TATIANA SCARAZZATO

Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodiálise

São Paulo
2013

TATIANA SCARAZZATO

Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodialise

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
como requisito parcial para obtenção do
título de mestre em engenharia

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Denise Croce
Romano Espinosa

São Paulo
2013

Scarazzato, Tatiana

Tratamento de efluente contendo HEDP por eletrodialise / T. Scarazzato. --São Paulo, 2013.

114 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Efluentes (Tratamento) 2.Eletrodialise I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Aos meus queridos tios José Roberto e Antônio Eduardo.

AGRADECIMENTOS

À orientadora Prof. Dr. Denise Croce Romano Espinosa, pelo auxílio em todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, por me aceitar como integrante de seu grupo e por todos os ensinamentos compartilhados.

À Dra Daniella Cardoso Buzzi, pelo empenho, colaboração, paciência e pelas sugestões e críticas construtivas que colaboraram para o andamento do trabalho.

À Prof. Dr. Zehbour Panossian pelas sugestões, conselhos e ensinamentos que muito auxiliaram nas etapas do trabalho.

A todos os graduandos e pós-graduandos do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX) da Escola Politécnica da USP, pelos momentos que passamos juntos nos últimos anos.

Aos docentes, graduandos e pós-graduandos do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Prof. Dr. Andréa Moura Bernardes, Prof. Dr. Jane Zoppas Ferreira, Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit, Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Dr. José Luis Xavier, Eng. Martin Bischoff, MSc. Carolina de Moraes da Trindade, MSc. Tatiane Benvenuti e Gustavo Haubert.

À minha amiga e vizinha de mesa Natalia por todas as experiências compartilhadas.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos funcionários e amigos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

À minha família, pelo apoio incondicional.

RESUMO

Em processos de eletrodeposição, substâncias à base de cianeto são empregadas como complexantes e portadores do metal a ser depositado. Entretanto, a toxicidade associada ao cianeto e a evolução das legislações ambiental e trabalhista impulsionaram a exploração de matérias-primas alternativas aos sais cianídricos. Um estudo desenvolvido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas avaliou a modificação de um banho comercial isento de cianeto para processos de deposição de cobre em substratos de Zamac. Neste estudo, foi utilizado um banho à base do ácido 1, hidroxietano-1,1- difosfônico, ou HEDP, um composto orgânico capaz de formar complexos estáveis com íons metálicos. Para viabilizar a substituição do cianeto pelo HEDP, deve-se consolidar uma metodologia para o tratamento do efluente gerado nas operações que o envolvam. A técnica de eletrodiálise surge como uma alternativa considerada limpa, que dispensa mudanças de fase e adição de produtos químicos ao processo. O método consiste na utilização de membranas íon-seletivas para promover a separação de espécies iônicas entre soluções utilizando a diferença de potencial elétrico entre dois pólos como força motriz. Neste trabalho, avaliou-se a aplicação da eletrodiálise no tratamento de um efluente galvânico à base de HEDP. Foram utilizadas soluções sintéticas simulando as águas de lavagem de um banho toque composto por complexos de cobre e HEDP. A construção das curvas de polarização permitiu a determinação da densidade de corrente limite a ser empregada na eletrodiálise. Nos ensaios de eletrodiálise, foi avaliada a extração percentual dos íons de cobre e de HEDP das soluções sintéticas. As membranas utilizadas também foram analisadas para investigação de possíveis alterações estruturais. Os resultados mostraram extração de até 99,7% de cobre e 94,4% de HEDP, possibilitando o reaproveitamento das soluções tratadas nos tanques de lavagem e, simultaneamente, a reutilização dos íons extraídos, compensando perdas por arraste. As análises químicas comprovaram a presença de complexos aniônicos formados entre o cobre e o HEDP. A alteração na acidez do meio permite a separação deste complexo e a recuperação de cobre e de HEDP em compartimentos separados. As análises realizadas por MEV/EDS mostraram a presença de picos de cobre e fósforo nas superfícies das membranas. A avaliação feita por um processo de lixiviação indicou a ocorrência de depósitos nas superfícies das membranas. Os incrementos na acidez das soluções finais indicam recuperação do HEDP e as análises de foto-oxidação do ácido orgânico apontaram degradação inferior a 7% nos ensaios avaliados.

Palavras-chave: eletrodiálise, HEDP, galvanoplastia, água de lavagem.

ABSTRACT

In electroplating processes, cyanide-based substances are used as complexing agents and as raw materials in form of metal salts. However, the toxicity associated with cyanide and the evolution of environmental and employment laws have been promoting research for the development of new raw materials in electroplating processes. A study conducted at the Institute for Technological Research evaluated the modification of commercial cyanide –free bath for processes of copper coating on zinc alloys. In the performed study, a new alkaline copper bath was formulated using 1 hydroxyethane-1, 1 – diphosphonic, or HEDP, an organic compound known for forming stable complexes with metal ions. To support the replacement of cyanide, it becomes necessary to consolidate a methodology for treatment of the wastewaters generated by operations involving HEDP. Electrodialysis is considered a clean technology which dispenses phase changes and the addition of chemicals to the treatment process. The method consists in the use of ion-selective membranes to promote the separation of ionic species from solutions, using as driving force the difference of electrical potential between two electrodes. In this study the application of electrodialysis in the treatment of electroplating wastewaters containing HEDP was evaluated. Synthetic solutions were prepared, simulating the rinsing water from a bath composed of copper and HEDP complexes. The construction of the current-voltage-curves allowed the determination of the limiting current density applied in the electrodialysis stack. During electrodialysis, the percentage of extraction of copper and HEDP from synthetic solutions were evaluated. The membranes used were analyzed to investigate possible structural changes. The results showed extracting rates up to 99,7% copper and 94,4% HEDP, allowing the reuse of solutions in rinse steps and simultaneously reuse of copper and HEDP ions to compensate drag-out losses. Chemical analysis confirmed the presence of anionic complexes formed between copper and HEDP. The decrease of pH allows the separation of these complexes and the recovery of copper and HEDP in separate compartments. The results of SEM/EDS analysis of membranes showed the presence of peaks of copper and phosphorus. The analysis made by a leaching process showed the occurrence of deposits on the membranes surface. The increases in acidity of the final solutions indicate recovery of HEDP and the photo-oxidation analysis indicated degradation of the organic acid under 7% in evaluated samples.

Keywords: electrodialysis, HEDP, electroplating, rinse waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapa do processo de cromagem decorativa de rodas automotivas	18
Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica	20
Figura 3 - Cromagem decorativa da peça frontal da grelha do automóvel Mercedes 170 V	21
Figura 4 – Tanque de lavagem em cascata	26
Figura 5 - Espécies de cianeto em solução aquosa em função do pH	30
Figura 6 - Estrutura do HEDP	33
Figura 7 - Diagrama de espécies do HEDP	36
Figura 8 - Diagrama de espécies de HEDP em solução 0,5 M, onde o ânion HEDP é representado pela consoante L	37
Figura 9 - Diagrama das concentrações dos complexos de cobre formados com o HEDP em função do pH no banho toque. O ânion HEDP é representado pela consoante L	38
Figura 10 - Configuração de célula de ED com n compartimentos	41
Figura 11 – Membrana trocadora de cátions	42
Figura 12 - Curva de polarização para uma membrana catiônica. A densidade de corrente limite é representada pela reta horizontal denominada I_{lim}	47
Figura 13 - Aspecto visual das membranas HDX 200 (a) e HDX 100 (b).	52
Figura 14 - Disposição das membranas utilizada na célula de eletrodialise. Os íons M^+ correspondem aos cátions e os íons Y^- , aos ânions das soluções.	53
Figura 15 - Configuração experimental adotada para os ensaios de eletrodialise....	54
Figura 16 – Esquema de montagem dos filamentos de platina nas faces da membrana trocadora de cátions (MTC) e da membrana trocadora de ânions (MTA).	55
Figura 17 - Representação esquemática da metodologia utilizada.....	57
Figura 18 - Curvas de polarização para a membrana aniônica em triplicata.	64
Figura 19 - Curvas de polarização para a membrana catiônica em triplicata.....	64
Figura 20 - Representação esquemática dos experimentos realizados para avaliação da influência do tempo (linhas tracejadas) e do modo de ensaio (linhas cheias).	66
Figura 21 - Extração percentual de cobre no decorrer dos ensaios durante 8,5 h. ..	69
Figura 22 - Extração percentual de cobre no decorrer dos ensaios durante 10,5 h. 69	

Figura 23 - Extração percentual de HEDP nos ensaios potencioestáticos e galvanostáticos.....	70
Figura 24 - Influência do aumento no tempo de ensaio na extração percentual de cobre e HEDP.....	71
Figura 25 - Concentração de cobre nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).....	73
Figura 26 - Concentração de HEDP nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).....	73
Figura 27 - Diagrama de espécies iônicas construído no programa Hydra-Medusa para as soluções sintéticas alcalinas.....	74
Figura 28 - Diagrama de espécies iônicas e complexos de cobre formados na solução sintética acidificada. O diagrama foi construído com auxílio do programa Hydra-Medusa.	75
Figura 29 - Diagrama de espécies iônicas de HEDP na solução sintética acidificada. O diagrama foi construído com auxílio do programa Hydra-Medusa.	76
Figura 30 – Extração percentual de cobre da solução de trabalho no decorrer do ensaio em meio ácido, GHCT10.5.....	77
Figura 31 - Concentração de cobre nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).....	78
Figura 32 - Concentração de HEDP nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).....	78
Figura 33 - Concentração de sulfato nas amostras iniciais e finais do ensaio GHCT10.5.....	79
Figura 34 – Diagrama de espécies iônicas construído no programa Hydra-Medusa para a solução sintética do ensaio GHCT10.5. Em destaque, a região de pH 2.	80
Figura 35 - Concentração de cobre na solução sintética no decorrer do ensaio GOHSK.....	82
Figura 36 - Concentração de HEDP na solução sintética no início e ao término do ensaio GOHSK.	82

Figura 37 - Concentração de cobre na solução sintética no decorrer do ensaio GHSK.....	85
Figura 38 - Concentração de HEDP em todos os compartimentos no início e ao término do ensaio GHSK.	85
Figura 39 - Concentração de sulfato no início e ao término do ensaio GHSK, para todos os compartimentos.....	87
Figura 40 - Extração percentual de sulfato e HEDP no decorrer do ensaio GHSK...	88
Figura 41 - Curvas de titulação das soluções finais do compartimento concentrado de ânions para os ensaios avaliados.....	93
Figura 42 – Solução sintética antes (a) e após (b) a eletrodialise.....	95
Figura 43 - Aspecto das membranas HDX 200 e HDX 100 novas (a) e (b) e após 60 dias imersas no eletrólito (c) e (d).	96
Figura 44 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana aniônica nova. A área demarcada em amarelo corresponde à trama da matriz polimérica.	97
Figura 45 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica nova. A área demarcada em amarelo corresponde à trama da matriz polimérica.	97
Figura 46 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana aniônica após 60 dias de imersão no eletrólito. A indicação corresponde a uma região onde houve degradação da membrana.....	98
Figura 47 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica após 60 dias de imersão no eletrólito. A indicação corresponde a uma região onde houve degradação da membrana.....	98
Figura 48 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica com face voltada para ânodo. A região destacada representa uma incrustação.	99
Figura 49 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica com face voltada para o concentrado de cátions.	100
Figura 50 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana aniônica com face voltada ao concentrado de ânions.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de exposição ocupacional ao cianeto e seus sais ^{[44]; [45]}	31
Tabela 2 - Parâmetros e composição do banho a base de HEDP ^[13]	34
Tabela 3 - Composição do eletrólito e da solução de trabalho que simula águas de lavagem do banho de cobre a base de HEDP.	51
Tabela 4 - Características das membranas catiônica (HDX100) e aniônica (HDX200) ^[106]	52
Tabela 5 - Periodicidade de retirada de alíquotas para análise química.....	56
Tabela 6 - Parâmetros aplicados em cada ensaio de eletrodialise.	60
Tabela 7- Caracterização das soluções de trabalho.	63
Tabela 8 - Parâmetros avaliados durante os ensaios de eletrodialise.	67
Tabela 9 - Comparativo dos parâmetros monitorados durante os ensaios GOHCT10.5 e GOHCT10.5D	72
Tabela 10 - Parâmetros analisados durante o ensaio em meio ácido.....	76
Tabela 11 - Variação dos parâmetros avaliados durante os ensaios em meio alcalino (GOHSC e GOHSCD).....	81
Tabela 12 - Concentração de cobre e HEDP no início e término do ensaio GOHSCD em todos os compartimentos.....	83
Tabela 13 - Variação dos parâmetros avaliados durante os ensaios em meio ácido (GHSK e GHSKD).	84
Tabela 14- Concentração de cobre e HEDP no início e término do ensaio GHSKD em todos os compartimentos.....	86
Tabela 15 - Balanço de massa de sulfato no ensaio GHSK.....	88
Tabela 16 - Resumo dos resultados dos experimentos de eletrodialise.	89
Tabela 17 - Relação das membranas utilizadas no ensaio GHSKD.	90
Tabela 18 - Variação na massa das membranas após imersão em HNO ₃ 1M.	91
Tabela 19 - Análise química e balanço de massa de cobre e HEDP para a montagem do ensaio GHSKD.	91
Tabela 20 - Incrementos de acidez nos compartimentos concentrados de ânions antes e depois da ED.	92
Tabela 21 - Caracterização das soluções finais.....	94

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CVC	Curva voltagem-corrente
DTPMP	Ácido dietilenotriaminopentametilenofosfônico
ED	Eletrodiálise
EDS	Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EDTMP	Ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico
GCL	Camada de Gouy-Chapman
HDL	Dupla camada de Helmholtz
HDTMP	Ácido hexaetilenodiamina-tetra-metilenofosfônico
HEDP	Ácido 1, hidroxietano-1,1-difosfônico
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTA	Membrana trocadora de ânions
MTC	Membrana trocadora de cátions
NBR	Norma brasileira
NTMP	Ácido nitrilotrimetilenofosfônico
NR	Norma Regulamentadora
PBTC	Ácido fosfobutano tricarboxílico
POA	Processos Oxidativos Avançados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	Indústria galvânica	18
3.1.1	Princípios da eletrodeposição	19
3.1.2	Revestimentos de cobre e a deposição por deslocamento galvânico	22
3.1.2.1	Revestimentos de cromo decorativo	22
3.1.2.2	Deposição por deslocamento galvânico	23
3.1.2.3	Banhos toque	24
3.2	Efluentes provenientes de processos galvânicos	24
3.2.1	Águas de lavagem	24
3.2.2	Efluentes concentrados	27
3.2.3	Tratamentos convencionais de efluentes galvânicos	27
3.3	Cianeto	29
2.3.1	Substituição do cianeto em processos galvânicos	31
3.4	Ácido 1, hidroxietano-1,1-difosfônico	32
3.4.1	Desenvolvimento de eletrólitos a base de HEDP	33
3.4.2	Caracterização do eletrólito a base de HEDP e de efluentes de banhos de cobre alcalinos	34
3.4.3	Espécies iônicas do HEDP	35
3.4.4	Tratamento de efluentes contendo HEDP	38
3.4.5	Propriedades fotodegradativas do HEDP	40
3.5	Eletrodiálise	41
3.5.1	Membranas íon-seletivas	42
3.5.2	Transporte iônico	43

3.5.3	Fouling e scaling nas membranas	45
3.5.4	Polarização por concentração	46
3.5.5	Determinação da densidade de corrente limite	47
3.5.6	Eletrodiálise no tratamento de efluentes de eletrodeposição	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	Soluções de trabalho	51
4.2	Membranas íon-seletivas	51
4.3	Célula de eletrodiálise	53
4.4	Curvas corrente-voltagem ou curvas de polarização	55
4.5	Ensaio de eletrodiálise	56
4.5.1	Influência do modo de ensaio	57
4.5.2	Influência do tempo de ensaio	58
4.5.3	Influência do pH	58
4.5.4	Resumo dos ensaios de eletrodiálise	59
4.6	Análises	60
4.6.1	Concentração de HEDP	60
4.6.2	Análises de cobre e potássio	60
4.6.3	Análise de sulfato	61
4.6.4	Análise de cloreto	61
4.6.5	Avaliação de depósitos de cobre e HEDP nas membranas	61
4.6.6	Ensaio de acidez	61
4.6.7	Análise de degradação do HEDP	62
4.6.8	Avaliação das membranas	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	Soluções de trabalho	63
5.2	Curvas de polarização e determinação da densidade de corrente limite	64
5.3	Eletrodiálise	65

5.3.1	Reações nos eletrodos	66
5.3.2	Influência do modo de ensaio na extração percentual	68
5.3.3	Influência do tempo de ensaio na extração percentual	71
5.3.4	Transporte de íons	73
5.3.5	Influência do pH da solução sintética	75
5.3.5.1	Extração percentual no ensaio em meio ácido	77
5.3.5.2	Estudo da influência do pH da solução sintética pela avaliação da condutividade	80
5.4	Análises	89
5.4.1	Avaliação de depósitos de cobre e HEDP nas membranas	89
5.4.2	Análise de degradação do HEDP	92
5.4.3	Ensaio de acidez	92
5.4.4	Caracterização da solução sintética tratada	93
5.5	Análises das membranas	95
5.5.1	Imersão das membranas no eletrólito	96
5.5.2	Análise das membranas utilizadas nos ensaios	99
6	CONCLUSÕES	102
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1 INTRODUÇÃO

A água é a substância inorgânica fundamental para manutenção da vida na Terra. Do volume total disponível no planeta, 0,024% é constituído por água doce superficial, a forma mais simples e direta para abastecimento domiciliar e industrial ^[1]. Estima-se que, nos últimos cem anos, a demanda por água no mundo aumentou seis vezes ^[2]. Por causa de sua abundância aliada às propriedades físicas e químicas, é empregada na indústria como matéria-prima principal ou auxiliar, fluido de aquecimento e arrefecimento, para combate a incêndio, consumo humano, rega de áreas verdes e em subprodutos gerados pelos processos ^{[3]; [4]}.

A qualidade e quantidade de água necessária em uma indústria dependem do ramo de atividade e da capacidade de produção, respectivamente. A produção de uma tonelada de papel branco, por exemplo, consome entre 15 a 20 m³ de água. Já o consumo para manufatura de um pneu chega a 190 m³ ^[3]. Águas com diferentes níveis de qualidade podem ser utilizadas em uma mesma instalação em aplicações específicas ^[4]. Após o uso, a água conterá componentes que alteram suas características, de forma que não poderá ser reutilizada sem um pré-tratamento ^[3]. As substâncias presentes podem atingir concentrações consideradas tóxicas para os seres vivos ou persistirem no meio ambiente com efeitos remanescentes, mesmo depois de cessadas as emissões ^[5].

No Brasil, a Lei n° 9433/1997 ^[6] estabelece como objetivo assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água e propõe o enquadramento dos corpos hídricos em classes, de acordo com os usos predominantes da água ^[7]. As principais regulamentações para esse enquadramento são as resoluções n° 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e n° 91/2008 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH). A resolução CONAMA n° 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para seu enquadramento, estabelecendo condições e padrões de lançamento de efluentes ^[7].

Nos setores de acabamento superficial de peças, os contaminantes presentes nos efluentes e o tipo de tratamento necessário são determinados em função do tipo de operação ^[8]. Em geral, indústrias de galvanoplastia empregam tratamentos convencionais que combinam a redução do cromo hexavalente, a oxidação do cianeto e precipitação química. Esta última etapa promove reações com os compostos solúveis para produzir um precipitado insolúvel, removido

posteriormente por separação física. O lodo gerado é desidratado por filtros tipo prensa ^[9]. Em virtude dos produtos utilizados, como desengraxantes, decapantes, sais cianídricos e metais como cromo, chumbo e níquel ^[10], os lodos de galvanoplastia são classificados como resíduo Classe I (perigosos), conforme a norma brasileira (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 10004/2004 ^[11].

Nesse nicho industrial, apesar da variedade de substâncias químicas utilizadas no fluxo produtivo, somente uma fração dos elementos é incorporada diretamente aos produtos acabados. Como consequência, uma parcela das matérias-primas é rejeitada sob o rótulo de resíduo perigoso. Os custos dos compostos descartados e do tratamento e disposição dos resíduos podem comprometer as margens de lucro. Além disso, o consumo de água por unidade de produção estimula o desenvolvimento de métodos para recuperar e reutilizar a maior parte possível de água do processo ^[12].

