

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

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO DE CLORETOS

Thaís Helena Macedo

Porto Alegre, 2018.

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

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO DE CLORETOS

Thaís Helena Macedo
Engenheira Química

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira

Co-orientadora: Dr^ª. Tatiane Benvenuti

Porto Alegre, 2018.

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira

Co-orientadora: Dr^ª Tatiane Benvenuti

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Carolina de Moraes da Trindade – IFC

Dr^ª. Christa Korzenowski - UFRGS

Dr. Luciano Marder - UFRGS

Prof^ª. Dr^ª. Jane Zoppas Ferreira - UFRGS

Dr^ª Tatiane Benvenuti – UFRGS

Coordenador do PPGE3M

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

*Dedico esta conquista aos meus pais,
Marcos e Leila, à minha irmã, Camila e ao
meu marido, Lucas, pela compreensão e
apoio dedicados no decorrer deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, Marcos e Leila, e a minha irmã, Camila, por todo incentivo, compreensão e amor ao longo da minha vida.

Ao meu marido Lucas, pelo incentivo para seguir em frente e lutar pelos meus sonhos. Pelo carinho, amor, amizade e compreensão durante toda nossa vida juntos.

À professora Jane Zoppas Ferreira, pela orientação, acolhimento, incentivo, transmissão de conhecimentos e pela confiança ao ser minha orientadora.

À minha coorientadora e amiga Tatiane Benvenuti, pelo auxílio, sugestões, conselhos, troca de conhecimentos e por participar e auxiliar na minha trajetória acadêmica desde 2012.

Ao professor Marco Antônio Siqueira Rodrigues por abrir as portas do Centro de Tecnologias Limpas da Universidade Feevale para que eu pudesse realizar os experimentos. Por me incentivar a pesquisar desde 2010 e por transmitir seu vasto conhecimento e experiência.

Aos demais professores e funcionários do PPGE3M, pela receptividade, solicitude e conhecimentos repassados.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e toda a sua estrutura, oportunizando o êxito dessa caminhada.

À banca examinadora, pelos comentários e contribuições que certamente agregaram valor a esse estudo.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	IX
ABREVIATURAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Importância do reuso e qualidade da água	4
3.2 Íon Cloreto	6
3.3 Eletrodialise	8
<i>3.3.1 Princípio da Eletrodialise (ED)</i>	9
<i>3.3.2 Membranas íon-seletivas</i>	11
<i>3.3.3 Curva Corrente-Potencial</i>	15
<i>3.3.4 Avaliação da Eletrodialise</i>	18
<i>3.3.5 Aplicação da Eletrodialise</i>	19
4. METODOLOGIA	21
4.1 Soluções	21
4.2. Diagramas de especiação química – Hydra Medusa®	22
4.3. Sistema de Eletrodialise	22
<i>4.3.1. Membranas Íon-Seletivas</i>	23
<i>4.3.2 Célula de eletrodialise</i>	24
4.4 Curva Corrente Voltagem (CVC)	25
4.5 Realização do ensaio de ED	25
4.6 Análises	26

