo negativamente carregado com o Ni^{2+} , é atraído ao ânodo e pode atravessar membranas aniônicas. A aplicação de uma corrente mais baixa, porém, mostrou-se favorável ao se comparar a concentração de Ni^{2+} verificada na solução anódica do ensaio ED12 e dos demais ensaios realizados com efluentes reais e sintéticos contendo NiCl_2 , NiSO_4 e H_3BO_3 na presença ou ausência de aditivos.

Outro fator importante para a avaliação do sistema de eletrodialise, além da extração percentual (Equação 1) é eficiência de corrente (Equação 2). A realização do ensaio ED12, após as curvas de polarização, permite uma análise comparativa com os ensaios anteriores em função da menor corrente aplicada.

A taxa de transporte e a eficiência de corrente são medidas equivalentes na avaliação do desempenho da célula de eletrodialise⁴⁸. Portanto, calculado a taxa de transporte (τ) nas EDs 8 e 12, e verificado um valor 9% superior na ED12, a eficiência de corrente calculada através da equação (2) também foi maior para o ensaio ED12.

Estes valores também precisam ser avaliados de acordo com a presença de precipitados na membrana catiônica do compartimento central da célula e, no caso da ED12, o valor calculado expressa perfeitamente o transporte de Níquel visto que não ocorrem precipitados de sais de níquel, diferentemente da maior parte dos ensaios realizados anteriormente.

A Tabela 9 traz todos os resultados obtidos de extração percentual, número de transporte e eficiência de corrente observados para cada ensaio realizado durante este estudo, destacando a ocorrência de precipitados.

Tabela 9 – Avaliação da eficiência da eletrodialise nos ensaios realizados no tratamento de diferentes soluções, alterando a configuração da célula, o tipo de membrana e a corrente aplicada.

Ensaio	Efluente	I(A)	Ep%	τ Ni (mgh ⁻¹ A ⁻¹ cm ⁻²)	Ec%	Precipitados
ED1R	Real	0,045	40,97	49,32	72,07	CC
ED1S	Sintético Básico	0,045	74,85	42,75	62,47	E e CC
ED2R	Real	0,045	30,53	44,13	64,48	E e CC
ED2RMN	Final ED2 Real	0,045	45,42	62,04	90,66	CC
ED2S	Sintético Básico	0,045	30,42	17,43	25,48	E e CC
ED2SMN	Final ED2 Sintético	0,045	81,85	39,13	57,18	E e CC
ED3R	Real	0,045	69,64	71,64	104,69	E (Pó escuro)
ED3S	Sintético Básico	0,045	88,89	30,40	44,43	E e CC
ED4	Básico+ Nimac 14	0,045	99,99	29,28	42,79	CC e E (Pó escuro)
ED5	Básico+Nimac 33	0,045	99,97	42,09	61,51	CC
ED6	Básico+Clarion II	0,045	99,08	40,64	59,39	ND
ED7	Básico+Aditivo A	0,045	99,19	55,36	80,90	E e CC
ED8	Básico+ Aditivos	0,045	98,87	48,29	70,56	E
ED9	NiCl ₂ +NiSO ₄	0,045	68,38	23,94	34,98	E
ED10	NiSO ₄	0,045	65,35	20,05	29,30	E
ED11	NiCl ₂ +H ₃ BO ₃	0,045	81,88	34,59	50,55	ND
ED12	Básico+Aditivos	0,0215	98,03	52,80	77,16	E e CA(Pó escuro)

É importante destacar que, no ensaio ED3R, uma eficiência superior a 100% pode estar associada à ocorrência de eletro-osmose em função da baixa concentração de íons no compartimento concentrado⁷⁷.

Dos ensaios realizados para efluentes sintéticos completos (com aditivos) verifica-se que a aplicação da corrente definida através das curvas de polarização apresentou maior eficiência. Para aplicações em escala industrial, a menor corrente aplicada reverterá em economia de energia e de ácido para minimizar os efeitos da polarização por concentração, porém, demanda um maior tempo de tratamento o que pode inviabilizar o processo em função do volume e da carga do efluente a ser tratado, por isso, um estudo para cada caso deve ser realizado para determinação dos parâmetros ótimos no emprego da eletrodialise.

5.7. Diálise

Um último ensaio foi realizado para verificar o efeito do campo elétrico aplicado no transporte de cargas em um sistema de eletrodiálise com membranas IONAC® aniônicas e catiônica na configuração ACAA (Figura 9). A Diálise transcorreu por 308h em intervalos de fluxo e estagnação, como apresentado em 4.3.3.

Verifica-se, na Figura 46, que o níquel é transportado com facilidade através da membrana catiônica, mesmo sem a aplicação de corrente elétrica, pois, em 308h, 10,7% do Níquel do efluente inicial foram detectados no compartimento concentrado em cátions, após a passagem pela MC-3470.

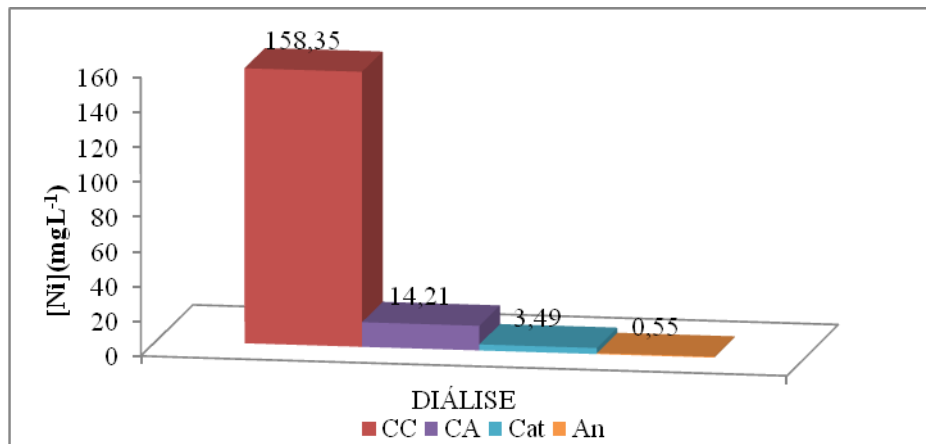


Figura 46 – Concentração de níquel removido do efluente durante 308h diálise com Membranas IONAC® MC-3470 e MA-3475 – configuração ACAA.

Já a formação das espécies de níquel negativamente carregadas mostra-se independente da aplicação de corrente elétrica. Vale ressaltar que a solução condutora dos eletrodos e dos compartimentos concentrados é, inicialmente, de Na₂SO₄, facilitando a formação de sulfatos de níquel no compartimento concentrado de cátions, e sem a aplicação de campo elétrico, o níquel que atinge este compartimento pode complexar-se ao sulfato e passa através da membrana aniônica em direção ao católito, onde a concentração de níquel corresponde a 0,24% do níquel presente no efluente inicial.

Também, em função da presença de sulfato de níquel no efluente, 1% do níquel do efluente é encontrado na solução concentrada em ânions após 308h de diálise. A tendência de transporte por membranas aniônicas se confirma quando analisado também o compartimento do ânodo, onde 0,55mg Ni (ou 0,04% do níquel do efluente) foram detectados. A partir das

análises, estima-se que, com o aumento do tempo de diálise e o aumento da concentração de Ni no CA, mais níquel será verificado também no anólito.