Existem etapas nos processos de eletrodeposição que utilizam como matéria-prima compostos a base de cianeto. Os ciano-complexos possuem características operacionais que os consagraram por décadas como complexantes e portadores do metal a ser depositado ^[13]. Entretanto, a toxicidade associada ao cianeto e a evolução das legislações ambiental e trabalhista impulsionaram a exploração de matérias-primas alternativas nos processos galvânicos ^[14].

Um estudo desenvolvido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) ^[13] avaliou a modificação de um banho comercial isento de cianeto para processos de deposição de cobre em substratos de ligas de zinco (Zamac). Para tanto, foi utilizado um banho a base do ácido 1, hidroxietano-1,1- difosfônico (HEDP ou ácido etidrônico), um fosfonato orgânico cujas aplicações se estendem a outros segmentos industriais devido à sua capacidade em formar complexos estáveis com íons metálicos. Como resultados do estudo, foram determinadas as condições de operação e formulação dos banhos para obtenção de depósitos com aderência e brilho comparáveis aos banhos cianetados ^[13].

O emprego de matérias-primas cianídricas nas usinas galvânicas gera efluentes cujo tratamento é comercialmente difundido (processos oxidativos do cianeto). Para viabilizar a substituição destes compostos pelo HEDP, deve-se consolidar uma metodologia para o tratamento e recuperação do ácido etidrônico e para a reinserção da água no fluxo industrial. Para isso, o presente trabalho propõe

a aplicação da eletrodialise, uma tecnologia considerada limpa, distinta dos processos convencionais. A técnica de eletrodialise é capaz de promover a separação iônica em uma solução, dispensando mudanças de fase e adição de produtos químicos ao efluente ^[15].

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

1. Avaliar a aplicação da eletrodialise no tratamento de um efluente de eletrodeposição de cobre a base de HEDP.
2. Analisar a influência do modo de ensaio (galvanostático e potencioestático), do pH e do tempo de ensaio na extração percentual de íons do efluente.
3. Estudar o transporte de íons em função das espécies iônicas presentes em solução.
4. Determinar as características físicas e químicas do efluente tratado e das soluções concentradas.
5. Verificar as condições das membranas quanto à deterioração e incrustações após o tratamento.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Indústria galvânica

A galvanoplastia é definida como uma operação de acabamento superficial em peças por meio da deposição de metais, utilizando os princípios da eletroquímica. A eletrodeposição tem como finalidades a proteção contra processos corrosivos, aumento da durabilidade e resistência à abrasão, auxílio a posteriores operações de soldagem, aplicações estéticas e isolantes ^{[16]; [17]}. O acabamento superficial por deposição metálica faz parte do fluxo de manufatura na indústria automobilística (Figura 1), aeronáutica, de eletro-eletrônicos, de metais sanitários, de eletrodomésticos, entre outras ^[10].

Figura 1 - Etapa do processo de cromagem decorativa de rodas automotivas ^[18].

Para garantir revestimentos aderentes e uniformes, a superfície das peças deve estar livre de impurezas, tais como camadas de óxidos, resíduo de óleos, graxas e resinas, poeira, sais e crostas de tratamento térmico, tinta e manchas ^[19]. A preparação superficial é obtida pelo pré-tratamento, uma combinação de processos químicos e mecânicos responsáveis pelo desengraxe, decapagem e neutralização dos substratos ^[13].

Após o pré-tratamento, a deposição propriamente dita ocorre durante a imersão das peças em uma sucessão de banhos cuja composição e condições de

operação variam de acordo com o tipo de processo. A deposição de cobre, níquel, cromo, zinco, metais preciosos, a anodização e a fosfatização são exemplos de acabamentos superficiais realizados em tanques eletrolíticos ^[17]. Segundo Vargas ^[13], os tipos de banhos empregados em eletrodeposição são divididos em quatro grupos principais:

- banhos ácidos de sais simples, nos quais o eletrólito é ácido e o íon metálico permanece em forma de cátion solvatado;
- banhos ácidos de sais complexos, nos quais o eletrólito é ácido e o íon metálico está presente como ânion;
- banhos alcalinos de metais que formam óxidos anfóteros, comportando-se como óxidos ácidos ou básicos dependendo do meio em que são inseridos;
- banhos alcalinos de sais complexos, como os banhos a base de cianeto.

Às soluções eletrolíticas é incorporado um conjunto de componentes que desempenham funções específicas, como sais, complexantes, agentes tensoativos, tampões de pH, agentes de corrosão anódica, íons de alta mobilidade e aditivos para brilho ^[14].

Por fim, as etapas de pós-tratamento utilizadas em alguns casos abrangem a limpeza final, aplicação de vernizes orgânicos ou inibidores de corrosão especiais ^[20].

É importante destacar que o acabamento superficial por eletrodeposição é um processo complexo que envolve conhecimentos multidisciplinares e cujos resultados podem ser influenciados por diferentes fatores. A qualidade dos depósitos varia em função dos eletrodos, da corrente empregada, da composição do eletrólito, das condições de processo, da geometria das peças, da escolha do substrato e do revestimento, entre outros ^[21].

3.1.1 Princípios da eletrodeposição

A deposição galvânica de metais é fundamentada na ocorrência de reações eletroquímicas de oxirredução. Elétrons são transferidos entre a interface de uma fase sólida condutiva e uma solução eletrolítica ^[14]. Quando o eletrodo é imerso em

uma solução, inicia-se de imediato a dissolução do metal, representada pela Equação 1 ^[22].

Equação 1

Transcorridas frações de segundos, um estado estacionário é atingido, caracterizado pela formação de uma diferença de potencial entre o eletrodo e o eletrólito (potencial de equilíbrio), originando a chamada dupla camada elétrica (Figura 2). Nessa situação, as reações de redução e de oxidação têm velocidades iguais. Os elétrons provenientes da dissolução do metal mantêm a superfície sólida eletricamente carregada, atraindo os cátions solvatados (aquo-cátions) que permanecerão retidos na vizinhança da interface metal/solução ^[22]. Os aquo-cátions são separados da superfície metálica por moléculas do solvente. O plano onde estão contidos os centros desses cátions é chamado plano de Helmholtz externo, representado na Figura 2 pela letra P. Já o plano de Helmholtz interno, representado pela consoante Q, é formado pelo centro dos íons não solvatados (ou parcialmente solvatados) adsorvidos à superfície do eletrodo. As duas camadas de sinais opostos presentes no metal e no eletrólito constituem a dupla camada elétrica, ou dupla camada de Helmholtz (HDL) ^[23]. A camada de Gouy-Chapman (GCL) constitui-se de uma camada difusa a partir da qual o excesso de íons diminui gradativamente desde o plano de Helmholtz externo até o seio da solução ^{[22]; [23]}.

Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica ^[22].

Quando aplicado um sobrepotencial negativo a partir de uma fonte externa, é dito que o eletrodo sofre polarização catódica ^[22]. A reação catódica gera uma corrente elétrica favorável à deposição do metal. Os cátions metálicos presentes no eletrólito em forma de aquo-íons aproximam-se do cátodo, perdem parte da bainha de solvatação e são vinculados à rede metálica ^[14].

Na prática, o eletrólito constitui-se de um sal do metal a ser depositado dissolvido em água, o cátodo é a peça de trabalho e o ânodo, um eletrodo inerte ou formado pelo mesmo metal presente no eletrólito. Para manutenção da concentração de íons no banho, são adicionadas periodicamente ao eletrólito quantidades de sais metálicos manualmente ou pela própria oxidação do ânodo ^[17]. Durante a eletrodeposição, a principal reação eletroquímica é a redução dos íons metálicos, depositados na superfície da peça segundo a Equação 2 ^[13].

Equação 2

A espessura da película e suas propriedades dependem de fatores como a densidade de corrente catódica, o tempo, as características do substrato, a composição, a temperatura e o pH do banho, além da presença de aditivos ^[14]. Apresenta-se na Figura 3 o resultado da operação de cromagem decorativa de uma peça automobilística.

Figura 3 - Cromagem decorativa da peça frontal da grelha do automóvel Mercedes 170 V ^[24].

3.1.2 *Revestimentos de cobre e a deposição por deslocamento galvânico*

Uma das principais aplicações do cobre em eletrodeposição é como camada intermediária nos sistemas de dois ou mais revestimentos, como, por exemplo, nas etapas de deposição de níquel sobre aço, níquel sobre ligas de zinco, cromo sobre aço ou cromo sobre ligas de zinco. Nestes casos, a deposição das camadas de cobre tem como objetivos^[20]:

- Proporcionar aderência do níquel sobre estes substratos;
- Facilitar o polimento de peças de aços quando estas apresentam superfície rugosa, pois o cobre tem menor dureza do que o aço;
- Aumentar a resistência à corrosão do substrato (item 2.1.2.1).

Comercialmente, são utilizados banhos de cobre alcalinos à base de cianeto ou banhos ácidos à base de sulfatos. Os banhos alcalinos têm maior penetração nas peças e sua utilização será discutida posteriormente no item 2.1.2.3^[23].

3.1.2.1 Revestimentos de cromo decorativo

Revestimentos múltiplos como os de cromo decorativo são utilizados em peças de aço, de ligas de zinco, de ligas de alumínio e de cobre e suas ligas. Possuem como finalidade aliar a resistência à corrosão ao aspecto decorativo^[20].

Uma camada de cromo de espessura entre 0,13 e 1,3 μm é depositada sobre níquel, conferindo à peça uma coloração azulada. Uma vez que esse tipo de operação é empregado quando se deseja aumentar a resistência à corrosão, o revestimento deve ser isento de descontinuidades que exponham o substrato à ação atmosférica. Nesse sentido, quando se deposita múltiplas camadas, diminui-se a probabilidade de haver coincidência entre os poros dos diferentes revestimentos. Por consequência, dificulta-se o contato entre o metal base e a atmosfera. Além disso, no caso de corrosão por pites, a trajetória do pite na profundidade da peça cessará ao encontro com a camada mais nobre, que é depositada diretamente sobre o substrato, evitando que o pite o atinja^[20].

São utilizados revestimentos múltiplos compostos por níquel e cromo ou por cobre, níquel e cromo. Historicamente, a camada de cobre foi introduzida em épocas

de escassez do níquel. No entanto, a presença do cobre é conveniente, especialmente em ambientes onde o cobre possui resistência à corrosão superior à do níquel, como em atmosferas industriais e urbanas onde há contaminação por dióxido de enxofre ^[20].

3.1.2.2 Deposição por deslocamento galvânico

Para Vargas ^[13], quando são utilizadas determinadas combinações entre substrato e revestimento, não são obtidos depósitos aderentes. Isso ocorre na deposição de um metal mais nobre sobre um metal menos nobre, como, por exemplo, no caso do cobre sobre Zamac. De acordo com a norma ABNT NBR6180/1993 ^[25], Zamac é a identificação comercial usual de ligas metálicas cujo metal base é o zinco e que contêm em sua composição teores variados de alumínio, cobre e magnésio. Considerando-se um eletrólito ácido de sulfato de cobre e a imersão de uma peça de Zamac, as reações imediatas são a anódica (oxidação do zinco a partir da Equação 3) e catódicas (redução do cobre e formação de H₂ detalhadas nas Equações 4 e 5) ^[13].

Equação 3

Equação 4

Equação 5

Em meio ácido, o potencial de equilíbrio do zinco é inferior ao do cobre. Na prática, isso significa que a oxidação do zinco é iniciada antes da redução do cobre. Parte dos elétrons liberados pela reação de oxidação atua na reação de redução, formando uma película de cobre na superfície do zinco. Esse processo recebe o nome de deposição por deslocamento galvânico ^[13]. Quanto maior a diferença entre os potenciais de equilíbrio, mais evidente será esse fenômeno e os depósitos não atingirão a qualidade desejada. Para contornar esse problema, é necessário aproximar os valores de potencial de equilíbrio dos metais envolvidos ou até mesmo

diminuir o potencial do metal mais nobre até que este seja inferior ao do menos nobre. Nesta situação, a deposição por deslocamento galvânico será suprimida e o metal de interesse será depositado pela passagem da corrente externa ^[13].

3.1.2.3 Banhos toque

No caso dos revestimentos da linha do cobre, a diminuição do potencial de equilíbrio do cobre é obtida através da formação de complexos entre este e o cianeto, originando os chamados *banhos toque*. Os banhos toque de ciano-complexos de cobre são formulados em meio alcalino e possuem teor de cianeto maior que o teor de sais de cobre ^[20]. Entretanto, por terem como característica menor velocidade de deposição em comparação com outros eletrólitos, devem ser empregados somente para aplicação de uma camada inicial. Após esta etapa, são empregados outros banhos de deposição rápida para que a eletrodeposição prossiga até que se atinja a espessura desejada ^[13].

3.2 Efluentes provenientes de processos galvânicos

3.2.1 *Águas de lavagem*

Carrara e Junior ^[26] afirmam que as etapas de lavagem são responsáveis por 90% do consumo de água em uma galvanoplastia. O enxágüe das peças promove a diluição de componentes arrastados do banho anterior, para que não contaminem o processo seguinte ^{[19]; [27]}. Devido à variedade de operações galvanotécnicas, os efluentes contêm diferentes substâncias e características físicas e químicas. Metais, cianetos, nitritos e soluções ácidas ou fortemente alcalinas são exemplos de compostos que podem estar presentes nas águas de lavagem ^[28].

O parâmetro mais importante que exerce influência na qualidade das águas de enxágüe é o arraste. Este corresponde ao volume do eletrólito aderido à superfície das peças que é transportado do banho ao tanque de lavagem, causando perda de produtos químicos e aumento da concentração de elementos na solução

de enxágüe. Fatores como a forma geométrica dos suportes e peças e a viscosidade da solução interferem diretamente na quantidade arrastada. De modo geral, ordens de $0,05 \text{ L.m}^{-2}$ a $0,2 \text{ L.m}^{-2}$ de superfície são representativas do volume de arraste^{[10]; [19]}. Procedimentos para minimização de perdas por arraste podem ser implantados para reduzir o consumo de água e reativos. As principais técnicas recomendadas abrangem^{[19]; [27]}:

- Aumento do tempo de drenagem: a velocidade de retirada das peças de dentro dos tanques exerce influência direta sobre o volume arrastado.
- Instalação de placas defletoras: anteparos utilizados com a função de coletar respingos durante o transporte das peças e encaminhá-los de volta ao tanque de origem.
- Sistemas de soprimento de ar: injeção de jato de ar comprimido sobre as peças, removendo a fração de solução aderida à superfície das mesmas.
- Agentes tensoativos: consiste no emprego de substâncias que reduzem a tensão superficial dos líquidos, responsável pela adesão das gotas à superfície das peças.
- Posicionamento das peças: peças de geometria complexa tendem a acumular volumes de líquido entre suas partes. Um estudo sobre o posicionamento nas gancheras pode facilitar o escoamento da solução de volta ao tanque.

Além do arraste, diferentes métodos de lavagem podem ser empregados com o intuito de reduzir o consumo de água na instalação e de garantir a qualidade dos enxágües. A escolha da técnica depende das características de cada empresa. A forma mais simples de enxágüe consiste na imersão das peças em um tanque estanque contendo água^[27]. Neste caso, a concentração de impurezas na solução de enxágüe aumenta exponencialmente durante o tempo de operação até que atinja um valor limite. A Equação 6 é utilizada na estimativa da concentração de contaminantes no tanque em determinado instante^[29].

$$C_t = C_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{V}{V + D} \right)^n \right]$$

Equação 6

A variável C_t é a concentração do banho estanque no instante n , C_0 é a concentração do banho anterior, V , o volume do tanque e D , o volume do arraste. Dependendo dos parâmetros operacionais, a lavagem estanque pode atingir ordens de C_t próximas a 30% ^[19] da concentração do banho anterior antes de ser encaminhada ao setor de tratamento de efluentes. O enxágue é realizado pela imersão das peças em um ou mais tanques, em função do critério de lavagem adotado. Este representa a diluição dos produtos químicos entre o banho de processo e a lavagem posterior. Uma variação deste método de enxágue é a lavagem corrente ou contínua, na qual o tanque de enxágue é alimentado continuamente com água limpa ^[19].

Na lavagem em cascata é utilizada uma série de dois ou mais tanques alimentados por um fluxo contínuo de água limpa, originando diferentes estágios de limpeza. As peças são imersas obedecendo ao contra-fluxo da água, inicialmente no tanque mais concentrado e, por último, no mais diluído, como ilustra a Figura 4 ^[19].

Figura 4 – Tanque de lavagem em cascata ^[19].

Outros artifícios podem ser empregados em conjunto com as técnicas apresentadas, das quais se destacam a utilização de condutímetro e chaves de

fim-de-curso para controlar a entrada de água da rede, lavagens com spray, agitação do tanque de lavagem e aumento da temperatura da água de enxágüe ^[27].

3.2.2 *Efluentes concentrados*

São originados da descarga periódica dos tanques de banhos, para renovação dos eletrólitos. Representam a segunda maior parcela das águas residuais, menor apenas do que os efluentes diluídos. Os resíduos concentrados são provenientes de banhos que sucedem as etapas de limpeza com solventes, decapantes e desengraxantes. Por isso, é comum que sejam contaminados com óleos e graxas ^[30].

3.2.3 *Tratamentos convencionais de efluentes galvânicos*

Como já dito, os efluentes oriundos de processos galvânicos dividem-se em duas classes principais: os despejos concentrados (eletrólitos descartados periodicamente) e os diluídos, composto pelas águas de enxágüe, das bacias de contenção, da lavagem dos pisos e das purgas dos lavadores de gases. Estes são segregados em função de suas características físicas e químicas, que por sua vez são relacionadas às operações geradoras do resíduo ^[10]. De modo geral, os despejos podem ser categorizados como efluentes ácidos contendo cromo, alcalinos cianídricos, ácidos isentos de cromo e alcalinos isentos de cianeto ^[16]. Roy ^[31] propõe a separação imediata na fonte geradora entre os resíduos cianídricos e os que contêm cromo hexavalente para encaminhamento ao setor de tratamento.

Tratamentos convencionais de efluentes cianídricos alcalinos empregam agentes oxidantes para conversão do cianeto a cianato, como o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio ou gás ozônio ^[32]. Complexos de ferro, cobalto e níquel são mais estáveis do que complexos de cobre e zinco, e sua oxidação pode não ser completa, gerando resíduos com níveis remanescentes de cianeto ^[31]. A oxidação de complexos metálicos cianídricos com peróxido de hidrogênio é ilustrada na

Equação 7 ^[33] pela qual é observada a formação de um precipitado de hidróxido metálico. Ressalta-se a relevância de manter-se o pH em valores

superiores a 8 durante a oxidação, a fim de evitar a formação de gases tóxicos, como o gás cianídrico.

Equação 7

Já a redução do cromo hexavalente a sua forma trivalente é realizada em meio ácido (pH inferior a 2,5) pela adição de dióxido de enxofre, de acordo com a Equação 8 ^[34].

Equação 8

A alteração da valência do cromo representa diminuição de sua toxicidade em ordens de mil vezes. Sulfato de ferro e bissulfitos também são capazes de promover as reações necessárias para a redução do cromo. No entanto, o dióxido de enxofre apresenta vantagens econômicas e, portanto é o reagente mais utilizado ^[31].

As etapas subsequentes à oxidação do cianeto e à redução do cromo hexavalente envolvem a neutralização do efluente e recuperação dos metais. Nelas, é comum o emprego de tecnologias de remoção de íons metálicos através da formação de hidróxidos insolúveis seguida por reações de floculação e precipitação, responsáveis pela geração do lodo galvânico. Técnicas de osmose reversa, eletrodialise, troca iônica e eletrorrecuperação podem ser utilizadas para diminuir o volume de lodo gerado ^[31].

Para Roy ^[31], as mudanças ocorridas ao longo dos anos nas legislações federais, estaduais e municipais americanas tornaram os critérios para tratamento de efluentes industriais mais rigorosos. No Brasil, a resolução n° 357/2005 do CONAMA ^[35] determina parâmetros para o lançamento de efluentes em corpos receptores. O artigo 3° do capítulo II da resolução estabelece que “as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade ^[35].” Já o lodo gerado pelos processos descritos é caracterizado como resíduo sólido, segundo a ABNT NBR 10004:2004 ^[11], cuja definição é:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Simas ^[10] efetuou a caracterização de lodos galvânicos de processos de cromagem, anodização, fosfatização e zincagem em diferentes empresas das regiões Sul e Sudeste do Brasil. A análise quantitativa por espectrofotometria de absorção atômica comprovou a presença de metais como ferro, cromo, magnésio, manganês, níquel, chumbo, estanho, cobre e zinco. Cromo, cobre e níquel também foram identificados no lodo galvânico avaliado por Espinosa ^[36]. Em função da concentração de tais substâncias, os lodos de galvanoplastia são classificados como resíduos Classe I (perigosos), devendo ser encaminhados a aterros industriais específicos.

