

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

Escola de Engenharia

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

Tratamento de Efluentes Ácidos e Alcalinos de Zincagem Eletrolítica por  
Eletrodialise

Christa Korzenowski

Química

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre

1996

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

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

Escola de Engenharia

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

Tratamento de Efluentes Ácidos e Alcalinos de Zincagem Eletrolítica  
por Eletrodialise

Christa Korzenowski

Química

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciências de Materiais.

Porto Alegre

1996

II

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra Jane Zoppas Ferreira

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Denise Azambuja

Instituto de Química UFRGS

Dra. Isabel Cristina Tessaro

Depto. Eng. Química UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

PPGEM UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Cocordenador do PPGEM

Dedico esta tese ao meu marido Daniel da Silveira Saraiva,  
por ter sempre me apoiado mesmo nos momentos mais difíceis.

## AGRADECIMENTOS

À meu marido, meus pais, familiares e amigos por todo o apoio e estímulo.

À Prof. Dra Jane Zoppas Ferreira pela orientação, incentivo, e dedicação prestados durante a execução deste trabalho.

À colega Jane P. Gorninski pela amizade, apoio, sugestões e estímulo permanente.

Aos estagiários Schirley Wirtti e Júlio César Führ um agradecimento em especial pela ajuda e apoio prestados nas análises durante toda a tese.

Aos colegas, funcionários e professores do PPGEM e a todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para a realização dos objetivos propostos.

Ao Engenheiro da Asahi Glass Co.,Ltd. Katsutoshi Asada pelas amostras de membranas doadas.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO

	Pag.
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	X
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	XII
<b>SIMBOLOGIA</b> .....	XIV
<b>RESUMO</b> .....	XVI
<b>ABSTRACT</b> .....	XVII
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	2
2.1 Introdução.....	2
2.2 A Eletrodialise.....	3
2.2.1 Histórico da Eletrodialise.....	3
2.2.2 As funções da Eletrodialise.....	5
2.2.2.1 Proposta da Eletrodialise.....	5
2.2.2.2 Princípio da Eletrodialise.....	6
2.2.2.3 Localização da Eletrodialise em um processo.....	10
2.2.3 Membranas para Eletrodialise.....	10
2.2.4 A Eletrodialise e a recuperação de efluentes.....	15
2.2.5 Considerações gerais na utilização da Eletrodialise.....	15
2.2.5.1 Polarização por concentração.....	15
2.2.5.2 O princípio da corrente limite.....	17
2.2.5.3 Eficiência de corrente.....	19
2.2.5.4 Resistência do sistema de Eletrodialise.....	20
2.2.5.5 Transferência osmótica da água.....	21

2.2.6 Aspectos econômicos.....	21
2.2.7 A Eletroeletrólise.....	22
2.2.8 A aplicação da ED e EED na recuperação de banhos de galvanoplastia.....	23
2.3 Quimismo das soluções aquosas de zinco.....	26
2.3.1 A química do zinco em solução aquosa.....	26
2.3.2 Eletrodeposição de zinco.....	27
2.3.2.1 Soluções de zinco alcalino sem cianeto.....	28
2.3.2.2 Soluções de zinco alcalino com cianeto.....	29
2.3.2.3 Soluções de zinco ácido.....	30
2.4 Tratamento de efluentes convencional.....	31
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>33</b>
3.1 Materiais utilizados.....	33
3.1.1 Efluentes sintéticos.....	33
3.1.2 Reagentes químicos utilizados.....	34
3.1.3 Materiais empregados.....	34
3.1.4 Membranas utilizadas.....	35
3.2 Métodos empregados.....	36
3.2.1 Células de ED.....	36
3.2.1.1 Células de 2 compartimentos.....	36
3.2.1.2 Ensaio com células de 3 compartimentos.....	37
3.2.1.3 Testes de Condutividade.....	39
3.2.1.4 Curvas de polarização intenciosas.....	39
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>41</b>
4.1 Estudo do Banho de Zinco Ácido.....	41
4.1.1 Ensaio com a membrana catiônica Nafion 417.....	41

4.1.1.1	Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.....	41
4.1.1.2	Testes de condutividade.....	44
4.1.1.3	Ensaio com célula de EED de 3 compartimentos com duas membranas catiônicas Nafion 417.....	45
4.1.1.4	Curvas de Polarização intensiostáticas.....	46
4.1.2	Ensaio com a membrana catiônica Selemion.....	48
4.1.3	Ensaio com as membranas catiônica e aniônica Selemion.....	50
4.1.3.1	Ensaio com célula de ED de 3 compartimentos.....	50
4.1.3.2	Testes de Condutividade.....	52
4.2	Estudo do Banho de Zinco Alcalino Médio Cianeto.....	53
4.2.1	Ensaio com a membrana catiônica Nafion 417.....	53
4.2.1.1	Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.....	53
4.2.1.2	Testes de Condutividade.....	58
4.2.1.3	Ensaio com célula de EED de 3 compartimentos com duas membranas catiônicas Nafion 417.....	58
4.2.1.4	Curvas de Polarização Intensiostáticas.....	60
4.2.2	Ensaio com a membrana catiônica CMV Selemion.....	62
4.2.2.1	Ensaio com células de EED de 2 compartimentos.....	63
4.2.3	Ensaio com as membranas catiônica e aniônica Selemion.....	65
4.2.3.1	Ensaio com célula de ED de 3 compartimentos.....	65
4.2.3.2	Testes de Condutividade.....	67
4.3	Estudo do Banho de Zinco Alcalino Médio Cianeto.....	68
4.3.1	Ensaio com a membrana catiônica Nafion 417.....	68
4.3.1.1	Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.....	63
4.3.1.2	Testes de Condutividade.....	71

4.3.1.3 Curvas de Polarização Intensiostáticas.....	71
4.3.2 Ensaio com a membrana catiônica CMV Selemion.....	73
4.3.2.1 Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.....	74
4.3.3 Ensaio com as membranas catiônica e aniônica Selemion.....	75
4.3.3.1 Ensaio com célula de ED de 3 compartimentos.....	75
4.3.3.2 Testes de Condutividade.....	77
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>80</b>
<b>APÊNDICE 1.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>90</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
FIGURA 2.1 - Relação entre a força aplicada e a nomenclatura do processo.....	3
FIGURA 2.2 - Sistema de Eletrodialise.....	7
FIGURA 2.3 -Estrutura de uma membrana Nafion 417.....	11
FIGURA 2.4 - Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions.....	14
FIGURA 2.5 - Polarização por concentração.....	16
FIGURA 2.6 - Diagrama esquemático ilustrando a densidade de corrente limite.....	19
FIGURA 2.7 - Sistema de eletrodialise com membrana catiônica.....	22
FIGURA 2.8 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn- H <sub>2</sub> O.....	27
FIGURA 2.9 - Poluentes gerados no processo de zincagem eletrolítica.....	32
FIGURA 3.1 - Célula de acrílico de 2 compartimentos.....	35
FIGURA 3.2 - Célula de acrílico de 3 compartimentos usando-se 1 tipo de membrana.....	36
FIGURA 3.3 - Célula de acrílico de 3 compartimentos usando-se 2 tipos de membranas.....	36
FIGURA 3.4 - Montagem esquemática do sistema para as curvas de polarização.....	38
FIGURA 4.1 - Porcentagem de recuperação de zinco em função da densidade de corrente aplicada no sistema de EED para o banho de zinco ácido.....	39
FIGURA 4.2 - Esquema da passagem dos íons pela membrana catiônica.....	42
FIGURA 4.3 - Esquema da passagem dos íons pelas membranas em sistemas de EED de 3 compartimentos no banho de zinco ácido.....	44
FIGURA 4.4 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente sem agitação no sistema.....	45
FIGURA 4.5 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente tendo-se agitação no compartimento anódico.....	46

FIGURA 4.6 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente tendo-se agitação no compartimento catódico.....	46
FIGURA 4.7 - Esquema da passagem dos íons do banho de zinco ácido pelas membranas em sistema de ED.....	51
FIGURA 4.8 - Porcentagem de recuperação de zinco em função da densidade de corrente aplicada para o banho de zinco alcalino médio cianeto.....	53
FIGURA 4.9 - Esquema da passagem dos íons na membrana catiônica em sistema de EED de 2 compartimentos.....	54
FIGURA 4.10 - Diagrama de equilíbrio entre espécies de cianeto.....	55
FIGURA 4.11 - Esquema da passagem dos íons pelas membranas em sistema de EED de 3 compartimentos no banho de zinco alcalino médio cianeto.....	58
FIGURA 4.12 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente sem agitação no sistema.....	59
FIGURA 4.13 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente tendo-se agitação no compartimento anódico.....	59
FIGURA 4.14 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente tendo-se agitação no compartimento catódico.....	60
FIGURA 4.15 - Esquema da passagem dos íons do banho de zinco alcalino médio cianeto pelas membranas em sistema de ED.....	65
FIGURA 4.16 - Porcentagem de recuperação de zinco em função da densidade de corrente aplicada para o banho de zinco alcalino médio cianeto.....	66
FIGURA 4.17 - Esquema da passagem dos íons pela membrana catiônica em sistema de EED de 2 compartimentos.....	68
FIGURA 4.18 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente sem agitação no sistema.....	70
FIGURA 4.19 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente tendo-se agitação no compartimento anódico.....	70

FIGURA 4.20 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente tendo-se agitação no compartimento catódico.....	71
FIGURA 4.21 - Esquema da passagem dos íons do banho de zincato em sistema de ED de 3 compartimentos.....	75

## INDICE DE TABELAS

	<b>Pág</b>
TABELA - 2.1 Propriedades de membranas disponíveis comercialmente.....	13
TABELA - 2.2 Eletrodialise de efluentes de eletrodeposição de Cu com cianeto.....	24
TABELA- 4.1 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.....	42
TABELA- 4.2 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.....	43
TABELA- 4.3 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 3 compartimentos.....	45
TABELA -4.4 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.....	49
TABELA -4.5 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.....	49
TABELA -4.6 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.....	50
TABELA -4.7 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de ED de 3 compartimentos.....	51
TABELA -4.8 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de ED de 3 compartimentos.....	52
TABELA -4.9 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	55
TABELA -4.10 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	55
TABELA -4.11 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	58

TABELA -4.12 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 3 compartimentos.....	59
TABELA -4.13 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	63
TABELA -4.14 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	64
TABELA -4.15 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	64
TABELA -4.16 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de ED de 3 compartimentos.....	65
TABELA -4.17 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de ED de 3 compartimentos.....	66
TABELA -4.18 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	69
TABELA -4.19 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	69
TABELA -4.20 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	74
TABELA -4.21 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.....	74
TABELA -4.22 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de ED de 3 compartimentos.....	76
TABELA -4.23 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de ED de 3 compartimentos.....	76

## SIMBOLOGIA

A - Área efetiva do par de células ( $\text{cm}^2$ )

- Ânions (-)

+ - Cátions.(-)

C - Concentração (eq/l)

Conc.bo - Concentração no banho original (ppm)

Conc.ca - Concentração no compartimento anódico (ppm)

$C^d$  - Concentração no seio da solução no compartimento diluído.(eq/l)

CLP - Camada de Polarização por Concentração (-)

D - Coeficiente de Difusão.(-)

$\Delta C$  - Variação de Concentração (eq/l)

$\Delta C_D$  - Mudança na concentração do eletrólito diluído (eq/l)

$\Delta E$  - Variação de Potencial (V)

$\Delta P$  - Variação de Pressão (atm)

$\Delta T$  - Variação de temperatura (K)

$\Delta t$  - intervalo de tempo.(s)

E - Potencial (V)

ED - Eletrodiálise (-)

EED - Eletroeletrodiálise (-)

EDR - Eletrodiálise Reversa (-)

F - Faraday.(C/mol)

i - Densidade de corrente.(mA/cm<sup>2</sup>)

I - Corrente. (A)

MEM - Mistura - Energia - Membrana (-)

n - Número de pares de células.(-)

OR - Osmose Reversa (-)

Ra - Resistência aparente.(ohms)

Rt - Resistência verdadeira. (ohms)

T - Número de transporte na solução.(-)

T<sup>m</sup> - Número de transporte na membrana.(-)

TOA - Transferência osmótica da água. (-)

Va - Voltagem do sistema.(V)

Vol<sub>D</sub> Volume total do diluído.(l)

UF - Ultrafiltração (-)

Y<sub>b</sub> - Espessura da camada de difusão.(μ)

Z - Carga eletroquímica dos íons na solução. (-)

## RESUMO

O presente trabalho propõe através do uso da eletrodialise, um método de tratamento de efluentes de zincagem eletrolítica ácida e alcalina, sem a geração do lodo de hidróxidos metálicos, que são subprodutos do tratamento de efluentes convencional.

Inicialmente foram estudados, separadamente, efluentes sintéticos contendo zinco e cloreto e os efluentes alcalinos contendo zinco, cianeto e hidróxido. Determinou-se nesses efluentes as melhores condições de uso da eletrodialise, como melhor tempo, melhor densidade de corrente, melhor temperatura e melhor pH, observando-se fenômenos como polarização por concentração, corrente limite, influências do pH, da temperatura e da agitação.

A partir dos resultados obtidos nesse estudo, utilizou-se a eletrodialise para analisar a porcentagem de recuperação de cada íon usando-se dois tipos diferentes de membranas no mesmo sistema.

Antes e depois de cada etapa do tratamento, determinou-se por análise química a concentração de poluentes nos efluentes.

Obteve-se no final, um compartimento com água residual cujas concentrações de zinco e cianeto foram praticamente zero, e outros compartimentos contendo separadamente grandes quantidades de zinco, cianeto e hidróxidos que podem ser reutilizados na eletrodeposição de zinco.

## ABSTRACT

The present work proposes through the use of electro dialysis a method of treatment of wastewater resulting from acidic and alkaline zinc electroplating without producing of rejectable metallic hydroxide through conventional treatment of effluents.

Initially zinc and chloride synthetic wastewaters and after cyanide and hydroxide synthetic wastewaters were separately studied. In this effluents was determined the best conditions of use of electro dialysis, how the best time, the best current density, the best temperature, and the best pH, watching phenomena how concentration polarization, limiting current density, influences of pH, temperature and agitation.

From the results obtained in these study, we use the electro dialysis to see a recuperation of each ion using two membranes different in the same system.

The wastewater pollutants concentrations were chemically analysed, before and after each treatment stage

It was obtained, as final wastewater, a solution with zinc, chloride and cyanide concentrations practically zero, and another solution contained separately big quantity of zinc, chloride, cyanide, and hydroxide all of which may be reused in the electrodeposition of zinc.

## 1. INTRODUÇÃO

Efluentes líquidos são uma das principais fontes de poluição atribuível as principais indústrias tais como: química, metalúrgica, petroquímica, farmacêutica, tratamento superficiais, e outras.

Normalmente esses efluentes são produzidos continuamente. Esta poluição é direta e evidente se os resíduos são descartados diretamente. Além disso, esses efluentes são a causa de perda de consideráveis quantidades de matéria-prima bioquímica e materiais químico e metálico.

Em processos de tratamentos superficiais, efluentes são descartados também quando metais são produzidos ou quando a superfície dos metais, plásticos, vidros, e outros, são tratados para alguma razão especial.

Os métodos convencionais de tratamento de águas residuais como neutralização, conversão biológica, floculação, são freqüentemente insatisfatórios quando os efluentes industriais contém quantidades proibidas de íons metálicos. Nas indústrias metalúrgicas, a decapagem química e as operações de enxágüe produzem águas residuais contendo 100 a 15.000 ppm de íons metálicos. Nesses casos, processos de separação por membranas como osmose reversa, eletrodialise, eletroeletrodialise e ultrafiltração, têm significantes vantagens sobre a maioria dos outros métodos para tratamento de efluentes industriais especiais, dos quais íons metálicos e materiais orgânicos podem ser recuperados diretamente para reuso sem transformações químicas.

Neste trabalho foi estudada a possibilidade do emprego da técnica de eletroeletrodialise como um método de tratamento de efluentes de zinco de indústrias de galvanoplastia com possibilidade de descarga zero, ou seja, com a formação de uma porção concentrada em zinco que se destinará a reposições do banho no caso de perdas por arraste ou evaporação, e outra porção diluída que retornará aos tanques como água de lavagem. Deste modo obtém-se o reaproveitamento do efluente tóxico descartado, sem a geração do lodo de hidróxidos metálicos formado pelo tratamento convencional de águas residuais. Nos ensaios realizados determinou-se a porcentagem dos íons recuperados pelo processo, bem como as melhores condições de operação das membranas, tais como densidade de corrente aplicada e pH da solução.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

Tecnologias de separação por membranas tem tido rápidos avanços nos últimos anos principalmente devido ao estímulo de converter água salina em água pura. Muitas vezes achamos que membranas são filtros especiais, mas há pouca similaridade entre o uso de membranas e filtros. Membranas podem ser fabricadas para separar água pura da água do mar, íons inorgânicos de orgânicos, e um composto orgânico de outro. Uma grande vantagem dos sistemas de membranas é a baixa energia requerida para separar materiais dissolvidos, desde que a separação se dá na fase líquida e nenhuma vaporização é requerida. A separação obtida com membranas requer um controle especial na tecnologia de fabricação. Uma vez fabricada a membrana, um sistema deve ser designado para seu uso, de modo que a separação desejada e sua capacidade sejam encontradas por um longo período.<sup>1</sup>

No transporte através de membranas, a transferência de massa na interface membrana-solução é função das diversas resistências em série que se encontram em torno das membranas. Essas resistências controlam a taxa de transferência do soluto ou solvente através da membrana.

As técnicas de separação por membranas podem ser classificadas de acordo com o tipo de força aplicada para efetuar a separação e com o fluxo obtido (fluxo de solvente ou de soluto). A liberdade de escolher a força a ser aplicada e a espécie a se difundir (soluto ou solvente) leva às diferentes nomenclaturas para os processos de membranas, como mostra a figura 2.1.<sup>1</sup>

Processos envolvendo a difusão do solvente (água) são chamados osmose, e aqueles que envolvem a difusão do soluto, diálise. Na purificação de águas, osmose reversa (OR), ultrafiltração (UF), e eletrodialise (ED) são processos comercialmente importantes.<sup>1</sup>

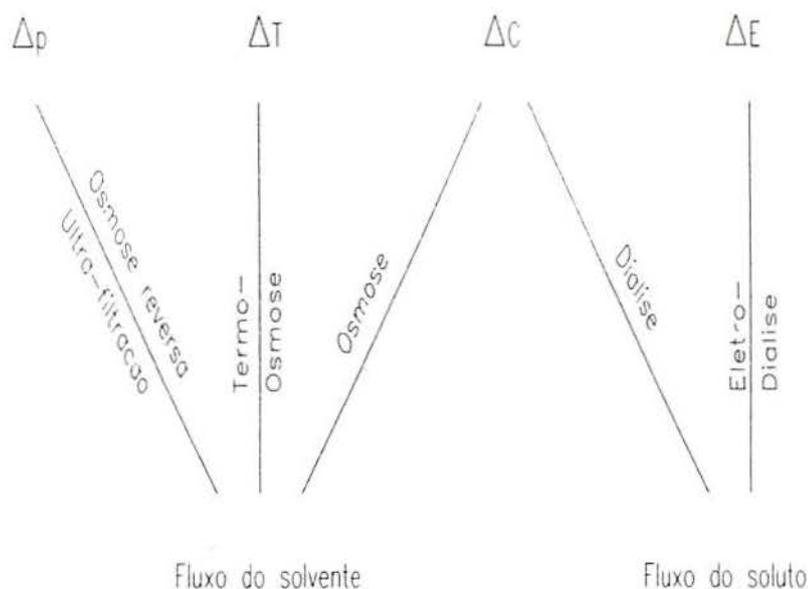


Figura 2.1- Relação entre a força aplicada e a nomenclatura do processo.<sup>1</sup>

A ED combina a aplicação de um campo elétrico de corrente contínua ( $\Delta E$ ) perpendicularmente a um conjunto de membranas ion-seletivas. Na OR a força que impulsiona a separação é uma diferença de pressão ( $\Delta P$ ), e as membranas são semi-permeáveis, tendo como principal característica a permeabilidade à água e impermeabilidade às substâncias dissolvidas. A UF também emprega uma diferença de pressão para promover a separação, mas a passagem ou rejeição de determinada substância é determinada pelo tamanho do poro na camada filtrante.

Osmose reversa e eletrodialise são os métodos mais comuns para remover íons da água, enquanto ultrafiltração pode remover alguns íons orgânicos, macromoléculas, e partículas micrométricas. A membrana irá separar a espécie em função do seu tamanho ou de sua taxa de difusão através da membrana.<sup>1</sup>

## 2.2 A Eletrodialise

### 2.2.1 Histórico da Eletrodialise

O primeiro trabalho desenvolvido em eletrodialise foi feito pela Ionics, Inc., e Rohms & Hass no começo de 1950.<sup>2</sup> A organização de pesquisa do governo da Holanda também começou a trabalhar no processo ao mesmo tempo. Rohm & Haas, baseados em desenhos de

resinas trocadoras de íons, prepararam membranas prensando partículas muito finas de resina junto com polietileno. Em contraste, a Ionics iniciou com poliestireno cruzado para o qual os grupos funcionais eram subsequentemente atacados. Depois de cerca de cinco anos, o material estabilizado da Ionics dominou grandemente devido a baixa resistência de suas membranas, e Rohm & Haas retirou-se do mercado. Entretanto, o processo de dessalinização da água do mar, atraiu novas companhias para a área no final de 1950 e começo de 1960. A National Aluminate Company, auxiliada pela tecnologia de troca iônica da Dow Chemical Company, entrou em campo através de sua subsidiária Ionic. American Machine and Foundry (AMF) começou a oferecer unidades com alguma tecnologia licenciada da T.N.O. Aqua-Chem, Inc., para a produção de unidades de eletrodialise utilizando membranas AMF. A situação simplificou em 1964 quando a AMF foi autuada em violação de patentes iônicas e retirou-se como fonte principal.<sup>2</sup>

A mais agressiva atividade estrangeira foi feita pela Asahi Chemical Industries no Japão. A Asahi inicialmente enfocou na concentração da água do mar para produção de sal, mas mais tarde expandiu para o tratamento de água e resíduos. Em abril de 1976, Dow Chemical Company anunciou que gostaria de usar o sistema da Asahi nos Estados Unidos.<sup>2</sup>

Durante os primeiros anos o Departamento Americano de água salina apoiou diretamente a pesquisa e desenvolvimento da eletrodialise para a produção de água potável a partir água salobra. Programas similares, a maioria em menor escala, na Europa, Israel e África do Sul, foram estimulados para o desenvolvimento nas áreas de novas membranas e processos<sup>2,3</sup>

Os primeiros sistemas de eletrodialise eram todos operados unidirecionalmente, isto é, o ânodo e cátodo tanto quanto as células diluída e concentrada ficavam fixas em um arranjo de eletrodialise. Este modo de operação freqüentemente levava à formação de sais de baixa solubilidade que precipitavam sobre a superfície da membrana. Isto afetava significativamente a eficiência da eletrodialise e os materiais precipitados sobre a superfície da membrana tinham de ser removidos lavando-os com soluções de limpeza. Casos extremos de impregnação das membranas eram processos economicamente não atrativos. Um significativo progresso no controle da impregnação nas membranas foi conseguido com a introdução do modo de operação referido como eletrodialise reversa (EDR). Esta possui o mesmo princípio de ED, apenas a polaridade dos eletrodos é invertida com o objetivo de limpar as membranas.