Para os ensaios de eletrodialise ED1, ED2 e ED2MN para efluentes reais e sintéticos, em que o fornecimento de corrente elétrica e o fluxo era interrompido aos finais de semana, é importante observar que a condição era favorável à ocorrência de transporte de uma parcela dos íons em solução por diálise. Nestes ensaios, o fato de um período de repouso ser precedido de um período mais extenso, com aplicação de corrente elétrica pode tornar o transporte mais intenso que na diálise, já que, durante a eletrodialise, as espécies dissociadas, eletricamente carregadas, atravessam as membranas correspondentes com mais facilidade.

Como no caso da eletrodialise, o pH das soluções durante a diálise sofreram variações (Figura 47), e a solução central (E) – o efluente sintético completo – apresentou aumento do pH, associado ao transporte dos íons H^+ do efluente ao concentrado de cátions, onde o pH diminuiu. Durante a diálise não houve acidificação das soluções e não ocorreu a precipitação de $Ni(OH)_2$, como pode ser verificado nas membranas da Figura 48.

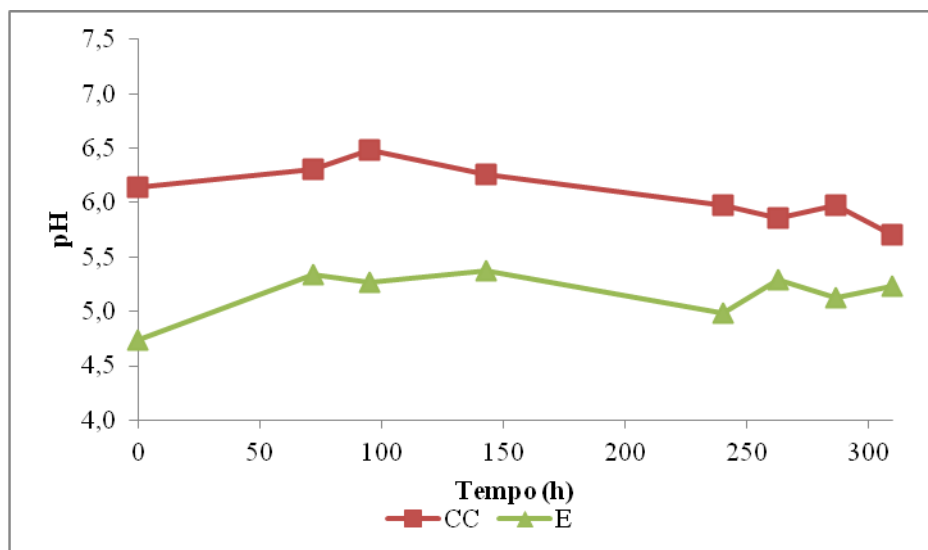


Figura 47 – Variação do pH das soluções concentrada em cátions e efluente durante 308h de diálise.

Da Figura 48, conclui-se que a presença de coloração escura sobre as membranas também não é relacionada à intensidade ou aplicação da corrente elétrica, e sim, à composição da solução: a solução do compartimento CC conferiu à membrana aniônica um fino precipitado escuro; o efluente, porém, com mais intensidade, conferiu às duas membranas do compartimento central, o mesmo precipitado.

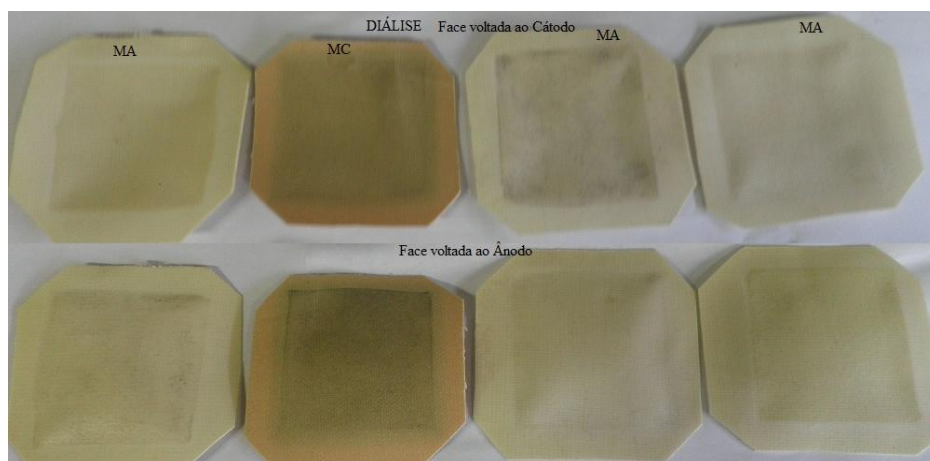


Figura 48 – Avaliação das membranas MA-3475 e MC-3470 após 308h de diálise: na imagem superior são apresentadas as faces das membranas voltadas ao Cátodo, enquanto que, na parte inferior, as faces voltadas ao Ânodo.

Em comparação às eletrodíálises realizadas anteriormente, o pH das soluções do efluente e concentrado de cátions na diálise são menos ácidos, indicando que não decorrem da adição de ácido para a correção do pH das soluções. Em todos os casos avaliados, o pó escuro ocorre nas membranas em contato com as soluções com maior concentração de níquel, e pode ser, portanto, um composto metálico.

A realização de ensaios sequenciais com a reutilização das membranas poderá indicar se a ocorrência de tal precipitado prejudica as propriedades da membrana e causa o bloqueio da mesma.

5.8. Avaliação das Soluções do Cátodo

Nos ensaios, além da verificação de que a cor das soluções anódicas sofria alterações durante a eletrodíálise, a solução do cátodo apresentava coloração em alguns casos.

Tanto nos experimentos com efluente real como o sintético, no final do ensaio era percebida a cor esverdeada nos recipientes contendo a solução do ânodo e concentrada em ânions, porém, apenas para o sistema real, a solução do cátodo apresentava coloração escura, conforme se verifica na Figura 49. Se agitada, a solução apresentava espuma e, quando em repouso, permitia a decantação de finas partículas escuras, como que um pó.



Figura 49 – Soluções do compartimento do cátodo das eletrodiálises ED1, ED2MN e ED3 Real e Sintética, respectivamente. (Os volumes variam em função do tempo de ensaio e número de coletas e análises realizadas para as soluções.)

Mesmo que, para todas as amostras coletadas, em função do pH elevado no cátodo, todo o níquel estivesse precipitado na forma de hidróxido, as partículas escuras seriam observadas para a solução do cátodo das eletrodiálises para as soluções real e sintética em que foi verificado algum transporte de níquel.

Conforme os resultados apresentados para a concentração de Níquel nas eletrodiálises ED1 a ED12, a passagem de Ni através da membrana aniônica em direção ao cátodo não ocorre ou, quando ocorre, é muito inferior ao transporte observado através das membranas aniônicas para as soluções concentrada de ânions e o anólito. Por isso, a investigação que se segue é baseada na possibilidade de que a solução escura no cátodo ao final das eletrodiálises com efluentes reais e também para os sintéticos com aditivos, seja resultado da redução dos aditivos orgânicos sobre o eletrodo.

5.8.1. Análises Químicas para Quantificação da Matéria Orgânica

A influência da matéria orgânica em solução foi avaliada através da análise de DQO para as soluções das ED1, ED2MN e ED3. Também foi avaliada a concentração de Carbono Orgânico Total (COT) e Inorgânico (CI) nas soluções do cátodo dos mesmos ensaios. A Tabela 10 indica os resultados obtidos para as soluções analisadas.