3.3 Cianeto

Compostos por um átomo de carbono ligado a um átomo de nitrogênio por meio de uma ligação tripla, os cianuretos ou cianetos são agentes complexantes que reagem com cátions metálicos, formando complexos em diversa gama de estabilidade, solubilidade e grau de dissociação. Essa característica faz com que o cianeto seja empregado nas indústrias de pigmentos, plásticos, detergentes, fármacos, pesticidas, alimentícia e metalúrgica ^{[10]; [32]}.

Nas usinas galvânicas, sua função é manter os íons metálicos no eletrólito em concentrações ideais para criar depósitos superficiais finos e aderentes, como visto no item 2.1.2. O custo atrativo e a uniformidade e aderência do depósito aliados à utilização de equipamentos pouco sofisticados viabilizam técnica e economicamente o uso das matérias-primas cianídricas. Além disso, as tecnologias para controle do processo e para tratamento de efluentes já são conhecidas e consolidadas na maioria das indústrias ^{[37]; [38]}.

Apesar das vantagens citadas, a tendência mundial é banir a substância dos processos de manufatura, substituindo-a por outras de competitividade equivalente

em custo e qualidade. Sais de cianeto estão relacionados aos principais riscos químicos existentes em uma galvanoplastia, além de representarem uma forma importante de poluição dos recursos hídricos ^{[10]; [39]}. Entre 1971 e 2001, um em cada três vazamentos em todo o planeta envolveu cianeto. No Brasil, a contaminação da baía de Babitonga, em Santa Catarina, e do córrego do Jacu, em Minas Gerais, são exemplos das consequências do lançamento indeliberado de cianeto no ambiente ^[40]. Em 2007, uma pesquisa ^[41] envolvendo 383 trabalhadoras da indústria de folheação em Limeira (São Paulo) relacionou as queixas com disfunções da tireóide, bronquite e sinusite crônicas com a exposição ao cianeto. Limeira possui cerca de 300 indústrias de acabamento superficial responsáveis pela geração de nove toneladas diárias de lodo não tratado, composto por cianeto e metais ^[40].

Duas formas de exposição ao cianeto são caracterizadas nas operações de eletrodeposição: pela manipulação dos sais cianídricos utilizados como matéria-prima e por eventuais contatos acidentais entre os sais e soluções ácidas, o que desencadeia a reação de desprendimento de ácido cianídrico ^[38]. Sabe-se que em solução aquosa alcalina o cianeto dissocia-se na forma de CN^- , enquanto que em meios ácidos, sua forma predominante passa a ser o HCN, ou ácido cianídrico (Figura 5) ^[32].

Figura 5 - Espécies de cianeto em solução aquosa em função do pH ^[32].

O cianeto de hidrogênio e seus sais são considerados tóxicos por inalação, ingestão e absorção pela pele, podendo ser mortais dependendo do tempo de exposição e da concentração da substância na atmosfera. Concentrações superiores a 110 ppm de ácido cianídrico são fatais após um período de 30 a 60 minutos de exposição ^[42]. Trabalhadores que os manuseiam devem utilizar equipamentos de proteção respiratória, para os olhos, face, mãos e vestimentas

específicas ^[43]. Limites de exposição a estas substâncias são estabelecidos de acordo com a legislação de cada país. No Brasil, a Norma Regulamentadora n° 15 (NR-15) ^[44] determina o valor máximo para exposição ao ácido cianídrico, considerando a média aritmética das exposições ao longo de uma jornada de 48 horas semanais (Tabela 1). No entanto, é prática comum de algumas empresas adotarem padrões internacionais, mais restritivos e periodicamente atualizados. Os limites propostos pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) ^[45] não podem ser ultrapassados em nenhum momento de uma jornada de trabalho de 40 horas semanais.

Tabela 1 - Limites de exposição ocupacional ao cianeto e seus sais ^{[44]; [45]}.

Norma	Substância	Limite de exposição ocupacional
NR-15	Ácido cianídrico	9,0 mg/m ³
ACGIH (2007)	Ácido cianídrico	4,7 ppm
	Sais de cianeto	5,0 mg/m ³

2.3.1 Substituição do cianeto em processos galvânicos

A seguir serão apresentados exemplos de estudos desenvolvidos para substituição do cianeto em atividades de galvanoplastia e de matérias-primas alternativas disponíveis comercialmente no Brasil.

Casagrande ^[37] estudou a substituição de eletrólitos de cianeto por similares isentos de cianeto existentes no mercado para utilização em banhos de cobre em peças de Zamac. Segundo a autora, após o ajuste dos parâmetros de processo: densidade de corrente, tempo, temperatura e agitação, é possível obter camadas de qualidade similar ou superior àquelas que utilizam cianeto.

Neto e colaboradores ^[46] avaliaram um banho alcalino de zinco em peças de aço carbono 1010, com matérias-primas a base de hidróxido de sódio e carbonato de sódio. Ensaios visuais, medições de espessura de camada e a caracterização morfológica do revestimento por microscopia eletrônica de varredura comprovaram a eficiência do banho estudado, quando comparado a um banho cianídrico.

Barbosa e colaboradores ^[47] analisaram um banho alcalino para deposição de cobre em aço carbono utilizando hidróxido de sódio e Sorbitol como agente

complexante, obtendo eficiência de depósito e espessura de camada similares ao banho cianídrico.

Um banho de cobre alcalino isento de cianeto foi desenvolvido por Vargas ^[13] para ser utilizado em uma das etapas da cromagem decorativa sobre peças de Zamac. Em substituição ao cianeto, a autora utilizou como complexante o ácido 1, hidroxietano-1,1-difosfônico, determinando a formulação de um eletrólito cuja aderência ao substrato é comparável aos banhos cianetados.

Alguns produtos utilizados na indústria galvânica, como desengraxantes, removedores, deslacantes, desoxidantes, aditivos, banhos de ouro, zinco e cobre estão disponíveis comercialmente com formulações livres de cianeto ^{[48]; [49]; [50]; [51]; [52]; [53]; [54]; [55]; [56]; [57]; [58]}. Exemplos de eletrólitos de cobre alcalino sem cianeto existentes no mercado nacional são o E – BRITE™ ULTRA Cu (IGK Química) ^[48], o Ecolocopper 2.005 (Tecnorevest) ^[53], o SurTec 864 (SurTec) ^[54]; e o MC Copper NC (Metalcoat) ^[55]. O Custrike Complexor M ^[59] utiliza o HEDP como agente complexante e serviu como ponto de partida no trabalho de Vargas ^[13], embora não seja comercializado no Brasil ^[13].

3.4 Ácido 1, hidroxietano-1,1-difosfônico

Compostos organofosforados¹ como o HEDP caracterizam-se por possuírem em sua estrutura uma ligação covalente entre um ou mais grupos – (PO₃H₂) e um átomo de carbono. Tais substâncias são capazes de ligar-se a metais bivalentes, formando complexos cuja estabilidade varia em função do número de grupos fosfônicos, do íon metálico, do agente complexante, da temperatura e do pH do meio ^{[60]; [61]}. Como exemplos de compostos deste tipo têm-se o ácido nitrilotrimetilenofosfônico (NTMP), o ácido etilenodiaminotetrametilenofosfônico (EDTMP), o ácido dietilenotriaminopentametilenofosfônico (DTPMP), ácido fosfobutano tricarboxílico (PBTC) e o HEDP ^[61]. A estrutura química do HEDP é apresentada na Figura 6 ^[60].

¹ Compostos orgânicos que possuem fósforo em sua estrutura molecular.

Figura 6 - Estrutura do HEDP ^[60].

Assim como os demais fosfonatos, o HEDP é solúvel em água, não solúvel em solventes orgânicos e não-volátil ^[62]. Além disso, é considerado um agente quelante, segundo a definição da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), na qual a quelação envolve a coordenação de mais de um par doador de elétrons sigma do mesmo ligante para um mesmo átomo central ^[61].

Os primeiros estudos sobre as propriedades complexantes dos ácidos fosfônicos datam de 1949 ^[63]. No entanto, apenas em meados de 1970 houve uma evolução nas pesquisas referentes às consequências do lançamento de agentes quelantes no meio ambiente ^[63]. Devido a suas propriedades quelantes, o HEDP possui aplicações industriais como inibidor de corrosão e antioxidante, em tratamentos de doenças ósseas, em agentes de limpeza e em tratamento de água de sistemas de refrigeração ^{[61]; [64]}.

3.4.1 Desenvolvimento de eletrólitos a base de HEDP

No ano de 1969, Haynes, Irani e Langguth ^[65] apresentaram um eletrólito contendo complexos de metais bivalentes com compostos organofosforados, incluindo o HEDP. Kowalski ^[66] expandiu o uso dos eletrólitos livres de cianeto e propôs a utilização de agentes quelantes em camadas intermediárias, para evitar problemas de deslocamento galvânico. Para Tomaszewski e Tremmel ^[67], uma variedade de banhos contendo agentes quelantes, como o HEDP, tem sido proposta em substituição ao cianeto. Entretanto, apesar da obtenção de depósitos satisfatórios sob condições controladas, tais eletrólitos não receberam grande aceitação comercial. Esse fato se deve a dificuldades associadas à: adesão a certos substratos, sensibilidade à presença de contaminantes e necessidade de adição de agentes oxidantes ^[67].

Estudos posteriores ^{[13]; [67]; [68]; [69]; [70]} exploraram metodologias para aprimorar a qualidade dos depósitos e minimizar a contaminação do eletrólito. Korngold ^[71] propôs uma aplicação de eletrodialise para remover contaminantes durante o banho e recuperar o hidróxido de sódio consumido durante a operação. Em experimentos de deposição de zinco e níquel sobre chapas de aço, o eletrólito a base de HEDP mostrou estabilidade e propriedades análogas ao cianeto em relação à superfície dos depósitos ^[72]. A formulação de um banho de HEDP também foi aplicada na deposição de bronze sobre aço para estudar os efeitos de diferentes composições, temperaturas e tempos de imersão ^[73]. Depósitos de cobre em solução de HEDP foram avaliados em peças de alumínio ^[74], determinando-se a influência das condições operacionais sobre a espessura das camadas. No trabalho de Vargas ^[13], além da formulação de um banho a base de HEDP, também foi detalhado o mecanismo de deposição dos complexos metálicos sobre substratos de Zamac.

3.4.2 Caracterização do eletrólito a base de HEDP e de efluentes de banhos de cobre alcalinos

De acordo com o trabalho de Vargas ^[13], a obtenção de camadas de cobre com aderência comparável a de um banho toque cianetado é possível por meio de um banho a base de HEDP cuja formulação e condições de operação são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros e composição do banho a base de HEDP ^[13]

Íons Cu ⁺²	4,5 g.L ⁻¹
HEDP	105 g.L ⁻¹
Cloreto de potássio	4 a 10 g.L ⁻¹
Ácido salicilsulfônico (opcional)	4 g.L ⁻¹
Sulfato de potássio (opcional)	4 g.L ⁻¹
pH	10
Densidade de corrente aplicada	0,2 a 0,5 A.dm ⁻²
Temperatura do banho	25 a 60 °C
Agitação	Presente

Sabe-se que a presença de contaminantes e suas respectivas concentrações nos efluentes galvanicos estão relacionadas ao tipo de processo (cromagem, zincagem, douração, prateação, niquelação, cobreação, entre outros) e aos parâmetros operacionais, como: sequência de etapas, composição dos banhos, frequência de descarga dos efluentes e critério de lavagem^{[10]; [19]}.

Através da caracterização das águas de lavagem de linhas convencionais de deposição de cobre, alguns autores identificaram a presença do metal em concentrações de 1 a 30 mg.L⁻¹^[75], 45 mg.L⁻¹^[76], 200 mg.L⁻¹^[77], 340 mg.L⁻¹^[78], 2513 mg.L⁻¹ e 7762 mg.L⁻¹^[79]. Outros pesquisadores^{[80]; [81]} utilizaram soluções sintéticas contendo entre 5 e 60 mg.L⁻¹ de cobre. Goel e colaboradores^[82] afirmam que a concentração das águas de enxágüe é tipicamente inferior a 10% do banho original. Benvenuti^[83] estudou um efluente sintético de niquelagem decorativa cuja composição foi estabelecida em 1% do volume de eletrólito.

3.4.3 *Espécies iônicas do HEDP*

Até 2001, mais de 50 compostos metálicos de HEDP e sais de cátions orgânicos foram caracterizados por difração de raios-X^[84]. Dadas as aplicações do HEDP em diferentes domínios, complexos solúveis e insolúveis formados pelo ácido foram investigados na presença de cálcio, cromo, rênio, tecnécio e metais da série dos lantanídeos^{[85]; [86]; [87]; [88]; [89]}. Parte da literatura é dedicada ao comportamento dos agentes quelantes quando produtos de limpeza são lançados em ambientes naturais^{[60]; [61]; [62]; [64]; [90]; [91]; [92]; [93]}. Nesses casos, os complexos formados com metais de transição bivalentes e trivalentes podem solubilizar cátions antes imobilizados nos sedimentos^{[90]; [91]; [94]}. Lacour e colaboradores^[91] identificaram que, na presença do HEDP, íons de alumínio, cromo trivalente e ferro formam predominantemente complexos aniônicos (solúveis e insolúveis) em meios ácidos, neutros e alcalinos. No trabalho de Deluchat e colaboradores^[90], foi observada a influência da concentração e alcalinidade das soluções sobre a formação de complexos entre o HEDP e íons de cálcio, cobre, cádmio, ferro, níquel, chumbo e zinco. Complexos insolúveis foram observados apenas com cádmio e chumbo. Visto que o banho toque a base de HEDP descrito no item 2.4.2 contém íons cúpricos,

será dada ênfase à identificação das espécies iônicas de HEDP e seus complexos com cobre.

Em soluções aquosas, o HEDP pode assumir diferentes espécies, em função do pH do meio. A forma aniônica $\text{H}_2\text{hedp}^{2-}$ prevalece em ambientes de pH 3 a 6. Na faixa de pH entre 6 e 11, a espécie predominante é o Hhedp^{3-} , enquanto em meios alcalinos ($\text{pH} > 11$), o ácido assume a forma hedp^{4-} [94]. Esse comportamento é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama de espécies do HEDP [94].

Vargas [13] construiu o diagrama para uma solução contendo 105 g.L^{-1} ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) de HEDP puro, apresentada na Figura 8, na qual a sigla do ácido está indicada pela letra L. A autora obteve resultados semelhantes aos do trabalho de Kołodyńska, Hubicki e Skiba [94].

Figura 8 - Diagrama de espécies de HEDP em solução 0,5 M, onde o ânion HEDP é representado pela consoante L^[13].

Em soluções contendo íons de cobre, os complexos formados com o HEDP em faixas de pH entre 5 e 9 e razão molar HEDP:Cu²⁺ = 1:1 assumem formas aniônicas, em especial o CuHEDP²⁻ e CuHHEDP⁻. Tais complexos têm sua estabilidade reduzida quando a concentração dos elementos em solução passa de 2x10⁻³ M para 2x10⁻⁷ M para determinado pH. A fração de cátions complexados aumenta proporcionalmente ao pH quando a concentração em solução é constante até atingir um limite (pH = 8), a partir do qual o número de cátions livres volta a crescer^{[13], [90]}.

A partir das constantes de complexação fornecidas pela literatura^{[90]; [91]; [95]; [96]}, Vargas^[13] determinou os complexos de cobre formados com o HEDP no banho toque detalhado no item 2.4.2. Na Figura 9 é possível observar a presença de íons cúpricos livres em pH 1 e de complexos aniônicos a partir do pH 3, atingindo a concentração de 100% de complexos da forma CuHEDP²⁻ em pH 10. Além disso, nota-se a formação de óxido de cobre CuO a partir do pH 10,5.

Figura 9 - Diagrama das concentrações dos complexos de cobre formados com o HEDP em função do pH no banho toque. O ânion HEDP é representado pela consoante L ^[13].

Os resultados dos diagramas obtidos por Vargas ^[13] são coerentes com o trabalho de Deluchat e colaboradores ^[90] e mostram-se relevantes para a aplicação de técnicas eletroquímicas e de troca iônica para tratamento de efluentes contendo complexos de HEDP e cobre.

3.4.4 Tratamento de efluentes contendo HEDP

Conforme já mencionado no item 2.4.3, parte da literatura ^{[60]; [61]; [62]; [64]; [90]; [91]; [92]; [93]} é dedicada ao destino do HEDP em ambientes naturais devido à quantidade de compostos organofosforados lançados em recursos hídricos em decorrência do descarte de produtos de limpeza. O objetivo destas pesquisas é determinar se o processo de degradação do composto pode sobrepor sua acumulação no ambiente ^[64]. Além de agentes quelantes, os fosfonatos são inibidores de precipitação de metais. Por isso, acredita-se que os metais adsorvidos em superfícies minerais podem ser solubilizados por tais agentes. Esse efeito é tido como um dos mais adversos quanto ao descarte de quelantes na natureza ^[61].

Por ser uma substância não biodegradável ^{[62]; [93]}, os processos de fotodegradação e de adsorção do HEDP foram investigados ^{[61]; [64]; [93]; [97]; [98]}. A maior parcela de remoção de fosfonatos em usinas de tratamento de efluentes é

atribuída à adsorção ao lodo ^[62]. Em contrapartida, na presença de metais, as propriedades adsorptivas podem se alterar em função de parâmetros como o cátion presente, a concentração, o tipo de superfície e o pH do meio ^{[64] [99] [98]}.

Steber e Weirich ^[93] concluíram que o HEDP é fotodegradável em comprimentos de onda correspondentes à luz solar, gerando acetato e ortofosfato como produtos da reação. Fischer ^[64] obteve 98% de degradação de uma solução Cu:HEDP = 1:15, em meio ácido por 17 horas, indicando que o processo é acelerado na presença de cátions metálicos. As propriedades fotodegradativas do HEDP serão discutidas no item 2.4.5. Appelman e colaboradores ^[100] utilizaram processos oxidativos avançados (POA) para degradação de agentes quelantes. Pela interação de ozônio e de peróxido de hidrogênio, os autores atingiram 99% de remoção de HEDP em solução 100 mM e meio alcalino. Porém, a reatividade do quelante pode se alterar completamente no caso de complexação com metais ^[101].

Métodos de remoção de cátions complexados com HEDP através do uso de resinas de troca iônica também foram propostos ^{[94]; [99]}. Os autores obtiveram mais de 99% de sorção dos complexos em meio alcalino, utilizando soluções 1 mM; M(II):HEDP = 1:1.

No caso de efluentes oriundos de etapas de eletrodeposição, são recomendados processos tradicionais de floculação e precipitação. Um dos possíveis tratamentos consiste na precipitação do cobre seguida pelo ajuste do pH para valores entre 6 e 8 para adição de sulfeto de sódio. Vale ressaltar que as águas de enxágüe são normalmente mais ácidas do que seus banhos correspondentes. Após essa etapa, hidróxido de sódio deve ser utilizado para que o pH atinja valores próximos a 9, para as etapas subseqüentes de floculação, precipitação e filtragem. Alternativamente, o cobre pode ser recuperado por eletrodeposição (informação pessoal)². A precipitação seletiva dos complexos (Cu)HEDP também pode ser realizada pela formação de sais de acetato, acrescentando-se acetato de potássio ou hidróxido de potássio e ácido acético à solução. Entretanto, quantidades de até 600 g de acetato por litro são sugeridas. Além disso, demais contaminantes permanecem no efluente ^[102].

² Morais F. **Ficha técnica de produto**. Mensagem recebida por tscarazzato@usp.br em 9 dez. 2011.

3.4.5 Propriedades fotodegradativas do HEDP

A degradação do HEDP pela exposição à luz artificial e natural foi estudada por Steber e Wierich ^[93]. Os autores identificaram o acetato e o ortofosfato como sendo os produtos formados pela foto-oxidação do ácido orgânico. Foram avaliados meios aquosos sintéticos e naturais, com experimentos conduzidos por períodos entre 3 e 7 dias. Segundo, os autores, a taxa de degradação é influenciada pela composição do meio aquoso, pelo tempo de exposição, pela profundidade em relação à superfície onde incidem os raios e pela fonte de luz. Maiores taxas de degradação foram obtidas com a radiação de uma fonte de luz artificial com espectro similar à luz solar ou em exposição direta à luz natural. A taxa de degradação mostrou-se proporcional ao tempo de exposição à luz e à proximidade com a superfície do meio aquoso.