4.7 Avaliação da Eletrodialise	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Diagrama de especiação química das soluções	27
5.2 Determinação da corrente limite através das curvas corrente potencial	30
5.3 Avaliação da eletrodialise nas diferentes soluções e o efeito dos co-íons	39
5.3.1 <i>Efeito do pH no transporte iônico</i>	39
5.3.2 <i>Eficiência de corrente, taxa de desmineralização e extração percentual</i>	46
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
7. CONCLUSÕES	57
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
9. TRABALHOS PUBLICADOS	59
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demanda de água por finalidade no Brasil em 2016.	4
Figura 2 - Diagrama esquemático do princípio da eletrodialise.	10
Figura 3 - Diagrama esquemático da estrutura de uma membrana aniônica.	11
Figura 4 – Regiões da curva corrente-potencial, relacionando densidade de corrente aplicada ao potencial medido na interface membrana-solução.	16
Figura 5 - Diagrama esquemático da determinação da corrente limite a partir da resistência total ($E \cdot I^{-1}$) versus o inverso da corrente ($I \cdot I^{-1}$).	17
Figura 6 - Sistema de eletrodialise de bancada de cinco compartimentos.	22
Figura 7 - Membranas Hidrodex (a) HDX100 (catiônica) e (b) HDX200 (aniônica).	23
Figura 8 - Montagem do stack da célula de ED de bancada de cinco compartimentos.	24
Figura 9 - Diagrama de especiação química para as soluções estudadas: a) cloreto de sódio b) cloreto de níquel c) cloreto de cálcio e d) cloreto de alumínio.	28
Figura 10 - Curva corrente-potencial para a membrana aniônica em solução.	30
Figura 11 - Curva corrente-potencial da membrana catiônica em solução.	31
Figura 12 - Determinação da I_{lim} da solução NaCl a partir da resistência total	32
Figura 13 - Determinação da I_{lim} da solução $NiCl_2$ a partir da resistência total	33
Figura 14 - Determinação da I_{lim} da solução $CaCl_2$ a partir da resistência total	34
Figura 15 - Determinação da I_{lim} da solução $AlCl_3$ a partir da resistência total	35
Figura 16 - Diagrama de especiação química da solução de cloreto de níquel na faixa de pH de trabalho.	39
Figura 17 - Diagrama de especiação química para as soluções de a) cloreto de sódio e b) cloreto de cálcio na faixa de pH de trabalho.	42
Figura 18 - Mobilidade do próton no sistema de eletrodialise.	43
Figura 19 - Comportamento da condutividade das soluções dos compartimentos CA, CC e D para o ensaio ED1 (cloreto de sódio)	49
Figura 20 - Concentração de cloreto no compartimento do diluído por tempo de ensaio para as soluções tratadas por ED.	50
Figura 21 - Concentração de co-íon no diluído por tempo de ensaio de 1,5 hora para as soluções avaliadas	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Soluções submetidas ao tratamento por eletrodialise.	21
Tabela 2 - Propriedades das Membranas Hidrodex HDX 100 (Catiônica) e HDX 200 (Aniônica).....	23
Tabela 3 – Valores de corrente limite para as soluções avaliadas.	36
Tabela 4 - Taxa de remoção de cloreto por tempo de ensaio ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$).....	41
Tabela 5 - Monitoramento dos ensaios de ED e avaliação da eficiência do tratamento.....	45
Tabela 6 - Monitoramento dos ensaios de ED e avaliação da eficiência do tratamento em 1,5 hora de ensaio para todas as soluções.	46

ABREVIATURAS

A – Aniônica

C – Catiônica

CA – Concentrado de ânions

CC – Concentrado de cátions

C_i (sal) – Concentração inicial do sal

Cp% - Concentração percentual

CVC – Curva corrente-potencial

D – Diluído

D_{sal} – Coeficiente de difusão do sal

E – Potencial elétrico

EA – Eletrodo ânodo

EC – Eletrodo cátodo

Ec% - Eficiência de corrente

ED – Eletrodialise

Ep% - Extração percentual

I – Corrente elétrica

i – Densidade de corrente

I_{lim} – Corrente limite

i_{lim} – Densidade de corrente limite

MA – Membrana aniônica

MC – Membrana catiônica

R_{ohm} – Resistência ôhmica

TD% - Taxa de desmineralização percentual

ΔE – gradiente de potencial elétrico

RESUMO

A crescente demanda de água compromete rios, lagos e reservatórios. Tecnologias para tratamento de efluentes que permitam a reutilização da água vêm se tornando cada vez mais necessárias. Entre os contaminantes, o cloreto, por suas propriedades corrosivas, caracteriza um desafio para a utilização da água em diversas aplicações. Tratamentos físico-químicos não removem o cloreto a níveis adequados, sendo assim, tecnologias alternativas, como a eletrodialise, devem ser estudadas para garantir operação com alta eficiência e inserir estas alternativas mais significativamente no Brasil. A avaliação do transporte iônico está relacionada aos fenômenos que ocorrem na interface membrana-solução. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de eletrodialise na remoção de cloreto por uma membrana aniônica heterogênea comercial (HDX-200). Soluções de NaCl, NiCl₂, CaCl₂ e AlCl₃ foram avaliadas, a fim de verificar o efeito dos co-íons no transporte de cloreto. Os diagramas de especiação química das soluções indicaram a necessidade de ajustes de pH anteriores ao tratamento e trouxeram informações sobre a ocorrência de complexos. Após a determinação da corrente limite para cada solução, estas foram tratadas e a eficiência do tratamento foi avaliada. A corrente limite foi mais elevada para a solução de NaCl, onde a extração percentual de cloreto foi maior que às demais soluções, indicando que o raio iônico hidratado do co-íon influencia no transporte do contra-íon cloreto. Verificou-se a ocorrência de duas correntes limites para a solução NiCl₂, que podem estar associadas à uma fração de sal não dissociada e a variações de pH na interface membrana-solução. Para os sais de níquel e alumínio, uma baixa eficiência de corrente foi verificada e pode estar relacionada à ocorrência de precipitação. Parâmetros como o peso molecular e raio iônico hidratado do co-íon (cátion), além da força de Coulomb para cada sal, influenciaram no transporte de cloreto e dos co-íons. Avaliações anteriores ao tratamento por eletrodialise, pelo diagrama de especiação química das soluções, e a determinação da corrente limite para cada solução, pode garantir melhor eficiência do processo de tratamento.