Nas análises de DQO para as soluções da ED1, verifica-se que os compartimentos CC e Cat não apresentam matéria orgânica, enquanto esta é detectada principalmente nas soluções concentrada em ânions e no ânodo. Este comportamento indica que, no processo de eletrodiálise, as moléculas orgânicas se dissociam e apresentam, predominantemente, cargas

negativas e, em função de sua afinidade e do campo elétrico aplicado, tendem a passar apenas por membranas aniônicas.

Tabela 10 – Análises quantitativas de DQO, COT e CI para detecção de Matéria Orgânica nas soluções iniciais e finais das eletrodialises ED1, ED2MN e ED3.

Ensaio	Amostra	DQO (mgL ⁻¹)	COT (mgL ⁻¹)	CI (mgL ⁻¹)
Iniciais	Efluente Sintético	26	NA ^(*)	NA
	Na ₂ SO ₄ 4gL ⁻¹	0	1,3	0,7
	Efluente Real	2600	NA	NA
ED1	Efluente Sintético Final	16,2	NA	NA
	Efluente Real Final	1624,7	NA	NA
	Cat Real Final	22,8	30,1	65
	Cat Sintético Final	0	25,7	84,9
	An Real Final	85,1	NA	NA
	CC Real Final	0	NA	NA
	CA Real Final	586,2	NA	NA
ED2MN	Efluente Real Final	1300	NA	NA
	Cat Real Final	19,5	36,1	63,1
	Cat Sintético Final	24,7	NA	NA
	An Real Final	15,5	NA	NA
	An Sintético Final	34	NA	NA
	CC Real Final	13	NA	NA
	CA Real Final	776,4	NA	NA
ED3	An Real Final	98,3	NA	NA
	CA Real Final	475,3	NA	NA
	Cat Real Final	NA	7,1	131,1

^(*)NA: Não Analisada.

Para as amostras do ensaio ED2MN real, as análises de DQO apresentaram o mesmo comportamento que para a ED1R: maior concentração de matéria orgânica no concentrado de ânions. Quanto ao compartimento do ânodo, esta solução indicou baixa DQO na ED1R, e valores ainda menores na ED2MN, o que confirma que as moléculas orgânicas, cuja carga é negativa, tendem a passar através de membranas aniônicas e serem barradas pelas catiônicas

(exatamente a variação proposta do ensaio ED1 para ED2). A concentração de matéria orgânica é muito baixa também para o cátodo do sistema ED2MN Real.

Na ED3, novamente o compartimento do cátodo apresentou a coloração escura para o sistema real. Nas análises de DQO, realizadas para as soluções concentrada em ânions e ânodo, a distribuição da matéria orgânica foi muito similar ao ocorrido no ensaio ED1, o que era esperado, pois, com a mesma configuração, apenas foram testadas membranas Hydrodex® ao invés da IONAC®.

Verifica-se que a determinação da DQO apenas indicou o transporte dos aditivos nos compartimentos da célula eletroquímica e não indicam justificativas para as alterações nas soluções do cátodo, inclusive se compararmos o católito da ED2MN Real e Sintética que apresentaram concentração de DQO semelhante.

A análise de Carbono Orgânico Total foi adotada com o objetivo de esclarecer os efeitos observados no cátodo. Novamente, uma concentração muito baixa foi observada e, na ED1, a concentração nas soluções finais Real e Sintética indica não haver maiores alterações em função da presença de aditivos orgânicos no efluente.

Para o carbono inorgânico (CI), verifica-se uma concentração sempre superior à observada para o COT. A solução Cat da ED3 Real apresenta coloração menos intensa e, também o menor COT e a maior concentração de CI, o que limita a ligação entre a solução escura e moléculas orgânicas reduzidas no cátodo.

Da Figura 49, pode-se inferir que um maior tempo de eletrodialise confere ao cátodo coloração mais escura, que foi o caso da eletrodialise ED2R, que prosseguiu com a substituição das membranas, na ED2MN Real, totalizando mais de 360h, em comparação às 260h (em média) da ED1R e ED3R.

5.8.2. Análises Qualitativas

Buscando a identificação da possível presença de aditivos no cátodo, realizaram-se análises de espectrofotometria no UV- Visível. Os aditivos foram analisados separadamente, conforme a Figura 50.

Os aditivos Nimac 33 e Clarion II apresentaram bandas características em 270 e 220nm, respectivamente. Os espectros dos aditivos foram comparados aos espectros obtidos para as soluções Cat da eletrodialise ED1 para o efluente Real e Sintético.

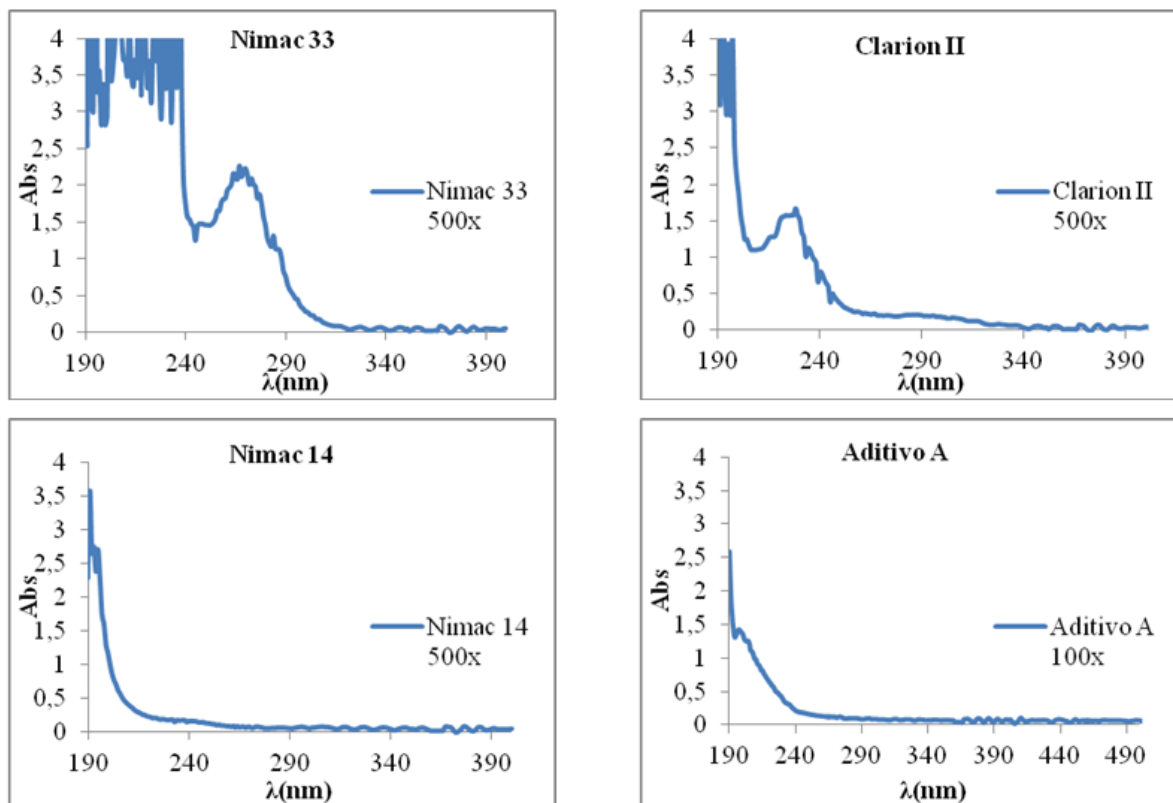


Figura 50 – Espectros obtidos para os aditivos orgânicos aplicados no banho de níquel comercial. (A diluição foi adotada para a obtenção de espectros mais claros.)