Fischer ^[64] estudou a fotodegradação do HEDP utilizando como fonte de luz uma lâmpada de vapor de mercúrio com emissão de comprimentos de onda UV-A e UV-B. A fotodegradação do ácido foi avaliada através da determinação de ortofosfato nas amostras finais, sendo observada inicialmente em meio ácido. Entretanto, na presença de ferro (III) e cobre, a oxidação ocorreu em pH neutro. Em uma solução contendo 10 mg.L⁻¹ de HEDP em pH 4,0, verificou-se 32,7% de degradação do HEDP após 166 h de radiação. Nas mesmas condições, com a adição de cobre em razão 1:1, a taxa de degradação foi elevada para >98%, mostrando que a presença dos íons Cu²⁺ acelera a oxidação. Para avaliação do efeito do pH, foi estudada uma solução contendo 15 mg.L⁻¹ de HEDP em razão HEDP:Me 15:1, exposta à radiação por 17 horas. Em pH 8,3 notou-se 33,2 % de degradação, enquanto em pH 4,3 a taxa foi superior a 98%, evidenciando a aceleração da oxidação em meio ácido.

A fotodegradação de diferentes fosfonatos foi avaliada por Lesueur, Pfeffer e Fuerhacker ^[92]. Os compostos estudados foram o NTMP, EDTMP, DTPMP e o ácido hexaetilenodiamina-tetra-metilenofosfônico (HDTMP). Os autores utilizaram lâmpadas de vapor de mercúrio para obter feixes de luz em comprimentos de onda similares à luz solar. Para avaliação da degradação, foram consideradas as concentrações de fósforo total e ortofosfato medidas pelo na região do visível após aplicação do método azul de molibdênio. Os resultados de fotodegradação foram expressos em termos de meia vida, baseados na liberação de ortofosfato. Como

resultados, os autores observaram maiores taxas de degradação na presença de ferro e em meio ácido.

3.5 Eletrodialise

Legenda:

M^+ : cátions

X^- : ânions

MTC: membrana trocadora de cátions

MTA: membrana trocadora de ânions

A eletrodialise (ED) é um processo de separação por membranas que utiliza a diferença de potencial elétrico como força motriz para promover o transporte de espécies iônicas entre soluções ^[103]. Membranas semi-permeáveis aniônicas e catiônicas são dispostas paralelamente entre dois pólos – cátodo e ânodo – formando compartimentos individuais. A técnica foi desenvolvida para dessalinização de águas salobras e para separação e concentração de ácidos, bases e sais de soluções aquosas. No entanto, modificações nos processos clássicos de eletrodialise permitiram seu uso em uma nova gama de aplicações ^[103], como no tratamento de efluentes galvanoplastias ^{[32]; [83]; [104]; [105]}, de curtumes ^{[106]; [107]; [108]}, de refinarias de petróleo ^[109], de carboníferas ^[110], entre outros. A Figura 10 ilustra uma possível configuração de ED e a movimentação de íons pelas membranas ^[111].

Figura 10 - Configuração de célula de ED com n compartimentos ^[111].

Legenda:

Estrutura da matriz polimérica

Sólidos por

- Co-íons

Carga na matriz

As soluções de interesse são circuladas pelos compartimentos, enquanto se aplica um potencial elétrico entre o cátodo e o ânodo. Os íons positivos migram em direção ao cátodo e os negativos, em direção ao ânodo. Os cátions atravessam a membrana trocadora de cátions (MTC) e são retidos pela membrana trocadora de ânions (MTA). Analogamente, a passagem dos ânions é permitida pelas MTAs e restritas pelas MTCs. Como resultado forma-se soluções mais concentradas e mais diluídas do que a solução original ^{[103]; [104]}.

3.5.1 Membranas íon-seletivas

Dois tipos de membranas são utilizados em processos de ED: membranas trocadoras de cátions, ou catiônicas, e membranas trocadoras de ânions, ou aniônicas. Ambas têm aparência física de chapa plástica e são reforçadas por uma malha de fibra sintética, o que lhes confere maior estabilidade e resistência mecânica ^[109]. As membranas devem possuir alta permeseletividade, baixa resistência elétrica, boa estabilidade mecânica, química e térmica e impermeabilidade à água sob pressão ^{[103]; [109]}. A classificação das membranas é realizada de acordo com os grupos iônicos ligados à matriz. As membranas catiônicas contêm grupos de carga negativa, como $-\text{SO}^{3-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, e as membranas aniônicas possuem grupos de carga positiva, como $-\text{NH}^{3+}$, $-\text{NRH}^{2+}$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}^{3+}$, $-\text{PR}^{3+}$, $-\text{SR}^{2+}$ ^[112]. Um desenho esquemático de uma membrana catiônica é ilustrado na Figura 11 ^[103].

Figura 11 – Membrana trocadora de cátions ^[103].

Na Figura 11, os chamados co-íons possuem mesma carga dos íons fixos na matriz e os contra-íons são positivos, ou seja, possuem carga oposta. Os co-íons são parcialmente excluídos da matriz polimérica pela sua carga elétrica igual à dos íons fixos. Esse mecanismo é conhecido por exclusão de Donnan, e é responsável por permitir o transporte de cátions pela MTC e de ânions pela MTA ^[103]. Com os co-íons excluídos da MTC, os cátions carregam toda a corrente elétrica através da membrana. Na MTA, a corrente é transportada principalmente pelos ânions ^[113].

3.5.2 Transporte iônico

Três forças-motrizes atuam no transporte de massa: convecção, eletromigração e difusão. A parcela convectiva surge geralmente pela diferença de pressão hidrostática e age principalmente no seio da solução. A eletromigração é resultado do gradiente de potencial elétrico e têm influência predominante na movimentação iônica. Já as espécies não dissociadas são conduzidas de um compartimento a outro por difusão, devido à diferença entre concentrações ^{[114]; [115]}.

Na solução, a corrente elétrica é transportada por cátions e ânions, de acordo com o número de transporte dos íons. O número de transporte expressa a carga transportada pelos íons em função de sua valência, da densidade de corrente e do fluxo da espécie ^{[110]; [115]}. Em soluções aquosas, o número de transporte de cátions e ânions é similar. Nas membranas, a corrente é carregada apenas pelos contra-íons, que, nessa situação, possuem um número de transporte maior. Assim, a separação iônica na ED ocorre como resultado das diferenças entre os números de transporte dos íons na solução e nas membranas ^[103]. Dentre os fatores que influenciam o transporte dos íons, pode-se citar a carga do íon, o tamanho da molécula, a condutividade iônica, a concentração molar da espécie, pH e temperatura do meio, características intrínsecas às membranas e a densidade de corrente aplicada ^[114]. Há relação direta entre a carga e o raio atômico na mobilidade de um íon. Espécies de mesma carga se diferenciarão pelo raio atômico, isto é, quanto menor o raio atômico maior a mobilidade. Analogamente, íons de raios atômicos similares serão distinguidos pela carga, ou seja, quanto maior a carga maior será a ação do campo elétrico, elevando a taxa de migração ^[104].

Devido à corrente elétrica perpendicular à superfície da membrana, a concentração de sais é alterada continuamente. Na superfície de uma membrana aniônica voltada para a solução diluída, por exemplo, a concentração de íons em solução diminui devido ao número de transporte dos ânions em solução ser inferior ao número de transporte dos ânions na membrana. Assim, o número de ânions transportado do seio da solução para a superfície da membrana, carregados pela corrente elétrica, é menor do que o número de ânions removido na membrana. Estabelece-se um gradiente de concentração entre a superfície da membrana e o seio da solução, resultando no transporte por difusão. Situação análoga ocorre do outro lado da membrana, voltada para a solução concentrada. O acúmulo de cargas origina-se porque mais íons são transferidos pela membrana do que podem ser carregados pela corrente elétrica na solução. Surge outro gradiente de concentração, ocasionando um fluxo difusivo da membrana para a solução. O transporte por difusão é limitado pela camada existente na superfície da membrana, que separa o fluxo laminar do fluxo turbulento no seio da solução ^[103].

Simultaneamente à movimentação iônica, ocorrem reações de oxirredução nos compartimentos que estão em contato com os eletrodos. No cátodo forma-se H₂ (Equações 10 e 11) e no ânodo, O₂ (Equações 9 e 12) ^[83].

Equação 9

Equação 10

Equação 11

Equação 12

O desempenho do sistema pode ser prejudicado devido ao raio atômico do hidrogênio ser menor do que os demais íons, o que lhe confere uma mobilidade maior. O transporte preferencial do hidrogênio pode provocar alterações no pH da solução a ser tratada e aumentar a resistividade da solução ^[106]. Para minimizar o efeito dessas reações, pode-se evitar o contato entre a solução de trabalho e as dos

eletrodos. Por isso, os compartimentos do cátodo e ânodo recebem soluções salinas que mantêm a condutividade do sistema sem interferir no processo ^[83].

Um dos parâmetros que permite avaliar a eficiência do processo de ED é a extração percentual das espécies iônicas, determinada a partir da Equação 13 ^[83]:

$$E(\%) = \left(\frac{M_i^0 - M_i^f}{M_i^0} \right) \times 100$$

Equação 13

Na Equação 13, M_i corresponde à massa da espécie e os índices 0 e f expressam os tempos inicial e final da etapa.

3.5.3 *Fouling e scaling nas membranas*

As incrustações nas membranas caracterizam-se por depósitos superficiais que obstruem a passagem dos íons, provocando queda na mobilidade iônica do sistema de eletrodialise ao longo do tempo de operação. A precipitação de sais ou hidróxidos insolúveis recebe o nome de *scaling* e geralmente ocorre devido às variações no pH das soluções. Quando causados por deposição de matéria orgânica na superfície ou nos interstícios das membranas, as incrustações são chamadas *fouling*. Nesse caso, o peso molecular dos compostos influencia diretamente a severidade do *fouling* e, pelo fato de moléculas orgânicas geralmente permanecerem em forma de ânions, esse tipo de incrustação é mais observado em membranas aniônicas ^{[106]; [109]}. Os ânions orgânicos têm tamanho suficiente para penetrar nos sítios da matriz. Ao mesmo tempo, possuem menor mobilidade em comparação aos demais íons. Esse fato faz com que permaneçam no interior da membrana, aumentando sua resistência ^[103]. Em casos extremos, o *fouling* pode inutilizar completamente as membranas. A carga dos íons, a solubilidade, o tamanho da molécula, a densidade de corrente, a concentração do composto e a hidrofiliicidade são os parâmetros que influenciam diretamente o *fouling*. Como consequência da redução da mobilidade iônica, observa-se um decréscimo da condutividade do sistema ^{[106]; [109]}.

A evolução tecnológica propiciou a produção de membranas *anti-fouling* e o desenvolvimento de meios para evitar ou reduzir suas consequências. A eletrodialise reversa, o controle de pH, os pré-tratamentos das soluções e a limpeza periódica das membranas permitiram o aumento da vida útil do sistema. O controle do pH evita as oscilações de alcalinidade do meio que favorecem a ocorrência de depósitos cristalinos. Os pré-tratamentos podem auxiliar na degradação de macromoléculas orgânicas com maior predisposição à incrustação, como proteínas e ácidos húmicos. A limpeza periódica das membranas evita ou retarda a formação dos depósitos. Nesse caso, os agentes são selecionados em função do tipo de depósito incidente. Com a eletrodialise reversa, inverte-se periodicamente a polaridade dos eletrodos, causando uma modificação no sentido de movimentação dos elétrons e a conseqüente redissolução do precipitado, o que pode controlar a quantidade de depósitos superficiais ^{[106]; [109]}.

3.5.4 Polarização por concentração

A polarização por concentração ocorre quando há alterações no transporte de massa causadas pela aplicação de uma densidade de corrente superior à permitida pela superfície da membrana ^{[106]; [109]}. Quando isso acontece, o número de íons em uma das interfaces da membrana tende a zero, pois estes são conduzidos pelo interior da matriz em velocidade maior do que sua velocidade em solução. Em contrapartida, um acúmulo de cargas incidirá na interface oposta, uma vez que a taxa de transferência será superior à velocidade com a qual cátions ou ânions conseguem se difundir para o seio da solução ^[106].

As consequências da polarização por concentração são observadas tanto nas soluções concentradas quanto nas diluídas. Nas concentradas pode haver precipitação de sais caso o limite de solubilidade seja excedido, causando aumento na resistência elétrica e prejudicando a eficiência da membrana. Nas diluídas não haverá íons disponíveis para carregar a corrente elétrica, ocasionando aumento do potencial e do consumo energético ^[103]. Nessa situação o transporte passa a ser limitado pela difusão dos íons e o valor da corrente atingirá o máximo, denominado corrente limite ^[114].

A polarização não ocorre no seio da solução devido fluxo turbulento observado nessa região, mas sim na camada limite formada na interface junto à membrana ^[104]. Com a redução da espessura da camada laminar na face da membrana ou pela utilização de densidades de corrente inferiores à corrente limite é possível minimizar os efeitos da polarização por concentração ^[103].

3.5.5 Determinação da densidade de corrente limite

A densidade de corrente limite é determinada pela medida da corrente elétrica em função do potencial aplicado através da membrana ^[103]. Esses dados permitem a construção de uma curva voltagem-corrente (CVC) ou curva de polarização. Uma CVC típica é mostrada na Figura 12 ^[116].

Figura 12 - Curva de polarização para uma membrana catiônica. A densidade de corrente limite é representada pela reta horizontal denominada I_{lim} ^[116].

A primeira região linear é regida pela lei ôhmica das resistências do eletrólito e membranas. A segunda região caracteriza-se por um platô causado pela redução da quantidade de íons na camada adjacente à superfície da membrana. Nesta região, a elevação do potencial causa uma menor variação na densidade de corrente e o processo passa a ser limitado pela difusão. Por fim, na terceira região observa-se outro aumento da corrente, desta vez acima da corrente limite

estabelecida. O sistema atinge a região de eletroconvecção, um tipo não gravitacional de convecção. Essa região foi estudada por Krol, Wessling e Strathmann^[117]. Segundo os autores, verificou-se que, ao construir a curva corrente-voltagem, a região de eletroconvecção é caracterizada por pontos dispersos. Isso indica a existência de flutuações no potencial da membrana a uma determinada densidade de corrente. A ocorrência da dispersão de pontos na região de eletroconvecção envolve instabilidades hidrodinâmicas. A presença de heterogeneidades na membrana origina um campo elétrico não-uniforme na superfície da membrana, causando a formação de fluxos turbulentos que produzem as instabilidades observadas nessas regiões da curva^[117].

A curva de polarização é obtida através de incrementos sucessivos da corrente de alimentação em razão constante, registrando-se o potencial correspondente da membrana. O valor da densidade de corrente limite é determinado pela intersecção das curvas tangentes à primeira e segunda regiões^{[104]; [114]; [116]}.

3.5.6 Eletrodialise no tratamento de efluentes de eletrodeposição

O uso da eletrodialise para tratamento de águas de lavagem de processos de eletrodeposição foi estudado em etapas de deposição de diferentes metais, como níquel^[83], cádmio^[32] e cromo^[118]. No caso de efluentes da linha de deposição de cobre, alguns estudos foram desenvolvidos envolvendo a aplicação da ED isoladamente^{[105]; [119]; [120]} ou em conjunto com processos de eletrorrecuperação^[121] ou troca iônica^[122].

Chiapello e Galb^[105] estudaram o processo utilizando soluções sintéticas simulando águas de lavagem de banhos de cobre e zinco complexados com cianeto. Os autores utilizaram membranas catiônicas e aniônicas para estudar a influência da composição da solução na taxa de transferência dos dois metais. Como resultados, os autores concluíram que a presença de cianocomplexos de cobre causa aumento na resistividade das membranas, sendo preferível operar em menores concentrações e manter o cobre em uma forma com cargas menores.

Múltiplas técnicas de separação por membranas foram empregadas por Zuo e colaboradores^[119] com o objetivo de reutilizar um efluente misto de eletrodeposição.

A ED foi empregada após processos de microfiltração e ultrafiltração. As soluções concentradas foram submetidas a tratamento por nanofiltração e osmose reversa para aumentar a taxa recuperação de água. Na etapa de ED, os autores obtiveram remoção de 97% de íons de metais, inclusive o cobre, e de 95% de ânions sulfato e cloreto.

Cifuentes e colaboradores ^[120] trabalharam com soluções sintéticas contendo sulfato de cobre e ferro, similares às encontradas em operações de eletrodeposição de cobre. A ED foi utilizada para recuperar a água e promover a separação entre o ferro e o cobre. A extração percentual alcançada foi de 96,6% para o cobre e de 99,5% para o ferro. No entanto, os metais migraram simultaneamente em direção ao cátodo e separação dos cátions foi possível apenas com a deposição do cobre.

A configuração mista das técnicas de ED e eletrorrecuperação foi utilizada por Peng e colaboradores ^[121] para tratamento de águas de lavagem de processos de eletrodeposição de cobre. Foi atingida recuperação de 82% de cobre sob condições específicas de concentração de cobre, potencial aplicado e vazão.

Já Mahmoud e Hoadley ^[122] propuseram uma combinação entre ED e resinas de troca iônica visando o aumento da eficiência do tratamento de soluções acidificadas de sulfato de cobre simulando águas de lavagem da linha de deposição de cobre. Os autores utilizaram resinas catiônicas cercadas por leitos inertes, posicionadas dentro do compartimento de alimentação da ED. Em uma montagem de três compartimentos, os autores removeram 41 % de cobre em 10 horas usando até 44% da energia requerida para uma célula de ED convencional.

Ressalta-se que os trabalhos citados referem-se ao tratamento de soluções contendo o metal cobre e que, assim como exposto por Vargas ^[13], pouco é dedicado ao HEDP em estudos de eletrodeposição e, em consequência, em tratamento de águas de lavagem contendo HEDP.

O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) foi utilizado como complexante para promover a separação entre íons de mesmo sinal em células de eletrodialise. No estudo de Chaudray e colaboradores ^[123] foi explorada a separação entre o níquel e o cobalto pela adição do agente complexante EDTA visando à formação de complexos estáveis entre o EDTA e o níquel. O transporte dos complexos de níquel é realizado em direção ao ânodo pela formação de espécies aniônicas, enquanto o cobalto move-se em direção ao cátodo. Os autores utilizaram uma célula de três

compartimentos, permitindo o contato entre os complexos de níquel e o ânodo, onde ocorre a oxidação do EDTA.

O mesmo princípio foi empregado por Cherif ^[124] para estudo da movimentação de cátions de prata, zinco e cobre, com a adição de EDTA visando à separação seletiva da prata.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Soluções de trabalho

Para preparação das soluções de trabalho, partiu-se do eletrólito real descrito no item 3.4.2. As soluções foram produzidas pela diluição do eletrólito, com o objetivo de simular a água de lavagem dos banhos toque a base de HEDP. Cada 1 L de solução de trabalho contém 10 mL de solução do eletrólito. A composição do eletrólito e da solução de trabalho são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição do eletrólito e da solução de trabalho que simula águas de lavagem do banho de cobre a base de HEDP.

Composição	Eletrólito ^[13]	Solução de trabalho (1% v/v)
Íons Cu ²⁺	4,5 g.L ⁻¹	45 mg.L ⁻¹
HEDP	105 g.L ⁻¹	1,05 g.L ⁻¹
Cloreto de potássio	7,0 g.L ⁻¹	70 mg.L ⁻¹

Para evitar a fotodegradação do HEDP, as soluções de trabalho foram preparadas imediatamente antes do início de cada experimento. Após o preparo, foi realizada a caracterização física e química de todas as soluções.

4.2 Membranas íon-seletivas

Foram utilizadas membranas íon-seletivas comerciais catiônicas (HDX 100) e aniônicas (HDX 200), fabricadas pela empresa Hidrodex. A Tabela 4 ^[106] apresenta as características das membranas.

Tabela 4 - Características das membranas catiônica (HDX100) e aniônica (HDX200) ^[106].

Parâmetro	Unidade	Membrana catiônica (HDX100)	Membrana aniônica (HDX200)
Contenção de água	%	35-50	30-45
Capacidade de troca iônica	mol.kg ⁻¹ (seca)	≥ 2,0	≥ 1,8
Resistência superficial da membrana (0,1 mol NaCl)	Ohm.cm ⁻²	≤ 20	≤ 20
Penetração seletiva (0,1 mol KCl/0,2 mol KCl)	%	≥ 90	≥ 89
Resistência de ruptura	MPa	≥ 0,6	≥ 0,6
Grau de expansão	%	≤ 2	≤ 2
Permeabilidade de água	mL.h.cm ⁻²	≤ 0,1 (abaixo de 0,2 MPa)	≤ 0,2 (abaixo de 0,035 MPa)

O aspecto visual das membranas é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Aspecto visual das membranas HDX 200 (a) e HDX 100 (b).