ABSTRACT

The increasing water demand jeopardizes rivers, lakes and reservoirs. Technologies for the treatment of effluents which allow water reuse have become more and more necessary. Among the contaminants there is the chloride, which due to its corrosive properties characterizes a challenge in water reuse in several applications. Physico-chemical treatments do not remove sufficiently the chloride; thus, alternative technologies, such as electrodialysis, must be studied in order to increase its efficiency and insert it more significantly in Brazil. The evaluation of ionic transport is related to the phenomena that occur on the membrane-solution interface. The efficiency of electrodialysis in the removal of chloride through a commercial heterogeneous anionic membrane (HDX-200) was evaluated in this study. NaCl, NiCl₂, CaCl₂ and AlCl₃ solutions were assessed in order to verify the co-ions effects on chloride transport. The chemical speciation diagrams of the solutions indicated the need to adjust pH previously to treatment and provided information about the occurrence of complexes. After determining the limiting current for each solution, these were treated, and treatment efficiency was evaluated. The NaCl solution presented the highest limiting current, in which the percentual extraction of chloride was higher than to the other solutions indicating that the hydrated ionic radius of the co-ion influences the transport of the counterion chloride. The occurrence of two limiting currents for the NiCl₂ solution was verified, which can be related to a non-dissociated fraction of salt and pH variations on the membrane-solution interface. A low efficiency of current was verified for nickel and aluminum salts, and it may be associated to precipitation occurrence. Molecular weight and the hydrated ionic radius of the co-ions (cations) besides the Coulomb force for each salt influenced chloride and co-ions transport. Previous evaluation of electrodialysis treatment, with diagrams of chemical speciation of the solutions and determination of limiting current for each solution may ensure the best efficiency in the treatment process.

1. INTRODUÇÃO

A diminuição dos níveis de reservatórios, o abastecimento para agricultura, indústria e população, o grande volume de água captada e aumento na quantidade de efluente gerado pelas indústrias têm crescido exponencialmente. Devido ao aumento dessas atividades, houve a necessidade de desenvolvimento de tecnologias para tratamento da água e a gestão de seu uso responsável.

Tratamentos físico-químicos comumente não atingem os padrões de qualidade da água exigidos para reuso. Entre os parâmetros críticos para uso e reuso de água, o cloreto, presente em águas de abastecimento, águas naturais e residuais, quando em altas concentrações, pode prejudicar inúmeros processos e equipamentos industriais, por sua característica corrosiva. Os processos de tratamento para reuso de água devem priorizar a remoção deste e outros componentes indesejados, como o cálcio e o magnésio, que causam incrustações, e a matéria orgânica, que favorece entupimentos e corrosão microbiológica.

Tecnologias com membranas são empregadas e estudadas para o tratamento de águas residuais para reuso. Comparando-as a tratamentos físico-químicos, possuem vantagens como a de produzir água tratada de melhor qualidade, sem geração de lodo, além de manutenção e operação menos onerosas. Apesar do custo relacionado ao investimento inicial de um sistema de membranas, considerando os custos já existentes com o tratamento de água e do efluente, tecnologias que permitem o reuso reduzem a captação de água e o lançamento de efluentes, tornando-se ambiental e economicamente viáveis para as indústrias.

A eletrodialise (ED) é uma tecnologia que visa o reuso da água tratada e, dependendo do caso, reuso da solução concentrada ou recuperação de componentes desta. Neste processo eletroquímico com membranas, uma diferença de potencial elétrico atua como força motriz e direciona o transporte dos íons em solução em função de suas cargas, através de membranas íon-seletivas, catiônicas e aniônicas, que permitem a separação dos íons, formando uma solução concentrada e uma diluída, diminuindo o teor de sais da solução inicial.

Apesar desta tecnologia já ser utilizada em diversos países, ela é rara no Brasil, por isso estudos para aumentar sua eficiência e, conseqüentemente, reduzir os custos, devem ser realizados. Avaliações aprofundadas do transporte dos íons em solução através das membranas íon-seletivas podem indicar fatores que afetam o transporte iônico. Com a garantia de um tratamento de alta eficiência, o Brasil poderia vislumbrar a eletrodialise

como uma alternativa viável aos processos já utilizados, ampliar o volume de água reutilizada em processos industriais e também para outros usos urbanos e agrícolas.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do íon cloreto de diferentes soluções como tecnologia alternativa para o tratamento de efluentes visando o reuso.