A EDR foi introduzida pela Ionics, Inc., para produzir continuamente água desmineralizada sem constante adição química durante a operação normal, eliminando assim os principais problemas encontrados em sistemas unidirecionais.<sup>3</sup>

### 2.2.2 As funções da Eletrodialise

#### 2.2.2.1 Proposta da Eletrodialise

Eletrodialise (ED) é uma das técnicas amplamente utilizada para desmineralização, isto é, dessalinização da água e prévia concentração da água do mar para evaporação. O uso de membranas trocadoras de íons para concentrar água do mar e para produzir água fresca a partir da água salina tem sido investigado há cerca de 30 anos e tem alcançado agora o estágio prático.<sup>4</sup>

Aplicações com muito sucesso para a produção de água fresca a partir da água do mar tem ocorrido nos Estados Unidos e Mediterrâneo. Plantas para a produção de água fresca para uso em caldeiras tem sido construídas no Japão, e a planta para recuperação de metais em águas salgadas vindas de uma planta de osmose reversa existe na Arábia Saudita.<sup>4</sup>

Eletrodialise também é aplicada amplamente no campo de tratamento de efluentes. Atualmente tem sido frequentemente utilizada para a purificação de efluentes resultante do tratamento de superfícies metálicas ou para plantas químicas.<sup>5</sup>

O conceito básico da intersecção mistura-energia-membrana (MEM) é baseado em energia elétrica aplicada a um meio contendo íons em uma solução aquosa, de modo que a separação ocorre na presença de membranas trocadoras de íons. Usado para recuperação de metais na forma de íons em solução, este processo possibilita que soluções de baixa concentração de íons sejam concentradas.<sup>4</sup>

Diferente dos processos de difusão como a diálise, a eletrodialise tem a vantagem de recuperar íons em solução em concentrações desejadas. Diferente dos processos de adsorção, como os de troca iônica, a eletrodialise tem a vantagem de operar como um processo contínuo, e não necessita de qualquer etapa de regeneração, as quais geralmente produzem resíduos líquidos de aproximadamente mesmo volume que a solução tratada. Além disso, a eletrodialise

usada para eliminar parcialmente espécies não desejadas de íons é útil para separar íons com cargas elétricas de mesmo sinal se estas são distinguíveis pela trilogia MEM.<sup>4</sup>

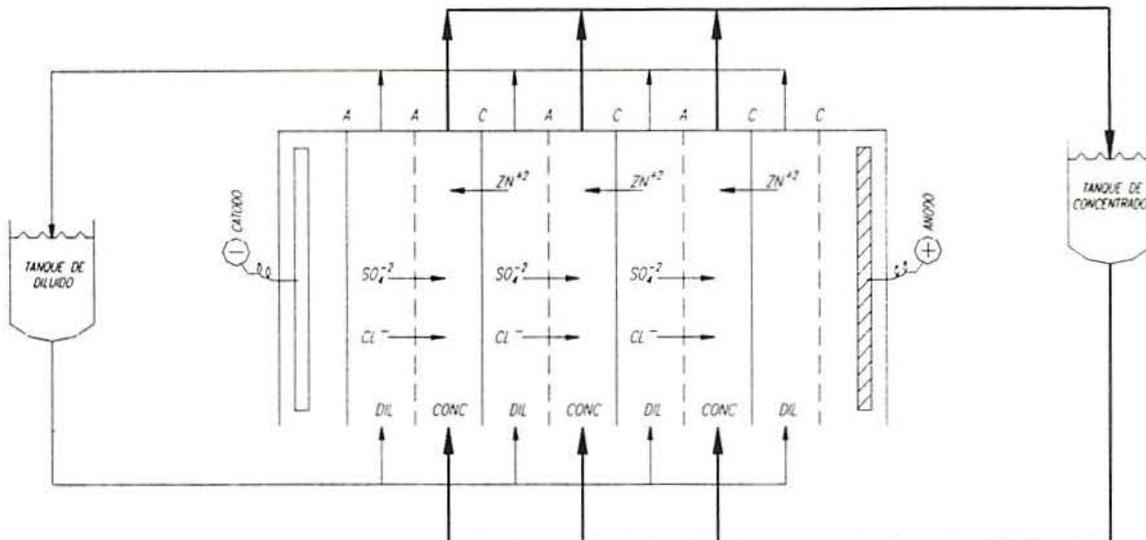
Para os processos de ultrafiltração e osmose reversa, uma propriedade da solução conhecida como pressão osmótica vem a ser um fator limitante dos processos. Pressão osmótica é uma característica de todas as soluções, e é definida como a resistência imposta pelo solvente ao passar livremente através da membrana. A pressão osmótica é uma função do soluto tanto quanto de sua concentração. O processo de eletrodialise praticamente não é afetado pela pressão osmótica.<sup>6</sup>

#### 2.2.2.2 Princípio da Eletrodialise

Eletrodialise é um processo pelo qual membranas carregadas eletricamente são usadas para separar íons de uma solução aquosa sob ação de um campo elétrico.<sup>3</sup>

O princípio do processo está ilustrado na figura 2.2, a qual mostra um diagrama esquemático de uma típica célula de eletrodialise consistindo de uma série de membranas trocadoras de ânions e cátions arranjadas de modo alternado entre um ânodo e um cátodo para formar células individuais. O cátodo e o ânodo são usados apenas para criar um campo elétrico constante, perpendicular às membranas, forte o suficiente para causar a migração dos íons em solução.<sup>3,4</sup>

De acordo com a figura 2.2, quando a corrente é aplicada aos eletrodos, os cátions migram na direção do campo elétrico, passando através da membrana catiônica C, mas não podem passar para o compartimento seguinte, pois a membrana aniônica A não permite a passagem de cátions.



**Figura 2.2- Sistema de Eletrodialise.<sup>5</sup>**

Do mesmo modo, os ânions migram na direção do ânodo passam pela membrana aniônica A, porém ficam retidos no compartimento, pois a membrana catiônica C não permite a passagem de ânions. Deste modo, formam-se compartimentos concentrados e diluídos.

A solução alimentadora é primeiramente filtrada para retenção de partículas suspensas, as quais podem contaminar a membrana e, se requerido, é realizado um pré-tratamento para remover materiais oxidantes e íons ferrosos, os quais podem danificar a membrana. Níveis muito altos de matéria orgânica também podem levar à contaminação das membranas. Normalmente o cátodo é acidificado, devido a um aumento no pH que pode ocorrer no interior da célula. Uma planta operacional normalmente contém muitos recirculadores, realimentadores e controladores de bombas para otimizar as concentrações e o pH em diferentes pontos e assim maximizar a eficiência total. Contudo, a transferência de uma certa quantidade de água pode ocorrer (eletrosmose).<sup>2</sup>

Nem todas as espécies ionizadas são removidas na mesma proporção de suas concentrações devido às diferentes mobilidades e ao equilíbrio das concentrações com a membrana. Entretanto, uma solução parcialmente deionizada ou concentrada por eletrodialise pode conter proporções de espécies ionizadas significativamente diferentes daquelas da solução original.<sup>2</sup>

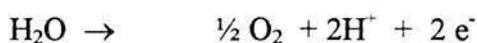
Muitos colóides e poliânions tem carga líquida negativa. Por esta razão, estes podem concentrar-se sobre a membrana aniônica ou contaminá-la devido a seus grupos funcionais carregados positivamente. Este problema pode ser evitado usando uma célula de eletrodialise que consiste de membranas catiônicas e neutras. Tais sistemas, utilizando uma membrana porosa neutra para evitar fluxo convectivo funcionam muito bem para uma separação, contudo não são muito usadas comercialmente por requerer alto consumo de eletricidade.<sup>2</sup>

A diferença mais importante entre eletrodialise e muitos outros processos de separação é que a eletrodialise origina reações de oxidação e redução nas superfícies dos eletrodos. No cátodo, freqüentemente aço inoxidável, a redução da água para formar gás hidrogênio é a reação mais comum:

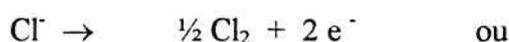


Contudo, ions metálicos existentes na solução podem se depositar no cátodo. O aumento da concentração de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) freqüentemente leva a precipitação de compostos insolúveis, como hidróxidos metálicos.

No ânodo há também diversas reações de oxidação possíveis. Em soluções alcalinas, a reação predominante é a decomposição da água:



Em soluções contendo cloreto, entretanto, a seguinte reação pode ocorrer:



Assim, podem ocorrer problemas locais com a contaminação do ar ou com a cloração de espécies orgânicas. Os ânodos utilizados são normalmente de materiais condutivos não oxidantes como titânio platinizado, ou platina.<sup>2</sup>

A eletrodialise pode ser realizada em processo contínuo ou em batelada. Em um processo contínuo as soluções diluída e concentrada passam através do sistema apenas uma vez. Como em geral todas as condições de operação do sistema eletrodialítico são realizadas apenas uma vez, as quantidades de material transferido do diluído para o concentrado são praticamente constantes. Como consequência, qualquer mudança no fluxo ou na solução

alimentadora age sobre o produto. Em um processo em batelada, uma dada quantidade de solução é deionizada ou concentrada a um valor desejado. Uma vez alcançado esse valor, a solução contida no tanque é descartada. Se apenas uma parte da solução é desmineralizada, misturando-se a parte remanescente com a parte tratada, é possível ajustar a concentração final de toda a solução. Geralmente essa mistura tende a ser mais econômica que o processo contínuo.<sup>4</sup>

A eletrodialise está sujeita as seguintes restrições:<sup>4</sup>

a. Apenas soluções aquosas devem ser utilizadas. Entretanto, contaminação com pequenas quantidades de solventes orgânicos é tolerável.

b. Cuidados devem ser tomados para evitar precipitações de hidróxidos ou sais insolúveis.

c. Oxidantes fortes devem ser excluídos.

d. A quantidade de sólidos suspensos deve ser preferencialmente menor que 1 ppm, e o tamanho das partículas não deve ser maior que 5  $\mu\text{m}$ .

e. Eletrólitos de alto peso molecular (detergentes ou brilhantadores) devem ser excluídos.

f. A temperatura da solução deve ser menor que 60°C, e preferencialmente menor que 40°C.

Uma variação do processo de eletrodialise é a eletrodialise reversa (EDR), o qual consiste em inverter a polaridade dos eletrodos em intervalos de tempos regulares. Isto significa que a célula que contiver o concentrado irá ficar diluído e o diluído ficará concentrado. Eletrodialise reversa tem algumas vantagens como:<sup>7</sup>

a. Redissolução dos precipitados que tiverem se formado.

b. Menos produtos são necessários para limpeza das membranas.

Comparado com a eletrodialise a EDR também apresenta algumas desvantagens como:

a. Maiores riscos de problemas mecânicos por causa da complexidade do sistema.

b. Parte da água produzida é perdida quando se inverte a polaridade dos eletrodos.

### 2.2.2.3 Localização da Eletrodialise em um processo

A eletrodialise pode ser utilizada antes ou depois da operação principal de um processo. Se utilizada antes da operação principal, a ED age como uma etapa de pré-tratamento. Neste caso, a ED pode ser usada para concentrar íons desejados ou eliminar íons indesejados antes de iniciar a etapa principal do processo. Esta pode ser um reator, uma célula, etc. Por exemplo, ED é amplamente utilizada em conjunto com processos eletroquímicos, como dissolução ou deposição de metais; se utilizada após a reação principal, a ED pode agir como operação de limpeza, para minimizar o consumo de matérias-primas, reduzindo a poluição.<sup>4</sup>

### 2.2.3 Membranas para Eletrodialise

As membranas para eletrodialise são membranas trocadoras de íons, as quais são polímeros na forma de lâminas, tendo como sua principal característica a propriedade de discriminar entre íons migrantes pelo sinal de sua carga.<sup>8</sup>

Membranas para eletrodialise podem ser manufaturadas de dois modos: ou uma mistura de 50 -75% em volume de uma poderosa resina trocadora de íons e um polímero como polipropileno ou poliestireno (membranas heterogêneas) ou a polimerização em blocos por condensação de polieletrólitos (membranas homogêneas). Membranas seletivas a cátions, isto é, aquelas permeáveis a cátions, por exemplo são sintetizadas pela reticulação de poliestireno com divinilbenzeno. Desde que suficiente capacidade de inchamento em água é essencial para a transferência iônica, o grau de polimerização cruzada no processo polimerização/policondensação tem de ser cuidadosamente controlado.<sup>9</sup>

Membranas heterogêneas têm diversas desvantagens, as mais importantes são a alta resistência elétrica e pouca força mecânica quando inchada em soluções de sais dissolvidos. Membranas trocadoras de íons homogêneas tem significativamente melhores propriedades

neste aspecto, pois as cargas fixas são distribuídas mais homogêneas sobre a matriz polimérica.<sup>3</sup>

A espessura de membranas trocadoras de íons comerciais é da ordem de 0.15 a 0.6 mm e a resistência elétrica entre  $3 \times 10^{-4}$  e  $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}^2$ , a temperatura ambiente e em solução 0.5N de NaCl.<sup>9</sup>

A tabela 2.1 mostra as propriedades de algumas membranas disponíveis comercialmente.<sup>9</sup>

Uma das membranas comerciais mais conhecidas é a membrana Nafion 417®. Esta é uma membrana trocadora de íons heterogênea perfluorada, preparada do politetrafluoretileno e monômeros perfluorados contendo grupos ácidos sulfônicos, com a seguinte estrutura geral mostrada na figura 2.3:

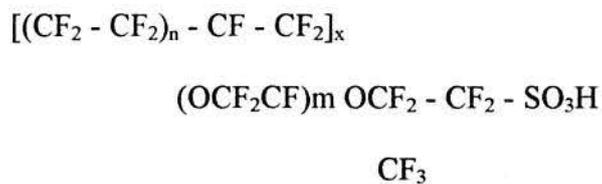


Figura 2.3- Estrutura de uma membrana nafion417.

Nafion é marca registrada da Du Pont de Nemours, cuja espessura é de 0.43 cm. Nafion tem uma ampla variedade de aplicações comerciais, possui fácil recuperação, simplificado modo de manuseio e suaves condições de reação.<sup>10</sup>

Membranas trocadoras de íons são utilizadas em numerosas aplicações, portanto algumas propriedades são requeridas para se obter bons resultados.<sup>11</sup>

#### 1. Alta permeseletividade de íons:

A capacidade de uma membrana em permitir que alguns íons, como os cátions, passem mais rapidamente que outras é conhecida como permeseletividade. Esta é uma das mais importantes características das membranas trocadoras de íons, pois quanto maior a permeseletividade, mais eficiente será o processo de dessalinização ou concentração dos íons.

A permeseletividade é normalmente expressa em termos do número de transporte da membrana, por isso, deve-se utilizar membranas com a maior permeseletividade possível.

## 2. Baixa resistência elétrica:

A quantidade de energia necessária para a eletrodialise é determinada por diversos fatores, incluindo a resistência elétrica das membranas trocadoras de íons utilizadas; por isso deve-se procurar utilizar membranas de baixa resistência elétrica.

## 3. Alta força mecânica:

Membranas trocadoras de íons usadas industrialmente devem combinar não apenas estabilidade dimensional e nivelamento, mas também devem oferecer facilidade de manuseio. Estragos causados durante a instalação de equipamentos ou durante a operação podem ter sérias conseqüências, por isso as membranas utilizadas devem possuir excelentes reforçadores.

## 4. Alta estabilidade dimensional:

Se a estabilidade dimensional de membranas trocadoras de íons usadas na eletrodialise for baixa, as membranas podem vir a danificar-se, resultando em problemas operacionais; por isso as membranas utilizadas devem possuir excelente estabilidade dimensional com pouca expansão e contração durante as mudanças de temperatura que ocorrem devido às diversas soluções.

## 5. Alta resistência química:

Membranas trocadoras de íons podem lascas ou deformar dependendo do tipo de solução na qual elas são utilizadas, por isso as membranas a serem utilizadas devem possuir alta resistência química.<sup>11</sup>

Tabela 2.1 - Propriedades de membranas disponíveis comercialmente.<sup>9</sup>

Membrana	Tipo	Resist. elétrica específica ( $10^{-12}\Omega\text{m}^2$ )	Capacidade de troca ( $\text{meq g}^{-1}$ )	Número de Cátions +/++	Transporte Ânions -/-	Espessura (mm)	Estabilidade (bar)
Asahi (Selemion) :							
CMV	C	2.0-3.5	3.0-4.0	> 0.91		0.11-0.15	0.3-0.5
AMV	A	2.0-3.5	2.6-3.1		> 0.93	0.11-0.15	0.3-0.5
ASV	A	3.0-4.5			> 0.95 / < 0.008	0.11-0.15	0.3-0.5
Tokuyama Soda (Neosepta)							
CL-25 T	C	2.2-3.0	1.5-1.8	> 0.98 0.7 / 0.28			0.3-0.5
AF-4 T	A	1.8-2.5	1.8-2.5	< 0.02			0.6-0.7
CMS	C	1.5-2.5	2.0-2.4	> 0.98 > 0.9 / < 0.1	0.98		0.2-0.4
ACS	C	2.0-2.5	1.5-2.2	< 0.02	> 0.98 < 0.005		0.4-0.6
AFN	A	1.2-2.0	1.8-2.5	< 0.02	> 0.98		0.5-0.7
condições dos testes 25°C 0.5N NaCl							
Iônicos							
CR 61 AZGG	C	30	2.1	0.85		1.016	20.7
CR 61 AZL	C	11	2.7	0.90		0.58	7.9
CR 61 CZL	C	11	2.7	0.93		0.61	7.9
AR-111 BZL	A	11	1.8		0.9	0.61	8.6
AR-111 EZL	A	11	1.7		0.9	0.64	8.6
AR-102	A	6	2.4		0.97	0.61	9.0
condições dos testes 0.1N NaCl							

O tempo de vida útil de membranas depende das condições de trabalho, mas frequentemente é de 5 anos. Outros componentes tem geralmente vida longa, pois o sistema opera em temperatura ambiente.<sup>2</sup>

Uma típica membrana trocadora de íons está ilustrada na figura 2.4, a qual mostra um diagrama esquemático da estrutura de uma membrana trocadora de cátions.



Figura 2.4 Diagrama esquemático de uma membrana trocadora de cátions.

Esta membrana é composta de uma matriz polimérica contendo grupos fixos de carga negativa os quais, por razões de eletroneutralidade, são contrabalançados por cátions móveis, normalmente referidos como contra-íons. Ânions móveis, normalmente chamados de co-íons, são mais ou menos eliminados pois transportam a mesma carga como grupos fixos carregados negativamente. Este tipo de exclusão é referido como exclusão de Donnan em homenagem ao pioneiro trabalho de F.S.Donnan. Devido a exclusão de co-íons na membrana trocadora de cátions, a qual transporta grupos fixos carregados negativamente, os cátions carregam toda a corrente elétrica através da membrana. Membranas trocadoras de ânions carregam cargas

positivas fixadas sobre a matriz polimérica e excluem cátions, assim a corrente é principalmente carregada pelos ânions.<sup>3</sup>

#### 2.2.4 A Eletrodialise e a recuperação de efluentes

Na área de tratamento de efluentes uma das aplicações é o tratamento e recuperação de efluentes da indústria química, onde a técnica de eletrodialise tem sido apontada como um método viável para a recuperação de catalisadores, os quais são muitas vezes perdidos nos efluentes.<sup>11</sup> Na indústria de vidros, grande quantidade de água é consumida para limpeza dos produtos. Em algumas localidades se teve sérios problemas em obter águas de lavagem a baixo preço, por causa das leis anti-poluição. Esse problema foi eliminado pelo uso da eletrodialise na recuperação da água utilizada.<sup>4</sup>

Da mesma forma, a eletrodialise é muito utilizada na indústria de tratamentos superficiais, onde se conseguiu completa reciclagem da água e dos íons metálicos.<sup>5</sup>

#### 2.2.5 Considerações gerais na utilização da técnica de eletrodialise.

##### 2.2.5.1 Polarização por concentração.

Os diversos compartimentos com solução e membranas colocados em série devem carregar a mesma corrente elétrica. Nos compartimentos com solução, ambos cátions e ânions devem carregar a mesma corrente. Nas membranas, entretanto, apenas um tipo de íon (cátion ou ânion) pode carregar a corrente. Por isso os íons nas membranas devem se mover com uma velocidade duas vezes maior do que nos compartimentos com solução.<sup>13</sup> Isto causa a diminuição da concentração dos íons em um lado (lado de entrada) da membrana, em relação à concentração no seio da solução ( $C_s$ ), tendo-se assim a polarização por concentração, como indicado na figura 2.5. O transporte do contra-íon através da membrana é então parcialmente por migração, parcialmente por difusão e, se a solução é agitada, parcialmente por convecção.<sup>13,14.</sup>

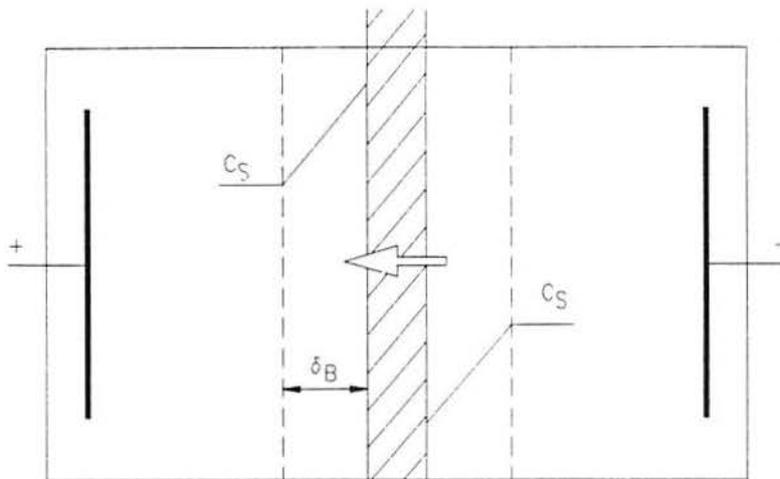


Figura 2.5- Polarização por Concentração.<sup>9</sup>

A figura 2.5 acima, mostra o fenômeno de polarização por concentração, onde há uma queda da concentração dos íons no lado de entrada da membrana (na direção do cátodo para o ânodo, como indicado pela flecha) em relação à concentração no seio da solução ( $C_S$ ).

Este efeito ocorre em uma zona fina, chamada camada de polarização por concentração ( $\delta_B$ ) a qual tem espessura de 1-200 $\mu\text{m}$ .<sup>4</sup> Esta polarização por concentração requer uma corrente maior para transportar os íons.

Se a corrente é aumentada a um ponto crítico, a superfície da membrana no lado de entrada dos íons ficará com uma concentração zero de íons (cátions ou ânions) e o transporte de íons será limitado por difusão, resultando em dois aspectos importantes:

- a) Um grande aumento na resistência do sistema ocorre e com isso há considerável consumo de energia.
- b) Íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  oriundos da dissociação da água serão transportados através da membrana.

O transporte de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  resulta em altos e baixos níveis de pH na superfície das membranas, os quais podem danificá-la. Nessas condições a transferência de massa através da interface membrana-solução é controlada por difusão.<sup>13,14,15,16,17.</sup>

Outra consequência da polarização por concentração no processo de ED é o efeito sobre a densidade de corrente limite, a qual pode levar a uma maior área da membrana

requerida para uma dada capacidade da planta operacional. A concentração de sais aumenta na camada limite da superfície da membrana, e isto pode levar a precipitação destes sais de baixa solubilidade e assim também diminuir a seletividade da membrana.<sup>12,16</sup> Em taxas menores de transferência de massa, o processo é controlado pela resistência elétrica do sistema.<sup>14</sup>

Para reduzir ou eliminar a formação desta camada de polarização, deve-se aumentar o grau de turbulência na solução, aumentando-se a velocidade de circulação.<sup>16,18</sup>

Para detectar-se a polarização por concentração nos experimentos, pode-se utilizar dois métodos:

a) Um método consiste na observação do pH em sistemas onde se tem apenas um tipo de membrana seletiva (catiônica ou aniônica), e é utilizado pela Ionics, Inc. A mesma aproximação é usada pela U.S. Bureau of Reclamation.<sup>14</sup>

b) Em outro método aumenta-se a corrente de maneira escalonada em pequenos acréscimos de modo que se obtenha valores de corrente e voltagem quase estacionários. Então plota-se  $E/I$  versus  $1/I$ , e o ponto da curva que muda abruptamente é visto como o ponto inicial da polarização. Este método foi proposto por Cowan & Braun.<sup>16</sup>

#### 2.2.5.2 O princípio da corrente limite

A densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ) é a corrente máxima que pode passar através de uma dada área de membrana sem obter os efeitos resultantes de maior resistência elétrica e menor corrente utilizada. A corrente limite é afetada diretamente pela polarização por concentração.<sup>19,20,21</sup>

A densidade de corrente limite pode ser descrita como:

$$i_{lim} = C_b^d D z_+ F / Y_b (T_+^M - T_+)$$

$$i_{lim} = C_b^d z_+ F k / (T_+^M - T_+) \quad \text{onde } k = D / Y_b \quad (1)$$

Onde  $C_b^d$  é a concentração no seio da solução no compartimento diluído,  $D$  e  $z$  são respectivamente coeficiente de difusão e carga eletroquímica dos íons na solução,  $F$  é a constante de Faraday,  $Y_b$  a espessura da camada de difusão, e  $T^M$  e  $T$  são respectivamente os

números de transporte na membrana e na solução, e os subscritos + e - referem-se respectivamente aos cátions e ânions. A constante  $k$  é o coeficiente de transporte de massa, o qual é influenciado pelos aspectos hidrodinâmicos e pela geometria do canal de fluxo.<sup>3</sup>

De acordo com a equação acima, a densidade de corrente limite é proporcional à concentração dos íons no compartimento diluído e inversamente proporcional à espessura da camada de difusão na superfície da membrana, a qual é determinada pelo desenho da célula e da velocidade de fluxo no compartimento alimentador.