As membranas - catiônica e aniônica - foram imersas no eletrólito de cobre à base de HEDP durante 60 dias e analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação de possíveis alterações estruturais causadas por este ácido orgânico.

4.3 Célula de eletrodialise

Os experimentos foram realizados em uma célula de bancada com cinco compartimentos confeccionados em acrílico, separados por membranas catiônicas e aniônicas com área de 16 cm² dispostas alternadamente em uma montagem do tipo filtro-prensa, exibida na Figura 14.

Figura 14 - Disposição das membranas utilizada na célula de eletrodialise. Os íons M^+ correspondem aos cátions e os íons Y^- , aos ânions das soluções.

Cada compartimento possui um reservatório com capacidade de 1 L. O compartimento central foi denominado *diluído* e recebeu a solução de trabalho. Nos demais compartimentos - *compartimento do cátodo*, *compartimento do ânodo*, *concentrado de cátions* e *concentrado de ânions* - foram inseridos 1000 mL de soluções condutoras, para manutenção da condutividade do sistema.

A configuração experimental utilizada nos ensaios é ilustrada na Figura 15.

Figura 15 - Configuração experimental adotada para os ensaios de eletrodiálise.

As soluções condutoras foram preparadas pela dissolução de cloreto de potássio ou de sulfato de potássio em água destilada em concentrações entre 0,74 a 3,31 mg.L⁻¹, de maneira que fosse atingida uma condutividade próxima à da solução de trabalho. Inicialmente, optou-se por realizar os ensaios utilizando as soluções condutoras de cloreto de potássio. Esse sal foi escolhido por fazer parte da composição do efluente sintético, evitando adicionar ao sistema elementos capazes de influenciar no transporte das espécies. No entanto, as reações de oxidação que ocorrem no ânodo provocam a formação de gás cloro, o que é indesejável em processos industriais, podendo se tornar um problema ocupacional. Por esse motivo, as soluções condutoras foram substituídas por soluções de sulfato de potássio. De acordo com a literatura ^{[83]; [106]; [110]}, soluções de sulfato de sódio podem ser utilizadas. No entanto, Vargas ^[13] afirma que, em soluções eletrolíticas, o uso de aditivos à base de cloreto de potássio é preferível, pois a presença de sódio diminui a solubilidade do cobre no eletrólito. Além disso, os depósitos realizados na presença de cloreto de sódio não apresentaram aderência satisfatória ^[13].

Nas extremidades da célula foram posicionados eletrodos de titânio revestido com óxido de titânio e óxido de rutênio (70TiO₂/30RuO₂) fornecidos pela empresa De Nora. Fontes de alimentação 0-3 A; 0-30 V e 0-3 A; 0-36 V foram empregadas para aplicação do campo elétrico perpendicularmente à superfície das membranas. Eletrobombas centrífugas conectadas independentemente a cada compartimento promoveram a circulação das soluções.

4.4 Curvas corrente-voltagem ou curvas de polarização

Para construção das curvas corrente-voltagem e determinação da densidade de corrente a ser aplicada nos experimentos de ED, utilizou-se a configuração descrita no item 4.3. No compartimento central, denominado diluído, foram inseridos 1000 mL de solução sintética. Os demais compartimentos receberam 1000 mL da solução condutora de cloreto de potássio. O potencial das membranas, aniônica e catiônica, foi determinado por leituras diretas em multímetros conectados a eletrodos de platina, conforme proposto pela literatura ^{[83]; [106]; [110]}. Os eletrodos foram posicionados nas duas faces das membranas, conforme esquematizado na Figura 17.

Figura 16 – Esquema de montagem dos filamentos de platina nas faces da membrana trocadora de cátions (MTC) e da membrana trocadora de ânions (MTA).

Inicialmente, foi aplicada uma corrente de 5 mA por um período de 5 minutos. Em seguida, aumentou-se o valor da corrente gradativamente a uma razão de 2 mA a cada 2 minutos, com intervalos de 3 minutos sem aplicação de corrente. Após cada intervalo, registraram-se os valores da corrente, do potencial total medido entre os eletrodos e do potencial das membranas. O pH e a condutividade das soluções foram monitorados a cada 30 minutos. De posse dos dados coletados de corrente e do potencial das membranas, foram construídas curvas de polarização em triplicata, com o intuito de identificar as três regiões (ôhmica, de corrente limite e de eletroconvecção) indicadas na Figura 12 ^[116], bem como o ponto correspondente à corrente limite.

4.5 Ensaios de eletrodiálise

Os ensaios de ED foram conduzidos em células de bancada com a configuração descrita no item 4.3 e exibida na Figura 15. Os reservatórios foram envoltos em folhas metálicas de alumínio para diminuir a exposição do HEDP à luz ultravioleta emitida pelas lâmpadas fluorescentes do ambiente. Assim como executado para as curvas de polarização, antes do início dos ensaios, as membranas foram equilibradas na solução de trabalho por períodos de 18 a 24 horas.

Durante os experimentos, foram coletadas amostras com volumes entre 15 e 20 mL, para estudo da movimentação iônica e da extração percentual. As alíquotas eram retiradas periodicamente de todos os reservatórios, atentando-se para que não houvesse diminuição do volume da solução. Os períodos de coleta foram definidos em função do volume retirado e do tempo total de ensaio, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Periodicidade de retirada de alíquotas para análise química.

Tempo total de ensaio	Intervalos de coleta de alíquotas	Volume retirado por coleta (mL)
8,5 h	1,0 h	20
10,5 h	1,5 h	20
12 h	2,0 h	15
27 h	5,0 h	15

Durante os experimentos, o pH e a condutividade foram monitorados a cada hora, bem como a corrente aplicada e o potencial total do sistema. A extração percentual foi avaliada em função do tempo de ensaio, do pH do meio e do modo de ensaio, galvanostático ou potencioestático.

A representação esquemática da metodologia é mostrada na Figura 17.

Figura 17 - Representação esquemática da metodologia utilizada.

4.5.1 Influência do modo de ensaio

Os ensaios foram conduzidos em modo potenciostático e galvanostático e as extrações percentuais obtidas para o cobre e para o HEDP foram comparadas. O valor da corrente aplicada nos ensaios galvanostáticos foi determinado com base nos resultados das curvas CVC.

Para os ensaios potenciostáticos, a fonte de alimentação foi regulada para operação em potencial fixo. Um multímetro foi ligado entre a fonte e a célula de ED, para possibilitar a leitura da corrente. Ao início dos ensaios, ajustou-se

gradativamente o potencial da fonte de alimentação até que a corrente lida no multímetro atingisse o valor da corrente determinada pelas curvas CVC.

4.5.2 Influência do tempo de ensaio

Para análise da influência do tempo na extração percentual, registrou-se inicialmente o tempo necessário até que a condutividade da solução sintética atingisse aproximadamente $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$. Esse valor é importante em processos industriais de eletrodialise para garantir a existência de íons suficientes para evitar alterações bruscas no potencial da célula, o que, na prática, significa aumento da resistência e maior consumo de energia. Depois de estabelecido esse período, aumentou-se em duas horas a duração dos ensaios posteriores, registrando-se, além da extração percentual, a variação na condutividade e pH da solução sintética.

Um fator limitante para a definição do tempo de ensaio foi o potencial máximo permitido pelas especificações da fonte de alimentação empregada.

4.5.3 Influência do pH

É possível que águas de lavagem atinjam valores de pH inferiores a 2. Peng e colaboradores ^[121], por exemplo, caracterizaram 36 amostras de águas de lavagem de banhos de cobre e constataram valores de pH entre 2 e 5 em todas elas. Riani ^[16] estudou as águas de lavagem de processos de deposição de cromo, cujo pH medido atingiu o valor de 1,75.

Para avaliação da influência do pH, as soluções de trabalho foram submetidas a ensaios em meio alcalino (pH 10) e em meio ácido (pH 2). Para realização dos ensaios em meio ácido, o pH das soluções de trabalho foi ajustado para 2 por meio da adição de 345 μL de ácido sulfúrico concentrado. Após a adição do ácido, a variação de volume da solução de trabalho foi inferior a 0,05%.

No ensaio em pH ácido e utilizando soluções condutoras de cloreto de potássio, foram mantidos os parâmetros que proporcionaram a maior extração percentual nos ensaios em meio alcalino (Figura 17). Nos ensaios com a solução

condutora de sulfato de potássio, a condutividade final foi estabelecida em $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ e registrou-se o tempo total para que essa condição fosse atingida.

O estudo da variação do pH foi realizado em conjunto com o *software* Hydra-Medusa. O programa possibilita a construção do diagrama de espécies em solução em função do pH e da concentração dos elementos. A relevância desta análise é justificada pela influência direta que a formação de complexos entre o HEDP e o cobre exerce sobre a movimentação iônica.

4.5.4 *Resumo dos ensaios de eletrodiálise*

Para facilitar a identificação dos parâmetros adotados em cada ensaio, optou-se por padronizar a nomenclatura da seguinte maneira:

- Modo de ensaio, galvanostático (G) ou potencioestático (P);
- Meio da solução sintética, alcalino (OH) ou ácido (H);
- Solução condutora utilizada, cloreto (C) ou sulfato (S) de potássio;
- Parâmetro fixado para término do ensaio. Os ensaios com tempo pré-determinado são representados pela consoante T seguida pelo tempo propriamente dito. Os ensaios com a condutividade final pré-determinada são representados pela consoante K.

- Os ensaios que possuem a letra D ao final da identificação são duplicatas.

Na Tabela 7 estão detalhadas as principais características dos ensaios de eletrodiálise.

Tabela 6 - Parâmetros aplicados em cada ensaio de eletrodiálise.

Identificação	Modo	Meio	Sol. Condutora	Variável controlada
POHCT8.5	potenciostático	alcalino	KCl	tempo
POHCT10.5				
GOHCT8.5	galvanostático	alcalino	KCl	tempo
GOHCT10.5				
GOHCT10.5D				
GHCT10.5	galvanostático	ácido	KCl	tempo
GOHSK		alcalino	K ₂ SO ₄	condutividade
GOHSDK				
GHSK		ácido	K ₂ SO ₄	condutividade
GHSKD				

4.6 Análises

4.6.1 Concentração de HEDP

As análises para determinação de HEDP foram realizadas pelo método colorimétrico por redução com ácido ascórbico conforme norma ABNT NBR 12772/1992 – Água – Determinação de Fósforo ^[125]. As análises foram feitas na região do visível (880 nm), com auxílio de um espectrofotômetro marca LOGEN modelo LS-722-BIV. De acordo com a norma, as formas orgânicas de fósforo são convertidas a ortofosfato pela redução com ácido ascórbico. Os resultados obtidos para ortofosfato são multiplicados pelo fator 1,085. Esse fator é aplicado, pois cada 1 ppm de ortofosfato resultante da digestão do HEDP corresponde a 1,085 ppm de HEDP ^[126].

4.6.2 Análises de cobre e potássio

A determinação de cobre e potássio foi realizada em Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado (ICP-OES) marca Agilent modelo 70 series.

4.6.3 *Análise de sulfato*

Foram realizadas análises de sulfato por método turbidimétrico ^[127] nas soluções dos ensaios em meio ácido para estudar a competição migratória entre os ânions $\text{H}_x\text{hedp}^{-y}$ e SO_4^{-2} .

4.6.4 *Análise de cloreto*

As análises de cloreto foram realizadas por método argentométrico ^[128] nas soluções finais dos compartimentos diluído e concentrado de ânions, com o objetivo de caracterizar as soluções de retorno ao eletrólito e ao tanque de lavagem.

4.6.5 *Avaliação de depósitos de cobre e HEDP nas membranas*

Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar a existência de depósitos superficiais de cobre e de HEDP nas membranas. Para tanto, membranas novas foram utilizadas na montagem do experimento em meio ácido, GHSKD. Após o término do ensaio, as membranas foram retiradas e levadas à estufa para secagem por 24 horas à temperatura de 70 °C. As membranas foram pesadas e imersas em 300 mL de solução de ácido nítrico 1 M, onde permaneceram durante 24 horas sob agitação. Após esse período, as membranas foram novamente levadas à estufa por um período de 48 horas à temperatura de 70° C. Nova pesagem foi feita com as membranas secas, a partir da qual foi determinada a perda de massa de cada membrana. As soluções de ácido nítrico foram analisadas por ICP-OES para determinação da concentração de cobre e por espectrofotometria na região do visível para determinação da concentração de HEDP.

4.6.6 *Ensaio de acidez*

Os ensaios de acidez foram realizados nas soluções iniciais e finais dos compartimentos concentrado de ânions dos ensaios: GOHCT10.5D, GOHSK, GOHSKD, GHSK e GHSKD. A determinação da acidez foi feita por titulação

ácido-base, utilizando-se como titulante uma solução 0,1 M de NaOH. O objetivo da análise é comprovar a recuperação do HEDP no compartimento concentrado de ânions.

4.6.7 Análise de degradação do HEDP

A possibilidade de fotodegradação do HEDP durante a aplicação da eletrodialise foi avaliada. Sabe-se que os produtos da degradação do HEDP são o acetato e o ortofosfato ^[93]. Desta forma, as amostras dos compartimentos diluído inicial, diluído final e concentrado de ânions dos ensaios: GOHCT10.5, GOHSC, GOHSCD, GHSC e GHSCD, foram analisadas de acordo com a metodologia ABNT NBR 12772/1992 – Água – Determinação de Fósforo ^[125]. Foi adotado o procedimento de análise para fósforo ortofosfato, sem a prévia redução por ácido ascórbico. Os resultados foram expressos em termos de porcentagem de HEDP em forma de ortofosfato.

4.6.8 Avaliação das membranas

Foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS) em membranas novas e em membranas que permaneceram imersas no banho de cobre à base de HEDP durante 60 dias, para avaliar a resistência das membranas a esta solução.

Após os ensaios, as membranas utilizadas também foram analisadas por MEV/EDS para caracterização de precipitados superficiais e avaliação da incorporação de íons nos sítios da matriz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das curvas corrente-voltagem, dos ensaios de eletrodiálise, da caracterização das soluções de trabalho e das análises realizadas serão apresentados a seguir.

5.1 Soluções de trabalho

Conforme exposto no Capítulo 4, duas soluções diferentes são utilizadas na célula de eletrodiálise: a solução de trabalho e as soluções condutoras. As soluções condutoras foram preparadas pela dissolução de sais de cloreto de potássio ou sulfato de potássio em água destilada. A concentração de sais foi definida em função da condutividade desejada. A solução de trabalho foi obtida através da diluição do eletrólito desenvolvido para banhos alcalinos de cobre ^[13]. As soluções de trabalho foram preparadas imediatamente antes do início de cada ensaio, em volumes de 1000 mL. Amostras destas soluções foram analisadas por ICP-OES, para determinação da concentração de cobre, e por espectrofotometria na região visível, para determinação da concentração de HEDP. A caracterização das soluções de trabalho e das soluções condutoras é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7- Caracterização das soluções de trabalho.

SOLUÇÃO SINTÉTICA					SOLUÇÃO CONDUTORA			
Identificação	Concentração		pH	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Sal	Concentração (g.L ⁻¹)	pH	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
	Cu mg.L ⁻¹	HEDP g.L ⁻¹						
POHCT8.5	32	0,68	10,3	1,6	KCl	0,74	5,2	1,5
POHCT10.5	43	0,89	10,5	1,6	KCl	0,74	7,2	1,6
GOHCT8.5	39	0,93	10,3	1,7	KCl	0,74	6,2	1,5
GOHCT10.5	41	1,28	10,5	1,7	KCl	0,74	5,7	1,6
GOHCT10.5D	43	0,89	10,3	1,5	KCl	0,74	5,8	1,5
GHCT10.5	36	0,99	2,1	4,6	KCl	1,31	4,9	2,6
GOHSK	48	0,98	10,6	1,5	K ₂ SO ₄	0,75	6,2	1,6
GOHSDK	33	2,02	10,8	1,6	K ₂ SO ₄	0,75	5,9	1,6
GHSK	48	0,91	2,2	4,5	K ₂ SO ₄	3,31	5,3	4,3
GHSKD	36	0,92	2,2	4,8	K ₂ SO ₄	3,31	5,8	7,7

5.2 Curvas de polarização e determinação da densidade de corrente limite

Os ensaios para obtenção das curvas de polarização, para determinação da densidade de corrente limite a ser utilizada nos experimentos de eletrodialise, foram realizados em triplicata. A sobreposição das curvas de corrente em função do potencial da membrana aniônica é apresentada na Figura 18 e da membrana catiônica, na Figura 19.

Figura 18 - Curvas de polarização para a membrana aniônica em triplicata.

Figura 19 - Curvas de polarização para a membrana catiônica em triplicata.

Para as curvas da membrana aniônica, identifica-se a região linear seguida por uma alteração na inclinação das curvas, indicando a existência da região de corrente limite, conforme exposto no item 3.5.5. Através da interseção dessas duas

regiões, os valores de densidade de corrente limite da membrana aniônica estão entre 2,9 e 3,4 mA.cm⁻².

Nas curvas construídas para a membrana catiônica, nota-se dificuldade em diferenciar as regiões. No entanto, a construção das curvas em triplicata mostra reprodutibilidade dos resultados. Além disso, para as duas membranas, a região de eletroconvecção parece não ter sido atingida. Esse fato pode ser explicado pela limitação do potencial atingido pela fonte de alimentação utilizada (30 V). Para determinar a densidade de corrente limite da membrana catiônica, foram consideradas as mudanças de inclinação das curvas que, apesar de menos evidentes do que as curvas da Figura 18, resultaram em valores entre 2,5 e 2,6 mA.cm⁻². Desta forma, considerando que a corrente máxima aplicada no sistema deve permanecer entre 70 e 80% da densidade de corrente limite [83]; [109] da membrana que apresentou menor corrente limite, a densidade de corrente a ser aplicada foi fixada em 2,1 mA.cm⁻². Para a célula de bancada utilizada, cujas membranas possuem área efetiva de 16 cm², a corrente limite a ser aplicada é de 33 mA.

5.3 Eletrodiálise

A partir dos resultados das curvas de polarização, foi realizado um ensaio de ED em modo potencioestático. O potencial da fonte de alimentação foi estabelecido em 16,9 V, valor correspondente a uma corrente inicial de 33 mA. Nesse ensaio, registrou-se o tempo até que a condutividade do compartimento diluído atingisse aproximadamente 0,2 mS.cm⁻¹. Essa condição foi alcançada após um período de 8,5 h. As condições de potencial aplicado e condutividade final foram repetidas para outro experimento, porém prolongando-se o tempo até 10,5 h.

Em seguida, foram realizados experimentos em modo galvanostático, fixando-se a corrente aplicada em 33 mA. Os ensaios galvanostáticos tiveram a mesma duração dos potencioestáticos, ou seja, 8,5 h e 10,5 h. Assim, para estudo da influência do modo de ensaio, os resultados dos ensaios galvanostáticos e potencioestáticos serão comparados para um mesmo tempo de ensaio. Analogamente, para avaliação da influência do tempo de ensaio, os experimentos

com duração de 8,5 h e 10,5 h serão comparados para um mesmo modo de ensaio. Os experimentos realizados são esquematizados na Figura 20.

Figura 20 - Representação esquemática dos experimentos realizados para avaliação da influência do tempo (linhas tracejadas) e do modo de ensaio (linhas cheias).

Durante os experimentos relacionados na Figura 20, foram monitorados o pH e a condutividade das soluções a cada hora. Os resultados registrados permitiram uma análise das reações de oxirredução que ocorrem no transcorrer do ensaio.

5.3.1 Reações nos eletrodos

Durante os experimentos, foram monitorados o pH e a condutividade das soluções de todos os compartimentos, além da corrente e potencial total do sistema. Na Tabela 8 são apresentadas as alterações dos parâmetros avaliados.

Tabela 8 - Parâmetros avaliados durante os ensaios de eletrodialise.