Objetivos Específicos

- Determinar a corrente limite ideal para o tratamento de soluções de NaCl, NiCl₂, CaCl₂ e AlCl₃.
- Determinar a extração percentual dos íons em solução.
- Determinar a eficiência de corrente para a remoção de cloreto no tratamento por eletrodialise.
- Verificar o efeito dos co-íons no transporte do cloreto.

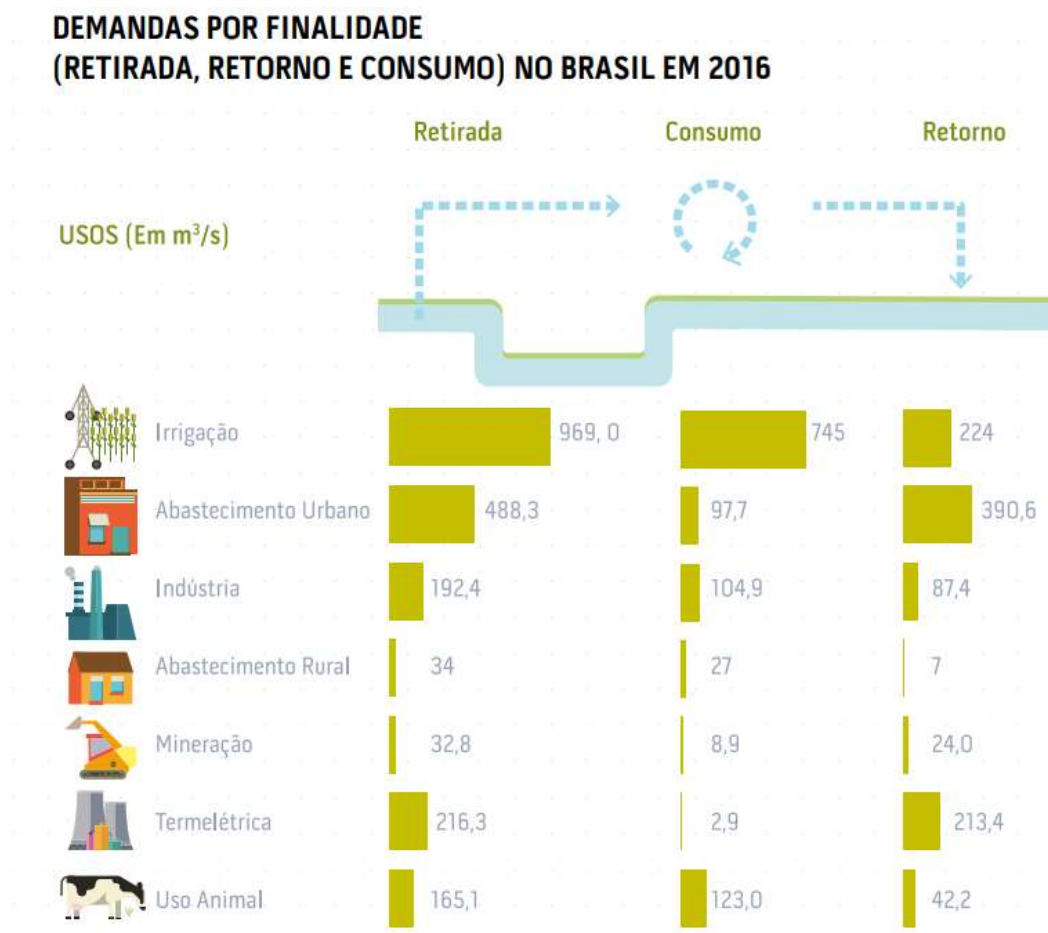
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Importância do reuso e qualidade da água

Nas últimas décadas, o crescimento demográfico e a expansão industrial resultaram em um crescente comprometimento dos rios, lagos e reservatórios (Bernardes, Rodrigues, Zoppas-Ferreira, 2014).

No Brasil, é crescente a demanda de uso de água. Nas duas últimas décadas, o aumento estimado no total de água captada foi de 80%. Acredita-se que até 2030, aumente em 30% a captação de água (Andrade, Medeiros, 2017). A Figura 1 representa a demanda de água para diferentes usos no Brasil em 2016.

Figura 1 - Demanda de água por finalidade no Brasil em 2016.