A densidade de corrente limite em uma célula de eletrodialise apresenta três valores críticos: atingindo-se um determinado valor de densidade de corrente, uma voltagem polarizada opõem-se à corrente adicionando um custo; aumentando-se mais a densidade de corrente, mudanças de pH rapidamente causam danificação das membranas e aumentando-se mais ainda, ocorre acúmulo de cargas sobre a membrana.<sup>21</sup>

Densidade de corrente limite designa o primeiro valor no qual a corrente é limitada por difusão. O segundo valor é aproximadamente igual ao primeiro; mas mudanças de pH são maiores na interface membrana-solução onde danificação da membrana resulta na maioria das vezes.<sup>19,21</sup>

Desde que exceder a corrente limite geralmente leva a um aumento na resistência total e a um decréscimo no valor do pH no compartimento diluído, a densidade de corrente limite pode ser determinada medindo-se a resistência total da célula e o valor do pH no compartimento diluído como uma função da densidade de corrente. Quando plota-se valores de pH versus  $1/i$ , um acentuado decréscimo no valor do pH é notado, caracterizando-se que excedeu-se a densidade de corrente limite. De mesmo modo, quando a resistência total da célula é plotado versus  $1/i$ , um mínimo é obtido na densidade de corrente limite conforme mostram as figuras 2.6a e 2.6b.<sup>3</sup>

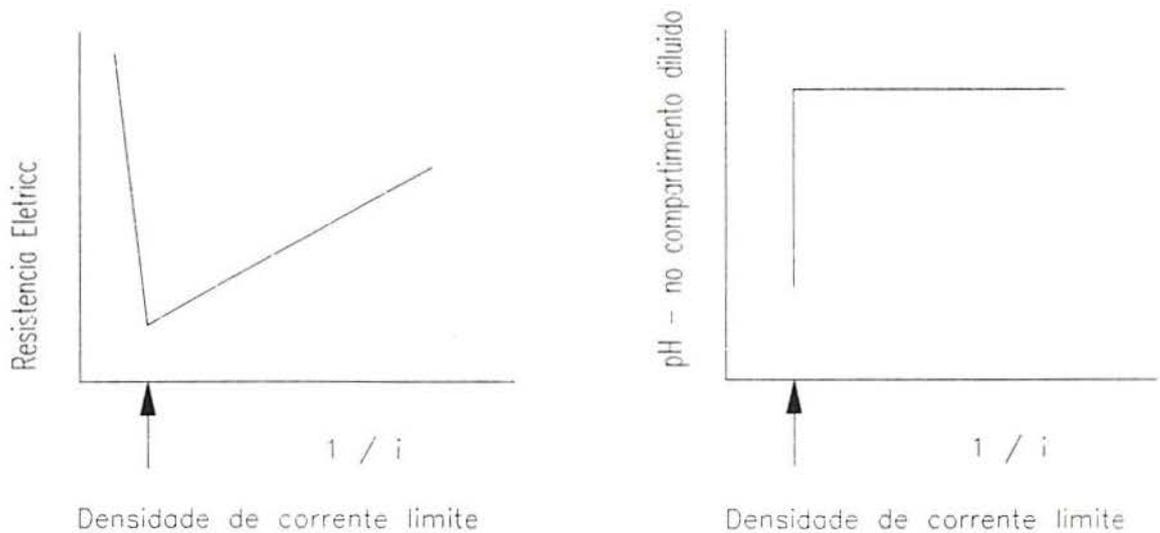


Figura 2.6 - Diagrama esquemático ilustrando a determinação da densidade de corrente limite -plotando-se:

- a) a resistência total da célula versus  $1/i$ .
- b) o valor do pH do compartimento diluído versus  $1/i$

### 2.2.5.3 Eficiência de corrente

Para um processo dialítico, eficiência de corrente ( $e_c$ ) é definida como a fração da corrente passando através do par de células que acompanha a migração líquida dos íons desejados do compartimento diluído para o concentrado. Expressões para eficiência de corrente podem ser derivadas do balanço material em torno do sistema de ED:<sup>23</sup>

$$e_c = - F \text{Vol}_D \Delta C_D / nQ \quad (2)$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday,  $\text{Vol}_D$  é o volume total do diluído durante o intervalo de tempo  $\Delta t$ ,  $\Delta C_D$  é a mudança na concentração do eletrólito diluído (equivalentes/litro) durante  $\Delta t$ ,  $n$  é o número de pares de células, e  $Q$  é a carga no intervalo  $\Delta t$  como dado por:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt \quad (3)$$

a qual pode ser elucidada usando uma simples técnica numérica sobre os pares de dados  $(i(t), t)$ .

Escrita como tal, a eq.(3) não computa a mudança de volume no diluído que é devida a transferência osmótica de água através da membrana durante o intervalo  $\Delta t$ .<sup>23</sup>

#### 2.2.5.4 Resistência do sistema de ED

Resistência da célula de eletrodialise é a soma total de todas as resistências elétricas presentes no sistema em qualquer momento. Essas resistências elétricas chegam de ambos lados da membrana e de contribuições da solução e podem ser vistas como uma coleção de resistores em série. A resistência aparente do sistema,  $R_a$ , é calculada como:

$$R_a = V_a A / nI$$

Onde  $V_a$  é a resistência aparente total ou voltagem do sistema observado,  $A$  é a área efetiva do par de célula,  $n$  é o número de pares de células, e  $I$  é a corrente.  $R_a$  é uma resistência de área específica, com unidades de  $\text{ohms.cm}^{-2}$ .<sup>23</sup>

Dada uma unidade de área de superfície de membrana, a resistência elétrica de membranas trocadoras de íons é dependente das espécies de eletrólitos, temperatura e espessura da membrana. Essas resistências são normalmente a menor contribuição à resistência total do sistema, mas pode aumentar significativamente se os compartimentos diluído e concentrado são pequenos devido a alta concentração de eletrólitos, como no caso da produção de sal da água do mar por ED onde cerca de 40% da resistência total do sistema pode ser atribuído às resistências das membranas. Resistências de soluções dependem do tipo e concentração do eletrólito, temperatura das soluções e espessura do compartimento da solução. As resistências elétricas das soluções e das membranas aumentarão se eletrólitos impuros, como moléculas orgânicas grandes, agem para impedir o fluxo de corrente.<sup>23</sup>

Resistências verdadeiras do sistema ( $R_i$ ) diferem das resistências aparentes por não incluir resistências originadas dos potenciais dos eletrodos. Entretanto, valores determinados de  $(R_a - R_i)$  não são simples de se obter desde que mecanismos complexos e interação entre competições das reações dos eletrodos e das sobrevoltagens continuam sem esclarecimentos. Devido a essa dificuldade, resistências aparentes de sistemas são quase que exclusivamente

apresentadas.  $R_t$  aproxima-se cada vez mais de  $R_a$  à medida que o número de pares de células aumenta.<sup>23</sup>

#### 2.2.5.5 Transferência osmótica da água.

Transferência osmótica da água (TOA) refere-se à transferência líquida de água que ocorre pelos efeitos de hidratação dos íons e pelos gradientes ( elétrica, temperatura, pressão mecânica, e concentração ) através de uma membrana trocadora de íons que promove transporte do solvente através da membrana. Gradientes de temperatura e pressão são negligenciáveis na maioria dos casos. Osmose, causada pelos gradientes de concentração , são geralmente uma pequena percentagem da TOA total. Por exemplo, a contribuição da osmose para remoção de NaCl por ED tem sido vista ser menor que 5% da TOA.

A utilidade econômica de um processo de ED é afetado pela quantidade de água transferida que ocorre, desde que a TOA diminui a quantidade de água no compartimento diluído que pode ser recuperada no processo e aumenta a quantidade de água no compartimento concentrado. A situação ideal para a recuperação de água/ eletrólito tem a água osmoticamente transferida como a única água presente no compartimento concentrado. O resultado pode ser que o volume líquido de concentrado pode ser uma pequena fração do volume líquido do diluído. Este volume minimizado de concentrado minimiza custos de disposição ou custos de reciclagem de bombas do compartimento concentrado.<sup>23</sup>

#### 2.2.6 Aspectos econômicos

Os aspectos econômicos do processo de ED são determinados pelos custos operacionais, os quais são o consumo de energia e os custos de investimento para uma planta de capacidade desejada; estes são função das membranas utilizadas no processo e vários parâmetros de desenho como dimensão das células, velocidade do fluxo alimentador, pressão da solução alimentadora na célula, etc. A energia requerida no processo de ED é a soma de dois termos:

1. A energia elétrica requerida para transferir os íons de uma solução através de membranas para outra solução.
2. A energia requerida para bombear as soluções através da unidade de ED.<sup>3</sup>

Dependendo dos vários parâmetros do processo, particularmente da concentração da solução alimentadora e da corrente utilizada, um dos termos pode ser dominante, determinando assim os custos de energia totais. Em soluções altamente concentradas em íons a energia necessária para transferir os íons geralmente é o principal gasto de energia. Os custos de uma planta de ED são proporcionais à área da membrana requerida para uma determinada capacidade da planta, a qual é determinada principalmente pela concentração da solução alimentadora e a densidade de corrente limite.<sup>3</sup>

### 2.2.7 A Eletroeletrólise

A EED consiste de uma modificação da técnica convencional de eletrodialise, pois a célula apresenta apenas dois compartimentos, separados por uma única membrana. A principal diferença entre eletrodialise e eletroeletrólise é que na eletrodialise não ocorre contato entre os íons dissolvidos e os eletrodos, de maneira que se evita reações eletroquímicas destes íons na superfície dos eletrodos, e na eletroeletrólise os eletrodos são mergulhados diretamente na solução de trabalho, ocorrendo sobre sua superfície reações eletroquímicas. Por exemplo, se a solução tratada for uma mistura aquosa, a água é dissociada. Mas como elétrons são trocados entre o eletrodo e os componentes da solução, apenas um íon pode ser gerado (próton ou íon hidroxila), com um gás (oxigênio no ânodo ou hidrogênio no cátodo), de acordo com o pH da solução.<sup>4</sup> A figura 2.7 mostra um sistema de eletroeletrólise normalmente usado em laboratório:

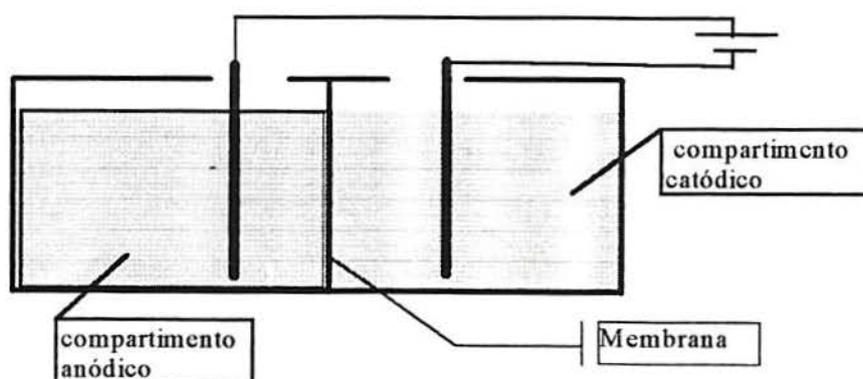


Figura 2.7 - Sistema de eletroeletrólise com membrana catiônica.

O efluente é introduzido no compartimento anódico. Quando a corrente elétrica flui através da célula de EED, três processos elementares acontecem ao mesmo tempo:

- 1- No cátodo, a redução de um próton e de um íon metálico gerando gás hidrogênio e deposição do metal.
- 2- No ânodo, a oxidação da água cria prótons e oxigênio.
3. Através de uma membrana trocadora de cátions ocorre a transferência de cátions do ânodo para o cátodo.

Os íons metálicos que se depositam sobre o cátodo na forma de depósito, normalmente tem alto grau de pureza.

A EED possui certas desvantagens com relação à ED devido aos custos de investimento. Em uma célula de EED a área superficial dos eletrodos metálicos deve ser duas vezes a superfície da membrana, enquanto que na ED industrial, um par de eletrodos está associado à mais de uma centena de pares de membranas. Os custos de investimentos e energia são mais importantes na EED.<sup>3</sup>

#### 2.2.8 A aplicação da ED e EED no tratamento de efluentes dos banhos de galvanoplastia

Revestimentos de zinco são empregados industrialmente na proteção de ferros fundidos e aços comuns expostos aos meios usuais como atmosfera, águas e solos.

O zinco pode ser depositado a partir de soluções com diferentes composições. De uma maneira geral, há dois tipos de banhos de zinco: os que utilizam eletrólitos ácidos e os que utilizam eletrólitos alcalinos. Entre os eletrólitos alcalinos encontramos soluções contendo cianeto e entre os eletrólitos ácidos soluções contendo cloreto. As soluções alcalinas com cianeto, ainda são muito utilizadas devido à excelente qualidade dos eletrodepósitos, à simplicidade de operação e à facilidade de controle.<sup>24</sup>

A eletrodialise tem sido empregada no tratamento de efluentes de lavagem após a eletrodeposição. Este método é útil para recuperação de reagentes usados em vários processos.<sup>5</sup>

De efluentes provenientes de banhos de eletrodeposição com cianeto, apenas dados experimentais estão disponíveis. O tratamento desses efluentes não tem sido feito industrialmente em larga escala.<sup>5</sup>

Em um sistema proposto na literatura, para o tratamento de efluentes oriundos de banhos de cobre alcalino com cianeto, o tanque de lavagem e o sistema de eletrodialise são conectados em paralelo em um sistema de multiestágios. O efluente tratado em cada estágio é circulado entre o tanque de lavagem e o eletrodialisador. Os resultados obtidos para o sistema de eletrodialise no primeiro estágio estão listados na tabela 2.2. Como resultado os autores obtiveram recuperação de quase todos reagentes utilizados.<sup>5</sup>

Tabela 2.2 -Eletrodialise de efluentes da eletrodeposição de Cu com cianeto.<sup>5</sup>

Composição do banho de eletrodeposição	CuCN	120g/l
	NaCN	135g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15g/l
	NaOH	30g/l
Sistema de eletrodialise	Área efetiva da membrana	15,2 cm <sup>2</sup> / m
	Número de membranas usadas	50 pares
Membrana trocadora de ions	Selemion	CMV/AMV
Voltagem do sistema		125-130V
Densidade de corrente		1,4-2,0 A/dm <sup>2</sup>
Temperatura		38-40°C
Concentração da solução diluída	CN <sup>-</sup>	520ppm
Concentração da solução concentrada	CN <sup>-</sup>	36.000ppm

Purdy e colaboradores<sup>25</sup> propuseram um sistema de eletroeletrodialise de dois e três compartimentos para estender a vida de soluções de eletrodeposição com a remoção dos sais inertes que eram adicionados durante o processo. Os ensaios foram realizados utilizando várias combinações de membranas trocadoras de cátions Nafion 324® e membranas trocadoras de ânions Tosflex IE-SF34® ou Neosepta®.

Eles estudaram os banhos comerciais de zinco-estanho, no qual era colocado um excesso de hidróxido de potássio, e níquel-tungstênio, no qual era colocado um excesso de

sulfato de sódio. Hidróxido de potássio era removido do banho de zinco-estanho com muito pouca perda de metais pesados.

Duas configurações foram utilizadas: uma configuração de três compartimentos, utilizando-se as membranas catiônica e aniônica, com adição de hidróxido de potássio no compartimento anódico e ácido sulfúrico no compartimento catódico, e uma configuração de dois compartimentos, utilizando-se apenas a membrana catiônica, com adição de ácido sulfúrico nos compartimentos catódico e anódico.

O sistema de três compartimentos foi utilizado para remover o sulfato de sódio do banho de níquel-tungstênio. Neste sistema, houve a perda de tungstênio e níquel durante o processo.<sup>25</sup>

No caso do banho zinco- estanho, o óxido de zinco transformava-se em hidróxido de zinco, de modo que excesso de hidróxido de potássio acumulava-se no banho. O sistema de dois compartimentos foi utilizado por diversas razões:

a- Quimicamente, o excesso de hidróxido de zinco é neutralizado pela reação com os prótons formados no ânodo, eliminando a necessidade de outro compartimento e outra membrana para separá-los da solução alimentadora.

b- Com o uso de apenas uma membrana, a resistência da célula é menor.

c- A voltagem da célula é diminuída em 2V ou mais, se utilizadas baixas densidades de corrente.

d- Em um sistema pequeno como esse (de aproximadamente 200ml de volume total de solução), os custos de energia são negligenciáveis, pois são diretamente afetados pela voltagem da célula, mas caso utilize-se uma planta piloto ou uma operação em grande escala, os custos são significativos.

Andrés e colaboradores<sup>26</sup> propuseram um sistema de ED para separar os íons cloreto dos sistemas de eletrodeposição de zinco, pois na obtenção do zinco por eletrólise os ânions cloreto não são removidos durante as etapas de purificação, ficando retidos nas células eletrolíticas e danificando os ânodos (feitos de Pb fundido), produzindo assim um decréscimo na área efetiva. A remoção dos íons foi realizada em um sistema de ED modelo TS 2-10 P de 2 compartimentos, contendo 10 pares de membranas do tipo ACS e CMS (Neosepta®).

Utilizando este método, os autores conseguiram a separação dos ânions cloreto com baixas perdas de zinco.

Wisniewska e Winnicki <sup>27</sup> também propuseram um sistema de ED para recuperação dos íons cloreto e zinco de processos de eletrodeposição de zinco. No sistema proposto, utilizaram um sistema de ED de 3 compartimentos e as membranas que utilizaram foram manufaturadas no laboratório usando uma matriz de polietileno modificado com os copolímeros estireno e divinilbenzeno e após adicionavam clorometileno. Eles conduziram o processo de ED até conseguirem uma concentração de Zn no nível requerido para água tecnológica, ou seja,  $\sim 0.1 \text{ g Zn/ dm}^3$ .

### 2.3 Quimismo das soluções aquosas de zinco.

Como este trabalho se propõe a tratar dos efluentes de galvanoplastia, se faz necessário conhecer o quimismo das soluções aquosas de zinco usadas em processos industriais.

#### 2.3.1 A química do zinco em solução aquosa.

Em solução aquosa o zinco pode participar de diversas reações químicas ou eletroquímicas, dependendo do pH da solução e do potencial aplicado. Segundo Pourbaix <sup>28</sup> as principais reações do zinco são:

1.  $\text{Zn} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}^{++}$
2.  $\text{Zn} + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_2$
3.  $\text{Zn} + 4\text{OH}^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$
4.  $\text{Zn}^{++} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_2$
5.  $\text{Zn(OH)}_2 + 4\text{OH}^- + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$

Essas reações estão mostradas abaixo na figura 2.8 que representa o diagrama de equilíbrio entre as espécies de zinco.

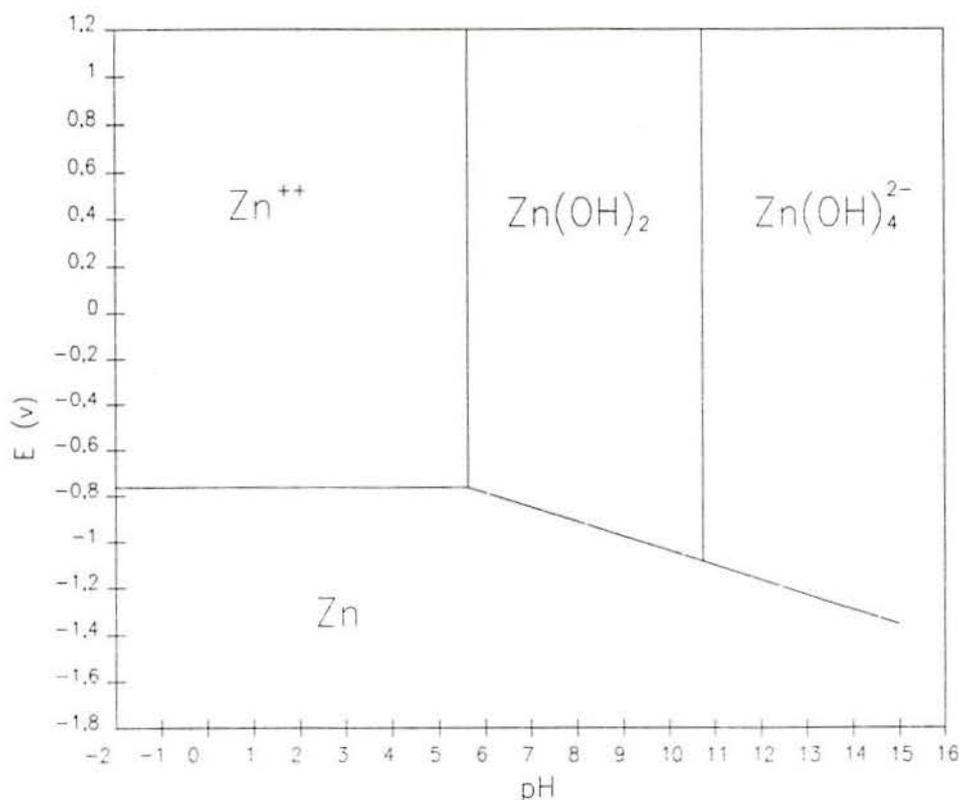


Figura 2.8 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Zn-H<sub>2</sub>O.<sup>28</sup>

### 2.3.2 Eletrodeposição de zinco.

A razão para o sucesso do zinco no mundo da eletrodeposição pode ser facilmente compreendida quando aliamos sua alta eficiência, em termos de proteção catódica contra corrosão, ao baixo custo do metal e do processo.

Os eletrodépósitos de zinco, com poucas exceções, são aplicados à proteção do ferro e do aço, usualmente na forma de uma fina camada de 7 a 15 microns de espessura. Apenas o cádmio seria seu rival, porém é um metal bem mais caro e muito poluente.

Inicialmente o zinco era depositado apenas com a finalidade de proteção contra corrosão atmosférica. Com o desenvolvimento de diversos processos de deposição brilhante, o interesse voltou-se também, para o seu aspecto decorativo.<sup>29</sup>

Os revestimentos de zinco são eletrodepositados através de soluções alcalinas ou ácidas, usualmente denominadas de “banhos”, dentre os quais destacam-se.<sup>29,30</sup>

a) Banhos alcalinos sem cianetos

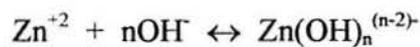
b) Banhos alcalinos cianídricos

c) Banhos ácidos

### 2.3.2.1 Soluções de zinco alcalino sem cianeto.

O eletrólito do futuro para processos de zincagem alcalina será, sem dúvida, à base de zincato.<sup>31</sup> Estas soluções são preparadas a partir de óxido de zinco e hidróxido de sódio e apresentam elevada estabilidade.

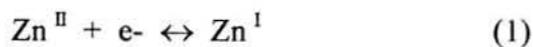
Quando se dissolve o óxido de zinco em soluções alcalinas pode-se ter presente em solução íons  $Zn^{+2}$ ,  $Zn(OH)^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ , .....  $Zn(OH)_n^{n-2}$ , sendo a equação geral para formação do complexo:



Entretanto, Dirkse\*<sup>1</sup> medindo potencial de eletrodo mostrou, através de gráficos de  $E \times \log C(OH)$ , que em soluções fortemente alcalinas o zinco se encontra na forma tetrahidroxizincato  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , e que a água participa da reação de formação do íon aquotetrahidroxizincato.

A cinética e o mecanismo de deposição ou dissolução do zinco em soluções alcalinas são ainda objeto de estudo.<sup>33,34</sup>

A maioria dos autores concorda com a idéia de que tanto a dissolução como a deposição do zinco em solução alcalina ocorre através de um mecanismo de duas etapas consecutivas de transferência de carga.<sup>33</sup>



Sendo a reação global:




---

<sup>1</sup> \* citado por Zoppas, J. <sup>32</sup>

O  $Zn^{II}$  correspondente à espécie  $Zn(OH)_4^{2-}$  e  $Zn^I$  é um intermediário monovalente, provavelmente hidroxilado, do tipo  $ZnOH$ ,  $Zn(OH)_2$  ou  $Zn(OH)_3^-$ .

### 2.3.2.2 Soluções de zinco alcalino com cianeto

A eletrodeposição do zinco é tradicionalmente realizada através de soluções alcalinas de zinco cianeto complexo. Esta preferência é devido ao excelente poder de penetração dos banhos com cianeto, juntamente com a habilidade para produzir depósitos brilhantes parecidos com o cromado.<sup>32,35-37</sup>

As soluções de zinco com cianeto alcançaram proeminência comercial através do trabalho pioneiro de Proctor em 1917.

As características principais que levaram ao uso preferencial dessas soluções na eletrodeposição do zinco brilhante foram:

- a) Não são corrosivas ao aço comum
- b) O processo apresenta fácil operação e controle
- c) Os depósitos apresentam boa uniformidade de espessura e de penetração
- d) Os eletrólitos e os aditivos para brilho são de baixo custo.