Da composição dos aditivos orgânicos comercialmente utilizados e empregados neste trabalho, as informações dos produtos caracterizam o aditivo Clarion II como um composto de sais de ácido sulfônico, o Aditivo A, com função tensoativa; o Nimac 14 trata-se de um preparado de ácidos orgânicos, enquanto o Nimac 33, de sais sódicos.

Investigações indicaram que compostos $(CH_2)_nS_2$ ($n=[2, 5]$) absorvem em uma região de comprimento de onda de 275 a 235nm⁹⁶ que podem ser relacionados à banda do aditivo Clarion II, que contém ácidos sulfônicos. Já o aditivo Nimac 33, um preparado de sais sódicos, apresenta espectro similar ao obtido para uma solução de sacarina sódica 1%, tradicionalmente empregada como aditivo nivelador em banhos de eletrodeposição de níquel⁹⁷.

Na Figura 51, para as soluções Cat não são verificadas bandas em destaque, como nas soluções Nimac 33 e Clarion II, ao contrário, independente da presença de aditivos no efluente empregado no início do ensaio, o espectro para as soluções sintética e real coincidiu, dificultando a identificação dos aditivos em solução. Portanto, seguindo a investigação da

composição da solução Cat, amostras das eletrodialises ED2MN Real e Sintético, foram submetidas à análise de cromatografia iônica, indicada na Tabela 11.

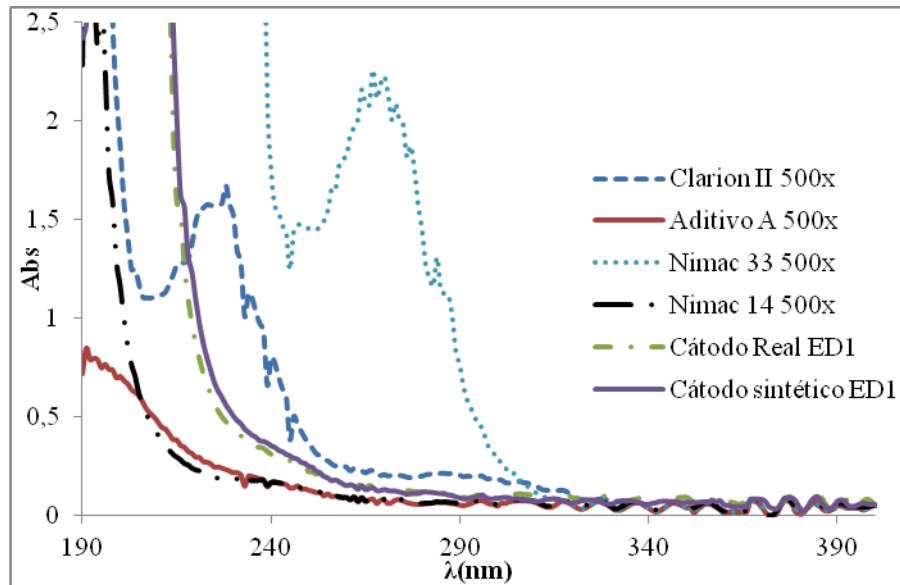


Figura 51 – Sobreposição dos espectros dos aditivos e das soluções do cátodo (Cat) das eletrodialises ED1R e ED1S.

Na análise de cátions e ânions, a maior variação é na concentração de fosfato. O Fosfato pode ser um constituinte de substâncias tensoativas aniônicas e pode, portanto, estar presente no Aditivo A, que é adicionado ao banho de níquel com a função de reduzir a tensão superficial, atuando como molhador.

Tabela 11 – Caracterização química das soluções do compartimento do cátodo da eletrodialise ED2MN para efluentes reais e sintéticos, após 365h de ensaio.

Espécie	Cátodo Real ED2MN Final (mg/L)	Cátodo Sintético ED2MN final (mg/L)
F ⁻	0,13	0,1
Cl ⁻	1,26	1,1
NO ₃ ⁻	0,26	0,24
PO ₄ ²⁻	282,8	145,5
SO ₄ ²⁻	1,1	0,7
Na ⁺	1392,6	1330,8
K ⁺	40,5	24,3
Mg ²⁺	0,1	ND*
Ca ²⁺	0,02	ND

(*)ND: Não detectado.

As análises realizadas para a solução Cat e os aditivos não permitem a determinação exata da origem da coloração cinzenta, da formação de depósito escuro no fundo dos recipientes da solução do cátodo, e da ocorrência de espuma, quando a solução Cat é agitada.

Sabe-se apenas que tal efeito em soluções Cat é uma verificação dos ensaios em que o efluente inicial apresenta aditivos. Nas soluções Cat da ED4, ED5, ED6 e ED7, em que cada efluente sintético apresentava um aditivo, a coloração era mais amena em função, tanto da menor massa, quanto do tempo de ensaio (devido ao menor volume de efluente a tratar) e da presença de aditivos individualmente. Na ED8, em que foi tratado 1L de efluente sintético contendo os quatro aditivos, a solução do cátodo também se tornou escura.

A coloração escura na solução Cat é resultado do conjunto de aditivos presentes no efluente real, portanto, no caso de aplicação de eletrodialise em plantas industriais, é possível que seja verificada esta alteração na cor. Em plantas industriais, os compartimentos dos eletrodos são unidos, e uma mesma solução entra em contato com o cátodo e com o ânodo. Desta forma, o gradual escurecimento do católito soma-se à passagem de níquel, verificada através de membranas aniônicas ao anólito, intensificando a coloração da solução, e, em pH alcalino, pode levar à formação de precipitados, com possível perda de eficiência do processo caso ocorra o bloqueio dos eletrodos.

A realização da EDR pode minimizar este efeito, se realizada em intervalos adequados, que devem ser determinados. A manutenção de pH ácido no compartimento dos eletrodos pode evitar a precipitação, porém, será necessário determinar um volume de efluente tratado, ou um tempo de operação da planta, para que a solução escurecida seja substituída por uma nova solução, e encaminhada a tratamento junto ao efluente.

6. CONCLUSÕES

A passagem do Ni por membranas aniônicas foi confirmada para ambas as marcas de membranas e em diversos ensaios, então, não há uma falha na seletividade das membranas. Porém, a tentativa de “proteger” o ânodo com uma membrana catiônica não modificou o efeito.

O Ni pode formar complexos negativos como o $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, em solução e passar mais facilmente por membranas aniônicas, conforme verificado nos ensaios ED9, ED10 e ED11.

Como esperado no processo de eletrodialise, o Ni passa do efluente para o concentrado de cátions através de membranas catiônicas. A quantidade de Ni que passa por membranas aniônicas, verificada nas amostras do compartimento concentrado de ânions e do ânodo é da ordem de 100 vezes menor que o que passa para o concentrado de cátions.

O controle do pH no compartimento do efluente e do concentrado é indispensável para o bom funcionamento do sistema de eletrodialise. O precipitado bloqueia a superfície da membrana, aumentando a resistência do sistema e prejudicando a passagem de íons. O pH deve ser mantido, no mínimo, entre 2 e 3. Dos ensaios ED4, ED5, ED6 e ED7 observa-se que, iniciando o tratamento com um pH entre 2 e 3, e mantendo-o nesta faixa, a massa de precipitado gerada é muito menor e, em alguns casos, inexistente.

O efeito dos aditivos foi o objetivo dos ensaios ED4, ED5, ED6, ED7 e ED8 e, em todos os casos, se verifica a passagem de níquel aos compartimentos anódicos.