Ensaio	Parâmetro		Ânodo	Conc. Ânions	Diluído	Conc. Cátions	Cátodo
POHCT8.5	Corrente (mA)	Inicial	33,0				
		Final	18,0				
	pH	Inicial	5,2	5,2	10,3	5,2	5,2
		Final	2,6	3,3	5,4	10,9	10,9
	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Inicial	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5
		Final	2,2	2,6	0,2	3,6	2,1
POHCT10.5	Corrente (mA)	Inicial	33,0				
		Final	15,8				
	pH	Inicial	7,2	7,2	10,5	7,2	7,2
		Final	2,3	2,8	4	11	11
	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Inicial	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
		Final	2,3	2,7	0,2	4,1	2,3
GOHCT8.5	Potencial (V)	Inicial	18,0				
		Final	27,2				
	pH	Inicial	6,2	6,2	10,3	6,2	6,2
		Final	2,4	3,1	3,8	11,6	11,7
	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Inicial	1,5	1,5	1,7	1,5	1,5
		Final	2,2	2,4	0,26	3,7	2,1
GOHCT10.5	Potencial (V)	Inicial	19,3				
		Final	26,3				
	pH	Inicial	5,7	5,7	10,5	5,7	5,7
		Final	3,3	4	4,3	12,8	13
	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Inicial	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6
		Final	2,2	2,4	0,28	3,8	2,2

No transcorrer dos ensaios, observou-se:

- ✓ Decréscimo do pH e da condutividade no compartimento diluído;
- ✓ Aumento da condutividade em todos os outros compartimentos;
- ✓ Diminuição do pH no compartimento do ânodo e concentrado de ânions;
- ✓ Aumento do pH no compartimento do cátodo e concentrado de cátions;
- ✓ Nos ensaios potencioestáticos há diminuição do valor da corrente, devido ao aumento da resistência total provocada pela redução do número de íons disponíveis no compartimento diluído. No entanto, notou-se aumento momentâneo do valor da corrente no início do ensaio, devido ao aquecimento das soluções.
- ✓ Durante as primeiras horas dos ensaios galvanostáticos, o potencial tem uma queda relacionada ao aquecimento das soluções e volta a

subir devido ao aumento da resistência do sistema, provocada pela diminuição do número de íons.

De acordo com as Equações 9 a 12 exibidas no item 2.5.2, o aumento do pH no lado catódico ocorre devido à liberação de íons hidroxila, enquanto a diminuição do pH no lado anódico é resultante da formação de H^+ , ambos resultantes da dissociação da água em conjunto com as reações de oxirredução dos eletrodos^[83].

Essas reações também são responsáveis pelo aumento da condutividade das soluções, com exceção do diluído, que apresenta diminuição da condutividade devido à extração de íons da solução de trabalho. Ressalta-se que, conforme observado por Costa e colaboradores^[129], o aumento da condutividade dos concentrados não significa necessariamente remoção completa dos íons do diluído. Apesar da influência dessa migração, os efeitos da presença dos íons OH^- e H^+ devem ser considerados. Por fim, a diminuição do pH do diluído deve-se à movimentação do íon H^+ pelos compartimentos. Durante a realização dos experimentos, foi notado odor característico de cloro no compartimento do ânodo, o que sugere a formação de gás cloro devido à presença de íons cloreto em solução.

5.3.2 *Influência do modo de ensaio na extração percentual*

Para avaliação do tratamento da solução de trabalho, determinou-se a extração percentual de cobre e HEDP da solução do compartimento diluído de acordo com a Equação 13. A extração percentual de cobre ao longo dos ensaios realizados durante 8,5 h é ilustrada na Figura 21.

Figura 21 - Extração percentual de cobre no decorrer dos ensaios durante 8,5 h.

Analisando os experimentos com duração de 8,5 h, observa-se que, em modo galvanostático, a extração percentual de cobre teve um aumento de 34% em relação ao ensaio potenciostático.

Na Figura 22 é apresentada a extração percentual de cobre ao longo dos ensaios realizados durante 10,5 h.

Figura 22 - Extração percentual de cobre no decorrer dos ensaios durante 10,5 h.

Nos ensaios realizados durante 10,5 h, verificou-se que a remoção de cobre no ensaio galvanostático foi 8,9% maior do que no ensaio potenciostático.

A extração percentual de HEDP foi calculada a partir da concentração de HEDP nas soluções inicial e final do compartimento diluído. Na Figura 23 são mostrados os resultados obtidos para os ensaios potenciostáticos e galvanostáticos.

Figura 23 - Extração percentual de HEDP nos ensaios potenciostáticos e galvanostáticos

Em 8,5 h de ensaio, o modo galvanostático proporcionou uma extração percentual de HEDP 4,9% superior ao modo potenciostático. Um aumento de 4,3% foi registrado nos ensaios galvanostáticos realizados durante 10,5 h. Portanto, analisando a influência do modo de ensaio, os maiores índices de extração percentual foram obtidos nos ensaios galvanostáticos. Além disso, nota-se que a extração de cobre foi mais influenciada do que a remoção de HEDP pelo modo de ensaio.

Os resultados apresentados ratificam os obtidos no trabalho de Costa e colaboradores ^[129], que avaliaram a extração percentual de íons de cobre de um efluente de processos de eletrodeposição. Os autores utilizaram uma montagem piloto composta por um ânodo de titânio e platina e um cátodo de aço inoxidável, além de 5 pares de membranas catiônicas, Selemion CMV, e aniônicas, Selemion AMV, com área efetiva de 172 cm² por membrana. Dois litros de efluente foram circulados a uma vazão de 50 L.h⁻¹ durante 6 horas de tratamento. Foi identificado aumento de 65,5% de remoção de cobre sob condições galvanostáticas, com aplicação de uma corrente de 10 mA.cm⁻², quando comparadas às condições potenciostáticas, com aplicação de um potencial de 5 V ^[129]. Uma hipótese para explicar esse comportamento é o aumento do potencial total do sistema provocado

pela redução do número de íons presentes no diluído. Assume-se que o potencial existente a montante e a jusante das membranas é proporcional ao potencial entre os eletrodos. Assim, o aumento da resistência no decorrer do tempo implica na elevação dos gradientes de potencial que, em valores fixos de corrente, incita a passagem de um maior número de íons pela membrana.

Além da taxa de extração, outros fatores devem ser considerados na escolha do modo de operação de uma célula de eletrodialise, como, por exemplo, questões econômicas e de segurança operacional. Segundo Costa e colaboradores ^[129], a utilização no modo potenciostático evita o fenômeno de polarização por concentração, uma vez que a densidade de corrente permanecerá constantemente abaixo do limite determinado pelas curvas corrente-voltagem. Além disso, Strathmann ^[103] afirma que o processo pode ser economicamente vantajoso em certos casos nos quais estágios distintos de tratamento são operados a diferentes potenciais.

5.3.3 Influência do tempo de ensaio na extração percentual

A influência do tempo de ensaio foi avaliada comparando-se a extração percentual atingida nos ensaios com duração de 8,5 h e 10,5 h para um mesmo modo de ensaio (Figura 24).

Figura 24 - Influência do aumento no tempo de ensaio na extração percentual de cobre e HEDP.

Através dos dados apresentados na Figura 24, pode-se afirmar que:

1. O aumento de 2 horas no tempo de ensaio potencioestático provocou acréscimo de 52% na extração de cobre e de 13,1% na extração de HEDP do compartimento diluído.
2. Para os ensaios galvanostáticos, o aumento de 2 horas no tempo de ensaio elevou em 24% a extração de cobre e 12,5% de HEDP;
3. A extração de cobre foi mais influenciada pelo tempo de ensaio do que a extração de HEDP.
4. Houve aumento nas extrações percentuais de cobre e de HEDP para os ensaios com duração de 10,5 h, tanto no modo potencioestático quanto no modo galvanostático.

A condição que proporcionou a maior extração percentual de cobre e de HEDP foi o ensaio galvanostático durante 10,5 horas, com 73% de remoção de cobre e 72% de extração de HEDP. Foi realizada uma duplicata deste ensaio (GOHCT10.5D), para verificar a reprodutibilidade dos resultados. A Tabela 9 apresenta um comparativo entre os parâmetros monitorados durante o ensaio GOHCT10.5 e sua duplicata.

Tabela 9 - Comparativo dos parâmetros monitorados durante os ensaios GOHCT10.5 e GOHCT10.5D

GOHCT10.5	Potencial (V)	Inicial	19,3				
		Final	26,3				
	pH	Inicial	5,7	5,7	10,5	5,7	5,7
		Final	3,3	4	4,3	12,8	13
	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Inicial	1,6	1,6	1,7	1,6	1,6
		Final	2,2	2,4	0,28	3,8	2,2
GOHCT10.5D	Potencial (V)	Inicial	20,5				
		Final	34,0				
	pH	Inicial	5,8	5,8	10,3	5,8	5,8
		Final	2,4	3,1	3,5	11	11,6
	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Inicial	1,5	1,5	1,4	1,5	1,5
		Final	2,5	2,4	0,2	3,3	2,1

Os resultados da Tabela 9 indicam comportamento similar das soluções nos dois ensaios. As extrações percentuais de cobre e HEDP após o ensaio GOHCT10.5D foram de 72% e 86%, respectivamente, indicando que a condição galvanostática durante 10,5 h proporciona a maior extração percentual dos dois elementos.

5.3.4 Transporte de íons

A Figura 25 e a Figura 26 mostram as concentrações de cobre e de HEDP das soluções de todos os compartimentos, para os ensaios POHCT8.5, GOHCT8.5, POHCT10.5 e GOHCT10.5.

Figura 25 - Concentração de cobre nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).

Figura 26 - Concentração de HEDP nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).

Nota-se que, em todos os ensaios relacionados, o transporte dos íons de cobre e de HEDP ocorreu predominantemente do compartimento diluído para o compartimento concentrado de ânions. Nos demais compartimentos, não houve variação na concentração dos elementos. Os resultados sugerem a presença de complexos aniônicos entre o cobre e o HEDP na solução de trabalho.

Através da construção do diagrama de espécies da solução de trabalho com auxílio do software Hydra-Medusa, é possível notar que para a faixa de pH abrangida nos ensaios, os cátions de cobre estão complexados pelo HEDP (Figura 27). Observa-se que em faixas de pH entre 7,5 a 9,5, 100% dos íons cúpricos são complexos da forma CuHEDP^{-2} .

Figura 27 - Diagrama de espécies iônicas construído no programa Hydra-Medusa para as soluções sintéticas alcalinas.

A construção do diagrama apresentado na Figura 27 explica a migração do cobre para o compartimento concentrado de ânions. Em processos industriais, o cobre e o HEDP podem ser recuperados simultaneamente na forma de complexos aniônicos.

Figura 29 - Diagrama de espécies iônicas de HEDP na solução sintética acidificada. O diagrama foi construído com auxílio do programa Hydra-Medusa.

Na Figura 28 observa-se que, nas condições estudadas, 54% dos cátions de cobre estão na forma Cu^{2+} e os íons remanescentes formam complexos neutros com os ânions sulfato ou com o HEDP. Nota-se, na Figura 29, que 62% dos ânions HEDP estão na forma H_3hedp^- , enquanto 13% são ânions do tipo $\text{H}_2\text{hedp}^{2-}$.

Os parâmetros que proporcionaram a maior extração percentual nos ensaios anteriores foram repetidos para o ensaio em meio ácido, ou seja, a eletrodialise foi realizada durante 10,5 h em modo galvanostático. Na Tabela 10 estão apresentados os principais parâmetros avaliados durante o ensaio em meio ácido, GHCT10.5.

Tabela 10 - Parâmetros analisados durante o ensaio em meio ácido.

Tempo (h)	Parâmetro		Ânodo	Conc. Ânions	Diluído	Conc. Cátions	Cátodo
10,5	Potencial (V)	Inicial	10,84				
		Final	8,65				
	pH	Inicial	4,9	4,9	2,1	4,9	4,9
		Final	2,3	2,4	2,8	2,7	11,5
	Condutividade (mS.cm^{-1})	Inicial	2,5	2,5	4,6	2,5	2,5
		Final	3,3	5,5	1,5	4,5	3,7

Verificou-se que em todos os compartimentos, com exceção do compartimento do cátodo, o pH manteve-se inferior a 3. A acidificação do concentrado de cátions é resultante da passagem dos íons H^+ dissociados do H_2SO_4 pela membrana catiônica. Essa migração no sentido do diluído para o concentrado de cátions sobrepôs-se ao transporte de OH^- do cátodo para o concentrado de cátions. O declínio do potencial foi registrado durante 9 horas de ensaio, quando atingiu seu valor mínimo de 8,33 V. Ao fim do ensaio, a solução do diluído apresentou pH superior ao inicial, indicando redução do número de íons.

5.3.5.1 Extração percentual no ensaio em meio ácido

Os resultados das análises químicas realizadas ao término do ensaio GHCT10.5 indicaram extração percentual de 67% de cobre (Figura 30) e de 42% de HEDP.

Figura 30 – Extração percentual de cobre da solução de trabalho no decorrer do ensaio em meio ácido, GHCT10.5.

As concentrações de cobre e de HEDP no início e ao término do ensaio GHCT10.5, em todos os compartimentos, são apresentadas na Figura 31 e na Figura 32.

Figura 31 - Concentração de cobre nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).

Figura 32 - Concentração de HEDP nos compartimentos do cátodo (C), concentrado de cátions (CC), diluído (D), concentrado de ânions (CA) e compartimento do ânodo (A).

Os íons cúpricos foram transportados do compartimento diluído para o concentrado de cátions, confirmando o previsto na simulação apresentada na Figura 28. Já os ânions HEDP movem-se em direção ao concentrado de ânions, indicando que há separação do complexo, sendo possível recuperar o cobre e o HEDP em compartimentos distintos. Os resultados das análises de cobre indicados na Figura

30 sugerem a ocorrência de precipitação do cobre nas membranas, uma vez que a massa final de cobre nos compartimentos representa 67% da massa inicial.

A menor extração percentual de HEDP em relação aos demais ensaios é atribuída à competição entre os ânions H_xHEDP^{y-} e os ânions SO_4^{2-} . Para comprovar esta hipótese, foi realizada análise de sulfato por método turbidimétrico nas amostras iniciais e finais dos compartimentos diluído e concentrado de ânions. O resultado das análises é detalhado na Figura 33.

Figura 33 - Concentração de sulfato nas amostras iniciais e finais do ensaio GHCT10.5.

Observa-se que, no período de 10,5 h, houve diminuição na concentração de sulfato do compartimento diluído e aumento na concentração do ânion no compartimento concentrado de ânions, comprovando a migração dos íons sulfato.

Além da análise de sulfato, foi elaborado um diagrama de concentração de espécies em função do pH, considerando-se as concentrações molares da solução inicial de composição conhecida (Figura 34).

Concentração (log)

Figura 34 – Diagrama de espécies iônicas construído no programa Hydra-Medusa para a solução sintética do ensaio GHCT10.5. Em destaque, a região de pH 2.

A concentração de íons SO_4^{2-} , de 6,36 mM, é maior do que a concentração das espécies iônicas formadas pelo HEDP na faixa de pH estudada, o que favoreceu o transporte de sulfato pela membrana aniônica.

Por causa da extração percentual de HEDP de 42% em 10,5 h de ensaio devido ao transporte de sulfato, optou-se por utilizar novas condições de ensaios para estudo da influência do pH da solução sintética.

5.3.5.2 Estudo da influência do pH da solução sintética pela avaliação da condutividade

Os experimentos em meio alcalino e em meio ácido foram realizados em duplicata, utilizando-se soluções condutoras de sulfato de potássio. Nas soluções acidificadas, o pH da solução sintética foi ajustado para 2 pela adição de 345 μL de H_2SO_4 P.A. Os experimentos foram conduzidos em modo galvanostático, registrando-se o tempo necessário para que a condutividade final da solução sintética atingisse $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$.

a. Ensaios em meio alcalino

Os experimentos foram conduzidos até que a condutividade do compartimento diluído atingisse aproximadamente $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$. Essa condição foi alcançada após um período de 12 h. A Tabela 11 contém um resumo dos parâmetros avaliados durante os ensaios em meio alcalino.

Tabela 11 - Variação dos parâmetros avaliados durante os ensaios em meio alcalino (GOHSK e GOHSDK).

pH = 10	Parâmetro		Ânodo	Conc. Ânions	Diluído	Conc. Cátions	Cátodo
GOHSK	Potencial (V)	Inicial	18,1				
		Final	22,5				
	pH	Inicial	6,2	6,2	10,6	6,2	6,2
		Final	2,3	3,3	3,4	11,2	11,6
	Condutividade (mS.cm^{-1})	Inicial	1,6	1,6	1,5	1,6	1,6
		Final	2,6	2,4	0,2	3,5	2,4
GOHSDK	Potencial (V)	Inicial	17,4				
		Final	23,1				
	pH	Inicial	5,9	5,9	10,8	5,9	5,9
		Final	2,4	3,5	3,4	12,0	11,8
	Condutividade (mS.cm^{-1})	Inicial	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
		Final	3,0	2,5	0,2	3,8	2,2

Comparando-se os dados obtidos nos ensaios GOHSK e GOHSDK, é notada uma variação nos valores do pH final de, no máximo, 0,8 unidades. A condutividade das soluções finais de todos os compartimentos apresentou variação de até $0,4 \text{ mS.cm}^{-1}$. Foram registrados valores de pH igual a 3,4 e de condutividade igual $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ para a solução sintética final de ambos os ensaios.

A variação da concentração de cobre registrada durante o ensaio GOHSK é apresentada na Figura 35 e a concentração inicial e final de HEDP para o mesmo ensaio é exibida na Figura 36.

Figura 35 - Concentração de cobre na solução sintética no decorrer do ensaio GOHSK.

Figura 36 - Concentração de HEDP na solução sintética no início e ao término do ensaio GOHSK.

Na Tabela 12 estão listadas as concentrações de cobre e HEDP em todos os compartimentos no início e no término da duplicata do ensaio em meio alcalino.

Tabela 12 - Concentração de cobre e HEDP no início e término do ensaio GOHSDK em todos os compartimentos

Tempo	HEDP (mg.L⁻¹)		cobre (mg.L⁻¹)	
	0 h	12 h	0 h	12 h
Ânodo	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Conc. Ânions	<0,1	543	<0,1	13
Diluído	2025	202	33	7
Conc. Cátions	<0,1	99	<0,1	1
Cátodo	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Durante o ensaio GOHSK, foi atingida extração percentual de 83,3% de cobre e de 94,4% de HEDP. Para o ensaio GOHSDK, obteve-se extração percentual de cobre de 78% e de 90 % para o HEDP. As análises químicas e os parâmetros apresentados na Tabela 11 mostram reprodutibilidade dos resultados, com variação da extração de cobre de 6% e da extração de HEDP de 4,6%. Entretanto, a análise química de HEDP do ensaio GOHSDK indica a possibilidade de precipitação do HEDP na membrana, uma vez que a massa final de HEDP nos compartimentos corresponde a menos de 42% da massa inicial.

Observa-se pela Figura 35, que houve aumento da concentração de cobre no compartimento do ânodo, mostrando que uma fração dos cátions de cobre migrou pela membrana catiônica posicionada entre os compartimentos do ânodo e concentrado de ânions. Uma explicação para esse transporte é a possibilidade de separação entre complexos aniônicos que haviam migrado para o concentrado de ânions. A separação dos complexos pode ter ocorrido devido à diminuição do pH da solução deste compartimento. O transporte de cobre para o compartimento do ânodo não foi observado no ensaio GOHSDK. Ao final dos ensaios GOHSK e GOHSDK, houve aumentos de 21 mg.L⁻¹ e de 99 mg.L⁻¹ de HEDP, respectivamente, no compartimento concentrado de cátions. Essa migração pode ser ocasionada por heterogeneidades na membrana catiônica ou pela formação de espécies iônicas de carga positiva envolvendo o HEDP.

b. Ensaio em meio ácido

Os experimentos foram conduzidos até que a condutividade do compartimento diluído atingisse aproximadamente $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$. Essa condição foi alcançada após um período de 27 h, o que corresponde a um aumento de 125% com relação ao tempo dos ensaios em meio alcalino. A Tabela 13 contém o resumo dos parâmetros avaliados durante os ensaios em meio ácido.

Tabela 13 - Variação dos parâmetros avaliados durante os ensaios em meio ácido (GHSK e GHSKD).

pH = 2	Parâmetro		Ânodo	Conc. Ânions	Diluído	Conc. Cátions	Cátodo
Ensaio	Potencial (V)	Inicial	8,0				
		Final	22,0				
	pH	Inicial	5,3	5,3	2,2	5,3	5,3
		Final	1,8	2,3	3,2	2,2	12,2
	Condutividade (mS.cm^{-1})	Inicial	4,3	4,3	4,5	4,3	4,3
		Final	6,8	7,3	0,2	7,6	6,6
Duplicata	Potencial (V)	Inicial	9,3				
		Final	35,0				
	pH	Inicial	5,8	5,8	2,2	5,8	5,8
		Final	1,9	2,3	3,2	2,1	12,2
	Condutividade (mS.cm^{-1})	Inicial	7,7	7,7	4,8	7,7	7,7
		Final	5,6	6,5	0,2	7,1	6,2

A condutividade inicial medida para a solução de trabalho foi de $4,5 \text{ mS.cm}^{-1}$, valor superior à condutividade das soluções alcalinas (cerca de $1,5 \text{ mS.cm}^{-1}$). A adição do ácido sulfúrico P.A. ocasionou o aumento da condutividade da solução de trabalho. Esse fato justifica o tempo de 27 horas registrado para que a condutividade fosse reduzida a $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Comparando-se os dados obtidos nos ensaios GHSK e GHSKD, é notada uma variação nos valores do pH final de, no máximo, 0,1 unidades. A condutividade das soluções finais de todos os compartimentos apresentou variação de até $0,8 \text{ mS.cm}^{-1}$, exceto no compartimento do ânodo. Foram registrados valores de pH

igual a 3,2 e de condutividade igual $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ para a solução final de ambos os ensaios.