Fonte: Andrade, Medeiros (2017).

Observa-se na Figura 1, que o total de água captada no Brasil, em 2016, foi de $2098 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (média anual). Desse total, apenas 47,12% da água captada retorna aos corpos hídricos (Andrade, Medeiros, 2017).

Os suprimentos de água doce estão se tornando escassos. Devido ao crescimento nos custos de tratamento e captação de água, e com o tratamento e descarga de efluentes, o reuso da água vem se tornando uma opção viável para as indústrias (Andrade *et al.*, 2014; Altman *et al.*, 2012).

Processos industriais necessitam de água com qualidade, e a dessalinização da água e efluentes para reuso é um dos grandes desafios industriais. Estudos estão sendo realizados para a dessalinização e reuso de águas, destacando a aplicação de processos de separação por membranas (Benvenuti, 2017; Quist-Jenses, Macedonio, Drioli, 2015; Zheng *et al.*, 2015; Goodman *et al.*, 2013).

Quist-Jensen, Macedonio e Drioli (2015) descrevem tecnologias com membranas (osmose reversa, destilação com membranas, biorreatores com membranas, eletrodialise, entre outros) utilizadas para dessalinização e reutilização de águas residuais na agricultura. A qualidade da água para a agricultura e irrigação é determinada por parâmetros tais como a seleção de culturas, propriedades do solo, lixiviação e drenagem. Em particular, para a irrigação superficial, é desejável que a concentração dos íons sódio e cloreto sejam baixas (menor que menor $207 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para Na^+ e $354 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para Cl^-), pois em concentrações superiores, prejudicam o solo e inibem o crescimento das plantas. Concluíram que os processos com membranas são tecnologias promissoras para o tratamento de águas na agricultura. Melhorias nas membranas e nos sistemas integrados com membranas são necessários para reduzir os custos, aumentar a eficiência e obter água com qualidade adequada para as culturas específicas.

Benvenuti *et al* (2017) estudaram, através da tecnologia de eletrodialise, a determinação de parâmetros operacionais necessários para possibilitar uma produção em ciclo fechado quanto ao consumo de água em uma indústria metalúrgica, no processo de eletrodeposição de níquel. Utilizaram sistemas de eletrodialise de bancada com efluente sintético para determinar a densidade de corrente limite, configuração do *stack* e as características desejadas das soluções tratadas. Após, aplicaram a eletrodialise em escala industrial, com o tratamento em modo contínuo conectado à linha de águas de lavagem de níquel. O reuso da solução concentrada por ED permitiu a economia de 20% em produtos químicos no banho de níquel. A solução diluída apresentou características similares à água

de abastecimento, permitindo seu reuso como água de lavagem e reduzindo em 90% o volume de efluentes antes enviados à estação de tratamento de efluentes industriais.

Tamersit, Bouhidel e Zidani (2018) estudaram uma nova configuração de membrana de eletrodialise para impedir incrustações na superfície da membrana. A membrana aniônica, sensível à incrustação orgânica, foi protegida com uma membrana de ultrafiltração impermeável às proteínas carregadas negativamente, impedindo que as proteínas alcancem a superfície da membrana. Essa técnica foi utilizada para a dessalinização e tratamento de águas residuais de curtumes, viabilizando a recuperação de subprodutos e a reciclagem da água. Tanto para a água residual sintética quanto para a real, a eficiência na desmineralização foi similar, sendo 67% para cloretos e 52,5% para cálcio. Este estudo, que preveniu a ocorrência de incrustação na membrana aniônica, sugere ideias promissoras para tecnologias de tratamento que minimizem a poluição industrial e ampliem a possibilidade de reuso.

Para obter uma eficiência desejada na aplicação de novas tecnologias com membranas, é importante o estudo da composição dos efluentes e os fenômenos de transporte dos componentes do efluente através das membranas (Benvenuti, 2017).

A fim de garantir qualidade na água de reuso, parâmetros adequados devem ser avaliados e monitorados, tais como pH, dureza, sólidos dissolvidos, entre outros. Destaca-se a necessidade de remoção de alguns íons específicos, como o cloreto, presente em águas naturais, na água de abastecimento e águas residuárias, que pode causar corrosão; o cálcio, proveniente de fonte natural ou adicionado como reagente no tratamento físico-químico de efluentes que, em elevadas concentrações, pode causar incrustações (Gentil, 2003). Ainda, componentes como a matéria orgânica e, em função do tipo de reuso, cada setor/processo terá uma demanda específica. Por exemplo: na indústria galvânica é necessário remover o excesso de níquel de águas de lavagem de niquelação (Benvenuti, 2012); deve-se remover o excesso de sódio, presente nos efluentes de tingimento de tecido (Shu, 2005), de curtumes (Gutterres *et al.*, 2010) e da água do mar (Zhong *et al.*, 2018), e também, remover concentrações residuais de alumínio, presente em águas de abastecimento e na etapa de curtimento (Streit, 2011).