Em análises de DQO verifica-se que a maior parcela da matéria orgânica presente no efluente inicial é transportada ao compartimento concentrado de ânions e ao ânodo. Análises de COT e carbono inorgânico indicaram baixa presença de matéria orgânica e pouco superior, de matéria inorgânica carbonada, o que sugere a ocorrência de redução de compostos orgânicos no cátodo. Pode-se afirmar, entretanto, que somente em casos de efluente real (contendo aditivos) foi observada a coloração escura na solução do cátodo.

A aplicação da densidade de corrente acima da corrente limite pode atuar no aumento da concentração de níquel em compartimentos anódicos. A maior variação de pH leva à formação de precipitados na membrana catiônica do compartimento do efluente, o que demanda a acidificação mais frequente da solução a ser tratada; por consequência, como foi utilizado o ácido sulfúrico para o ajuste de pH, maior concentração de íons sulfato está em

solução e estes podem formar complexos de carga negativa com o níquel. Desta forma, é aconselhável a realização da eletrodialise com a aplicação de corrente mais baixa, embora demande tempo maior de tratamento, para evitar problemas no processo, como a formação de precipitado, a necessidade de monitoramento frequente do pH e consumo de ácido (que deve ser substituído por ácido clorídrico, para reduzir a possibilidade de formação de complexos de carga negativa Ni-SO₄).

O ensaio de diálise indicou a ocorrência de transporte de níquel por membranas catiônicas e aniônicas mesmo sem a aplicação de corrente. Confirmou, assim, os resultados obtidos em todas as eletrodialises de que este transporte está relacionado à composição da solução e à possibilidade de formação de complexos de níquel com cargas negativas capazes de atravessar membranas aniônicas, independente da presença de campo elétrico, destacando novamente os complexos com hidroxila e sulfato.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS – APLICAÇÃO COMERCIAL DA ELETRODIÁLISE – TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE NIQUELAÇÃO

Observada a eficiência do processo de eletrodiálise na extração de níquel de efluentes reais e soluções sintéticas, tanto para as membranas Hydrodex (Chinesas) e Sybrion (IONAC), nas configurações de *stack* com membranas intercaladas (ACAC) ou com duas membranas aniônicas anteriores ao compartimento do ânodo (ACAA), vale destacar algumas observações importantes e cuidados necessários na operação do sistema de eletrodiálise:

- É necessário realizar o controle do pH do efluente durante o tratamento, a fim de garantir que este se mantenha na faixa entre $2 < \text{pH} < 3$. A condição de acidez da solução atua evitando ou reduzindo a formação de precipitados sobre a membrana (na forma de hidróxido de níquel), a presença de precipitados é responsável pela redução da taxa de transporte de níquel e da eficiência de corrente, visto que o níquel na forma de hidróxido, além de menos disponível para o transporte, provoca o bloqueio da superfície da membrana, reduzindo sua área útil para a passagem de íons.

- O transporte de níquel aos compartimentos concentrado em ânions e do ânodo foi observado em todos os ensaios realizados, independente da configuração do *stack* e tipo de membrana. As investigações indicaram a possibilidade de formação de complexos de níquel com íons sulfato e hidroxilas, com carga negativa. Desta forma, o controle do pH deve ser realizado, preferencialmente, com adições de ácido clorídrico, em substituição ao ácido sulfúrico, para evitar maiores concentrações de íons sulfato em solução, o que pode possibilitar maior formação de complexos níquel-sulfato.

- A densidade de corrente aplicada deve ser avaliada após determinação da corrente limite do sistema, de acordo com as condições de operação da planta de ED. A aplicação de densidade de corrente inferior à corrente limite, em ensaios de bancada, indicou uma redução no transporte de níquel através de membranas aniônicas. Embora demande um tempo maior de tratamento, reduzem a intensidade das reações de hidrólise da água, e as alterações de pH, o que reflete na redução do volume de ácido necessário para a manutenção do pH.

- As soluções dos compartimentos dos eletrodos podem tornar-se escuras e esverdeadas, de acordo com a configuração do sistema, em geral, plantas industriais têm um único reservatório para a solução dos eletrodos, desta forma, o níquel, que atingiu o compartimento do ânodo, poderá aderir ao cátodo. Ainda, há a possibilidade de redução de aditivos orgânicos presentes no efluente sobre a superfície do cátodo, ou sua aderência neste.

Por serem moléculas orgânicas, de carga negativa, espera-se um transporte através de membranas aniônicas, em direção ao ânodo, mas estes poderão também atingir o cátodo (onde verificou-se solução turva). A solução dos eletrodos deve ser encaminhada para tratamento periodicamente, de acordo com as alterações de cor observadas.

- Como medida preventiva, a realização de períodos de eletrodialise reversa pode reduzir o transporte de níquel através de membranas aniônicas, o bloqueio das membranas em função das precipitações de níquel e o volume de ácido necessário para ajuste de pH, além da possibilidade de precipitações no cátodo e perda de eficiência do sistema, em função do bloqueio dos eletrodos.

Considerando que efluentes do processo de níquel brilhante sempre contém cloreto de níquel, sulfato de níquel, ácido bórico e aditivos orgânicos, a ocorrência de escurecimento da solução do cátodo devido aos aditivos e o transporte de níquel através de membranas aniônicas em função do complexo $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ podem ocorrer em todos os casos de tratamento testados por ED. Os itens acima, concluídos a partir da sequência de ensaios realizados em células de bancada, sugerem medidas preventivas e mitigadoras de problemas que já são observados em escala industrial.

A pesquisa científica tem seus resultados engrandecidos quando, engajada à prática, pode colaborar para o desenvolvimento de processos mais limpos e eficientes, reduzindo a contaminação ambiental e custos de processo.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar eletrodiálises aplicando a corrente inferior à corrente limite detectada nos ensaios de curvas de polarização e determinar o volume de ácido e o pH ideal para evitar a precipitação sem prejudicar a extração de níquel.

2. Substituir o ácido para correção do pH por ácido clorídrico e a solução concentrada em ânions por ácido clorídrico e verificar os efeitos sobre o potencial do sistema, a necessidade de correção do pH e o transporte de níquel por membranas aniônicas.

3. Para verificar o efeito do ânion sulfato, substituir a solução condutora de Na_2SO_4 por NaCl ou HCl nos compartimentos dos concentrados e determinar a condição mais favorável para garantir elevada extração de níquel e a qualidade da água de reuso e concentrado recuperados.

4. Reutilizar as membranas, para verificar a vida útil das mesmas, se há efeito de perda de seletividade e das demais propriedades das membranas, determinando o intervalo necessário para a limpeza e identificando uma solução adequada.

5. Realizar ensaios com reposição da solução a ser tratada e verificar qual a concentração máxima que se pode atingir sem alterar os parâmetros de operação, nem reduzir a eficiência do processo.

6. Realizar os ensaios em planta piloto e com períodos de eletrodiálise reversa visando à menor formação de precipitados e a redução do efeito de transporte de níquel por membranas aniônicas.

7. Identificar o que é e qual a causa da formação de precipitado escuro, principalmente nas membranas em contato com o efluente.

8. Identificar qual aditivo em particular confere à solução do cátodo uma coloração escura e qual o efeito deste escurecimento sobre a eletrodiálise. Definir padrão para a substituição da solução do cátodo e como ela deve ser tratada.