A categoria dos banhos com cianeto ainda pode ser subdividida em três tipos de soluções conforme o teor de cianeto utilizado na composição do banho. Desta forma, temos banho de zinco com baixo, médio e alto cianeto.<sup>24,29.</sup>

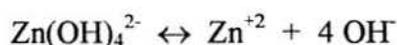
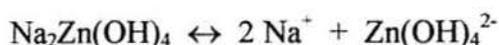
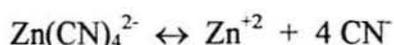
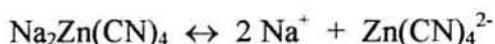
As soluções eletrolíticas de zinco com cianeto apresentam em equilíbrio duas espécies complexas: tetrahidroxizincato e o tetracianozincato. O equilíbrio dos dois complexos é representado pela equação a seguir:



Baseados no equilíbrio entre os dois complexos constata-se que aumentos no conteúdo de hidróxido de sódio desloca o equilíbrio no sentido de formação do complexo

tetrahidroxizincato. Já um aumento na concentração de NaCN desloca o equilíbrio no sentido contrário, favorecendo a formação do tetracianozincato.

A dissociação dos dois complexos ocorre conforme as equações que seguem <sup>37</sup> :



### 2.3.2.3 Soluções de zinco ácido

Até 1964, 99% dos eletrodepósitos de zinco decorativo eram obtidos de soluções alcalinas contendo cianeto; as soluções ácidas eram reservadas para eletrodeposição em produtos siderúrgicos, como arames, tubos, fios, e na obtenção de zinco eletrolítico. Isso era devido a seu baixo poder de penetração e à dificuldade de obter eletrodepósitos brilhantes. Pesquisas foram feitas para eliminar este problema, e hoje já existem soluções ácidas capazes de fornecer depósitos brilhantes e de espessura uniforme.

Das soluções ácidas, a de sulfato é ainda a mais utilizada para produtos siderúrgicos, embora soluções de cloreto sejam mais utilizadas modernamente.<sup>36</sup>

A utilização de densidades de corrente acima de  $5\text{A}/\text{dm}^2$  é possível, pois a condutividade desses banhos é boa e há facilidade de se manter a temperatura em torno de 40 a 60°C quando se opera em altas densidades de corrente.

Uma das desvantagens desse banho é a corrosão dos equipamentos, sendo necessário precauções especiais no desenho do equipamento.<sup>36</sup>

## 2.4 Tratamento de Efluentes Convencional.

O processo de zincagem eletrolítica produz uma quantidade muito grande de poluentes tóxicos, como mostrado na figura 2.9. Existem diversos tipos de processos de tratamento

desses poluentes. Entre outros destacam-se: decantação, troca iônica, flotação, osmose reversa e outros processos de precipitação. A escolha de um dos processos para a situação específica dependerá dos custos envolvidos no tratamento e do grau de remoção requerido nas condições específicas de cada indústria.<sup>24</sup>

O tratamento mais comum desses efluentes consiste na oxidação do cianeto a cianato, redução do cromo hexavalente a cromo trivalente oriundos do processo de cromatização, neutralização e precipitação dos metais pesados, seguido de filtração em filtros-prensa.<sup>24</sup>

O grande problema do tratamento de efluentes convencional é a formação do lodo de hidróxidos metálicos, para o qual ainda não há nenhuma utilização, sendo estes resíduos normalmente depositados em tonéis. Alguns estudos estão sendo realizados no sentido de obter uma utilização desse lodo na fabricação de tijolos por exemplo, ou ainda recuperar os metais através da queima dos resíduos. Com o uso da ED, pode-se reaproveitar o efluente tóxico descartado sem a geração do lodo de hidróxidos metálicos. Com isso, os custos se reduzem no tratamento dos efluentes e a poluição é praticamente nula.

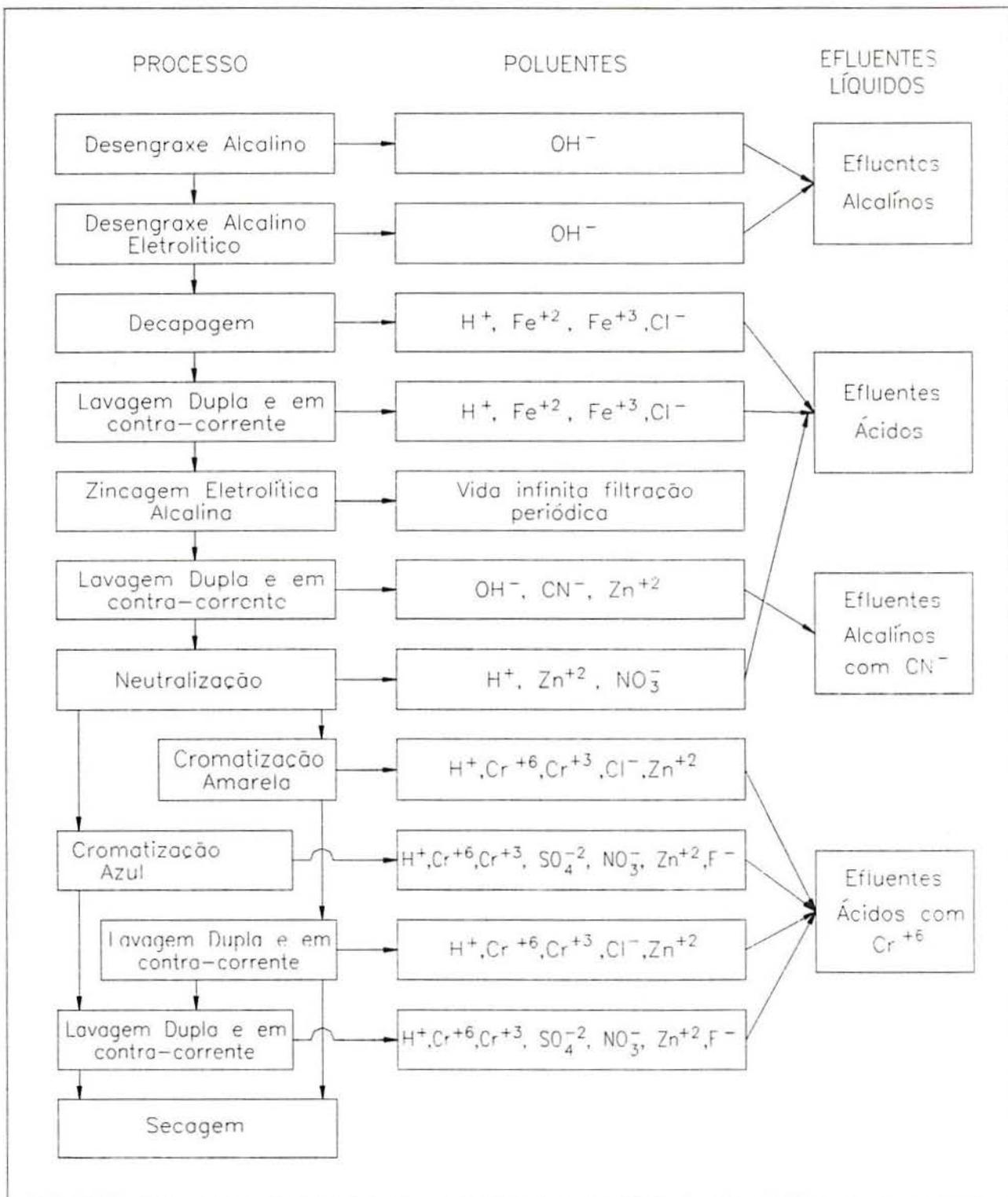


Figura 2.9 - Poluentes gerados no processo de zincagem eletrolítica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais Utilizados

##### 3.1.1 Efluentes Sintéticos.

Neste trabalho consideramos os processos de zincagem eletrolítica provenientes de três tipos de banhos comerciais: banho de zinco ácido, banho de zinco alcalino médio cianeto e banho de zincato, cujas composições encontram-se abaixo.

Os principais poluentes que serão tratados por eletroeletrólise são  $Zn^{+2}$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $OH^-$ .

Utilizamos efluentes sintéticos, preparados por diluição dos banhos, para posterior tratamento por eletroeletrólise. As diluições utilizadas foram: 10ml/l para os banhos de zinco alcalino médio cianeto e zincato, e 2ml/l para o banho de zinco ácido. As composições dos banhos utilizados foram as seguintes:

Banho de Zinco Ácido:

$ZnCl_2 \rightarrow 100g /l$

$NaCl \rightarrow 160g /l$

$KCl \rightarrow 200g /l$

$H_3BO_3 \rightarrow 30g /l$

Banho de Zinco Alcalino Médio Cianeto:

$ZnO \rightarrow 20g /l$

$NaCN \rightarrow 40g /l$

$NaOH \rightarrow 70g /l$

Banho de Zincato:

$ZnO \rightarrow 10g /l$

$NaOH \rightarrow 100g /l$

### 3.1.2 Reagentes Químicos utilizados

Os banhos para o processo de eletrodiálise foram preparados com reagentes químicos P.A com composição indicada acima e diluídos em água deionizada e destilada.

Para as análises químicas das composições dos efluentes brutos e tratados utilizou-se produtos P.A e procedeu-se de acordo com o que indica o apêndice 1.

### 3.1.3 Equipamentos Empregados

Os materiais utilizados para o tratamento dos efluentes e análise química foram:

- Miliamperímetro digital de 3 ½ dígitos, impedância de entrada de  $10^{12} \Omega$  e resolução de 1mA.

- Milivoltímetro digital de 3 ½ dígitos, impedância de entrada de  $10^{12} \Omega$  e resolução de 1mV.

- Fonte de corrente com tensão de saída de 100V.

Estes aparelhos foram construídos no Setor de Eletrônica do Laboratório de Corrosão e Proteção de Metais da UFRGS.

- Papel indicador universal de pH Merck.

- Célula de 2 compartimentos de acrílico construída no LACOR.

- Célula de 3 compartimentos de acrílico construída no LACOR.

- Agitador Magnético Fisatom.

- Balança analítica Sartorius, modelo 2842, leitura 0,1 mg, carga máxima 160 g.

- Espectrofotômetro Jasco modelo 6800.

- Bomba de fluxo variável IEC modelo BDF600

- Eletrodo de referência de calomelano saturado INGOLD

- Contra eletrodo de Platina (10 cm<sup>2</sup>)
- Corpos de prova de aço inoxidável (10 cm<sup>2</sup>)
- Condutivímetro CD-20 DIGIMED

#### 3.1.4 Membranas Utilizadas nos Experimentos.

As membranas que se utilizou durante os experimentos foram:

•Membrana Catiônica Nafion 417 - Membrana fabricada pela Du Pont de Nemours, de espessura de 0,43mm. É uma membrana heterogênea perfluorada, cuja resistência está em torno de  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^2$ .

•Membrana Catiônica CMV Selemion - Membrana fabricada pela Asahi Glass Company, de espessura entre 0,11 e 0,15mm. É uma membrana homogênea, cuja resistência elétrica específica está em torno de 2,0 a  $3,5 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^2$ .

•Membrana Aniônica AMP Selemion - Membrana fabricada pela Asahi Glass Company, de espessura entre 0,11 e 0,15mm. É uma membrana homogênea, cuja resistência elétrica específica está em torno de 2,0 a  $3,5 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^2$ .

#### 3.2 Métodos Empregados

Inicialmente estudou-se separadamente através da eletrodiálise, cada tipo de efluente proveniente dos diferentes banhos para verificar as melhores condições de pH, densidade de corrente e tempo com a membrana catiônica Nafion 417®. Na etapa seguinte, fez-se os mesmos testes utilizando-se a membrana catiônica Selemion CMV® para verificar qual membrana se adequava melhor ao processo, e no final, fez-se testes utilizando-se membranas catiônicas e aniônicas juntas no processo de eletrodiálise para verificar a porcentagem total dos cátions e ânions separados. Devido à ocorrência do fenômeno de polarização por concentração, todos os testes foram realizados com agitação no compartimento anódico.

Todos os testes foram repetidos no mínimo duas vezes, e como os resultados mostraram-se reprodutíveis, apenas um resultado de cada teste é apresentado.

### 3.2.1 Células de Eletrodialise.

#### 3.2.1.1. Células de 2 compartimentos.

Os ensaios foram realizados em uma célula de acrílico transparente de 2 compartimentos com o objetivo de determinar as melhores condições operacionais, definindo assim, a melhor densidade de corrente, melhor pH e melhor tempo de ensaio para recuperação de zinco.

A célula construída de acrílico de 0,5cm de espessura possuía as seguintes medidas: 5,0 cm de diâmetro x 6,45 cm de comprimento. O corpo de prova de aço inoxidável era o cátodo, e o ânodo era uma chapa de platina, ambos com aproximadamente 10cm<sup>2</sup> conforme mostra a figura 3.1.

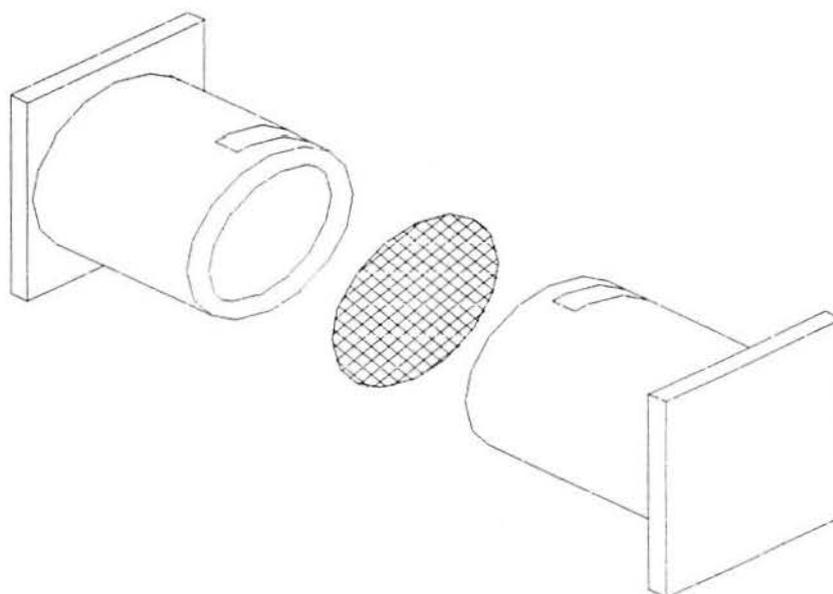


Figura 3.1 - célula de acrílico de dois compartimentos.

O cátodo e o ânodo eram conectados à fonte de corrente em série com um miliamperímetro. Utilizou-se 100ml de banho em cada compartimento, somando-se assim 200ml no total. A área da membrana utilizada foi de 9,95 cm<sup>2</sup>.

Foram variados o tempo, a densidade de corrente, o pH e a temperatura. Aqui o compartimento anódico foi agitado através de um agitador magnético.

Com esse tipo de célula os ensaios foram realizados primeiramente com a membrana Nafion 417® e após com a membrana catiônica CMV Selemion®.

### 3.2.1.2 Ensaio com célula de 3 compartimentos.

Com o objetivo de prevenir as reações de oxidação do  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  e do  $\text{CN}^-$  a  $\text{CNO}^-$  que ocorrem nos banhos de zinco ácido e zinco alcalino médio cianeto respectivamente, montou-se um sistema de 3 compartimentos, no qual eram utilizadas duas membranas Nafion 417®.

Nesse sistema conforme mostra a figura 3.2, apenas um compartimento continha o banho (compartimento intermediário), sendo que os outros dois compartimentos (catódico e anódico) continham apenas água acidificada ou alcalinizada, sendo o compartimento intermediário agitado com uma bomba de fluxo variável. O volume de banho utilizado foi de 100ml e o volume de água acidificada ou alcalinizada foi de 100ml em cada compartimento. A área da membrana utilizada foi de  $9,95\text{cm}^2$ .

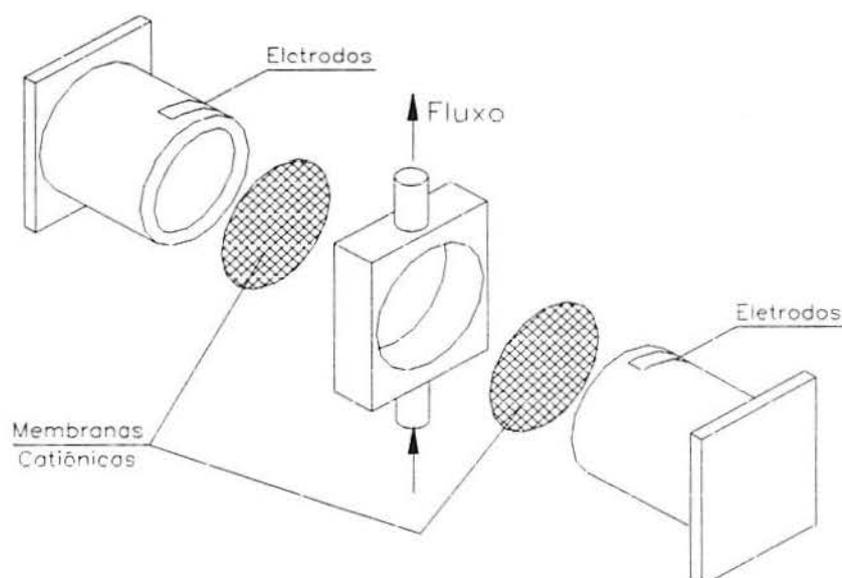


Figura 3.2 - célula de acrílico de 3 compartimentos usando-se 1 tipo de membrana.

A fim de verificar a separação dos íons, montou-se um outro tipo de sistema de eletrodialise com 3 compartimentos, no qual eram utilizados dois tipos de membranas (catiônicas CMV e aniônicas AMP Selemion®). Nesse sistema, apenas o compartimento intermediário continha 100ml do banho, tendo-se 100ml de água acidificada ou alcalinizada no

cátodo e 100ml no ânodo. O compartimento intermediário nesse sistema foi agitado através de um agitador magnético. A figura 3.3 mostra um esquema da célula de 3 compartimentos.

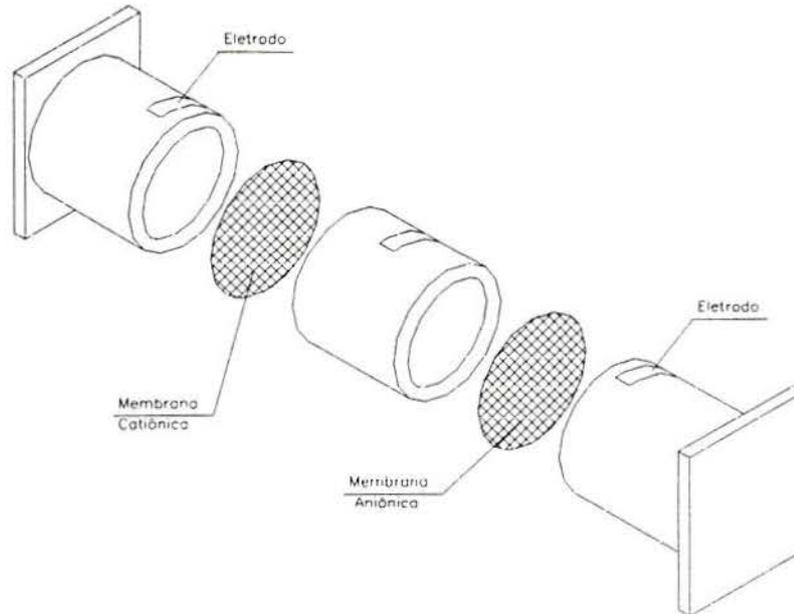


Figura 3.3- Célula de acrílico de 3 compartimentos usando-se 2 tipos de membranas.

### 3.2.2 Testes de Condutividade.

De todos os resultados obtidos durante os ensaios para todos os sistemas, no melhor foi realizado testes de condutividade para se verificar a condutividade dos íons da solução durante o processo. Os testes de condutividade foram realizados antes e depois do processo de eletroeletrólise através de um condutivímetro (CD-20 Digimed).

O volume de solução utilizado no teste de condutividade foi de aproximadamente 50ml.

Os testes de condutividade foram realizados para os sistemas de 2 compartimentos utilizando-se a membrana Nafion® e para os sistemas de 3 compartimentos utilizando-se as membranas catiônicas CMV e aniônicas AMP Selemion®.

#### 3.2.1.1.4 Curvas de Polarização Intensiostáticas.

Foram realizadas curvas de polarização intensiostáticas nos sistemas de 2 compartimentos para verificar o comportamento da corrente em função do potencial durante o processo de eletroeletrólise e uma possível polarização por concentração, usando-se a

membrana Nafion 417®. As curvas foram realizadas com agitação no cátodo, agitação no ânodo, e sem agitação.

Aplicou-se valores crescentes de densidades de corrente e deixou-se estabilizar o potencial por 3 minutos, então fazia-se a leitura. O potencial do sistema ( $V_i$ ) era obtido pelo valor do potencial lido entre o cátodo e o ânodo; o potencial do cátodo ( $V_{cat}$ ) era obtido pelo valor do potencial lido entre o eletrodo de calomelano e o cátodo e o potencial do ânodo ( $V_{an}$ ) era obtido pelo valor do potencial lido entre o eletrodo de calomelano e o ânodo. A figura 3.4 mostra um esquema da montagem do sistema para a realização das curvas de polarização.

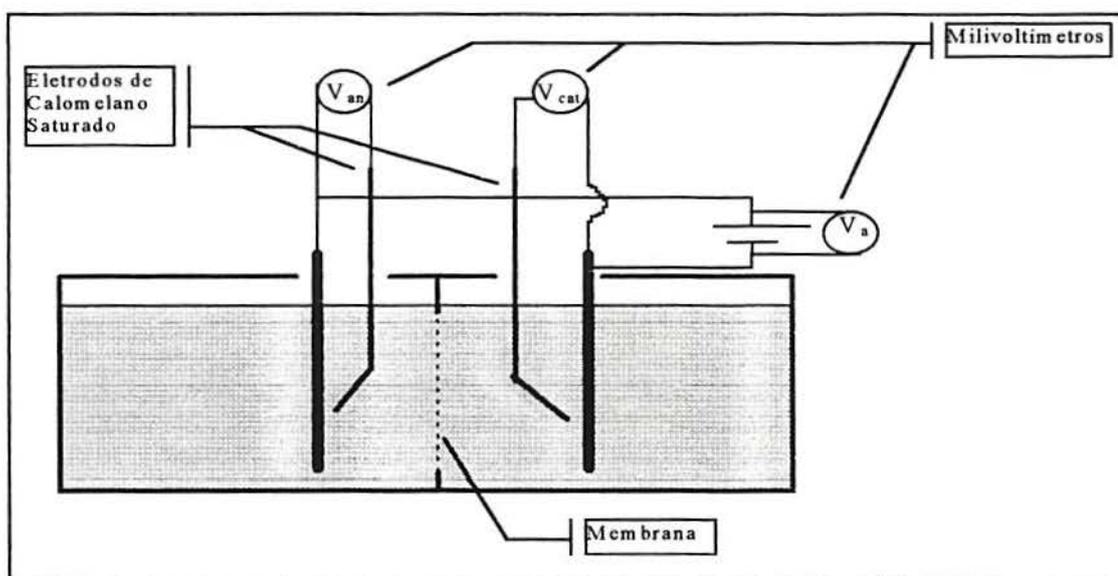


Figura 3.4 - Montagem esquemática do sistema utilizado na obtenção das curvas de polarização.

### 3.3 Análise da porcentagem de recuperação de íons.

A fim de se verificar a porcentagem de íons que se recuperava no processo de eletrodialise, comparava-se a quantidade do íon que tinha-se originalmente (banho original) com a quantidade que restou no compartimento anódico, conforme cálculo:

$$x = \frac{\text{Conc.ca} \times 100\%}{\text{Conc.bo}}$$

$$100 - x = \% \text{ de íon recuperado.}$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir serão apresentados segundo o tipo de banho ensaiado.

### 4.1 Estudo do Banho de Zinco Ácido.

As soluções ácidas de zinco contendo cloretos foram testadas com os diferentes tipos de membranas catiônica (Nafion 417® e Selemion CMV®) e aniônica (Selemion AMP®), todas originalmente com tamanho de 20x 30 cm e com os diferentes tipos de células (2 e 3 compartimentos).

#### 4.1.1 Ensaio com a membrana catiônica Nafion 417.

##### 4.1.1.1 Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.

A fim de se determinar quais as melhores densidades de corrente a serem utilizadas em cada tipo de banho, para se obter bons resultados na recuperação de zinco, fez-se testes com diversas densidades de corrente mantendo-se fixo um tempo determinado.

Para o banho de zinco ácido, manteve-se o tempo fixo em 3 horas e os resultados obtidos estão apresentados abaixo na figura 4.1.