A variação da concentração de cobre registrada durante o ensaio GHSK é apresentada na Figura 37.

Figura 37 - Concentração de cobre na solução sintética no decorrer do ensaio GHSK.

A concentração inicial e final de HEDP para o mesmo ensaio é exibida na Figura 38.

Figura 38 - Concentração de HEDP em todos os compartimentos no início e ao término do ensaio GHSK.

As concentrações de cobre e HEDP em todos os compartimentos no início e no término da duplicata do ensaio em meio ácido são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14- Concentração de cobre e HEDP no início e término do ensaio GHSKD em todos os compartimentos.

Tempo	HEDP (mg.L ⁻¹)		cobre (mg.L ⁻¹)	
	0 h	27 h	0 h	27 h
Ânodo	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Conc. Ânions	<0,1	419	<0,1	1
Diluído	916	66	36	<0,1
Conc. Cátions	<0,1	<0,1	<0,1	13
Cátodo	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

Para os experimentos em meio ácido, foi obtida extração percentual de cobre de 92% no ensaio GHSK e 99,7% no GHSKD. A extração percentual de HEDP foi de 92,8% de HEDP no ensaio GHSK e 93% no ensaio GHKSD. As variações nas extrações percentuais de cobre e HEDP foram 8% e 0,2%, respectivamente, indicando a reprodutibilidade dos resultados.

Observa-se pela Figura 37, um aumento da concentração de cobre no compartimento concentrado de ânions, mostrando a existência de complexos aniônicos entre o cobre e o HEDP. Esse comportamento foi mais evidente no ensaio GHSK do que em sua duplicata. Assim como ocorreu em meio alcalino, ao final do ensaio GHSK houve aumento de 10 mg.L⁻¹ de HEDP, no compartimento concentrado de cátions, o que não foi verificado no ensaio GHSKD.

O comportamento dos ânions H_xhedp^{y-} e SO₄²⁻ no decorrer da ED foi avaliado para o ensaio GHSK. Através da Figura 38, nota-se que a movimentação do HEDP predominante é em direção ao concentrado de ânions. Já a migração do sulfato é apresentada na Figura 39.

Figura 39 - Concentração de sulfato no início e ao término do ensaio GHSK, para todos os compartimentos.

O compartimento do ânodo não apresentou variação na concentração de sulfato após 27 horas de ensaio, o que é explicado pela presença da membrana catiônica, que impede o transporte do ânion. Já no compartimento do cátodo, a concentração de sulfato diminuiu 66,9% ao longo do ensaio, pois a membrana aniônica que limita o compartimento permitiu a passagem do ânion para o concentrado de cátions. Esse fato é comprovado pelo aumento de 60,7% da concentração de sulfato no concentrado de cátions. No diluído, houve diminuição de 65% de sulfato, o qual foi transportado para o concentrado de ânions, compartimento no qual houve aumento de 39,7% de sulfato. A massa de sulfato final nos compartimentos corresponde a 95,6% da massa inicial (Tabela 15), corroborando os resultados obtidos.

Tabela 15 - Balanço de massa de sulfato no ensaio GHSK.

	Massa de sulfato (%)	
	Inicial	Final
Ânodo	20,8	20,5
Conc. Ânions	20,8	29,1
Diluído	16,8	5,8
Conc. Cátions	20,8	33,4
Cátodo	20,8	6,9
Total (%)	100,0	95,6

O transporte simultâneo entre os dois ânions, H_xhedp^{y-} e SO_4^{2-} , é avaliado através da Figura 40.

Figura 40 - Extração percentual de sulfato e HEDP no decorrer do ensaio GHSK.

No transcorrer das 27 horas de ensaio, a extração de HEDP e de sulfato ocorre simultaneamente, sendo que a extração do HEDP foi maior em todas as alíquotas analisadas. No ensaio GHCT10.5, realizado durante 10,5 h, a extração percentual de HEDP obtida foi de 42%. Em caráter comparativo, percebe-se, pela Figura 40, extração percentual de 43% de HEDP em 10 horas de ensaio. Portanto, conclui-se que o tempo definido para o ensaio GHCT10.5 não foi suficiente para obter extrações percentuais de HEDP superiores a 70%, embora isso tenha sido possível nos experimentos em meio alcalino.

Um resumo dos principais resultados dos ensaios de ED é exibido na Tabela 16.

Tabela 16 - Resumo dos resultados dos experimentos de eletrodialise.

Ensaio	Tempo de ensaio (h)	Extração percentual (%)	
		Cobre	HEDP
POHCT8.5	8,5	44	61
GOHCT8.5		59	64
POHCT10.5	10,5	67	69
GOHCT10.5		73	72
GHCT10.5		67	42
GOHCT10.5D		71	86
GOHSK	12	83,3	94,4
GOHSDK		78	90
GHSK	27	92	92,8
GHSKD		99,7	93

A condição que proporcionou maior extração percentual de cobre foi o ensaio GHSKD, com 99,7% de remoção dos íons. Para o HEDP, o ensaio GOHSK possibilitou maior remoção do ácido (94,4%).

5.4 Análises

5.4.1 Avaliação de depósitos de cobre e HEDP nas membranas

As membranas utilizadas para realização do ensaio em meio ácido, GHSKD, foram analisadas para identificar a presença de depósitos de cobre e HEDP. Na Tabela 17, está relacionado o posicionamento de cada membrana na célula, bem como suas condições visuais após o ensaio GHSKD.

Tabela 17 - Relação das membranas utilizadas no ensaio GHSKD.

Membrana	Superfície *	Imagem
Aniônica MA-C	Conc. cátions
	Cátodo
Catiônica MC-D	Diluído
	Conc. cátions
Aniônica MA-D	Conc. Ânions
	Diluído
Catiônica MC-A	Ânodo
	Conc. Ânions

* Superfície da membrana voltada para o compartimento citado.

As membranas foram secas em estufa, pesadas e imersas em soluções de ácido nítrico 1 M, sob agitação, por um período de 24 horas, visando à solubilização

dos depósitos superficiais. Após esse período, as membranas foram novamente levadas à estufa e pesadas para determinação da perda de massa. Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Variação na massa das membranas após imersão em HNO_3 1M.

Membrana	Massa inicial (g)	Massa após HNO_3 1M (g)	Perda de massa (%)
MA-C	1,3847	1,3875	0,00
MC-D	1,4918	1,4897	0,14
MA-D	1,3926	1,3933	0,00
MC-A	1,5050	1,4878	1,14

As soluções de ácido nítrico foram analisadas por ICP-OES e espectrofotometria na região do visível, para determinação da concentração de cobre e HEDP, respectivamente. Com os resultados das análises, foi calculado o balanço de massa de cobre e HEDP do sistema (Tabela 19).

Tabela 19 - Análise química e balanço de massa de cobre e HEDP para a montagem do ensaio GHSKD.

Análise química		
Membrana	Cu (mg.L^{-1})	HEDP (mg.L^{-1})
MA-C	2	0
MC-D	52	0
MA-D	5	166
MC-A	4	5

As análises químicas das soluções ácidas indicam a existência de depósitos de cobre na membrana MC-D e de HEDP na membrana MA-D. O depósito de cobre ocorre durante o transporte do cobre do compartimento diluído para o concentrado de cátions, visto que a membrana MC-D foi posicionada entre esses dois compartimentos. Analogamente, o depósito de HEDP foi observado na membrana posicionada entre os compartimentos diluído e concentrado de ânions.

5.4.2 Análise de degradação do HEDP

Foram avaliados os compartimentos diluído inicial, diluído final e concentrado de ânions dos ensaios: GOHCT10.5, GOHSK, GOHSDK, GHSK e GHSKD. A análise foi feita com base na fração de ortofosfato presente nas amostras antes da digestão do fósforo orgânico, indicando a ocorrência de foto-oxidação do HEDP.

Como resultados, não foi constatada presença de ortofosfato nas amostras dos ensaios alcalinos GOHCT10.5, GOHSK, GOHSDK e GHSKD. Para o ensaio ácido, GHSK, houve 0,6% de degradação do HEDP na amostra do compartimento diluído inicial e 7% de degradação na amostra do compartimento concentrado de ânions. Os resultados para o compartimento diluído final não indicaram presença de ortofosfato sem prévia digestão. Duas hipóteses são sugeridas para esse fato: o ortofosfato pode ter sido transportado ao concentrado de ânions junto aos demais ânions ou a degradação do HEDP pode ter ocorrido durante o armazenamento das amostras e não no decorrer do experimento.

5.4.3 Ensaios de acidez

A determinação de acidez foi realizada nas soluções iniciais e finais do compartimento concentrado de ânions, nos ensaios: GOHCT10.5D, GOHSK e GHSK. Utilizou-se como titulante uma solução padrão de NaOH 0,1 M. Os incrementos de acidez são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Incrementos de acidez nos compartimentos concentrados de ânions antes e depois da ED.

Ensaio	Incremento de acidez (%)
GOHCT10.5	1300
GOHSK	4700
GHSK	14900

Os resultados indicam a recuperação de ácido no compartimento concentrado de ânions, nos três ensaios avaliados. As curvas de titulação das soluções finais são exibidas na Figura 41.

Figura 41 - Curvas de titulação das soluções finais do compartimento concentrado de ânions para os ensaios avaliados.

As curvas para as soluções finais dos ensaios GOHCT10.5D, GOHSK e GHSK foram comparadas com a curva de titulação de uma solução de HEDP, em concentração de 550 mg.L^{-1} . Pode-se verificar que a neutralização do HEDP é efetuada em mais de uma etapa. As curvas de titulação das amostras analisadas apresentam semelhança com a curva da solução sintética de HEDP, sugerindo que houve recuperação deste ácido. Comparando-se as curvas construídas para as quatro amostras, percebem-se alterações ocasionadas por dois fatores: a presença de íons cloreto e/ou sulfato e a variação da concentração de HEDP nas amostras.

5.4.4 Caracterização da solução sintética tratada

As soluções dos compartimentos diluído e concentrados, após a ED, tiveram suas características físicas e químicas determinadas. Foram medidos o pH e a condutividade de todas as soluções e realizadas análises químicas para determinar a concentração de cobre, potássio, HEDP, sulfato e cloreto.

As principais características das soluções de trabalho após a eletrodialise são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 - Caracterização das soluções finais.

Ensaio	Compartimento	Concentração Final (mg.L ⁻¹)				pH	Condutiv. (mS.cm ⁻¹)
		Cu	K	HEDP	SO ₄ ²⁻		
POHCT8.5	Concentrado ânions	21	-	583	-	3,3	2,6
	Diluído	18	-	266	-	5,4	0,2
GOHCT8.5	Concentrado ânions	19	-	582	-	3,1	2,4
	Diluído	16	-	331	-	3,8	0,26
POHCT10.5	Concentrado ânions	24	-	646	-	2,8	2,7
	Diluído	14	-	272	-	4,0	0,2
GOHCT10.5	Concentrado ânions	21	-	695	-	4,0	2,4
	Diluído	11	-	357	-	4,3	0,28
GHCT10.5	Concentrado ânions	1	-	212	1012	2,4	5,5
	Concentrado cátions	11	-	0	-	2,7	4,5
	Diluído	12	-	577	417	2,8	1,5
GOHCT10.5D	Concentrado ânions	11	106	481	0	3,1	2,4
	Diluído	10	14	126	0	3,5	0,2
GOHSK	Concentrado ânions	33	50	683	634	3,3	2,4
	Diluído	8	29	55	10	3,4	0,2
GOHSDK	Concentrado ânions	13	55	543	545	3,5	2,5
	Diluído	7	6	202	21	3,4	0,2
GHSK	Concentrado ânions	8	193	550	2229	2,3	7,3
	Concentrado cátions	45	124	10	2564	2,2	7,6
	Diluído	4	9	65	446	3,2	0,2
GHSKD	Concentrado ânions	1	101	419	1587	2,3	6,5
	Concentrado cátions	13	111	ND	3370	2,1	7,1
	Diluído	ND	9	66	1243	3,2	0,2

ND: Não determinado

Na Tabela 21, para os ensaios em meio alcalino, estão listadas apenas as características dos compartimentos concentrados de ânions, pois tanto o cobre quanto o HEDP migraram simultaneamente para o mesmo compartimento. Para os ensaios em meio ácido, fez-se necessário relacionar as características dos

compartimentos de ânions e de cátions, pois a recuperação de cobre e de HEDP foi realizada separadamente. As análises para determinação de cloreto foram realizadas por método argentométrico. Entretanto, devido à interferência do HEDP, o método mostrou-se ineficaz para caracterização de cloreto nestas soluções.

Foi observada perda da coloração azulada após a aplicação da eletrodialise em todos os experimentos em meio alcalino. As soluções de trabalho preparadas para utilização nos ensaios em meio ácido tiveram sua cor alterada durante a acidificação. A Figura 42 exibe a solução de trabalho GOHCT10.5 antes e depois da eletrodialise.

Figura 42 – Solução sintética antes (a) e após (b) a eletrodialise.

Os resultados apresentados na Tabela 21 indicam que as soluções diluídas obtidas podem ser reaproveitadas pela incorporação destas nos tanques de lavagem da linha de eletrodeposição. Simultaneamente, a recuperação dos íons de cobre e de HEDP no compartimento concentrado possibilita a reutilização destes componentes no eletrólito, compensando possíveis perdas por arraste.

5.5 Análises das membranas

A análise das membranas foi realizada em duas etapas. Primeiramente, as membranas HDX 100 e HDX 200 foram imersas por um período de 60 dias no eletrólito contendo 105 g.L^{-1} de HEDP, $4,5 \text{ g.L}^{-1}$ de cobre e $7,0 \text{ g.L}^{-1}$ de cloreto de

potássio. O eletrólito foi escolhido por possuir concentração de HEDP superior às águas de lavagem, expondo as membranas à condição mais severa. Após esse período, as membranas foram analisadas por MEV/EDS com o intuito de verificar possíveis alterações estruturais causadas pelo contato entre as membranas e a solução. Na segunda etapa, as membranas utilizadas nos experimentos de ED foram retiradas e analisadas por MEV/EDS para observar presença de incrustações e precipitados.

5.5.1 Imersão das membranas no eletrólito

Como resultados da primeira etapa, o aspecto visual das membranas novas e após 60 dias de imersão é apresentado na Figura 43.

Figura 43 - Aspecto das membranas HDX 200 e HDX 100 novas (a) e (b) e após 60 dias imersas no eletrólito (c) e (d).

Observa-se que as duas membranas perderam a coloração original. Para visualizar possíveis alterações estruturais, as membranas foram submetidas ao MEV/EDS. A imagem de elétrons retroespalhados e o espectro de EDS para a membrana aniônica nova é exibida na Figura 44 e, para a membrana catiônica nova, na Figura 45.

Figura 44 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana aniônica nova. A área demarcada em amarelo corresponde à trama da matriz polimérica.

Figura 45 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica nova. A área demarcada em amarelo corresponde à trama da matriz polimérica.

Nota-se que ambas possuem superfície heterogênea. As formas ovais presentes de maneira ordenada nas duas imagens correspondem à trama da malha da membrana. Para a membrana aniônica, os espectros de EDS realizados em três diferentes regiões mostraram a presença predominante dos elementos carbono e cloro, conforme Figura 44. De acordo com Machado ^[109], o carbono é característico da matriz polimérica e cloro é proveniente do cloreto de amônio, usado para conferir carga positiva às membranas. Os espectros de EDS realizados em três regiões da membrana catiônica evidenciaram a presença dos elementos: carbono, sódio, oxigênio, enxofre, cloro e potássio. Conforme Machado ^[109], o sulfonato de sódio confere carga negativa às membranas catiônicas.

As imagens de elétrons retroespalhados e o espectro de EDS ilustrados na Figura 46 são referentes à membrana aniônica após 60 dias de imersão no eletrólito.

Figura 46 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana aniônica após 60 dias de imersão no eletrólito. A indicação corresponde a uma região onde houve degradação da membrana.

As regiões destacadas correspondem a pontos onde houve degradação da membrana. O pico de ouro é proveniente da metalização da membrana. Os picos de fósforo, de enxofre e de potássio representam a incorporação de íons do eletrólito. No entanto, não há picos representativos de cobre.

Figura 47 - Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica após 60 dias de imersão no eletrólito. A indicação corresponde a uma região onde houve degradação da membrana.

Percebe-se que os picos de cloro e de potássio apresentam-se com intensidade maior do que os picos visualizados no EDS da membrana nova. O pico de ouro é novamente característico da metalização da membrana. Não foi observada presença de picos de cobre e fósforo, indicando que não houve incorporação de cobre ou de HEDP na superfície da membrana.

5.5.2 Análise das membranas utilizadas nos ensaios

Ao término dos ensaios POHCT8.5 ao GHCT10.5, as membranas foram retiradas e analisadas por MEV/EDS para observar presença de incrustações e precipitados.

Na imagem de elétrons retroespalhados da Figura 48, a região em destaque corresponde a uma incrustação na qual estão presentes os elementos rutênio e titânio, conforme espectro de EDS realizado na membrana catiônica adjacente ao ânodo.

Figura 48 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica com face voltada para ânodo. A região destacada representa uma incrustação.

Inicialmente, levantou-se a hipótese de que a presença de titânio e rutênio fosse proveniente da reação de oxidação do eletrodo utilizado, embora este seja constituído de materiais inertes. Para avaliar esse comportamento, os eletrodos foram imersos em soluções de cloreto de potássio e de sulfato de potássio (100 mL),

acidificadas com 80 μL de ácido sulfúrico concentrado. Ao final de 7 dias, as soluções foram encaminhadas à análise química por ICP-OES para quantificação de titânio. Entretanto, as concentrações de titânio resultantes da análise foram inferiores a 0,2 ppm, contestando a hipótese levantada.

Em todas as membranas, com exceção da membrana aniônica posicionada entre os compartimentos do cátodo e concentrado de cátions, houve retenção de cobre. Um dos exemplos é da membrana catiônica cuja face estava voltada para o compartimento concentrado de cátions. A imagem de elétrons retroespalhados e o espectro de EDS da membrana são apresentados na Figura 49.

Figura 49 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana catiônica com face voltada para o concentrado de cátions.

Verifica-se a presença de picos de cobre e cloro procedentes das soluções sintéticas. Os picos de carbono, enxofre e potássio são referentes à própria constituição da membrana.

A presença de fósforo foi detectada na membrana aniônica cujas faces estão voltadas ao diluído e ao concentrado de ânions, respectivamente, ilustrada na Figura 50.

Figura 50 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida em MEV (a) e espectro de EDS (b) da membrana aniônica com face voltada ao concentrado de ânions.