9. Ocorrendo a passagem de níquel ao anólito, identificar, da mesma forma que para o católito, qual o padrão para que a solução seja substituída e tratada para que não prejudique a eficiência da eletrodiálise.

10. Realizar ensaios de eletrodeposição de níquel com adições do concentrado recuperado a um banho galvânico e definir o percentual máximo de concentrado no banho para que se obtenha um depósito de qualidade.

11. Estudar de forma aprofundada e com o auxílio da técnica de cronopotenciometria o transporte de níquel através de membranas catiônicas e aniônicas.

APÊNDICE

Resumo dos ensaios Realizados

	Efluente	V (L)	t(h)	[Ni] _E inicial (mgL ⁻¹)	[Ni] _E final (mgL ⁻¹)	I(A)	%Ni An	%Ni CA	% Ni Ef	%Ni CC	% Ni Cát	Ep%	τ_{Ni} (mgh ⁻¹ A ⁻¹ cm ⁻²)	Ec%
ED1R	Real	5	258	4475,27	2641,77	0,045	0,01%	0,06%	59,00%	46,30%	0,00%	40,97	49,35	72,12
ED1S	Sintético Básico	5	246	2022,07	508,52	0,045	0,29%	0,13%	43,32%	54,57%	0,00%	74,85	42,73	62,44
ED2R	Real	5	220	4577,9	3180,22	0,045	0,39%	0,30%	69,47%	26,43%	0,00%	30,53	44,12	64,47
ED2RMN	Final ED2 Real	4,5	145,5	3180,22	1735,9	0,045	0,58%	0,15%	54,58%	37,51%	0,07%	45,42	62,04	90,66
ED2S	Sintético Básico	5	209	1724,7	1200,12	0,045	0,01%	0,10%	69,58%	37,44%	0,02%	30,42	17,43	25,47
ED2SMN	Final ED2 Sintético	4,5	157	1200,12	217,8	0,045	0,09%	0,51%	18,15%	31,91%	0,01%	81,85	39,11	57,14
ED3R	Real	5	260	3851,5	1169,25	0,045	0,01%	0,19%	30,36%	53,81%	0,00%	69,64	71,64	104,69
ED3S	Sintético Básico	5	237	1167,25	129,625	0,045	0,18%	0,20%	11,11%	88,89%	0,01%	88,89	30,40	44,43
ED4	Básico+ Nimac 14	1	61	1282	0,07	0,045	0,15%	0,08%	0,01%	92,65%	0,01%	99,99	29,19	42,65
ED5	Básico+Nimac 33	1	47	1432,33	0,426	0,045	0,01%	0,17%	0,02%	82,05%	0,02%	99,97	42,31	61,83
ED6	Básico+Clarion II	1	45	1323	12,12	0,045	0,01%	0,21%	0,92%	91,72%	0,01%	99,08	40,46	59,12
ED7	Básico+Aditivo A	1	34,4	1382,5	11,25	0,045	0,07%	0,10%	0,81%	93,35%	0,00%	99,19	55,36	80,90
ED8	Básico+Aditivos	1	35,7	1255,33	14,18	0,045	0,01%	0,04%	1,13%	82,29%	0,00%	98,87	48,29	70,56
ED9	NiCl ₂ +NiSO ₄	5	248	1250	395,2	0,045	0,15%	0,18%	31,62%	49,60%	0,00%	68,38	23,94	34,98
ED10	NiSO ₄ 3g/L	5	230	1017	352,35	0,045	0,12%	0,05%	34,65%	29,52%	0,00%	65,35	20,07	29,33
ED11	ED11 NiCl ₂ +H ₃ BO ₃	1	7,83	238,18	43,17	0,045	0,01%	0,00%	18,12%	81,87%	0,03%	81,88	34,59	50,55
ED12	Básico+Aditivos (20mA)	1	67,75	1255,33	24,7	0,0215	0,01%	0,12%	1,97%	92,13%	0,02%	98,03	52,80	77,16

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Bernardes, A. M., Níquel, C. L. V., Schianetz, K., Soares, M. R. K., Santos, M. K., Schneider, V. E. “Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica”. Rio Grande do Sul, Brasil, 2000. 80p.
- ² Massambani, O. (coord). “Coletânea de respostas técnicas – SBRT”. Publier- Agência USP de Inovação. 2009. Disponível em: http://www.publier.com.br/respostas_tecnicas/22servicos_industriais.pdf.
- ³ Cornélio, G. C. O. M. Espessura da camada de cromo. 2007. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>.
- ⁴ Flott, L. W. “Metal Finishing: an Overview”. Guidebook and directory Issue. Ed. Michael Murphy. 1997 (95), 1A, 15-29.
- ⁵ Carrara, S. M. C. M. e Bresola Jr., R. “Técnicas de Tratamento para o reuso de águas residuárias de processos de galvanoplastia”. João Pessoa : ABES, 2001. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-069.pdf>.
- ⁶ Groshart, E. C. “Preparation of Basis Metals for Plating”. Metal Finishing. Ed. Michael Murphy. 1997 b (95), 1A, 189-199.
- ⁷ Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. CPRH- Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. “Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização - Tipologia Galvanoplastia”. 2001. 107p. Recife, PE. Disponível em: http://www.ana.gov.br/Destaque/d179docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Controle_ambiental_galvanoplastia.pdf.
- ⁸ ICZ - Instituto de Metais Não-ferrosos. 2011. Disponível em: <http://www.icz.org.br/niquel-industria.php>.
- ⁹ Salauze, J. “Nickel”. In: “Traité de Galvanoplastie”. Donud, Paris, 1950. Cap. XV, p.489-577. 737pp.
- ¹⁰ Zhao, M. and Duncan, J. R. “Remove and Recovery of Nickel from aqueous solution and electroplating rinse effluent using *Azolla filiculoides*”. Process Biochemistry. Ed. Elsevier Science Ltd. 1998 (33) 3, 249-255.
- ¹¹ Malfatti, C. F. “Estudo das Propriedades de Revestimentos Compósitos de Níquel com Al₂O₃ e SiC”. Dissertação para obtenção do título de mestre – UFRGS. Porto Alegre, 2000.
- ¹² Di Bari, G. A. “Nickel Plating”. Metal Finishing. International Nickel Inc., Saddle Brook, N.J. 2000 (98) 1, 270-288.
- ¹³ Brugger, R. “Bright Nickel Plating” In: “Nickel Plating: a comprehensive review of theory, practice, properties and applications including cobalt plating.” Teddington: Robert Draper LTD, 1st ed. 1970. p. 87-132, 363p.
- ¹⁴ Sillos, R. M. “Manual Técnico SurTec: Tratamentos de superfícies”. SurTec do Brasil. 2009. Disponível em: http://www.surtec.com.br/at/surtec_manual_tec_ed2009.pdf.
- ¹⁵ Oriňáková, R.; Strečková, M.; Trnková, L.; Rozik, R.; Gálová, M. “Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode”. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2006 (594) 2, 152–159.
- ¹⁶ Juang, R.S. e Jiang, J.D. “Recovery of nickel from a simulated electroplating rinse solution by solvent extraction and liquid surfactant membrane”. Journal of Membrane Science. 1995 (100) 2, 163-170.
- ¹⁷ Coventya Química Ltda. “Noções Básicas de Galvanoplastia”. Apostila do Curso Básico de Galvanoplastia. Caxias do Sul : s.n., 2007. 15p.