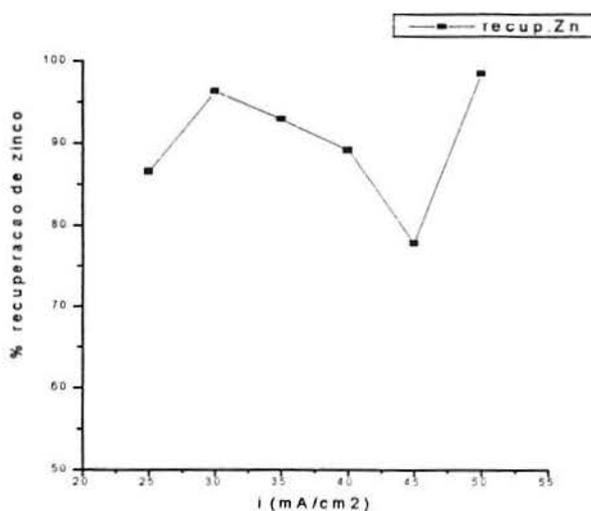


Figura 4.1- Porcentagem recuperação de zinco em função da densidade de corrente aplicada no sistema de EED para o banho de zinco ácido.

Observa-se que as densidades de corrente de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  e  $50\text{mA}/\text{cm}^2$  foram as que apresentaram a melhor recuperação de zinco na solução.

Os ensaios foram realizados na célula da figura 3.1 da seção 3.2.1.1.

Durante a realização dos ensaios, fez-se testes utilizando-se agitação no compartimento catódico, anódico e sem agitação. A agitação nos compartimentos catódico e anódico apresentou porcentagens de recuperação de zinco bastante semelhantes, optando-se assim por agitar sempre o compartimento anódico.

No ensaio, cujos resultados encontram-se na tabela 4.1, a densidade de corrente utilizada foi de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ , o tempo de ensaio foi de 3 horas e o volume de solução foi de 100ml em cada compartimento, tendo-se agitação no compartimento anódico. A voltagem inicial foi de 4V e a final 10V, obtendo-se um depósito aderente de zinco no cátodo. Nota-se pelos resultados obtidos que houve muita evaporação de cloro durante o processo pois a concentração de  $\text{Cl}^-$  no compartimento anódico diminuiu. A passagem do zinco pela membrana catiônica foi excelente, obtendo-se 96% de recuperação de zinco.

Tabela 4.1: Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.

SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	427	58,4
Comp.Anódico	278	3,6
Banho Original	491	96,0

No outro ensaio, cujos resultados encontram-se na tabela 4.2, a densidade de corrente utilizada foi de  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , o tempo de ensaio foi de 3 horas e o volume de solução foi de 100ml em cada compartimento, tendo-se agitação no compartimento anódico. A voltagem inicial foi de 5V e a final 9V, obtendo-se um depósito aderente de zinco no cátodo. Nota-se nesse ensaio que a evaporação de cloro durante o processo foi maior que no teste anterior, devido ao aumento da densidade de corrente.

A passagem do zinco pela membrana foi excelente, obtendo-se 98% de recuperação de zinco, mas o depósito era escuro (“queimado”), sendo dificultada sua utilização para qualquer fim.

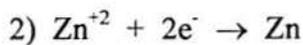
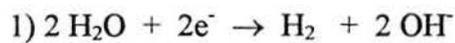
Tabela 4.2 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistemas de EED de 2 compartimentos.

$i = 50\text{mA/cm}^2$   $t = 3\text{h.}$

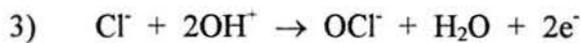
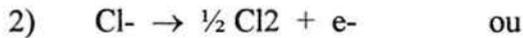
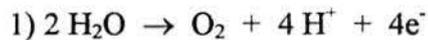
SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	463	19,4
Comp.Anódico	246	1,4
Banho Original	492	89,9

As reações que ocorrem nos eletrodos durante a EED são:

Reações catódicas



Reações anódicas



Devido ao aumento na concentração de íons hidroxila no cátodo, normalmente ocorre a precipitação de espécies insolúveis como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , então, fez-se ensaios na faixa de pH de 0 a 4. Verificou-se que em pH superior a 1, tinha-se sempre a precipitação de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  no cátodo e em pH abaixo de 1 não obtinha-se depósito de zinco; com isso consideramos o pH 1 como pH ideal. Quando se utilizou o pH do banho sendo 1 praticamente não havia mudanças de pH durante os ensaios. De acordo com o diagrama de Pourbaix mostrado na figura 2.8, seção 2.3.1, podemos notar que a zona de formação do  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  é em torno de pH 5,5 e potencial de -0,8V.

A reação 2 que ocorre no compartimento anódico é uma reação considerada problemática, pois a evaporação do cloro durante o processo não é desejada devido a sua toxidez. Como a evaporação de cloro durante o processo era grande, de 40 a 50%, montou-se um sistema de 3 compartimentos para impedi-la de ocorrer. Os resultados obtidos com o sistema de 3 compartimentos serão mostrados no item 4.1.1.3.

A diminuição de  $\text{Cl}^-$  no compartimento catódico pode ser atribuída à passagem destes ânions pela membrana, já que os próprios fabricantes admitem uma pequena porcentagem de passagem de co-íons pelas mesmas.

Fez-se também testes com temperatura em torno de  $40^\circ\text{C}$ , mas não houve melhora nos resultados, por isso todos os testes foram realizados à temperatura ambiente.

A figura 4.2 mostra a passagem dos íons pela membrana catiônica em sistema de EED de 2 compartimentos. Assim, os cátions  $\text{Zn}^{2+}$  podem migrar do compartimento anódico para o catódico para aí se concentrarem ou depositarem sobre o cátodo. Os ânions  $\text{Cl}^-$  não podem ultrapassar a membrana catiônica e permanecem no compartimento catódico.

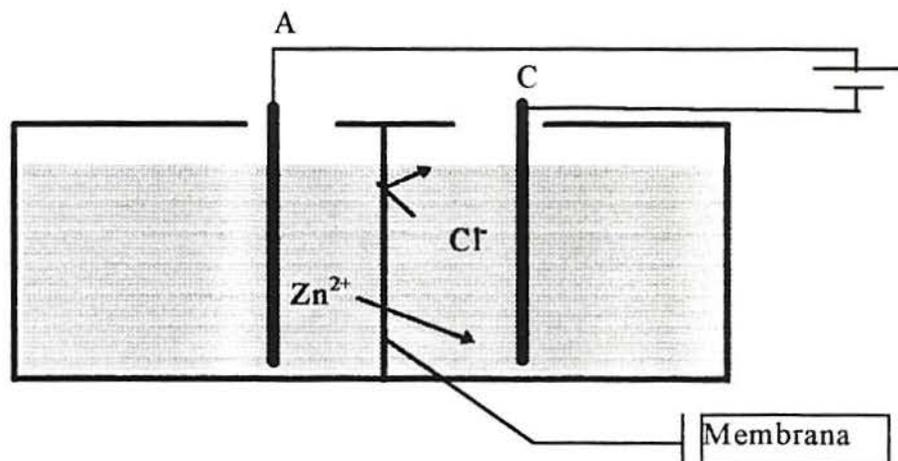


Figura 4.2 - Esquema da passagem dos íons pela membrana catiônica.

#### 4.1.1.2 Testes de Condutividade.

Do resultado obtido na tabela 4.1 fez-se testes de condutividade cujos resultados encontram-se abaixo:

Cátodo : 14,03 mS/cm

Ânodo: 8,55 mS/cm

Banho Original: 7,54 mS/cm

A condutividade do compartimento catódico é aumentada devido à passagem dos cátions  $Zn^{++}$  pela membrana e devido ao fato da concentração de íons  $OH^-$  aumentar durante o processo.

O valor da condutividade obtido no ânodo não está de acordo com a literatura que comenta que, devido a passagem dos cátions do compartimento anódico em direção ao compartimento catódico, a condutividade da solução deveria diminuir. Como este resultado era incoerente, fez-se novos testes em outro condutivímetro e houve repetibilidade nos resultados.

#### 4.1.1.3 Ensaio com célula de EED de 3 compartimentos com duas membranas catiônicas Nafion 417.

Como mencionado anteriormente, para evitar a formação de  $Cl_2$  junto ao ânodo foram realizados ensaios em célula de 3 compartimentos, conforme a figura 3.2 da seção 3.2.1.2. O compartimento intermediário continha 100ml do banho e os compartimentos catódicos e anódicos continham cada um 100ml de água acidificada. Eram utilizadas, então, duas membranas catiônicas Nafion 417.

No ensaio, cujos resultados encontram-se na tabela 4.3, a densidade de corrente utilizada foi de  $30mA/cm^2$ , o tempo de ensaio foi de 3 horas, tendo-se agitação no compartimento intermediário e a voltagem inicial foi de 14V e a final 16V. Obteve-se um depósito aderente de zinco no cátodo, com 99% de recuperação de zinco, e não houve evaporação de cloro durante o processo. A solução do compartimento intermediário ficou pouco tempo em contato com o campo elétrico, devido a mudança do tipo de agitação, mas apesar disso, não houve prejuízo na recuperação de zinco, e boa parte do zinco recuperado foi eletrodepositado.

Tabela 4.3 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 3 compartimentos.

$i = 30mA/cm^2$        $t = 3h$ .

SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	0	0,3
Comp.Intermed	491	0,6
Comp.Anódico	0	N.D
Banho Original	491	93,2

A figura 4.3 abaixo apresentada, mostra a passagem dos íons pelas membranas em sistema de EED de 3 compartimentos no banho de zinco ácido.

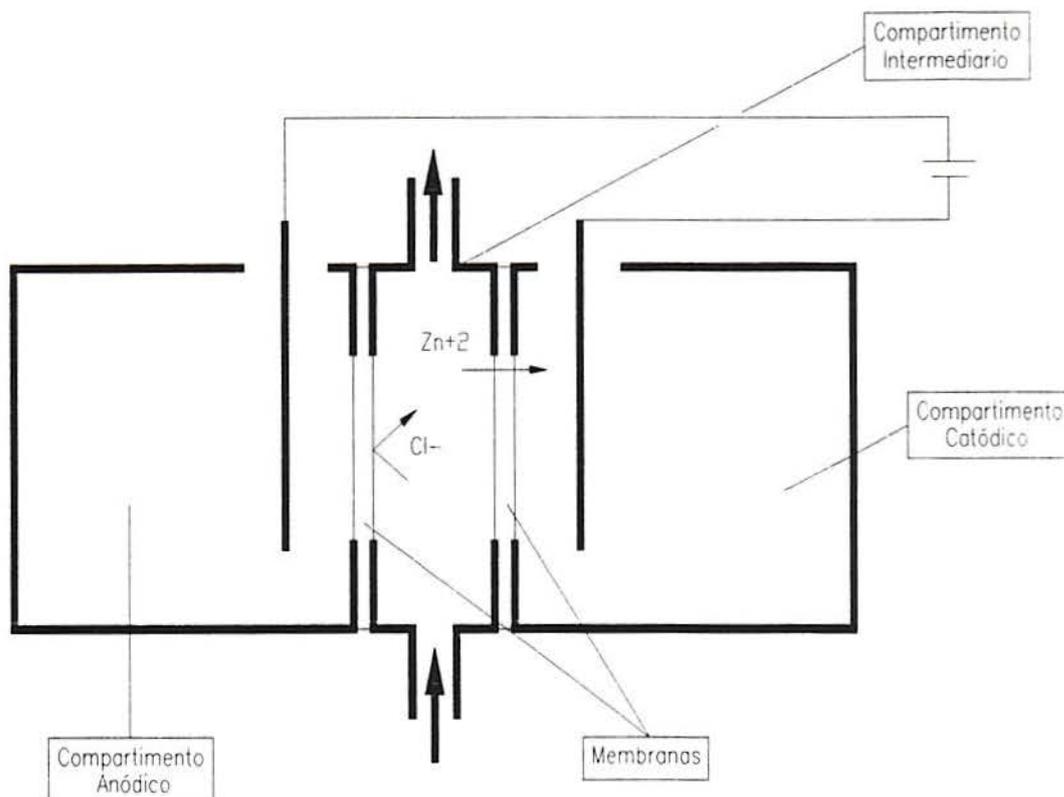


Figura 4.3 - Esquema da passagem dos íons pelas membranas em sistema de EED de 3 compartimentos no banho de zinco ácido.

Observa-se que os cátions  $Zn^{++}$  passam livremente pela membrana catiônica e concentram-se no compartimento catódico, possibilitando a deposição no cátodo. O compartimento intermediário fica, então apenas com os ânions  $Cl^-$ .

#### 4.1.1.4 Curvas de Polarização Intensiostáticas.

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 abaixo representadas mostram a variação dos potenciais do ânodo, cátodo e do sistema em função da densidade de corrente para o banho de zinco ácido, tendo-se como variável a não agitação do sistema, a agitação no compartimento anódico e no catódico, respectivamente.

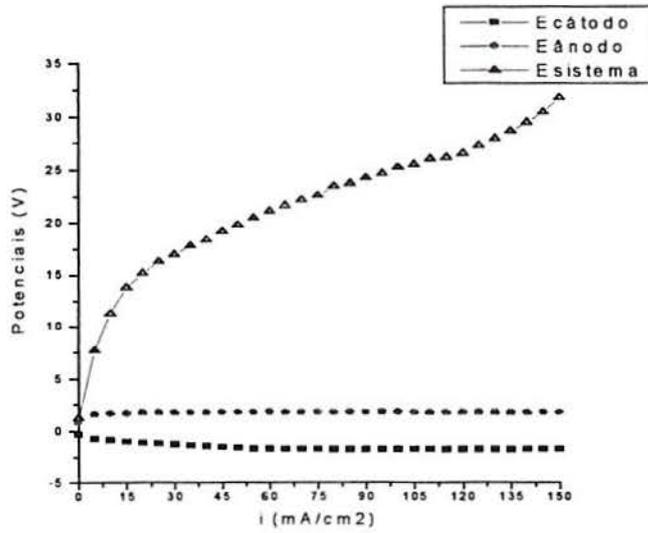


Figura 4.4 Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente, sem agitação no sistema.

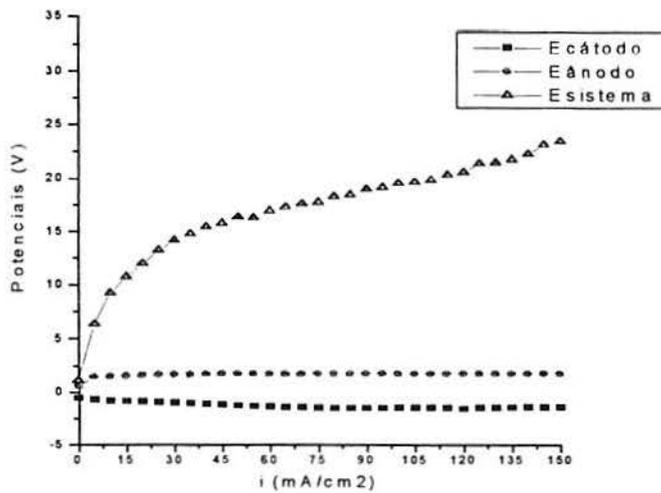


Figura 4.5 Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente, com agitação no compartimento anódico.

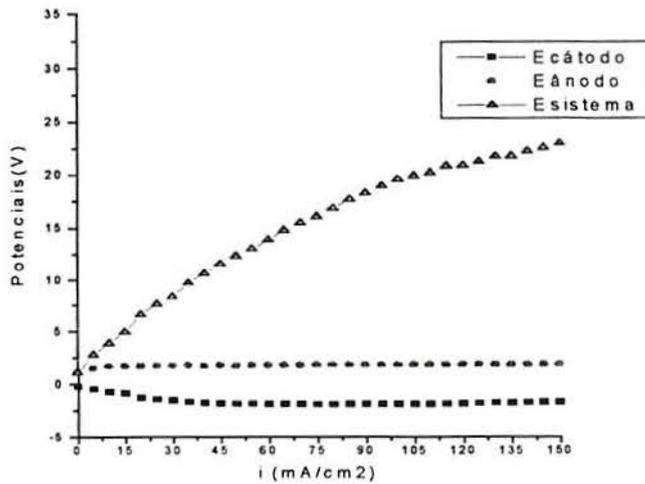


Figura 4.6 Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente, com agitação no compartimento catódico.

Observando-se as curvas 4.4, 4.5 e 4.6, nota-se que o potencial que mais se eleva com a aplicação da corrente é o potencial do sistema; os potenciais do cátodo e do ânodo permanecem praticamente constantes durante todo o tempo. Essa subida do potencial do sistema provavelmente se deve à uma resistência cada vez maior da solução e com isso o fenômeno de polarização por concentração se acentua cada vez mais.

Comparando-se os potenciais do sistema das curvas 4.4, 4.5 e 4.6 nota-se que quando não se tem agitação o fenômeno de polarização por concentração aparece mais rápido devido à camada de difusão na interface membrana-solução ser maior, provocando dificuldade na passagem dos íons. Devido a esses motivos e aos resultados obtidos nos testes com agitação nos compartimentos catódico e anódico e sem agitação, todos os testes foram realizados com agitação no ânodo, mas como dito anteriormente poderia ser agitado tanto o compartimento anódico quanto o catódico que não influenciaria.

#### 4.1.2 Ensaio com a membrana catiônica Selemion.

Foram realizados ensaios com a mesma célula de EED de 2 compartimentos descrita anteriormente, porém com a membrana catiônica CMV Selemion®.

Os melhores resultados encontrados para a membrana Selemion encontram-se nas tabelas 4.4 e 4.5 e 4.6 mostradas abaixo, onde a EED foi realizada a  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  variando-se, porém o tempo de eletrólise para cada sistema.

No primeiro ensaio partiu-se do melhor resultado obtido para a membrana Nafion em sistema de 2 compartimentos, ou seja, densidade de corrente de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ , tempo de ensaio de 3 horas, volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 8V e final de 11V, e com agitação no ânodo. Nota-se pela tabela que a passagem de zinco do ânodo para o cátodo foi excelente. Obteve-se um excelente depósito de zinco no cátodo e a recuperação de zinco foi de 100%.

Tabela 4.4 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.

$i = 30\text{mA}/\text{cm}^2$        $t = 3\text{h.}$

SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	477	1,6
Comp.Anódico	136	0
Banho Original	526	79,8

No outro ensaio, cujos resultados estão na tabela 4.5, as condições operacionais foram as mesmas que anteriormente, ou seja, densidade de corrente de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ , agitação no compartimento anódico, volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 9V e final de 11V, porém o tempo foi reduzido para 2 horas. Nota-se que quase todo o zinco que passou do ânodo para o cátodo se depositou na chapa de aço inox. Novamente obteve-se 100% de recuperação de zinco.

Tabela 4.5 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistemade EED de 2 compartimentos.

$i = 30\text{mA}/\text{cm}^2$        $t = 2\text{h.}$

SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	506	0,1
Comp.Anódico	224	0,1
Banho Original	526	105,6

As condições operacionais no terceiro ensaio, cujos resultados estão na tabela 4.6, foram ainda as mesmas, ou seja, densidade de corrente de  $30\text{mA/cm}^2$ , volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 4V e final de 7V, tendo-se agitação no compartimento anódico, porém com um tempo de ensaio de 1 hora. Obteve-se um excelente depósito de zinco na chapa de aço inox, e a recuperação de zinco foi de 97,8%.

Nota-se pelos resultados obtidos nas tabelas acima que a membrana Selemion necessitou menos da metade do tempo necessário que aquele obtido com a membrana Nafion para recuperar a mesma quantidade de zinco.

Tabela 4.6 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de EED de 2 compartimentos.

SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	555	15,2
Comp.Anódico	370	2,3
Banho Original	565	105,6

As reações que ocorrem nos eletrodos são as mesmas apresentadas no item 4.1.1.1. Comparando-se os resultados obtidos com a membrana Selemion com os resultados obtidos com a membrana Nafion para sistemas de 2 compartimentos, nota-se que houve uma evaporação de cloro muito maior com a membrana Selemion nas mesmas condições de teste com a membrana Nafion. Quando diminui-se o tempo de ensaio houve uma perda menor de cloro durante o processo, mas ainda alta (34%), não sendo necessário montar o sistema de 3 compartimentos como foi realizado para a membrana Nafion.

#### 4.1.3 Ensaio com as membranas catiônica e aniônica Selemion.

Com a intenção de separar ânions e cátions, foi utilizada a célula de ED de 3 compartimentos conforme mostra a figura 3.3 da seção 3.2.1.2.

##### 4.1.3.1 Ensaio de ED com célula de 3 compartimentos.

No ensaio, cujos resultados estão mostrados na tabela 4.7, apenas o compartimento intermediário possuía ânions  $\text{Cl}^-$  e cátions  $\text{Zn}^{+2}$ . Os compartimentos anódico e catódico continham apenas solução de HCl a pH 1. As condições operacionais foram: densidade de

corrente de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ , tempo de ensaio de 3 horas, volume de solução de 100ml por compartimento, voltagem inicial de 8V e final de 10V, com agitação no compartimento intermediário. Houve a necessidade de se adicionar HCl no compartimento intermediário pois o pH deste ia aumentando com o decorrer do tempo e a tensão do sistema subia para 70V devido ao fenômeno de polarização por concentração. No total adicionou-se 1,5ml de HCl 50% ao sistema.

Ao se adicionar HCl 50% ao compartimento intermediário a tensão imediatamente diminuía para 10V, tendo-se então uma solução menos resistiva, diminuindo conseqüentemente o fenômeno de polarização por concentração.

Obteve-se 100% de recuperação de zinco, sendo que todos os cátions que atravessaram a membrana, foram depositados na chapa de aço inox.

Tabela 4.7 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de ED de 3 compartimentos.  
 $i = 30\text{mA}/\text{cm}^2$        $t = 3\text{h}$ .

SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	52	0.0
Comp.Intermed	347	0.0
Comp.Anódico	394	N.D
Banho Original	486	109.6

No segundo ensaio, cujos resultados estão mostrados na tabela 4.8, as condições operacionais foram as mesmas, ou seja: densidade de corrente de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ , voltagem inicial de 9V e final de 24V, volume de solução de 100ml por compartimento e agitação no compartimento intermediário porém o tempo foi reduzido a 1 hora. Nesse teste, não houve a necessidade de se adicionar HCl, pois a tensão permaneceu baixa durante todo o teste, comprovando-se que a polarização por concentração não afetou o sistema. Notando-se a variação de zinco no compartimento catódico, nota-se que uma parte dos cátions que atravessaram a membrana foram depositados na chapa de aço inox. Novamente obteve-se 100% de recuperação de zinco.

Tabela 4.8 Variação da concentração de zinco e cloreto em sistema de ED de 3 compartimentos.

$$i = 30\text{mA/cm}^2 \quad t = 1\text{h.}$$

SOLUÇÃO	CLORETO(mg/l)	ZINCO(mg/l)
Comp.Catódico	53	44,1
Comp.Intermed	208	0.0
Comp.Anódico	140	N.D
Banho Original	486	109,6

A figura 4.7 abaixo mostra um esquema da passagem dos íons pelas membranas em sistema de ED de 3 compartimentos.

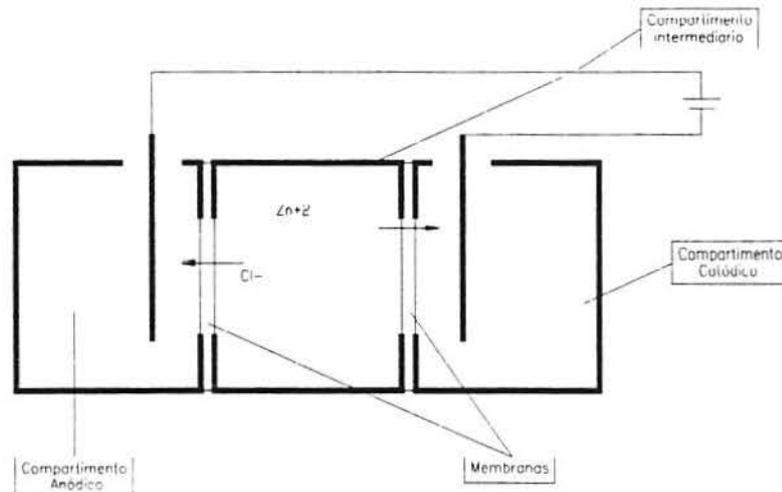


Figura 4.7 - Esquema da passagem dos íons pelas membranas catiônicas e aniônicas Selemion em sistema de ED de 3 compartimentos no banho de zinco ácido.

#### 4.3.3.2 Testes de Condutividade.

Das soluções do teste mostrado na tabela 4.7 fez-se testes de condutividade cujos resultados estão mostrados abaixo.