3.2 Íon Cloreto

O cloreto está presente em diversos efluentes industriais, tais como os da indústria farmacêutica, do petróleo, curtumes, entre outros (Sperling, 2005). A presença do íon

cloreto em águas residuais é preocupante, pois pode impactar nas aplicações da reutilização das águas residuais tratadas. Em águas naturais, é resultante da lixiviação de rochas e solos que contém cloretos e nas áreas costeiras, por influência da salinidade do mar. Águas residuais agrícolas, industriais e domésticas também são fontes de cloreto (Metcalf, Eddy, 2004).

O cloreto de sódio tem efeito no processo de corrosão devido a este sal ser um eletrólito forte, que aumenta a condutividade da água, o que é fundamental no mecanismo eletroquímico da corrosão. Concentrações excessivas de cloreto aumentam as taxas de corrosão dos metais no sistema de distribuição de água, dependendo da alcalinidade (WHO, 2017). Métodos físico-químicos de tratamento de água não têm por finalidade a redução dos níveis de cloreto (Salgot, Folch e Unit, 2018; Metcalf, Eddy, 2004), por este motivo, estudos estão sendo realizados para a remoção do cloreto e reutilização de água (Epsztein *et al.*, 2018; Amel *et al.*, 2016; Ariza, Otero, 2007).

As torres de resfriamento são um exemplo de processo que utiliza um grande volume de água sendo, assim, um potencial ponto de consumo para águas de reuso nas indústrias. À medida que a água recircula no sistema, a concentração de sais aumenta e a água de resfriamento evapora. Para manter uma concentração adequada de sal dissolvido, a água concentrada é descarregada como purga e mais água é adicionada à torre (Altman *et al.*, 2012). Elevadas concentrações de cloreto estão presentes em água de refrigeração (Cooling Technology Institute, 2017). Limpt e Wal (2014) utilizaram a técnica da deionização capacitiva de membrana na água de alimentação das torres de refrigeração e puderam minimizar o consumo de produtos químicos em 85% e de água em 28%, além de diminuir a geração de água residual em 48%. Essa técnica apresentou uma remoção preferencial de cálcio e cloreto, reduzindo suas concentrações e diminuindo o risco de precipitação inorgânica e corrosão.

Dhodapkar *et al* (2007) realizaram um estudo de caso na implementação de processos de tratamento avançados em sete indústrias têxteis de pequena escala para recuperação e reuso de efluentes tratados. As indústrias possuem estações de tratamento de efluentes que apresentam, como primeira etapa de tratamento, um processo físico-químico, como segunda etapa, um processo biológico e uma terceira etapa, que consiste em filtro de areia e adsorção com carvão ativado. Nesta terceira etapa, é gerado o efluente terciário, que tem elevadas concentrações de cloreto e sólidos dissolvidos e dureza. Uma parte do efluente terciário tratado é enviada para uma unidade de filtros multiníveis, seguida do processo de ultrafiltração e após, para o processo de osmose reversa. Ao final dessas etapas, o efluente

tratado é utilizado como água de alimentação da caldeira. Nas sete indústrias avaliadas, a concentração de cloreto variava entre 440 a 750 mg·L⁻¹ no efluente terciário tratado. O tratamento posterior, com osmose reversa, removeu 95-98% de cloreto.

Cui *et al* (2017) estudaram o processo de eletro-eletrodialise para a remoção dos íons cloreto. Analisaram os fatores que podem influenciar no tratamento e o consumo de energia no tratamento de águas residuais de dessulfurização. Concluíram que o processo de eletro-eletrodialise pode ser usado para a remoção do cloreto destas águas residuais, permitindo o reciclo da água e ainda a produção de Cl₂, H₂ e Ca(OH)₂. Consequentemente, nenhum descarte foi necessário, pois ocorreu a reutilização dos recursos disponíveis, o que torna esse processo favorável ao meio ambiente e economicamente viável.

A utilização, tratamento e reuso da água ainda são desafios. Tecnologias que empregam membranas vêm sendo utilizadas para o tratamento de água para reuso e remoção de contaminantes específicos como o cloreto, por meio de tecnologias como a osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e eletrodialise (Warsinger *et al.*, 2018). Dentre elas, foi avaliada neste trabalho a eletrodialise, como uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes para reuso.