-
- ¹⁸ Spina, A. F. “Nova tecnologia em processos de níquel alto brilho e alta resistência à corrosão”. Tratamento de Superfície, 2005 (131), 40-45. Disponível em http://www.anion.com.br/artigos/Nova_Tecnologia_em_Processos_de_Niquel.
- ¹⁹ Figueiredo, J. M. “Guia Técnico Sectorial: Sector de Tratamentos de Superfícies”. Lisboa : INETI- Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, 2000. 131p. Disponível em: http://netresiduos.trace.pt/resources/docs/guias_sectoriais/tratamento_superficie/sectortratamentossuperficie.pdf.
- ²⁰ Santos, M. S., Yamanaka, H. T. Pacheco, C. E. M. “Série P+L: Bijuterias”. [CD] Governo do Estado de São Paulo - Secretaria de Meio Ambiente - CETESB. São Paulo, 2005. http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/bijuterias.pdf.
- ²¹ Cirus Importação e Exportação Metais e Químicos. 2011. Disponível em http://www.cirius.com.br/produtos/quimicos/sulfato_de_niquel/sulfato_de_niquel.asp.
- ²² Lu, J., Yang, Q., Zhang, Z. “Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system”. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010 (20) 1, 97-101.
- ²³ Guo, X., Huang, K., Liu, Z., Zhang, D., Chen, H. “Electrochemical behavior of nickel cathode reduction in chloride solution under different conditions”. J. Nonferrous Metals, 2000 (52) 1, 55-58.
- ²⁴ Gao, T., Li, S., Liu A. “Role of additive in nickel electrolysis cathodic process and its on-line control”. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006 (16) 10, 1806-1811.
- ²⁵ YE, X. “Talks about chloride ions in nickel electroplating”. Surface Technology, 1984(1), 14-17
- ²⁶ Shu, Y., Zhao, R., Chen, B., Fu, Q., Jiang, H. “Study of preventing the pitting from growing on nickel cathode” Nonferrous Metals, 1983(3) – 47-50.
- ²⁷ Mouanga, M., Ricq, L., Berçot, P. “Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath, influence of coumarin as additive”. Surface and Coatings Technology. 2008 (202) 9, 1645-1651.
- ²⁸ Sajdera, N. “Surface Tension”. Metal Finishing. 1999 (97), Supp. 1, 610-611.
- ²⁹ Coventya Ltda. “Niamond 501: Processo de Níquel Brilhante” Boletim Técnico.
- ³⁰ Rashidi, A.M.; Amadeh, A. “The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings”. Surface and Coatings Technology, 2009 (204)25;3, 353-358.
- ³¹ 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, 2000 (98) 11, 52-58,114
- ³² Agrawal, A., Sahu, K.K. “An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries”, Journal of Hazardous Materials, 2009 (171), 1–3, 61-75.
- ³³ Quin, J.J., Wai, M. N., Htun, M., Lee, H. “A pilot study for reclamation of a combined rinse from a nickel plating operation using a dual-membrane UF/RO process”. Desalination 2004 (161) 155-167.
- ³⁴ Nabarlantz, D., de Celis, J., Bonelli, P., Cukierman, A. L. “Batch and dynamic sorption of Ni(II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor”. Journal of Environmental Management, 2012 (97), 109-115.
- ³⁵ Dermentzis, K. “Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization”. Journal of Harzardous Materials, 2010 (173), 647-652.
- ³⁶ MMA/BR. Ministério do Meio Ambiente. Governo Federal. Conselho Nacional de Meio Ambiente- CONAMA. Resolução 357/2005.

-
- ³⁷ SEMA/RS. Secretaria do Meio Ambiente. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Conselho estadual do Meio ambiente- CONSEMA. Resolução 128/2006.
- ³⁸ Severo Filho, W. A., Santos Jr., J. C., Machado, E. L. “Controle e remediação do descarte de níquel em efluentes industriais de indústria metal-mecânica” In: XXXI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2008, Santiago do Chile, 2008 (1), 1-5.
- ³⁹ Lin, X., Burns, R. C., Lawrance, G. A. “Effect of electrolyte composition, and of added iron (III) in the presence of selected organic complexing agents on Nickel (II) precipitation by lime.” *Water Research*. 1998 (32)-12, 3637-3645.
- ⁴⁰ Keane, M. A., The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ions exchangers. *Colloids Surface. A Psychochemical Engineering Aspects*, 1998 (138) 11-20.
- ⁴¹ Koivula, R., Lehto, J., Pajo, L., Gale, T., Leinonen, H. “Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers”. *Hydrometallurgy*, 2000 (56), 93-108.
- ⁴² Spoor, P.B., Grabovska, L., Koene, L., Janssen, L.J.J., ter Veen, W.R. “Pilot scale deionization of a galvanic nickel solution using a hybrid ion-exchange/electrodialysis system”. *Chem. Eng. Journal*. 2009 (89) 193-202.
- ⁴³ Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M. “Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass”. *Process Biochemistry*. 2006 (41), 853–859.
- ⁴⁴ Pümpel, T., Ebner, C., Pernfuß, B., Schinner, D., Diels, L., Keszthelyi, Z., Stankovic, A., Finlay, J.A., Macaskie, L.E., Tsezos, M., Wouters, H. “Treatment of rinsing water from electroless nickel plating with a biologically active moving-bed sand filter”. *Hydrometallurgy* 2001 (59), 383–393.
- ⁴⁵ Aydiner, C., Bayramoglu, M., Keskiner, B., Ince, O. “Nickel removal from waters using a surfactant enhanced hybrid powdered active carbon/microfiltration process. II The influence of process variables.” *Industrial Engineering Chemical Research*, 2009 (48), 903-913.
- ⁴⁶ 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*, 2006 (118), 83-98.
- ⁴⁷ Wang, Z.; Liu, G.; Fan, Z.; Yang, X.; Wang, J.; Wang, S. “Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration.” *Journal of Membrane Science*. 2007 (305), 185–195.
- ⁴⁸ Tzanetakis, N., Taama, W.M., Scott, K., Jachuck, R.J.J., Slade, R.S., Varcoe, J. “Comparative performance of ion exchange membranes for electro dialysis of nickel and cobalt”. *Separation and Purification Technology*, 2003 (30) 113-127.
- ⁴⁹ Koene, L., Janssen, L. J.J. “Removal of nickel from industrial process liquids”. *Electrochimica Acta*, 2001 (47), 695-703.
- ⁵⁰ Baticle, P., Kiefer, C., Lakhchaf, N., Leclerc, O., Persin, M., Sarrazin, J. “Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltração-electrolysis.” *Separation and Purification Technology*, 2000 (18), 195-207.
- ⁵¹ Taghdirian, H. R., Moheb, A., Mehdipourghazi, M. “Selective separation of Ni(II)/Co(II) ions from dilute aqueous solutions using continuous electrodeionization in the presence of EDTA. *J.Memb. Sci.*, 2010 (362), 68-75.
- ⁵² 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*, 2008 (152), 960-967.
- ⁵³ Juang, R.S., Kao, H.C., Chen, W.. “Column removal of Ni(II) from synthetic electroplating wastewater using a strong-acid resin”. *Separation and Purification Technology*, 2006(49),36-42.