Comp.catódico: 20,59mS/cm

Comp.Intermed: 10,36mS/cm

Comp.anódico: 30,40 mS/cm

Banho Original: 45,49mS/cm

Observa-se pelos resultados obtidos que a condutividade do compartimento intermediário que inicialmente continha o banho original, diminui devido ao fato dos íons zinco e cloreto saírem através das membranas. Nos compartimentos catódico e anódico, que inicialmente continham apenas água acidificada, a condutividade aumentou devido ao fato de que estes receberam íons.

Portanto, através dos resultados analisados até aqui, conclui-se que o sistema de 3 compartimentos é o mais eficiente para recuperação de zinco de soluções ácidas contendo cloreto.

#### 4.2 Estudo do Banho de Zinco Alcalino Médio Cianeto.

##### 4.2.1 Ensaios com a membrana catiônica Nafion 417.

As soluções ensaiadas continham os íons  $Zn^{+2}$ ,  $OH^-$  e  $CN^-$  que se encontram na forma de complexos:  $Zn(OH)_4^{2-}$  e  $Zn(CN)_4^{2-}$ .

##### 4.2.1.1 Ensaios com célula de EED de 2 compartimentos.

Para o banho de zinco alcalino médio cianeto, novamente fez-se um levantamento das melhores densidades de corrente para se verificar a porcentagem de recuperação de íons. Aqui, o tempo de ensaio foi mantido em 3 horas e os resultados da recuperação de zinco estão apresentados na figura 4.8.

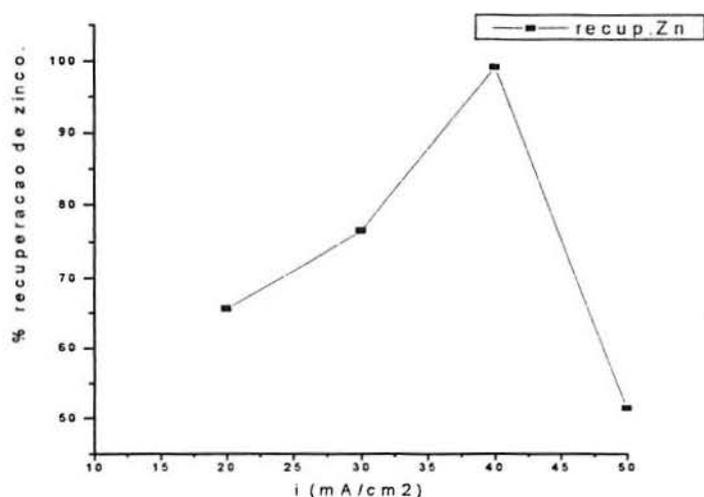


Figura 4.8 Porcentagem de recuperação de zinco em função da densidade de corrente aplicada para o banho de zinco alcalino médio cianeto.

Observa-se pela figura uma dependência muito forte da porcentagem de recuperação de zinco com a densidade de corrente. A faixa ótima para um bom rendimento é em torno de 40mA/cm<sup>2</sup>.

Os melhores resultados encontrados nos ensaios encontram-se abaixo nas tabelas 4.9 e 4.10.

A tabela 4.9 mostra o resultado do ensaio onde as condições operacionais foram: densidade de corrente de 20mA/cm<sup>2</sup>, tempo de ensaio de 4 horas e 30 minutos, volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 18V e agitação no compartimento anódico. O pH inicial do banho foi de 11. Nesse ensaio houve a necessidade de se adicionar NaOH no ânodo quando a tensão do sistema subia à 70V, devido ao fenômeno de polarização por concentração. No total adicionou-se 7 ml de NaOH 6N. No final do ensaio, obteve-se 94,4% de recuperação de zinco.

Observando-se os resultados da recuperação de zinco da tabela 4.9 com os da figura 4.8 nota-se que a porcentagem de recuperação de zinco na tabela 4.9 é maior devido ao fato do tempo de ensaio ter passado de 3h para 4h e 30min.

Tabela 4.9 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.

$i = 20\text{mA/cm}^2$   $t = 4\text{h } 30\text{min.}$

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	CIANETO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	11,9	199	2400
Comp.Anódico	9,9	181	520
Banho Original	178,2	199	890

Já no ensaio cujos resultados estão apresentados na tabela 4.10, as condições operacionais foram: densidade de corrente de  $40\text{mA/cm}^2$ , tempo de ensaio de 3 horas, volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 22V e agitação no compartimento anódico. O pH inicial do banho foi de 11. Nesse sistema houve novamente a necessidade de se adicionar NaOH no ânodo quando a tensão subia para 70V. No total adicionou-se 4 ml de NaOH 6N (0.3ml aproximadamente a cada 10 minutos). No final, obteve-se 99% de recuperação de zinco.

Observa-se nos dois ensaios um aumento considerável na concentração de OH<sup>-</sup> devido às reações catódicas.

Tabela 4.10 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.

$i = 40\text{mA/cm}^2$   $t = 3\text{h.}$

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	CIANETO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	21,3	206	2620
Comp.Anódico	1,7	167	410
Banho Original	178,9	206	460

A figura 4.9 mostra um esquema da passagem dos íons pela membrana no banho de zinco alcalino médio cianeto em sistema de EED de 2 compartimentos.

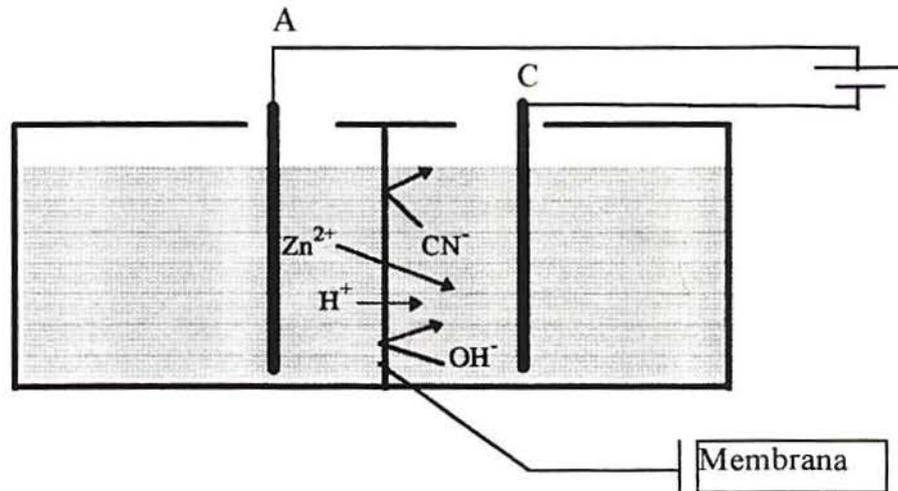
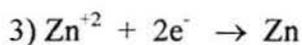
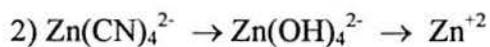
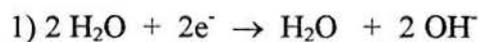


Figura 4.9 - Esquema da passagem dos íons pela membrana catiônica em sistema de EED de 2 compartimentos.

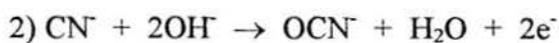
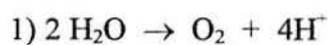
Observando-se a figura 4.9 nota-se que os cátions  $Zn^{++}$  podem migrar do compartimento anódico para o compartimento catódico para aí se concentrarem ou depositarem sobre o cátodo. Os ânions  $CN^-$  e  $OH^-$  não podem atravessar a membrana por esta ser catiônica e ficam então retidos no compartimento catódico.

As reações que ocorrem nos eletrodos no sistema de EED são:

Reações catódicas



Reações anódicas



Devido ao aumento de íons  $H^+$  no ânodo, o pH da solução tende a diminuir, por isso tomou-se o cuidado para que o pH do compartimento anódico não diminuísse para 9, quando se tem a formação de HCN, como mostra o diagrama de equilíbrio entre espécies de cianeto.

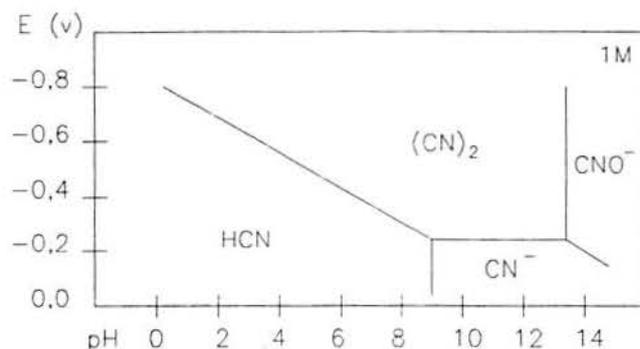


Figura 4.10 Diagrama de equilíbrio entre espécies de cianeto.<sup>34</sup>

Observando-se as tabelas 4.9 e 4.10 em relação ao íon cianeto, acredita-se que a diferença de cianeto apresentada é devido ao fato do cianeto oxidar-se a cianato, pois como temos de adicionar NaOH para não formar o HCN, o pH do compartimento anódico sobe para 13, formando-se o íon cianato. De acordo com a literatura<sup>36</sup> sabe-se que a presença de metais no efluente não tem nenhum efeito na oxidação completa de cianeto, portanto a presença de zinco não influencia no processo de oxidação.

Alcalinizou-se ainda mais a solução desde o começo, como mostra a tabela 4.11.

Os resultados contidos nesta tabela foram obtidos nas mesmas condições operacionais da tabela 4.10, porém com soluções a pH 14, ou seja: densidade de corrente de  $40\text{mA/cm}^2$ , tempo de teste de 3 horas, volume de solução 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 18V, e agitação no compartimento anódico. Como pode-se notar pela tabela 4.11 continuou ocorrendo a oxidação do cianeto à cianato, mas bem menos do que mostrado nas tabelas 4.9 e 4.10. Apesar de melhorar a oxidação de cianeto, a recuperação de zinco foi muito prejudicada, pois obteve-se apenas 65,5% de recuperação. A recuperação de zinco pode ter sido prejudicada devido ao aumento da estabilidade dos complexos  $Zn(CN)_4^{2-}$  e  $Zn(OH)_4^{2-}$  pelo aumento do pH no compartimento anódico quando se adicionava NaOH. Para tentar melhorar os resultados, montou-se um sistema de 3 compartimentos cujos resultados estão apresentados no item 4.2.1.3.

Tabela 4.11 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.

$i = 40\text{mA/cm}^2$        $t = 3\text{h.}$

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	CIANETO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	64,8	206	2010
Comp.Anódico	61,6	191	410
Banho Original	178,9	206	870

#### 4.2.1.2 Testes de Condutividade.

Do resultado obtido na tabela 4.10 com a membrana Nafion para o banho de zinco alcalino méio cianeto, fez-se testes de condutividade cujos resultados estão listados abaixo:

Comp.catódico: 61,5mS/cm

Comp. anódico: 4,13mS/cm

Banho Original: 36,9mS/cm

Os resultados de condutividade obtidos estão de acordo com a literatura, pois a condutividade do compartimento anódico deve ser a de menor valor devido a saída dos íons zinco; a condutividade do compartimento catódico deve ser maior que a do banho original, pois os íons zinco atravessam a membrana concentrando-se no mesmo e além disso há um grande aumento na concentração de OH<sup>-</sup>.

#### 4.2.1.3 Ensaio com célula de EED de 3 compartimentos com duas membranas catiônicas Nafion 417.

No ensaio cujos resultados estão apresentados na tabela 4.12 apenas o compartimento intermediário possuía ânions CN<sup>-</sup> e cátions Zn<sup>+2</sup>. Esses resultados foram obtidos nas seguintes condições operacionais: densidade de corrente de 40mA/cm<sup>2</sup>, tempo de ensaio de 3 horas, volume de solução 100ml por compartimento, voltagem inicial de 18V, pH inicial do banho 11 e agitação no compartimento intermediário. Pode-se observar pela tabela 4.12 que quase não houve oxidação do cianeto à cianato, mas a recuperação de zinco foi muito prejudicada, pois

obteve-se apenas 59,5% de recuperação de zinco, sendo que todo o zinco que passou para o compartimento catódico foi depositado no cátodo.

O baixo percentual de recuperação pode ser devido à agitação do compartimento intermediário ser muito baixa, pois a agitação com a bomba de fluxo é menor do que agitação com agitador magnético.

Tabela 4.12 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de EED de 3 compartimentos.

$i = 40\text{mA/cm}^2$		$t = 3\text{h.}$	
SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	CIANETO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	0,0	N.D	1480
Comp.Intermed	76,5	215	830
Comp.Anódico	N.D	N.D	130
Banho Original	89,5	237	170

A figura 4.11 abaixo representada, mostra a passagem dos íons pelas membranas nos sistemas de EED de 3 compartimentos para o banho de zinco alcalino médio cianeto.

Observa-se na figura que os cátions  $\text{Zn}^{++}$  passam livremente pela membrana catiônica e concentram-se no compartimento catódico, possibilitando a deposição no cátodo. O compartimento intermediário fica então apenas com os ânions  $\text{CN}^-$  e  $\text{OH}^-$ .

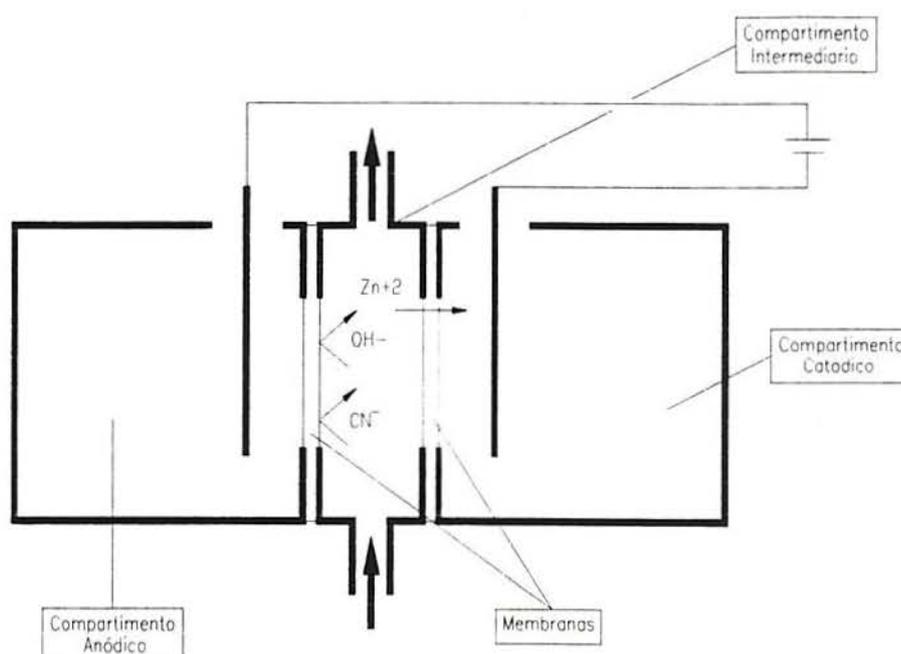
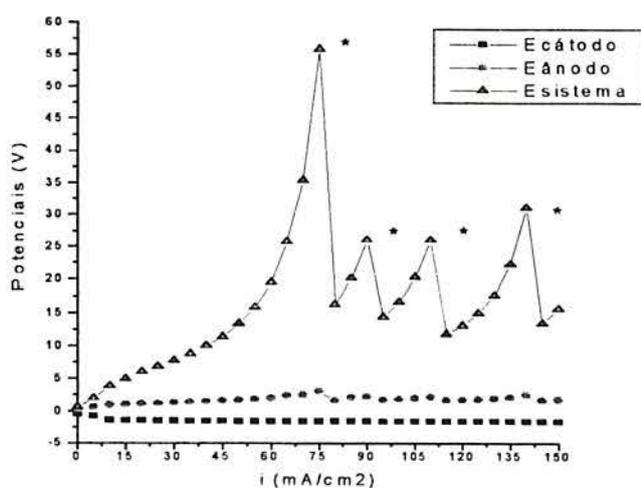


Figura 4.11 Esquema da passagem dos íons pelas membranas em sistema de EED de 3 compartimentos no banho de zinco alcalino médio cianeto.

#### 4.2.1.4 Curvas de polarização intensiostáticas.

As curvas de polarização intensiostáticas realizadas para o banho de zinco alcalino médio cianeto encontram-se mostradas abaixo nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14 as quais mostram a variação dos potenciais do ânodo, cátodo e do sistema em função da densidade de corrente aplicada para o banho de zinco alcalino médio cianeto, sem agitação no sistema, com agitação no compartimento anódico e do compartimento catódico, respectivamente.



\* adição de 1 ml NaOH 6N.

Figura 4.12 Variação dos potenciais da célula de EED em função da densidade de corrente, sem agitação no sistema.

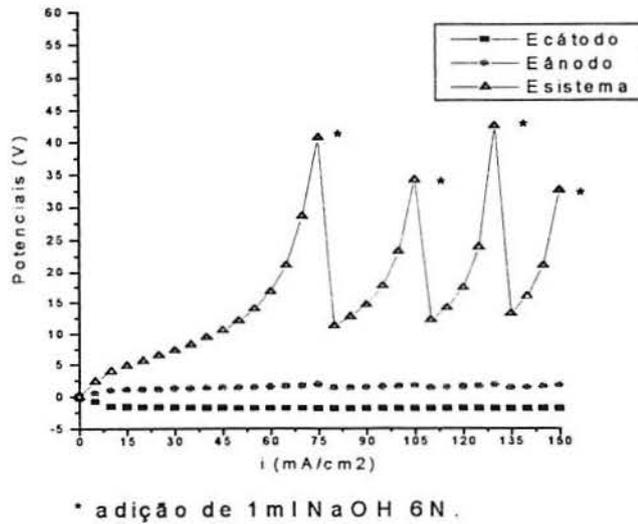


Figura 4.13 Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente aplicada, com agitação no compartimento anódico.

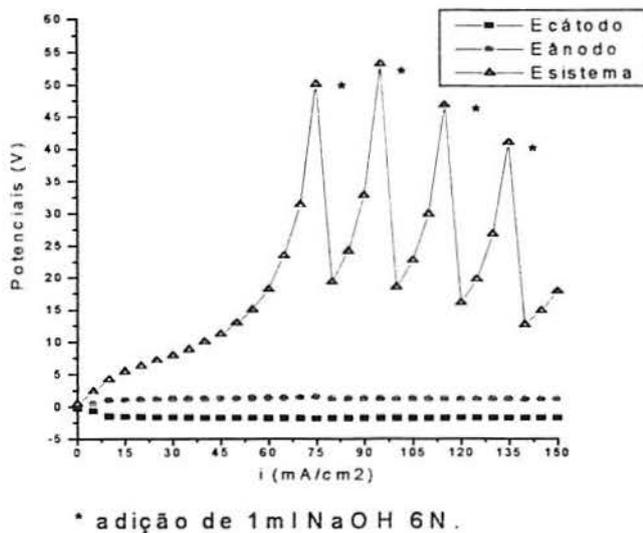


Figura 4.14 Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente aplicada, com agitação no compartimento catódico.

Observando-se as curvas 4.12, 4.13 e 4.14 nota-se que os potenciais do cátodo e ânodo permanecem praticamente constantes durante todo o teste, enquanto que os potenciais dos

sistemas aumentam quase exponencialmente após  $40\text{mA}/\text{cm}^2$ , tendo-se a necessidade de se adicionar NaOH. Ao se adicionar NaOH ao compartimento anódico, o potencial do sistema cai em torno de 40V instantaneamente; isto ocorre devido à resistência da solução se tornar menor originando uma queda ôhmica e com isso diminui também a influência do fenômeno de polarização por concentração.

Observa-se também que quando não se tem agitação no sistema, o fenômeno de polarização por concentração rapidamente cresce no sistema, aumentando muito o potencial do sistema.

Comparando-se as curvas 4.13 e 4.14, nota-se que a agitação no compartimento catódico parece influenciar mais o aumento do potencial, pois sobe mais rapidamente; com isso conclui-se que a agitação no compartimento anódico é mais apropriado para o sistema de ED pois é menos afetado pelo fenômeno de polarização por concentração.

#### 4.2.2 Ensaio com a membrana catiônica CMV Selemion.

##### 4.2.2.1 Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.

Os melhores resultados encontrados nos ensaios para o banho de zinco alcalino médio cianeto com a membrana Selemion encontram-se nas tabelas 4.13, 4.14 e 4.15 abaixo. Nos três ensaios as condições foram as mesmas, diferenciando apenas no tempo de ED.

No primeiro ensaio, cujos resultados estão na tabela 4.13, partiu-se do melhor resultado obtido para a membrana Nafion em sistemas de 2 compartimentos, ou seja, densidade de corrente de  $40\text{mA}/\text{cm}^2$ , tempo de ensaio de 3 horas, volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 24V e agitação no compartimento anódico. Houve a necessidade de se adicionar NaOH no compartimento anódico devido ao fenômeno de polarização por concentração, e também devido a reação anódica 1) descrita no item 4.2.1.1

Obtivemos 100% de recuperação de zinco, onde praticamente todo zinco se depositou no cátodo; também observa-se pelos resultados que ocorreu a oxidação do  $\text{CN}^-$  à  $\text{CNO}^-$  no ânodo.

Tabela 4.13 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistemas de EED de 2 compartimentos.

$$i = 40\text{mA/cm}^2 \quad t = 3\text{h.}$$

SOLUÇÃO	ZINCO (mg/l)	CIANETO (mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	5,3	200	1970
Comp.Anódico	0,0	136	430
Banho Original	170,8	220	890

No segundo ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.14, as condições operacionais foram as mesmas que anteriormente porém com tempo de 2 horas (ou seja, densidade de corrente de  $40\text{mA/cm}^2$ , volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 13V, pH inicial do banho 11 e agitação no compartimento anódico). Novamente tivemos de adicionar NaOH no compartimento anódico devido a formação de íons  $\text{H}^+$  e devido ao fenômeno de polarização por concentração. As reações dos eletrodos que ocorrem são as mesmas descritas no item 4.2.1.1. Obtivemos novamente 100% de recuperação de zinco, mas apenas 73% do zinco foi depositado no cátodo. Nesse ensaio, a oxidação do  $\text{CN}^-$  à  $\text{CNO}^-$  foi mais intensa.

Tabela 4.14 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistemas de EED de 2 compartimentos.

$$i = 40\text{mA/cm}^2 \quad t = 2\text{h.}$$

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	CIANETO (mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	44,9	178	1740
Comp.Anódico	0,0	116	460
Banho Original	170,8	220	850

No terceiro ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.15, as condições operacionais foram: densidade de corrente de  $40\text{mA/cm}^2$ , tempo de ensaio de 1 hora e 30 minutos, volume de solução de 100ml em cada compartimento, voltagem inicial de 12V, pH inicial do banho 11 e agitação no compartimento anódico. Obtivemos 100 % de recuperação de zinco. Novamente a oxidação do  $\text{CN}^-$  à  $\text{CNO}^-$  foi mais intensa.

Tabela 4.15 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistemas de EED de 2 compartimentos.

$i = 40\text{mA/cm}^2$   $t = 1\text{h } 30\text{ min.}$

SOLUÇÃO	ZINCO (mg/l)	CIANETO (mg/l)	HIDRÓXIDO(g/l)
Comp.Catódico	61,2	191	1730
Comp.Anódico	0,0	83	328
Banho Original	170,8	220	850

Observa-se que a velocidade de passagem do zinco pela membrana é maior do que a taxa de deposição, pois em 1h 30min todo o zinco já havia passado para o compartimento catódico.

Comparando-se as tabelas 4.13, 4.14 e 4.15 nota-se que quanto menor o tempo maior foi a oxidação do cianeto à cianato. Isto pode ser explicado tomando-se como referência o diagrama de equilíbrio entre espécies de cianeto (figura 4.10) e as reações anódicas que ocorrem (seção 4.2.1.1). No início do processo, o pH da solução original é 11; com o passar do tempo nota-se que o pH do compartimento anódico diminui devido à formação de íons  $\text{H}^+$  tendendo ao equilíbrio  $\text{CN}^- \leftrightarrow \text{HCN}$ . Nesse momento, a tensão sobe muito e para que não se forme HCN, adiciona-se NaOH subindo o pH da solução para 14 para que o equilíbrio  $\text{CN}^- \leftrightarrow \text{HCN}$  demore a se formar novamente. Com isso, o pH da solução se mantém por um período de tempo de aproximadamente 30 min, quando começa a decair novamente, necessitando-se novamente adicionar NaOH. Então, com menos tempo de ensaio (1h 30min) a adição de NaOH se dá poucas vezes, tendo-se uma parte maior do  $\text{CN}^-$  oxidada à  $\text{CNO}^-$  do que com tempos maiores, onde o equilíbrio  $\text{CN}^- \leftrightarrow \text{HCN}$  é o mais provável.