O pico de fósforo caracterizado no espectro de EDS comprova o transporte do HEDP em direção ao ânodo. A ausência de picos de fósforo na membrana catiônica com a face voltada para o concentrado de ânions indica a repulsão dos ânions de HEDP pelo mecanismo de Exclusão de Donnan.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser formuladas:

1. A concentração de cobre na solução sintética tratada permaneceu entre $<0,1$ e 18 mg.L^{-1} de cobre e 55 a 373 mg.L^{-1} de HEDP e a condutividade, entre $0,2$ a $0,28 \text{ mS.cm}^{-1}$. A maior extração percentual obtida foi de $99,7\%$ para o cobre e $94,4\%$ para o HEDP. Os resultados atingidos sugerem a possibilidade de reaproveitamento das soluções concentradas na reposição de íons do eletrólito perdidos por arraste. Simultaneamente, as características químicas da solução diluída permitem sua incorporação aos tanques de enxágue.
2. O aumento de 2 horas no tempo de ensaio potenciostático provocou acréscimo de 52% na extração de cobre e de $11,6\%$ na extração de HEDP do diluído. Para os ensaios galvanostáticos, o aumento de 2 horas no tempo de ensaio elevou em 24% a extração de cobre e $12,5\%$ de HEDP. A variação na remoção de cobre foi mais influenciada pelo tempo de ensaio.
3. Para um mesmo período, os ensaios galvanostáticos proporcionaram maior extração percentual de íons da solução sintética em relação aos ensaios potenciostáticos. Entretanto, esse aumento não significa necessariamente a inviabilidade da aplicação de potenciais fixos em escala industrial.
4. Em meio alcalino os cátions cúpricos formam complexos aniônicos, movimentando-se predominantemente em direção ao concentrado de ânions. Em meio ácido, é possível promover a separação do complexo e a recuperação de cobre e HEDP em compartimentos separados.
5. Em meio ácido a extração de HEDP mostrou-se mais lenta devido ao transporte simultâneo dos ânions sulfato.
6. As análises de MEV/EDS comprovaram a presença de picos de cobre nas membranas em todos os compartimentos, picos de fósforo no lado anódico do sistema, o que pôde ser comprovado pelo balanço de massa.
7. Os incrementos na acidez das soluções finais indicam recuperação do HEDP e as análises de foto-oxidação do ácido orgânico apontaram degradação inferior a 7% nos ensaios avaliados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, v. 1, 2009.
2. REVISTA TAE. Água, sem ela não dá. **TAE**, Santo André, n. 1, p. 30-32, 2011.
3. IWA PUBLISHING. **Water Recycling and Resource Recovery in Industry: Analysis, technologies and implementation**. 1. ed. Londres, p. 1-12, 2002.
4. FIESP / CIESP (FEDERAÇÃO E CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO). **Conservação e Reuso de Água- Manual de orientações para o Setor Industrial**. V. 1, São Paulo, p. 90. 2004.
5. LEMES, M. J. L. **Avaliação de Metais e Elementos-Traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 36-38, 2001.
6. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Lei 9433, 8 jan. 1997. Diário Oficial da União, 9 jan. 1997. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=370>>. Acesso em: 12 jul. 2012.
7. AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. Enquadramento Dos Corpos D'água - Bases Legais, 2009. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/Padres/enquadramento_baseslegais.aspx>. Acesso em: 05 jul. 2012.
8. MONKEN, A. Wastewater treatment systems for finishing operations. **Metal Finishing**, v. 8, n. 11-12, p. 330-334, 2010.
9. WEBER, T. J. Wastewater treatment. **Metal Finishing**, v. 97, n. 1, p. 797-816, 1999.
10. SIMAS, R. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto**. 2007. 148 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 12-31; 50-59, 2007.
11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR10004**: Resíduos sólidos - Classificação, 2004, 71 p.
12. MCLAY, W.J.; REINHARD, F. P. Waste minimization and recovery technologies. **Metal Finishing**, v. 100, n.1, P. 798-829, 2002.
13. VARGAS, C. **Estudo da eletrodeposição do cobre a partir de banhos alcalinos isentos de cianetos**. 2008, 221 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
14. MARTINS, D. F. **Estudo de banhos ácidos para substituição de banho alcalino cianídrico na eletrodeposição de zinco sobre pregos**. 2009, 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande

do Sul, Porto Alegre, p. 21-25, 2009.

15. RODRIGUES, M. A. S.; AMADO, F. D. R.; XAVIER, J. L. N.; STREIT, K. F.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of cleaner production**, v. 16, p. 605-611, 2007.
16. RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. 2008, 117 p.. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 21-28, 2008.
17. ROMANO, C. **Gestão de segurança e saúde ocupacional em galvanoplastia – aplicação do método Renault à OHSAS 18001**. 2006, 184 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 36-44, 2006.
18. CALCHROME. Disponível em <<http://www.calchrome.com/parts.php>>. Acesso em 24 set. 2011.
19. COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização - tipologia galvanoplastia**. Recife, PE, 2001. 107 p. Disponível em: <<http://www.apets.com.br/arquivos/downloads/galvanoplastiagepernambuco.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2011.
20. PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed, v. 2. São Paulo: IPT, p. 572-612, 1993.
21. DINI, J. W. **Electrodeposition: The Material Science of Coatings and Substrates**. Livermore: Noyes Publications, 1993.
22. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 166 p., p. 8-11, 2003.
23. PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed, v. 1. São Paulo: IPT, p. 25-30, 1993.
24. CROMAGEM PINHEIRO. Disponível em: <www.cromagempinheiro.pt>. Acesso em 11 nov. 2011.
25. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR6180**: Ligas de zinco, 1993, 6 p.
26. CARRARA, S.; JUNIOR, R. Técnicas de tratamento para o reuso de águas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 1998, São Carlos. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-069.pdf>>. Acesso em: 03 out. 2011.
27. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Compilação de técnica de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia. 4ª ed, São Paulo: CETESB, 37 p. 2002. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/galvanoplastia.pdf>. Acesso em 05 out. 2011.

28. REVISTA GALVANOTECHNIK. **Galvanotécnica prática**. São Paulo : Ed. da Universidade de São Paulo, 1973. Vol. 2, p. 482-484.
29. PINKERTON, H. L. Rinsing. In: DURNEY, L. J. **Electroplating Engineering Handbook**. 4. ed. Londres: Chapman & Hall, v. 1, 1984.
30. VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. São Paulo. Páginas e Letras, 1999.
31. ROY, C. H. Wastewater control and treatment. In: DURNEY, L. J. **Electroplating engineering handbook**. 4. ed. Londres: Chapman & Hall, 1996.
32. MARDER, L. **Emprego da técnica de eletrodialise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 9-19, 2002.
33. SCHNEIDER, I.L. **Modo alternativo de tratamento de efluentes com presença de cianeto**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
34. MAHAJAN, S. P. **Pollution control in process industries**. Nova Delhi: Tata MacGraw-Hill Publishing Company, 1985.
35. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n 357, 2005. Diário Oficial da União, n. 053, 18 mar. 2005, p. 58-63.
36. ESPINOSA, D. C. R. **Influência do lodo galvânico no co-processamento de cimento Portland**. 1998, 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.
37. CASAGRANDE, D. F. M. **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto**. 2009. 76 p. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 2009.
38. PICCININI, N.; RUGGIERO, G. N.; BALDI, G.; ROBOTTO, A. Risk of hydrocyanic acid release in the electroplating industry. **Journal of Hazardous Materials**, vol 71, n° 1-3, p. 395 - 407, 2000.
39. ZACARIAS, C. H. Exposição ocupacional a cianetos – uma breve revisão. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 2, n. 3, 2009.
40. DUTRA, A. J. B.; SOBRAL, L. G. S.; LEMOS, F. A.; SANTOS, F. H. S. O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos. **Rem: Rev. Esc. Minas**. 2002, vol.55, n.4, pp. 267-272.
41. FIGUEIREDO, V. C. N. Morbidades referidas por trabalhadoras que produzem joias folheadas em Limeira. **Revista brasileira de saúde ocupacional**, v. 36, n. 124, p. 247-257, 2011.

42. AIR LIQUIDE. **Material Safety Data Sheet**. Ficha de dados de segurança do cianeto de hidrogênio. Disponível em: <<http://www.raesystems.com/sites/default/files/downloads/50024.pdf>>. Acesso em: 23 agosto 2012.
43. SIGMA-ALDRICH. **Material Safety Data Sheet**. Ficha de dados de segurança do cianeto de cobre. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=PT-generic&productNumber=455911&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F455911%3Fflang%3Dpt>>. Acesso em: 23 agosto 2012.
44. BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Norma Regulamentadora n. 15. Atividades e operações insalubres. Portaria MTb n.º 3.214, 8 jun. 1978.
45. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. **TLVs and BEIs**. 2007.
46. SILVA, G. P.; FREIRE, N. S.; MATOS, D.E.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianeto. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 15-19, 2006.
47. BARBOSA, L. L.; ALMEIDA, M.R.H.; CARLOS, R. M.; YONASHIRO, M.; OLIVEIRA, G. M.; CARLOS, I. A. Study and development of an alkaline bath for copper deposition containing sorbitol as complexing agent and morphological characterization of the copper film. **Surface and Coating Technology**, v. 192, n. 2-3, p. 145-153, 2005.
48. IKG QUÍMICA. Disponível em: <<http://www.ikgquimica.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
49. GALVA IND E COMÉRCIO. Disponível em: <<http://www.galva.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
50. MR PLATING. Disponível em: <<http://www.mrplating.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
51. OXIMETAL. Disponível em: <<http://oximetal.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
52. RB PERSONNAL. Disponível em: <<http://rbpersonnal.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
53. TECNOREVEST. Disponível em: <<http://tecnorevest.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
54. SURTEC. Disponível em: <<http://surtec.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
55. METALCOAT. Disponível em: <<http://metalcoat.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
56. AWETA. Disponível em: <<http://aweta.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
57. INTERFINISH. Disponível em: <<http://interfinish.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.

58. OSTERMAYER. Disponível em: <<http://ostermayer.com.br>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
59. ATOTECH. Disponível em: <<http://www.atotech.com>>. Acesso em: 15 dez. 2011.
60. KNEPPER, T. P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. **Trends in analytical chemistry**, v. 22, n. 10, p. 1-17, 2003.
61. NOWACK, B. Environmental chemistry of phosphonates. **Water Research**, v. 37, n. 11, p. 2533-2546, 2003.
62. JAWORSKA, J.; GENDEREN-TAKKEN, H. V.; HANSTVEIT, A.; PLASSHE, E. FEIJTEL, T. Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, **Chemosphere**, v. 47, n. 6, p. 655-665, 2002.
63. NOWACK, B.; VANBRIESEN, J. M. **Biogeochemistry of Chelating Agents**. Washington: American Chemical Society, 2005.
64. FISCHER, K. Distribution and elimination of HEDP in aquatic systems, **Water Research**, v. 27, n. 3, p. 485-493, 1993.
65. MONSANTO COMPANY. Richard T. Haynes, Riyad R. Irani, Robert P. Langguth. **Electrodeposition of metals**. US3475293, 28 out. 1969.
66. MONSANTO COMPANY. Xavier Kowalski. **Method for electroplating**. US3928147, 23 dez. 1975.
67. OMI INTERNATIONAL CORPORATION. Lillie C. Tomaszewski, Robert A. Tremmel. **Cyanide-free copper plating process**. US4462874, 31 jul. 1984.
68. MONSANTO COMPANY. Xavier Kowalski. **Electrochemical compositions and processes**. US3706634, 19 dez. 1972.
69. LEA-RONAL. Fred I. Nobel, Lazaro C. Yoen. **Cyanide free electroplating**. US3833486, 3 set. 1974.
70. OMI INTERNATIONAL CORPORATION. George Kline. **Cyanide-free copper plating process**. US4933051, 12 jun. 1990.
71. MORTON THIOKOL. Emmanuel Korngold. **Electrodialysis apparatus for the chemical maintenance of electroless copper plating baths**. US4600493, 15 jul. 1986.
72. WANG, Z. -L.; YANG, Y. -X.; ZHANG, J. -B.; ZHU, H.; CHEN Y. -R. A study on electroplating of zinc nickel alloy with HEDP plating bath. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 1, p. 22-26, 2006.
73. HAN, K. P.; SONG, W. B., WANG J. W.; LIU Q.; FANG, J. L. Immersion plating of bronze. **Metal Finishing**, v. 95, n. 11, p. 54, 56-57, 1997.
74. DEQING, W.; ZIYUAN, S.; TANGSHAN, K. Composite plating of hard chromium on aluminum substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2-3, p.

324-329, 2005.

75. SZE, K. F.; LU, Y. J.; WONG, P. K. Removal and recovery of copper ion (Cu^{2+}) from electroplating effluent by a bioreactor containing magnetite-immobilized cells of *Pseudomonas putida* 5X. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 18, n. 1–4, p. 175-193, 1996.
76. AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 269, n. 1-2, p. 214-222, 2011.
77. POMBO, F. R.; DUTRA, A. J. B. Eletrorrecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos gerados por unidade de galvanoplastia. **Revista Matéria**, v. 13 n.3 2008. 418-428.
78. CHAI, X.; CHEN, G.; PO-LOCK, Y.; MI, Y. Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 123, n. 2, p. 235-242, 1997.
79. KUL, M.; ÇETINKAYA, Ü. Recovery of copper by LIX 984N-C from electroplating rinse bath solution. **Hydrometallurgy**, v. 98, n. 1–2, p. 86-91, 2009.
80. WONG, K.K.; LEE, C.K.; LOW, K.S.; HARON, M.J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 4, p. 437-445, 2003.
81. LI, Y.; ZENG, X.; LIU, Y.; YAN, S.; HU, Z.; NI, Y. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 91-95, 2003.
82. GOEL, M.; AGRAWAL, V.; KULKARNI, A. K.; CRAMER, S. M.; GILL, W. N.. Stability and transport characteristics of reverse osmosis membranes using cyanide rinse waters. **Journal of Membrane Science**, v. 141, n. 2, p. 245-254, 1998.
83. BENVENUTI, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**. 2012. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 21,22,40,41, 2012.
84. SERGIENKO, V. Structural Chemistry of 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid Complexes. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 681-710, 2001.
85. BROWNING, F.; FOGLER, H. Effect of precipitating conditions on the formation of calcium-HEDP precipitates. **Langmuir**, v. 12, p. 5231-5238, 1996.
86. POPOVA, T. V.; T. V. SMOTRINA, O. N. D.; AKSENOVA, N. V. Chromium (II) Complexes with Hydroxyethylidenediphosphonic Acid. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 38-40, 2001.
87. ELDER, R. C.; YUAN, J.; HELMER, B.; PIPES, D.; DEUTSCH, K.; DEUTSCH, E. Studies of the Structure and Composition of Rhenium-1,1-Hydroxyethylidenediphosphonate (HEDP) Analogues of the Radiotherapeutic

Agent (186)ReHEDP. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 14, p. 3055-3063, 1997.

88. DESILETS, C. P.; PINKERTON, T. C. Molecular weights of technetium hydroxyethylidene diphosphonate complexes. **International journal of radiation applications and instrumentation**, v. 38, n. 2, p. 107-115, 1987.
89. NASH, K. L.; ROGERS, R.D.; FERRARO, J.; ZHANG, J. Lanthanide complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid: solvent organization and coordination geometry in crystalline and amorphous solids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 269, n. 2, p. 211-223, 1998.
90. DELUCHAT, V.; BOLLINGER, J.-C.; SERPAUD, B.; CAULLET, C. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters. **Talanta**, v. 44, n. 5, p. 897-907, 1997.
91. LACOUR, S.; DELUCHAT, V.; BOLLINGER, J. C.; SERPAUD, B. Complexation of trivalent cations (Al(III), Cr(III), Fe(III)) with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters. **Talanta**, v. 46, p. 999-1009, 1998.
92. LESUEUR, C.; PFEFFER, M.; FUERHACKER M. Photodegradation of phosphonates in water. **Chemosphere**, v. 59, n. 5, p. 685-691, 2005.
93. STEBER, J.; WIERICH, P.. Properties of hydroxyethane diphosphonate affecting its environmental fate: Degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. **Chemosphere**, v. 15, n. 7, p. 929-945, 1986.
94. KOŁODYŃSKA, D.; HUBICKI, Z.; SKIBA, A. Heavy Metal Ions Removal in the Presence of 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic Acid From Aqueous Solutions on Polystyrene Anion Exchangers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10584-10593, 2009.
95. BOSWELL, H. D.; MARSH, J. M.; PARK, J. S.; OLSHAVSKY, M. A. **Compositions suitable for the treatment of hair comprising chelants and methods for reducing oxidative hair damage**. US Patent Office 7,186,275 B2. 2007. 13 p.
96. RIZKALLA, E. N.; ZAKI, M. T. M.; ISMAIL, M. I. Metal Chelates of phosphonate-containing ligands V – Stability of some 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid metal chelates. **Talanta**, Londres, v. 27, n. 9, p. 715-719, 1980.
97. HEIN, L.; ZENOBI, M. C.; RUEDA E. Adsorption of Me-HEDP complexes onto gamma-Al₂O₃. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 317-323, 2007.
98. ZENOBI, M. C.; HEIN, L.; RUEDA E. The effects of 1-hydroxyethane-(1,1-diphosphonic acid) on the adsorptive partitioning of metal ions onto gamma-AIOOH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 2, p. 447-454, 2005.
99. KOŁODYŃSKA, D. Cu(II), Zn(II), Ni(II), and Cd(II) Complexes with HEDP Removal from Industrial Effluents on Different Ion Exchangers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 6, p. 2388-2400, 2010.
100. APPELMAN, E. H.; JACHE, A. W.; MUNTEAN, J. V. Use of Ozone + Hydrogen Peroxide To Degarde Macroscopic Quantities of Chelating Agents in Aqueous

Solution. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 1480-1480, 1996.

101. SILLANPÄÄ, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1443-1460, 2011.
102. ENTHONE – OMIS. Jeff Szotek, Ann Arbor. **Purification of cyanide-free copper plating baths**. US5266212, 30 nov. 1993.
103. STRATHMANN, H. **Ion-exchange membrane separation processes**. Amsterdã: Elsevier, 2004.
104. KORZENOWSKI, C. **Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas**. 2007. 230 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 19-28, 2007.
105. CHIAPELLO, J. M.; GAL, J. Y. Recovery by electrodialysis of cyanide electroplating rinse waters. **Journal of Membrane Science**, v. 68, n. 3, p. 283-291, 1992.
106. STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise**. 2011. 182 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 42-49; 62-76; 92-94, 2011.
107. BORGES, F. J. **Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o fenol**. 2009. 160 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
108. XAVIER, J. L. N. **O uso de fotoeletrooxidação no tratamento de efluente de curtume**. 2006. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
109. MACHADO, M. B. **Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo**. 2008. 198 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 22-42; 130-131, 2008.
110. BUZZI, D. C. **Aplicação da Eletrodialise no Tratamento da Drenagem Ácida de Minas visando a recuperação de Ácido Sulfúrico**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 71-72, 2012.
111. EURODIA INDUSTRIE S.A. (adaptado). Disponível em: <<http://www.eurodia.com>>. Acesso em 31 jan. 2013.
112. XU, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. **Journal of Membrane Science**, v. 263, n. 1-2, p. 1-29, 2005.
113. SATA, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophobicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions. **Journal of Membrane Science**,

v. 182, p. 13-28, 2000.

114. STREIT, K. F. **Estudo da aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de curtume**. 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 33-41, 2006.
115. GALUCHI, T. P. D. **Montagem e caracterização de unidade de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. 2010. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 13,14, 2010.
116. CHAMOULAUD, G.; BÉLANGER, D. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current-voltage curves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 179–187, 2005.
117. J.J. KROL, M. W. H. S. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes. **Journal of Membrane Science**. vol 162, n. 155-164, 1999.
118. S.K. NATARAJ, K. M. H. E.-M. T. C. A. T. M. A. Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. **Desalination**, vol 217, n. 1-3, p. 181–190, 2007.
119. ZUOA,W.; ZHANGA, G., MENG B, Q.; ZHANG B, H. Characteristics and application of multipl membrane process in plating wastewater reutilization. **Desalination**. vol. 222, n. 1–3, p. 187–196, 2008.
120. CIFUENTES, L.; GARCÍA, I; ARRIAGADA, P.; Casas, J.M. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from CuSO₄-H₂SO₄-Fe solutions. **Separation and Purification Technology**. vol. 68, n. 1, p. 105–108, 2009.
121. PENG, C; LIU, Y.; BI, J; XU, H; AHMED, A.S. Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis. **Journal of Hazardous Materials**. vol.189, n. 3, p. 814-820, 2011.
122. MAHMOUD, A.; HOADLEY, A.F. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. **Water Research**. Vol 46, n. 10, p. 3364-3376, 2012.
123. CHAUDHARY, A. J. et al. Separation of nickel from cobalt using electrodialysis in the presence of EDTA. **Journal of Applied Electrochemistry**, 2000. 439-445.
124. CHERIF, A. T.; ELMIDAOUIB, A.; GAVACHB, C. Separation of Ag + , Zn²⁺ + and Cu²⁺ + ions by electrodialysis with a monovalent cation specific membrane and EDTA. **Journal of Membrane Science**, 1993. 39-49.
125. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR12772: Água - Determinação de fósforo – Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1992. 9 p.

126. CHRISTOPHERSEN, D. Cooling Product Testing and Control. 2006. Disponível em: <www.veoliawaterstna.com/crownsolutions/ressources/documents/2/21920, Water-pp248-255.pdf>. Acesso em 09 jul. 2012.
127. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMNET FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. v. p. 4-178, 1998.
128. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMNET FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. v. p. 4-186, 1998.
129. COSTA, R. F. D.; KLEIN, C. W.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, n. 4, p. 540-547, 2002.