-
- ⁵⁴ Kupper, H., Lombi, E., Zhao, F.J., Wieshammer, G. McGrath, S. “Cellular compartmentation of nickel in the hyperaccumulators *Alyssum lesbiacum*, *Alyssum bertolonii* and *Thlaspi goesingense*”. *J. Exp. Bot.*, 2001 (52), 36, 2291-2300.
- ⁵⁵ Schneider, I.A.H., Rubio, J., Misra, M., Smith, R. W. *Eichhornia crassipes* as biosorbent for heavy metal ions.” *Minerals Engineering*, 1995 (8) 9, 979–988
- ⁵⁶ Vijaya, Y., Popuri, S. R., Boddu, V. M., Krishnaiah, A. “Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption”. *Carbohydrate Polymers*, 2008 (72) 261–271.
- ⁵⁷ Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust”. *Journal of Hazardous Materials*, 2009 (170), 969–977
- ⁵⁸ Pacheco, C. E. M. “Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia: projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira. Série: Manuais Ambientais. São Paulo: CETESB, 4. ed. 37p. 2002. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/Destaque/d179-docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Manual_ambiental_galvanoplastia.pdf>.
- ⁵⁹ Riani, J. C. “Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia” Tese de Doutorado em Engenharia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica-USP. São Paulo, 2008.
- ⁶⁰ Jimenez, R.S., Dal Bosco, S. M., Carvalho, W. A. “Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita –Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. *Química Nova*, 2004 (27)5, 734-738.
- ⁶¹ Njau, K.N., M., G.J. Woude, Visser, L., Janssen J.J. _ Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater” *Chemical Engineering Journal* , 2000 (79), 187–195.
- ⁶² Zhang, Y., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B. Pinoyc, L., Van der Bruggena, B. “Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation”. *Journal of Membrane Science* , 2011 (378) 101– 110.
- ⁶³ Huang, T.C., Wang, J.K. “Preferential Transport of Nickel and Cupric Ions through Cation Exchange Membrane in Electrodialysis with a Complex Agent”. *Desalination*, 1992 (86) 257-27 1
- ⁶⁴ Crotty, D. E., Bailey, D. E. “Electrodialysis of electroless nickel process solutions: Continuous versus batch treatment designs”. *Metal Finishing*, 2002 (100) 11–12, 31-39.
- ⁶⁵ 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 Ni²⁺ ions through Nafion 117 membranes *Journal of Membrane Science*, 2012 (392– 393), 137– 149.
- ⁶⁶ Orhan, G., Arslan, C., Bombach, H., Stelter, M. “Nickel recovery from the rinse waters of plating baths”. *Hydrometallurgy*, 2002 (65), 1 –8.
- ⁶⁷ Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. “Applications of Ion Exchange Membranes: Electrodialysis” In: *Environmental Electrochemistry*, 1997, 361-497.
- ⁶⁸ Strathmann, H. Electrodialysis and related process. In: *Membrane Science and Technology. Series 2, Cap. 6.* (1995) 213-381.
- ⁶⁹ Rodrigues, M.A.S., Amado, F.D.R., Xavier, J. L. N., Streit, K. F., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. “Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents”. *Journal of Cleaner Production*, 2008 (16), 605-611.

-
- ⁷⁰ Chang, D. I., Choo, K. H., Jung, J. H., Jiang, L., Ahn, J. H., Nam, M. Y., Kim, E. S., Joeng, S. H. "Foulant identification and fouling control with iron oxide absorption in the electrodialysis for the desalination of secondary effluent." *Desalination*, 2009 (236), 152-159.
- ⁷¹ Rodrigues, M.A.S., Dalla Costa, R.F., Bernardes, A.M., Zoppas Ferreira, J. "Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electrodialysis." *Electrochimica Acta*, 2001(47), 753–758.
- ⁷² Barakat, M.A. "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater". *Arabian Journal of Chemistry*, 2011 (4), 361-377.
- ⁷³ 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*, 2005 (186), 199–206.
- ⁷⁴ Marder, L. "Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria." Tese de Doutorado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2007.
- ⁷⁵ Amado, F. D. R. "Produção e Aplicação de Membranas com Polímeros Convencionais e Polianilina para Uso em Eletrodialise no Tratamento de Efluentes Industriais". Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2006.
- ⁷⁶ Machado, M.B. "Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo". Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2008.
- ⁷⁷ 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. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2011.
- ⁷⁸ Streit, K. F. "Estudo da Aplicação da Técnica de Eletrodialise no Tratamento de Efluentes de Curtume", Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2006.
- ⁷⁹ Marder, L. Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. "Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system." *Separation and Purification Technology*, 2004 (37), 247–255
- ⁸⁰ Marder, L. "Emprego da técnica de eletrodialise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto." Dissertação de Mestrado em Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2002.
- ⁸¹ Marder, L., Navarro, E. M. O., Pérez-Herrans, V., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. "Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry." *Journal of Membrane Science* 2006 (284) 267–275.
- ⁸² 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*, 2009 (249) 348–352.
- ⁸³ Trivedi, D.S . and Prober, R. "On the feasibility of recovering nickel from plating wastes by electrodialysis". *Ion Exchange Membranes*, 1972 (1) 37 .
- ⁸⁴ Tison, R. P., Mikhail, Y. M. "Electrodialysis performance when recycling dilute nickel solutions directly into a plating bath". *Journal of Membrane Science*, 1982 (11) 147-156.
- ⁸⁵ Li, C.L., Zhao, H.X., Tsuru, T., Zhou, D., Matsumura, M. "Recovery of spent electroless nickel plating bath by electrodialysis". *Journal of Membrane Science*, 1999 (157), 241-249.

-
- ⁸⁶ Bouhidel, K. E., Rumeau, M. "Ion-exchange membrane fouling by boric acid in the electro dialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results". *Desalination*, 2004 (167), 301-310.
- ⁸⁷ Bouhidel, K. E., Rumeau, M. "Comparison of the electro dialytic properties on NiSO₄ and NiCl₂: Influence of the salt nature in electro dialysis". *Desalination*, 2000(132), 195-197
- ⁸⁸ Dzyazko, Y. S., Belyakov, V. N. "Purification of a diluted nickel solution containing nickel by a process combining ion exchange and electro dialysis". *Desalination* 162 (2004) 179-189
- ⁸⁹ 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. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M – UFRGS. Porto Alegre, 2011.
- ⁹⁰ Resindion S.R.L. "Resindion resins for Water Treatments: IONAC- Ion Exchange Membranes". Binasce, Italy, 2008.
- ⁹¹ Sarkar, S., Sengupta, A., Prakash, P . The Donnan Membrane Principle: Opportunities for Sustainable Engineered Processes and Materials. *Environmental Science and Technology*, 2010 (44), 1161–1166.
- ⁹² Baker, R. W.; *Membrane technology and applications*. 2nd ed. Chinchester, England: Willey, 2004.
- ⁹³ Yilmaz, V.T., Topcu, Y., Yilmaz, F., Thoene, C. "Saccharin complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) with ethanolamine and diethanolamine: synthesis, spectroscopic and thermal characteristics. Crystal structures of [Zn(ea)₂(sac)₂] and [Cu₂(-dea)₂(sac)₂]" *Polyhedron*, 2001 (20), 3209–3217.
- ⁹⁴ Huang, C.H. Effect of Surfactants on Recovery of Nickel from Nickel Plating Wastewater by Electrowinning. *Water Research*, 1995 (29) 8, 1821-1826.
- ⁹⁵ 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 Ni²⁺ ions through Nafion 117 membranes." *Journal of Membrane Science*, 2012 (392–393), 137–149.
- ⁹⁶ Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. "Spectrometric Identification of Organic Compounds", fifth ed., John Wiley & Sons, Inc. 1991.
- ⁹⁷ Ciszewski, A., Posluszny, S, Milczarek, G., Baraniak, M. "Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte", *Surf. Technol.* 2004 (183) 127-133.