#### 4.2.3 Ensaio com as membranas catiônica e aniônica Selemion.

##### 4.2.2.3 Ensaio com célula de ED de 3 compartimentos.

As tabelas 4.16 e 4.17 mostram a variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistemas de 3 compartimentos, conforme mostra a figura 3.3 da seção 3.2.1.2.

No ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.16, as condições operacionais foram: densidade de corrente de  $40\text{mA/cm}^2$ , tempo de ensaio de 3 horas, volume

de solução de 100ml no compartimento intermediário e 100ml de água alcalinizada em cada um dos compartimentos catódico e anódico, voltagem inicial de 12V e agitação no compartimento intermediário.

Houve a necessidade de se adicionar NaOH no compartimento anódico quando a tensão subia para 70V devido a formação de íons  $H^+$  no ânodo e pelo fenômeno de polarização por concentração. Ao se adicionar 0.5ml de NaOH 6N, a tensão imediatamente diminuía para 12V, tendo-se então uma solução mais condutora e menos resistiva.

Nota-se pelos resultados obtidos na tabela 4.16, que obteve-se 100% de recuperação de zinco e 100% de deposição deste no cátodo.

Observa-se também que houve passagem dos íons  $CN^-$  e  $OH^-$  pela membrana aniônica em direção ao compartimento anódico.

Tabela 4.16 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistema de 3 compartimentos.

$i = 40mA/cm^2$        $t = 3h.$

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	CIANETO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	0,0	N.D	660
Comp.Intermed	0,0	177	315
Comp.Anódico	N.D	187	725
Banho Original	142,9	330	930

No segundo ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.17, as condições operacionais foram as mesmas que anteriormente, mas o tempo de ensaio foi de 2 horas.

Houve a necessidade de se adicionar NaOH no compartimento anódico quando a tensão subia para 70V devido a formação de íons  $H^+$  no ânodo e pelo fenômeno de polarização por concentração. Ao se adicionar 0.5ml de NaOH 6N, a tensão imediatamente diminuía para 12V, tendo-se então uma solução mais condutora e menos resistiva. Obteve-se 100% de recuperação de zinco.

Observa-se pelos resultados obtidos na tabela 4.17 que teve-se novamente 100% de recuperação de zinco e 100% de deposição deste no cátodo e que houve passagem dos íons  $CN^-$  e  $OH^-$  pela membrana aniônica em direção ao compartimento anódico.

Tabela 4.17 Variação da concentração de zinco, cianeto e hidróxido em sistemas de 3 compartimentos.

$$i = 40\text{mA/cm}^2 \quad t = 2\text{h.}$$

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	CIANETO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp. Catódico	0,0	N.D	543
Comp. Intermed.	0,0	83	410
Comp. Anódico	N.D	170	620
Banho Original	171,2	330	930

Comparando-se as tabelas 4.16 e 4.17 nota-se que na primeira não houve oxidação do  $\text{CN}^-$  à  $\text{CNO}^-$  no compartimento anódico e na segunda houve. As razões para isto são as mesmas explicadas para os resultados apresentados nas tabelas 4.13, 4.14 e 4.15.

A figura 4.15 mostra um esquema da passagem dos íons pelas membranas em sistema de ED de 3 compartimentos.

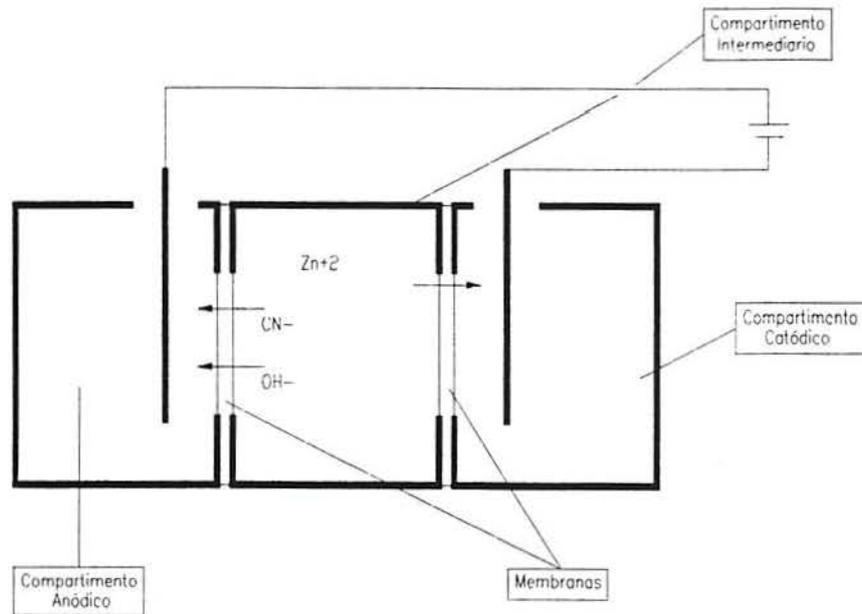


Figura 4.15 Esquema da passagem dos íons do banho de zinco alcalino médio cianeto pelas membranas em sistema de ED.

#### 4.2.3.2 Testes de Condutividade.

Do melhor resultado obtido nos ensaios de ED com célula de 3 compartimentos fez-se testes de condutividade cujos resultados estão mostrados abaixo.

Comp.Catódico: 31,7mS/cm

Comp.Anódico: 21,74mS/cm

Compart. Intermed: 4,52mS/cm

Banho Original: 11,84mS/cm

Observando-se os resultados de condutividade obtidos nota-se que a condutividade do compartimento catódico é bastante elevada. Isto se deve ao fato de que a condutividade em soluções alcalinas sem zinco é maior que em soluções alcalinas na qual o zinco está complexado ( $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ ).

Após o processo de ED, os íons  $\text{OH}^-$  saem do complexo  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  se dirigindo ao compartimento anódico, aumentando assim a condutividade deste.

De todos os ensaios realizados chega-se a conclusão que os ensaios realizados em célula de três compartimentos apresentam melhores resultados, comprovando ser mais eficiente para o processo de ED.

#### 4.3 Estudo do Banho de Zinco Alcalino sem Cianeto.

As soluções alcalinas de zinco foram testadas com os diferentes tipos de membranas catiônica (Nafion 417® e Selemion CMV®) e aniônica (Selemion AMP®) e com os diferentes tipos de células (2 e 3 compartimentos).

##### 4.3.1 Ensaio com a membrana catiônica Nafion 417.

###### 4.3.1.1 Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.

Para o banho de zincato, o tempo de ensaio foi mantido constante em 2 horas, e os resultados obtidos para a recuperação de zinco estão apresentados na figura 4.16.

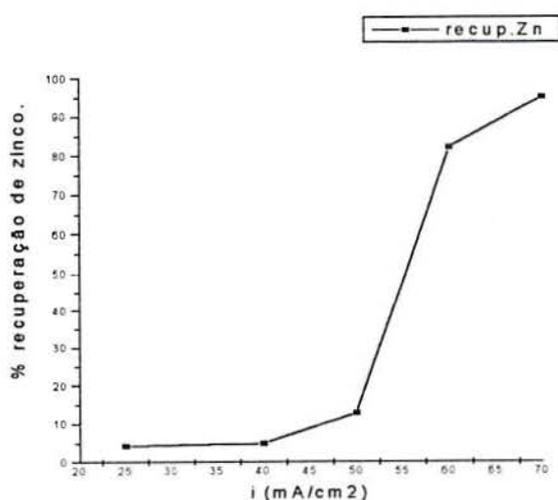


Figura 4.16- Porcentagem de recuperação de zinco em função da densidade de corrente aplicada para o banho de zincato.

Observa-se pela figura 4.16 que a porcentagem de recuperação de zinco só se torna significativa quando a densidade de corrente é superior a  $60\text{mA/cm}^2$ , por isso optou-se por densidades de corrente superiores a  $60\text{mA/cm}^2$ .

Os melhores resultados encontrados nos ensaios realizados com a membrana Nafion encontram-se abaixo nas tabelas 4.18 e 4.19.

No primeiro ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.18, as condições operacionais foram: densidade de corrente de  $60\text{mA/cm}^2$ , tempo de ensaio de 2 horas, volume de solução de 100ml em cada compartimento, agitação no compartimento anódico e pH inicial do banho 14. Obteve-se um depósito aderente de zinco no cátodo, com 82% de recuperação.

Pelos resultados obtidos, nota-se que houve uma diminuição de  $\text{OH}^-$  no ânodo, provavelmente isso se deve a acidificação que ocorre nesse compartimento durante a ED.

Tabela 4.18 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.

$i = 60\text{mA/cm}^2$        $t = 2\text{h}$ .

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	0,0	1440
Comp.Anódico	15,0	830
Banho Original	84,9	1820

No segundo ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.19, as condições operacionais foram: densidade de corrente de  $70\text{mA/cm}^2$ , tempo de ensaio de 2 horas, volume de solução de 100ml em cada compartimento, agitação no compartimento anódico e pH inicial do banho 14. Obteve-se 95% de recuperação, sendo que todo o zinco que atravessou a membrana catiônica foi depositado no cátodo sob forma de depósito aderente.

Tabela 4.19 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.

SOLUÇÃO	ZINCO(mg/l)	HIDRÓXIDO(mg/l)
Comp.Catódico	0,0	1600
Comp.Anódico	4,7	680
Banho Original	89,2	1820

Aqui também houve diminuição de  $\text{OH}^-$  no compartimento anódico devido, provavelmente à presença de  $\text{H}^+$  durante a eletrólise.

A figura 4.17 apresenta um esquema da passagem dos íons pela membrana catiônica no banho de zincato em sistema de 2 compartimentos.

Como se pode observar na figura, os cátions  $\text{Zn}^{+2}$  passam do compartimento anódico para o compartimento catódico através da membrana catiônica, mas os ânions  $\text{OH}^-$  permanecem no compartimento catódico. Os prótons  $\text{H}^+$  originados no compartimento anódico podem ter duas destinações: neutralizar os íons  $\text{OH}^-$  ou passar pela membrana, neutralizando também os ânions  $\text{OH}^-$  do compartimento catódico. Com isso pode-se explicar porque ocorre a diminuição do teor de  $\text{OH}^-$  no compartimento catódico.

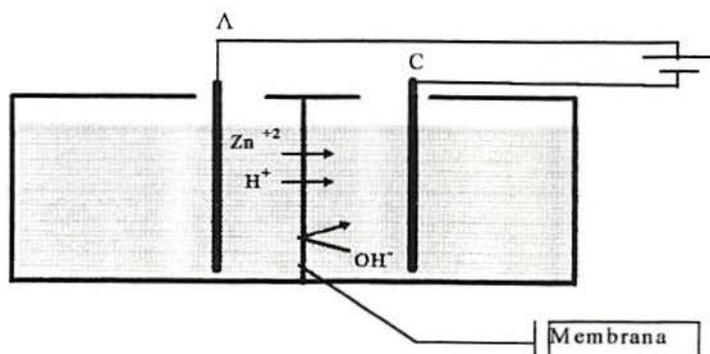
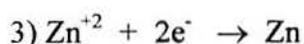
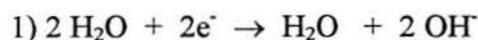


Figura 4.17 - Esquema da passagem dos íons pela membrana catiônica em sistema de EED de 2 compartimentos.

As reações que ocorrem nos eletrodos são:

Reações catódicas



Reações anódicas



Devido à formação de íons  $\text{H}^+$  no ânodo, conforme mostra a reação anódica 1, o pH do compartimento anódico tende a diminuir podendo formar hidróxidos insolúveis; em virtude disto, adicionou-se em todos os testes 0.5ml de NaOH 6N quando o pH diminuía para 11. Nota-se pelo diagrama de Pourbaix (figura 2.8 da seção 2.3.1) que a zona de formação do hidróxido de zinco está em torno de pH 11. As variações nas concentrações de  $\text{OH}^-$  nos compartimentos catódico e anódico são devidas às reações eletroquímicas.

#### 4.3.1.2 Testes de Condutividade.

Do resultado obtido na tabela 4.19 fez-se testes de condutividade cujos resultados encontram-se abaixo.

Comp.Catódico: 104,4mS/cm

Comp.Anódico: 4,09mS/cm

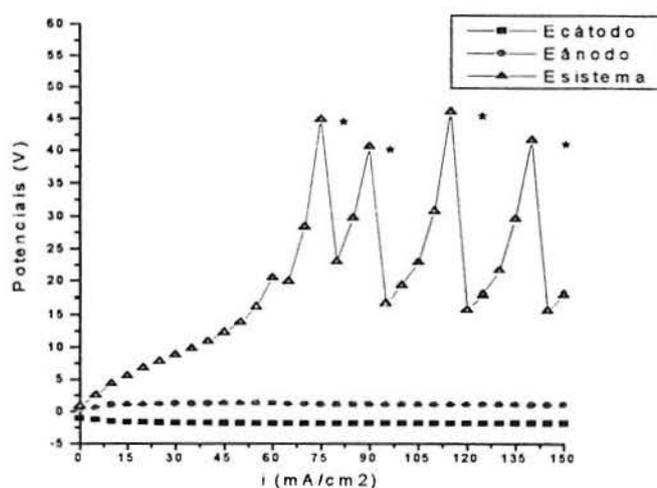
Banho Original: 6,5mS/cm

Como já visto para o banho de zinco alcalino médio cianeto, a condutividade no compartimento catódico é bastante elevada devido ao fato que soluções alcalinas sem zinco apresentam condutividade maior daquelas em que o zinco se encontra complexado ( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ).

No banho original, a maior parte dos íons  $\text{OH}^-$  está complexado com zinco, diminuindo a condutividade. Após a eletrólise, quando o zinco está depositado, os íons  $\text{OH}^-$  ficam livres, contribuindo para o aumento na condutividade.

#### 4.3.1.3 Curvas de Polarização Intensiostáticas.

As figuras 4.18, 4.19 e 4.20 abaixo mostram a variação dos potenciais do ânodo, cátodo e do sistema em função da densidade de corrente aplicada para o banho de zinco alcalino sem cianeto, não colocando-se agitação no sistema, com agitação no compartimento anódico e no compartimento catódico, respectivamente.



\* adição de 1 ml NaOH 6N.

Figura 4.18- Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente aplicada, sem agitação no sistema.

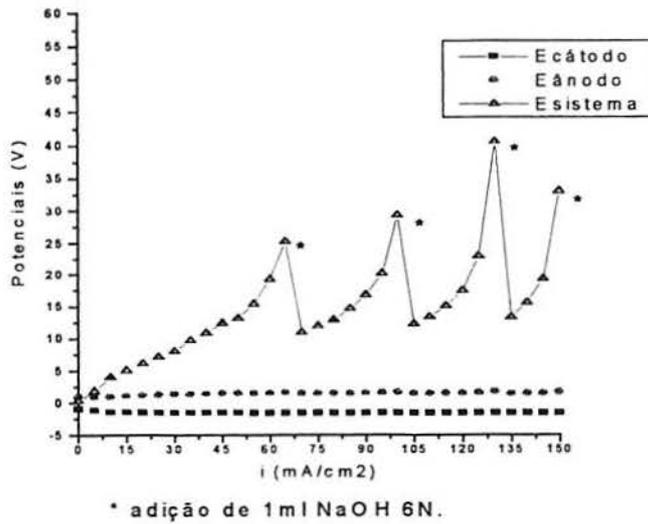


Figura 4.19 Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente aplicada, com agitação no compartimento anódico.

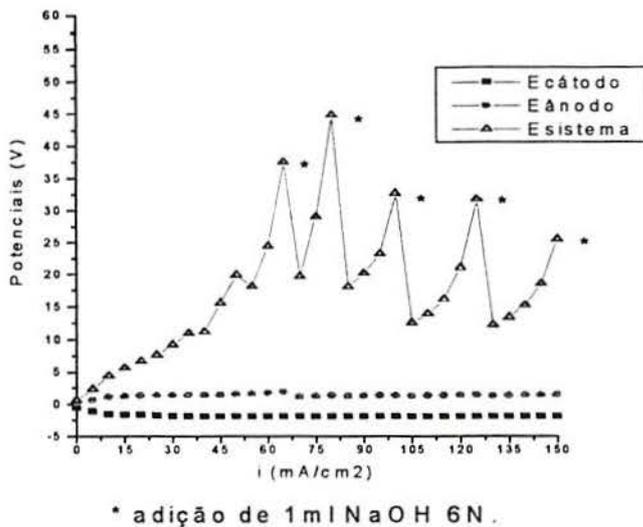


Figura 4.20 - Variação dos potenciais da célula em função da densidade de corrente aplicada, com agitação no compartimento catódico.

Observando-se as curvas 4.18, 4.19 e 4.20, nota-se que os potenciais do cátodo e do ânodo permanecem praticamente constantes durante todo o teste, enquanto que os potenciais do sistema sobem quase exponencialmente a partir de  $40 \text{ mA/cm}^2$  tendo-se a necessidade de se

adicionar NaOH ao compartimento anódico. Apesar disso, somente em densidade de corrente superior a  $40\text{mA/cm}^2$  o percentual de recuperação de zinco torna-se significativo (figura 4.16).

Quando se adiciona NaOH ao sistema, o potencial do sistema cai em torno de 40V instantaneamente; isto ocorre devido à resistência da solução se tornar menor e com isso diminuir também a influência do fenômeno de polarização por concentração.

Observa-se também que quando não se coloca agitação no sistema, o fenômeno de polarização por concentração rapidamente cresce no sistema, aumentando muito o potencial do sistema. Comparando-se as curvas 4.19 e 4.20 nota-se que a agitação no ânodo é mais eficiente para o sistema que a agitação no cátodo, pois o potencial do sistema aumenta mais lentamente.

#### 4.3.2 Ensaio com a membrana catiônica Selemion CMV.

##### 4.3.2.1 Ensaio com célula de EED de 2 compartimentos.

Os melhores resultados encontrados para a membrana Selemion encontram-se nas tabelas 4.20 e 4.21 mostradas abaixo.

No primeiro ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.20, as condições operacionais foram: densidade de corrente de  $70\text{mA/cm}^2$ , tempo de ensaio de 2 horas, voltagem inicial de 8V, agitação no compartimento anódico, volume de solução de 100ml em cada compartimento e pH inicial do banho 14. Obteve-se um bom depósito sobre o corpo de prova, tendo-se uma recuperação de zinco de 100%. A concentração de  $\text{OH}^-$  diminuiu no compartimento anódico devido à presença de íons  $\text{H}^+$  e a do compartimento catódico aumentou, em função da liberação de íons  $\text{OH}^-$  devido à deposição do  $\text{Zn}^{++}$ .

Tabela 4.20-Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistemas de EED de 2 compartimentos.

SOLUÇÃO	ZINCO (mg/l)	HIDRÓXIDO (mg/l)
Comp.Catódico	1,6	1824
Comp.Anódico	0,00	801
Banho Original	74,2	1701

No segundo ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.21, as condições operacionais foram as mesmas que anteriormente, mas com tempo de ensaio de 1 hora 30 minutos. Obteve-se 76.7% de recuperação de zinco nesse ensaio, sendo que todo o zinco que atravessou a membrana se depositou no cátodo.

Tabela 4.21 -Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de EED de 2 compartimentos.

$i = 70\text{mA/cm}^2$   $t = 1\text{h } 30\text{ min.}$

SOLUÇÃO	ZINCO (mg/l)	HIDRÓXIDO (mg/l)
Comp.Catódico	0,0	1741
Comp.Anódico	17,3	707
Banho Original	74,2	1701

As reações que ocorrem nos eletrodos são as mesmas apresentadas no item 4.3.1.1. Devido à formação de íons  $\text{H}^+$  como mostra a reação anódica 1 do item 4.3.1.1 acima, e também devido ao aumento da resistência da solução em consequência da polarização por concentração, teve-se a necessidade de se adicionar NaOH no compartimento anódico de ambos os testes. A agitação no ânodo colabora para que a polarização por concentração seja menor devido ao fato da dupla camada ficar menor, mas não impede que o fenômeno ocorra.

Observando-se os resultados obtidos com a membrana Selemion com os resultados obtidos com a membrana Nafion 417, nota-se que no banho de zincato o tempo necessário para recuperação de zinco é quase igual para ambas as marcas de membranas; com isso pode-se concluir que para esse banho pode-se usar qualquer uma das membranas que não haverá diferença.

#### 4.3.3 Ensaio com as membranas catiônica e aniônica Selemion.

##### 4.3.3.1 Ensaio com célula de ED de 3 compartimentos.

As tabelas 4.22 e 4.23 abaixo mostram a variação da concentração de zinco e hidróxido em sistemas de 3 compartimentos usando-se o processo de ED.

No primeiro ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.22, as condições operacionais foram: densidade de corrente de  $70\text{mA/cm}^2$ , tempo de ensaio de 2 horas,

voltagem inicial de 16V, volume de banho no compartimento intermediário de 100ml, volume de água alcalinizada em cada um dos compartimentos catódico e anódico de 100ml, pH inicial do banho 14 e agitação no compartimento intermediário.

Obteve-se nesse ensaio 100% de recuperação de zinco, sendo que todo o zinco se depositou no cátodo. Notou-se que a temperatura das soluções durante o processo aumentou de 25°C em todos os compartimentos para 64°C no compartimento intermediário, 54°C no compartimento anódico e 52°C no compartimento catódico.

Tabela 4.22 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de ED de 3 compartimentos.

$i = 70\text{mA/cm}^2$ $t = 2\text{h}$		
SOLUÇÃO	ZINCO (mg/l)	HIDRÓXIDO (mg/l)
CÁTODO	0,0	1811
COMP.INTERMED	0,0	460
ÂNODO	N.D	560
BANHO ORIGINAL	92,9	1665

No segundo ensaio, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.23, as condições operacionais foram as mesmas com exceção do tempo que diminuiu, ou seja, densidade de corrente de 70mA/cm<sup>2</sup>, tempo de ensaio de 1hora 30minutos, voltagem inicial de 18V, volume de solução no compartimento intermediário de 100ml, volume de água alcalinizada em cada um dos compartimentos anódico e catódico de 100ml.

Obteve-se 96 % de recuperação de zinco, sendo que todo o zinco se depositou no cátodo. Notou-se que a temperatura subiu durante o processo, mas menos do que no teste anterior. As temperaturas no final do ensaio foram: 58°C no compartimento intermediário, 48°C no ânodo e 50°C no ânodo.

Durante o processo houve a necessidade de se adicionar NaOH no compartimento anódico devido à formação de íons H<sup>+</sup> conforme mostrou-se na reação 1 do item 4.3.1.1

Tabela 4.23 Variação da concentração de zinco e hidróxido em sistema de 3 compartimentos.  
 $i = 70\text{mA/cm}^2$   $t = 1\text{h } 30\text{min.}$

SOLUÇÃO	ZINCO (mg/l)	HIDRÓXIDO (mg/l)
CÁTODO	0,0	1834
COMP.INTERMED	3,6	667
ÂNODO	N.D	448
BANHO ORIGINAL	92,9	1665

A figura 4.21 mostra a passagem dos íons pela membrana para o banho de zincato em sistema de 3 compartimentos.

Observa-se pela figura que os íons  $\text{Zn}^{++}$  saem do compartimento intermediário passando pela membrana catiônica e concentram-se no compartimento catódico, possibilitando sua deposição no cátodo. De mesmo modo, os íons  $\text{OH}^-$  saem do compartimento intermediário passando pela membrana aniônica e se concentram no compartimento anódico.

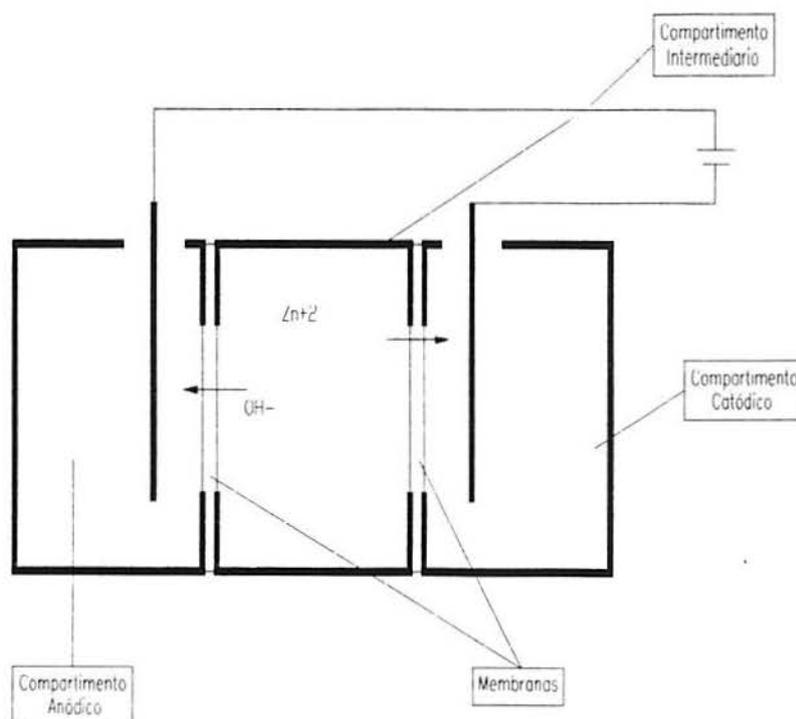


Figura 4.21- Esquema da passagem dos íons do banho de zincato pelas membranas em sistema de ED de 3 compartimentos para o banho de zincato.