3.3 Eletrodialise

No processo de eletrodialise, os componentes iônicos das soluções são separados através do uso de membranas íon-seletivas. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos faz com que a corrente elétrica passe através das soluções, causando a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e a migração dos ânions ao eletrodo positivo. É largamente empregada para a dessalinização de água e, em algumas áreas do mundo, é o principal processo para a produção de água potável (Bernardes, Rodrigues, Zoppas-Ferreira, 2014; Noble, Stern, 2003).

Aprimorar as propriedades das membranas íon-seletivas, como a seletividade, resistência elétrica, propriedades térmicas, mecânicas e químicas, é importante para que elas tenham o máximo de eficiência e sejam utilizadas em tecnologias, como a eletrodialise, na indústria de processamento de alimentos, medicamentos e produtos químicos, bem como na área de biotecnologia e tratamento de águas residuais (Noble, Stern, 2003). Além disso, estudar o transporte iônico é extremamente importante para avaliar os sistemas de eletrodialise, tanto em efluentes sintéticos, quanto reais, proporcionando um aumento na eficiência da eletrodialise, redução de custos, determinação de condições adequadas de

operação, recuperação da matéria-prima, reuso de água, diminuição do consumo de água, ganhos ambientais, entre outros (Benvenuti, 2017).

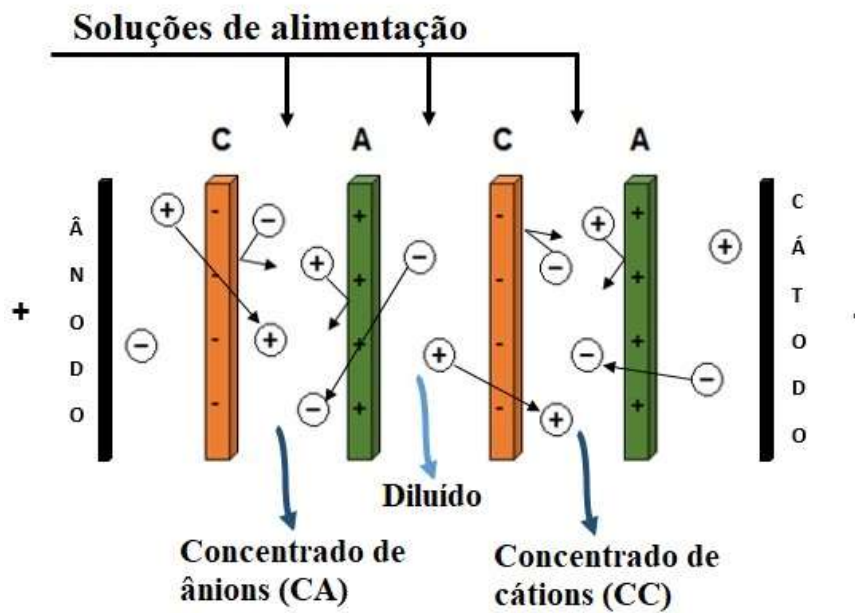
Entre as aplicações da eletrodialise no tratamento e reutilização de águas residuais, a técnica pode ser utilizada em processos de eletrodeposição, para recuperação e reutilização da água e dos metais em solução (Scarazzato *et al.*, 2017; Frioui, Oumeddour, Lacour, 2017; Bernardes, Rodrigues, Zoppas-Ferreira, 2014). Podem-se obter diversas vantagens utilizando o processo de eletrodialise (Strathmann, 2010):

- Permite a separação de substâncias iônicas dissolvidas;
- O eletrólito pode ser concentrado em até 20 vezes ou mais;
- Os diluídos podem ser obtidos com concentrações inferiores a 100 ppm;
- Centenas de pares de membranas podem compor o *stack*, com apenas um par de eletrodos;
- Permitem o processo contínuo e com alta taxa de fluxo;
- Processos híbridos, como a inserção de resinas de troca iônica entre membranas e a adoção de uma configuração de membranas que permita a eletrodeposição do metal removido da solução diluída no cátodo selecionado para tal, podem otimizar a técnica.

3.3.1 Princípio da Eletrodialise (ED)

O sistema de eletrodialise consiste em uma série de membranas aniônicas e catiônicas, dispostas alternadamente, entre um ânodo (eletrodo positivo) e um cátodo (eletrodo negativo). A força motriz para o transporte de íons é o potencial elétrico aplicado entre o ânodo e o cátodo. A Figura 2 apresenta um sistema com duas membranas catiônicas (C) e duas membranas aniônicas (A). Um *stack* de eletrodialise real pode ter centenas de membranas (Noble, Stern, 2003).