#### 4.3.3.2 Testes de Condutividade.

Do resultado obtido na tabela 4.23 fez-se testes de condutividade cujos resultados estão mostrados abaixo.

Cátodo: 20,48mS/cm

Comp.Intermed.: 10,93mS/cm

Ânodo: 27,80mS/cm

Banho Original: 36,4mS/cm

Observando-se os resultados obtidos pode-se observar que: no compartimento intermediário que continha inicialmente o banho original a condutividade diminuiu bastante devido à saída dos íons zinco e hidróxido; no ânodo e cátodo que inicialmente continha apenas água alcalinizada a condutividade aumentou bastante devido a chegada dos íons, e no cátodo a condutividade só não é maior devido ao fato de que muitos dos íons zinco se depositam no corpo de prova.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que:

1. O processo de ED é viável para a recuperação de zinco proveniente de efluentes descartados pelas indústrias e desde que se observe as condições experimentais adequadas é possível ter um rendimento de 100% no processo de recuperação de zinco.
2. A membrana Selemion CMV é mais adequada ao processo de eletrodiálise para o banho de zinco ácido que a membrana Nafion 417, por necessitar menor tempo para recuperação de zinco.
3. Para os banhos alcalinos ambas as membranas apresentaram igual porcentagem de recuperação de zinco, por isso não há diferença no uso de uma ou outra membrana.
4. Para o processo de ED o sistema de 3 compartimentos mostrou ser mais adequado, por necessitar menor tempo para a recuperação de zinco e apresentar menor influência do fenômeno de polarização por concentração, independentemente do tipo de banho.
5. Dentre as membranas Selemion, a membrana catiônica CMV se mostrou bastante seletiva para o zinco, mas a membrana aniônica AMT mostrou ter seletividade diferente para cada ânion, pois nos banhos alcalinos a membrana aniônica dava prioridade de passagem ao ânion cianeto.
6. Ao se trabalhar com banhos alcalinos contendo cianeto é indispensável o acompanhamento do pH durante a ED para evitar a formação de HCN e também para monitorar a oxidação de  $\text{CN}^-$  a  $\text{CNO}^-$ .
7. A oxidação dos íons  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  e  $\text{CN}^-$  a  $\text{CNO}^-$  pode ser evitada utilizando-se a célula de 3 compartimentos com membranas catiônicas.
8. O zinco recuperado no compartimento catódico pode ser obtido sob forma metálica por eletrodeposição no cátodo, podendo ser utilizado em processos metalúrgicos convencionais.

## 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nos argumentos e conclusões obtidos nesse estudo, abrem-se diversas possibilidades de futuras investigações. Dentre estas, citamos:

- Estudar o processo de ED para outros metais tais como Cr, Ni, Cu, Cd, Sn, comumente presentes em efluentes de galvanoplastia.
- Estudar a oxidação do cianeto à cianato.
- Determinar o efeito de abrilhantadores nas membranas.
- Projetar uma planta piloto para a verificação, em maior escala, dos dados obtidos.
- Verificar o comportamento de outros tipos de membranas no processo de ED.
- Determinar através de dados cinéticos como ocorre a passagem dos complexos alcalinos de zinco pela membrana.

## APÊNDICE 1

### ANÁLISES QUÍMICAS

#### A. DETERMINAÇÃO DE ZINCO.<sup>38</sup>

##### a. Discussão Geral:

##### a.1 Princípio

O zinco forma um complexo azul com 2-carboxi-2-hidroxi-5-sulfoformazilbenzeno (zincon) em uma solução tamponada em pH 9.0. Outros metais pesados também formam complexos coloridos com zincon. Cianeto é adicionado para complexar zinco e metais pesados. Ciclohexanona é adicionada para libertar seletivamente o zinco do seu complexo cianeto, de modo a ser complexado com zincon para formar uma cor azul. Ascorbato de sódio reduz a interferência do manganês. A cor desenvolvida é estável exceto na presença de cobre.

##### a.2 Interferentes:

Os seguintes íons interferem em concentrações superiores às listadas:

Íon	mg/l
$\text{Cd}^{++}$	1
$\text{Al}^{+++}$	5
$\text{Mn}^{++}$	5
$\text{Fe}^{+++}$	7
$\text{Fe}^{++}$	9

Íon	mg/l
$\text{Cr}^{+++}$	10
$\text{Ni}^{++}$	20
$\text{Cu}^{++}$	30
$\text{Co}^{++}$	30
$\text{CrO}_4^{--}$	50

##### a.3 Concentração mínima detectável:

0.02mg de Zn/l.

##### b. Equipamento

Espectrofotômetro a 620 nm, com célula de percurso ótico de 1 cm ou maior.

##### c. Reagentes

##### c.1 Água livre de zinco:

Usar água redestilada ou deionizada para lavar os aparelhos e preparar as soluções e diluições.

c.2 Solução estoque de zinco:

Dissolver 1000mg de zinco metálico em 10ml de  $\text{HNO}_3$  1 + 1. Diluir e ferver para expelir óxidos de nitrogênio. Diluir a 1000ml. 1.00ml = 1.00mg de zinco.

c.3 Solução padrão de zinco:

Diluir 10.00ml da solução estoque de zinco a 1000ml. 1.00ml = 10.00microgramas de zinco.

c.4 Solução de ascorbato de sódio:

Dissolver 5g de ácido ascórbico em 4ml de NaOH 6N.

c.5 Solução de cianeto de potássio:

Dissolver 1.00g de KCN em aproximadamente 50ml de água e diluir a 100ml.

c.6 Solução tampão pH 9.0:

Dissolver 8.4g de NaOH em cerca de 500ml de água. Adicionar 31.0g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e agitar para dissolver. Diluir a 1000ml com água e misturar completamente.

c.7 Reagente de zincon:

Dissolver 100mg de zincon em 100ml de metanol. Como o zincon dissolve lentamente, agitar ou deixar por uma noite.

d. Procedimento:

d.1 Preparação da curva de calibração:

Adicionar 1.0; 3.0; 5.0; 8.0; 10.0 e 14.0ml de solução padrão de zinco, com microbureta, para uma série de balões volumétricos de 50ml previamente limpos. Seguir procedimento conforme descrito no item d.2 (abaixo), com cada balão.

Construir a curva de calibração (A x mg de Zn/50ml). A curva não passa por zero por causa do efeito de intensificação da cor da ciclohexanona no zincon.

d.2 Procedimento:

Pipetar, com pipeta volumétrica, 20 ml da amostra a ser analisada em dois balões volumétricos de 50ml previamente limpos.

Adicionar o seguinte, em seqüência, à cada solução e misturar completamente após cada adição:

- 0.4ml de solução de ascorbato de sódio
- 5.0ml de solução tampão de pH 9
- 2.0ml de solução de KCN
- 3.0ml de solução de zincon

Adicionar então a um dos balões 1.0ml de ciclohexanona e agitar por 15 segundos. Transferir porções de ambas as soluções para células de amostra. Usar a solução sem ciclohexanona para “zerar”o colorímetro. Ler e anotar a absorbância para a solução com ciclohexanona em 1 minuto.

e. Cálculo:

Regressão linear - Espectrograma 1

Elemento determinado: zinco

N	X (N)	Y (N)
1	0	0
2	0.01	0.08
3	0.03	0.211
4	0.05	0.334
5	0.08	0.538
6	0.10	0.656
7	0.14	0.871
8	0.20	1.126

Equação da reta:  $Y = 5.718532X + 4.096195E-02$

Coefficiente de correlação: 0.9955

$$C = \frac{Y - 0.0409619}{5.718532}$$

x = mg/l

C → ml (alíquota)

x → 1000ml

## B. DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE. <sup>38</sup>

### a. Discussão Geral

#### a.1 Princípio:

A alcalinidade é medida volumetricamente pela titulação da amostra d'água com ácido sulfúrico ou clorídrico 0.02N, em presença de um indicador adequado, e é expressa em termos de mg/l de  $\text{CaCO}_3$ .

A alcalinidade total, determinada na presença do indicador misto alanrajo de metila e índigo de carmin, mede os hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos.

### b. Aparelhagem

Bureta de 50 ml.

### c. Interferentes

Cloro residual interfere na determinação do ponto final. A interferência pode ser eliminada mediante adição de pequena quantidade de tiosulfato de sódio.

Matéria em suspensão deve ser eliminada.

### d. Limpeza do Material

Todo o material para análise de alcalinidade deve ser lavado com solução de HCl 1:1 e enxaguado com água destilada.

### e. Amostragem

A amostra deve ser coletada em frasco de polietileno e deve ser analisada até 24 horas após a coleta.

### f. Reagentes

#### f.1 Solução estoque 0.1N de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico

Diluir 2.8ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado ou 8.3ml de HCl concentrado ao volume de 1000ml.

#### f.2 Solução de ácido Sulfúrico ou ácido clorídrico 0.02N

Diluir 200ml da solução 0.1N a 1000ml com água destilada, livre de  $\text{CO}_2$ .

#### f.3 Solução de Carbonato de Sódio 0.02N.

Dissolver 1.060g de carbonato de sódio, previamente seco em estufa a 140°C durante uma hora, e levar ao volume de 1000ml com água destilada, livre de CO<sub>2</sub>.

Padronizar o ácido com esta solução.

#### f.4 Indicador Misto

Juntar uma parte de alaranjado de metila 0.1% em água com uma parte de índigo carmin 0.25% em água.

#### f.5 Tiosulfato de Sódio 0.1N

Dissolver 25g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 5 H<sub>2</sub>O e diluir a 1000ml com água destilada.

#### g. Procedimento

Tomar 1 ml da amostra em um frasco de Erlenmeyer, adicionar 50ml de água destilada e 3 gotas do indicador misto ou azul de bromofenol e titular com ácido sulfúrico ou clorídrico 0.02N até a mudança do tom azul para leve tom amarelo característico da viragem do indicador, o que se verifica em pH 4.1

#### h. Cálculo

1ml HCl 0.02N → 1mg de CaCO<sub>3</sub>

x ml x Fator → x

x → ml alíquota

y → 1000ml

y = mg/l CaCO<sub>3</sub>

### C. DETERMINAÇÃO DE CIANETO. <sup>38</sup>

O Standard Methods apresenta tratamentos preliminares da amostra para remoção de interferentes e conversão de todos os compostos de cianeto para íon simples CN<sup>-</sup>. A destilação é um processo importante porque não apenas isola cianetos da maior parte dos interferentes como converte a maior parte dos cianetos complexos em CN<sup>-</sup> simples. O íon CN<sup>-</sup> simples pode, então, ser determinado por titulação ou colorimetria. É possível omitir o processo de destilação quando sabemos que a amostra contém apenas cianetos de álcalis simples e está completamente livre de interferentes. O método de titulação deve ser usado para amostras com [CN<sup>-</sup>] > 1 mg/l e o colorimétrico para [CN<sup>-</sup>] < 1 mg/l. O método de titulação pode ser adaptado para altas concentrações de cianeto, aumentando-se a concentração da solução de

$\text{AgNO}_3$ , tomando-se amostras pequenas e diluindo-as antes da destilação ou tomando-se pequenas alíquotas do destilado e diluindo-as antes da titulação.

A parte referente à destilação da amostra foi omitida neste trabalho, pois como as soluções eram sintéticas, não havia a presença de interferentes.

## C.1 Titulação

### a. Discussão Geral

#### a.1 Princípio:

$\text{CN}^-$  é titulado com uma solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  para formar o complexo de cianeto solúvel  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Quando todo o  $\text{CN}^-$  foi complexado e um pequeno excesso de  $\text{Ag}^+$  foi adicionado, o excesso de  $\text{Ag}^+$  é detectado por um indicador sensível à prata, p-dimetilaminobenzalrodamina, o qual imediatamente muda de amarelo para salmão. O indicador é sensível a 0.1 mg/l de Ag. Se a titulação mostra  $[\text{CN}^-] < 1 \text{ mg/l}$ , outra alíquota é examinada colorimetricamente.

#### a.2 Interferentes:

Interferentes comuns na análise de cianeto incluem: sulfetos, íons de metais pesados, substâncias contribuindo com cor ou turbidez, agentes oxidantes, etc...

Os interferentes devem ser eliminados através da destilação.

#### a.3 Concentração mínima detectável:

0.1 mg/l de  $\text{CN}^-$ .

### b. Aparelhagem

Microbureta de 5 ml.

### c. Reagentes

#### c.1 Solução de hidróxido de sódio 1N

Dissolver 1.6g de NaOH em 1000ml de água destilada.

#### c.2 Solução de indicador:

Dissolver 0.02g de paradimetilaminobenzalrodamina em 100ml de acetona.

#### c.3 Solução de $\text{AgNO}_3$ padrão 0.1 N

Dissolver 17g de  $\text{AgNO}_3$  em 1000ml de água destilada. Padronizar com solução padrão de  $\text{NaCl}$  usando o método argentométrico com indicador de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

#### c.4 Solução de $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :

Dissolver 50g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  em um pouco de água destilada. Adicionar solução de Nitrato de Prata até que um precipitado vermelho definitivo se forme. Deixar parado por 12 horas, filtrar e diluir o filtrado a 1000ml com água destilada.

#### c.5 Solução de $\text{NaCl}$ padrão 0.014N:

Secar  $\text{NaCl}$  puro a  $140^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Pesar exatamente 824.1mg, dissolver em água destilada e completar a 1000ml.

#### d. Padronização de $\text{AgNO}_3$ :

Juntar 50ml de água destilada, 1ml de solução  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  e 25 ml de  $\text{NaCl}$  0.0141N. Titular essa solução com solução de  $\text{AgNO}_3$  até que a turvação branca de  $\text{AgCl}$  fique marrom avermelhada. O pH deve estar entre 7 e 10.

$$f \text{ AgNO}_3 = \frac{18.4}{\text{ml AgNO}_3 \text{ gastos}}$$

#### e. Procedimento

Se a destilação foi realizada, pegar uma alíquota do destilado sem ajuste de pH. Se não, ajustar o pH para  $> 11$  com solução de  $\text{NaOH}$  1N. Diluir a alíquota para 250ml e adicionar 0.5ml de indicador.

Titular com  $\text{AgNO}_3$  padrão para a troca de amarelo canário para salmão. Titular um branco contendo a mesma quantidade de álcali e água.

#### f. Cálculo

$$1 \text{ ml AgNO}_3 \text{ 0.1N} \rightarrow 5,2\text{mg CN}^-$$

$$x \text{ ml AgNO}_3 \times \text{fator} \rightarrow x$$

$$x \rightarrow \text{ml de alíquota}$$

$$y \leftarrow 1000\text{ml}$$

$$y = \text{mg/l CN}^-$$

## D. DETERMINAÇÃO DE CLORETO. <sup>38</sup>

Cloreto na forma de  $\text{Cl}^-$  é um dos principais ânions inorgânicos em água e efluentes de água. Em água potável, o gosto salgado produzido pelas concentrações de cloreto é variável e dependente da composição química da água. Algumas águas contendo  $250 \text{ mg Cl}^-/\text{l}$  podem ter um gosto salgado detectável se o cátion for sódio.

A concentração de cloreto é mais alta em efluentes do que na água porque a solução de cloreto de sódio é um composto comum da dieta e passa despercebido através do sistema digestivo.

O Standard Methods apresenta quatro métodos para a análise de cloreto. Escolheu-se o método argentométrico para análise pela simplicidade e reagentes disponíveis.

### a. Discussão Geral

#### a.1 Princípio

Em soluções neutras ou alcalinas o  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  pode indicar o ponto final de cloreto da titulação com nitrato de prata. O nitrato de prata é precipitado quantitativamente antes do vermelho do cromato de potássio ser formado.

#### a.2 Interferentes

Brometo, iodeto, e cianeto registram concentrações equivalentes de cloreto. Íons sulfeto, tiosulfato e sulfito interferem, mas podem ser removidos pelo tratamento com peróxido de hidrogênio.

### b. Aparelhagem

Erlenmeyer de 250 ml.

Bureta de 50 ml.

### c. Reagentes

#### c.1 Solução indicadora de $\text{K}_2\text{CrO}_4$

Preparação indicada no item c.4 da determinação de cianeto.

#### c.2 Nitrato de prata titulante 0.014N

Dissolver 3.27 g de  $\text{AgNO}_3$

#### c.3 Solução de Cloreto de Sódio 0.014N para padronização do $\text{AgNO}_3$ .

Preparação indicada no item c.5 da determinação de cianeto.

d. Padronização do  $\text{AgNO}_3$

e. Procedimento

Pegar uma alíquota de 100ml ou uma porção diluída a 100ml, Ajustando o pH das amostras entre 7 e 10 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaOH}$  se não estiverem neste alcance. Adicionar 1ml de solução indicadora  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  Titular esta solução com  $\text{AgNO}_3$  até a mudança de amarelo canário para marrom avermelhado. Titular um branco contendo 100ml de água destilada e 1ml de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

f. Cálculo

$$\text{mg/l Cl}^- = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{\text{ml de amostra}}$$

Onde:

A = Volume gasto na titulação da amostra

B = Volume gasto na titulação do branco

N= Normalidade do  $\text{AgNO}_3$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUNDSTROM, D.W.; KLEI, H.E. **Wastewater Treatment**. Practice Hall, 1979. Cap.10: Membrane separation process, p.274-298.
  
2. BIRKETT, J.D. Electrodialysis. In BERKOWITZ, J.B.; FUNKHOUSER, J.T.; STEVES, J.J. **Unit operations for treatment of hazardous industrial wastes**. Noyes Data Corporation, 1978. Cap.2, p. 406-420.
  
3. STRATHMANN, H. **Electrodialysis state of the art**. Membr. Proc. Indo-EC Workshop 1991. Oxford & IBH, New Delhi, p.25-69.
  
4. AUDINOS, R. Liquid waste concentration by electrodialysis. In: LI, N.N.; CALO, J.M. (ED.) **Separation and purification technology**. Marcel Dekker, 1992. Cap.8, P.229-301.
  
5. ITOI, S. **Electrodialysis of effluents from treatment of metallic surfaces**. Desalination, v.28, p.193-205, 1979.
  
6. CARTWRIGHT, P.S. **Zero discharge/ water reuse - The opportunities for membrane technologies in pollution control**. Desalination and Water Re-Use, v.3, Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Symposium, Malta, p.225-241, 1991.
  
7. ENOCH, G.D.; TIGCHELAAR, P.; NIET, J. et al. **Investigations with electrodialysis reversal for the treatment of surface water to make-up water**. Separation Science and Technology, v.25, n.13- 15, p.1387-1406, 1990.
  
8. JACKSON, C.; COOKE, B.A.; WOODHALL, B.J. et al. Diaphragms and electrolytes. In: KUHN, A.T. **Industrial electrochemical process**. Amsterdam: Elsevier publishing company, 1971, Cap.15, p.575-597.
  
9. RAUTENBACH, R.; ALBRECHT R. et al. **Membrane Process**. [S.l.] John Wiley & Sons, 1988. Cap.11: Electrodialysis, p.333-362.

10. ALDRICHIMICA ACTA. Nafion resins - versatile heterogeneous catalysis. v.19, n.3, p.76, 1986.
11. ASAHI GLASS CO. Selemion ion exchange membranes. Catálogo comercial, 1984.
12. GAVACH, C. L'electrodialyse 1: Principes. R.F.OE<sub>2</sub> n.137, p.53-57, juil./ôût. 1992.
13. APPLGATE, L.E. Membrane Separation process. Chemical engineering, v.91, n.12, p.74-88, June 1984.
14. MANDERSLOOT, W.G.B; HICKS, R.E. et al. Concentration polarization on ion exchange resin membranes in electroalytic demineralization. I & C process design and development, v.4, n.3, p.304-308, 1965.
15. SOLT, G.S. Electrolysis. In: KUHN, A.T. Industrial electrochemical process. Amsterdam: Elsevier publishing company, 1971, Cap.12, p.467-496.
16. WEINER, S.A. ; RAPIER, P.M. ; BAKER, W.K. Polarization characteristics of eletrodialytic demineralization. I & E C process design and development, v.3, n.2, april, 1964.
17. JUDD, S.J. ; SOLT, T.W. Polarization and back e.m.f. in electrolysis. Journal of applied electrochemistry, v.23, p.1117-1124, 1993.
18. MANDERSLOOT, W.G.B.; KOEN, J.et al. Tapered flow path and concentration polarization in electroalytic demineralization. I & E C process design and development, v.4, n.3, july, 1965.
19. HUANG, T.C ; YU,I.Y. ; LIN, S.B. Ionic mass transfer rate of CuSO<sub>4</sub> in electrolysis. Chemical engineering science,v.38, n.11, p.1873-1879, 1983.
20. KATAOKA,T. ; MIYOSHI,H. ; FUKOMOTO, T. et all. A method for estimating the limiting current density in electrolysis. Separation Science and Technology, v.23, p.585-600, 1988.

21. AUDINOS,R. **Determination du courant limite d'electrodialyse par conductivite pour les faibles nombres de reynolds. Cas des solutions de tartrate acide de potassium.** Electrochemica Acta, v.25, p.405-410, 1979.
22. AUDINOS,R. **Determination du courant limite d'electrodialyse par conductivite pour les faibles nombres de reynolds. Cas des solutions de tartrate acide de potassium.** Electrochemica Acta, v.25, p.405-410, 1979.
23. GERING, K.L.; SCAMEHORN, J.F. **Use of electro dialysis to remove heavy metals from water.** Separation Science and Technology, v.23, n.14&15, p.2231-2267, 1988.
24. BERNARDES, A.M. **Processo simplificado de Tratamento de Efluentes Líquidos de Zincagem Eletrolítica Contendo Soluções de Cianeto.** Porto Alegre, 1989. 170p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
25. PURDY, G.; ZAVODZINSKI, C.; SMITH, B. et al. **The application of electro dialysis to extend the lifetime of comercial electroplating baths.** Separation science and technology, v.30, n.7-9, p.1951-1960, 1995.
26. ANDRÉS, L.J.; RIERA, F.A.; ALVAREZ, R. et al. **The application of electro dialysis to the selective separation of anions in a zinc electrolytic process.** Récents progrès en génie des procédés, v.20, n.6, p.471-476, 1992.
27. WISNIEWSKA, G.; WINNICKI, T. **Electrodialytic desalination of effluents from zinc-coating process: Removal of Zn<sup>+2</sup> and Cl<sup>-</sup> ions from model solutions.** Desalination and water re-use, v.4, Proceedings of the 12<sup>th</sup> international symposium, Malta, p.163-176, 1991.
28. POURBAIX, M. **Atlas d'équilibres éleetrochimiques.** Paris, Gauthier-Villars, 1963. 644p. p.407-413.
29. CABISTANI,D.E. **Estudo de aditivos comerciais para banhos com e sem cianeto na eletrodeposição de zinco.** Porto Alegre, 1994, 199p. Dissertação (Mestrado em

- Engenharia) -Escola de Engenharia, curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
30. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE. **Curso de galvanoplastia.** 4.ed. São Paulo, 1995.
  31. CREUTZ, H.G.; MARTIN,S. et al. **Zinc plating: Present technology and future trends.** Plating and surface finishing, v.62, n.7, p.681-686, July, 1975.
  32. ZOPPAS, J. **Contribuição ao estudo da influência do cianeto em soluções alcalinas para eletrodeposição de zinco.** Porto Alegre,1982,142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -Escola de Engenharia, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.
  33. CACHET, C.; SAIDANI, B.; WIART, R. et al. **The behavior of zinc electrode in alkaline electrolytes -I- A kinetic analysis of cathodic deposition.** Journal of the electrochemical society, v.138, n.3, 1991.
  34. CACHET, C.; STRODER,U.; WIART, R. et al. **The kinetics of zinc electrode in alkaline zincate electrolytes.** Electrochimica Acta.
  35. PUSHPAVANAM, M.; SHENOI, B.A. et al. **Electrodeposition of zinc from a cyanide-free, near-neutral electrolyte.** Metal finishing, p.69-71, 1980.
  36. LOWENHEIM, F.A. **Modern electroplating.** John Wiley e Sons, 2ed, 1971.
  37. GEDULD, H. **A survey of zinc plating-Part 1 standard and medium cyanide baths.** Metal finishing, p.29-33, 1975.
  38. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 16.ed. Washington, 1985.