Figura 2 - Diagrama esquemático do princípio da eletrodialise.



Fonte: Do autor.

Um compartimento é constituído por um volume com duas membranas adjacentes. Se uma solução iônica, tal como uma solução salina aquosa é bombeada através destes compartimentos e uma diferença de potencial é aplicada, os cátions, carregados positivamente, migram para o cátodo e os ânions, com carga negativa, para o ânodo. Os cátions passam facilmente através da membrana íon-seletiva catiônica (que possui grupos funcionais negativos), mas são retidos pela membrana íon-seletiva aniônica (carregada positivamente). Da mesma forma, os ânions, com carga negativa, passam através da membrana aniônica e são retidos pela membrana catiônica. O resultado da ED é um aumento da concentração de íons nos compartimentos concentrados, enquanto que no compartimento diluído a concentração diminui (Noble, Stern, 2003).

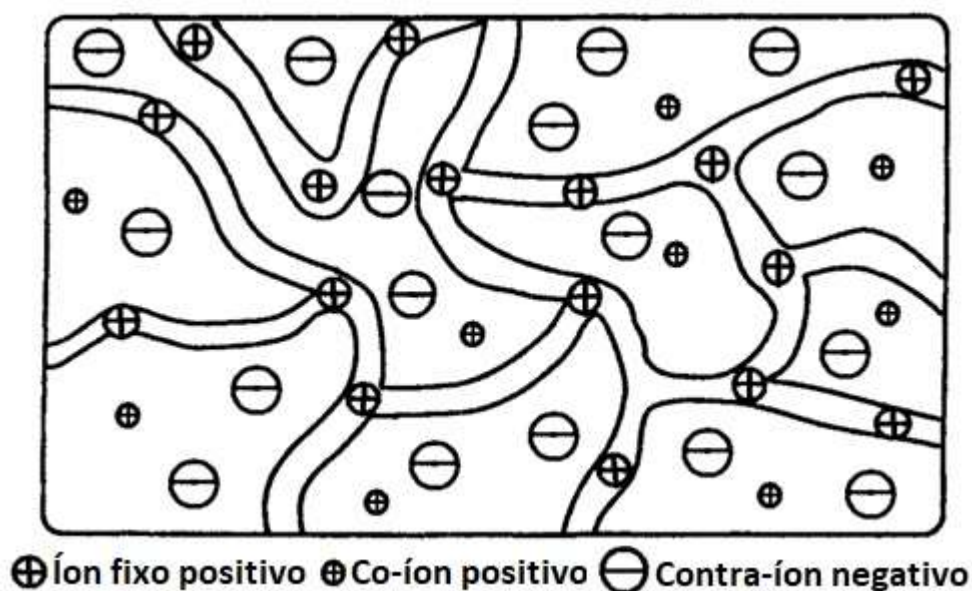
Normalmente, as soluções dos compartimentos que estão em contato com os eletrodos não entram em contato com as soluções de trabalho e são independentes. Desta forma, os efeitos das reações que ocorrem no cátodo e no ânodo são minimizados e não afetam o desempenho do processo. Normalmente, nos compartimentos dos eletrodos, utilizam-se soluções de Na_2SO_4 e H_2SO_4 por apresentarem alta condutividade elétrica e não formarem produtos de reação indesejáveis (Benvenuti, 2012).

3.3.2 Membranas íon-seletivas

Membranas íon-seletivas são resinas de troca iônica em forma de filme, que apresentam cargas positivas ou negativas fixas. Existem dois tipos diferentes de membranas íon-seletivas: as membranas catiônicas, que contêm grupos carregados negativamente fixos à matriz do polímero, e as membranas aniônicas, que contêm grupos carregados positivamente fixos à matriz do polímero (Lightfoot, 1996).

Em uma membrana aniônica, os cátions são fixos em equilíbrio elétrico com ânions móveis nos interstícios do polímero, como indicado na Figura 3, que mostra esquematicamente a matriz de uma membrana aniônica com cátions fixos e ânions móveis, estes últimos referidos como contra-íons. Em contraste, os cátions móveis da solução, chamados co-íons, são excluídos a partir da matriz de polímero devido à carga elétrica, a qual é idêntica ao dos íons fixos. Este tipo de exclusão é chamado princípio da exclusão de Donnan. Devido à exclusão dos co-íons, uma membrana aniônica permite a transferência apenas de ânions. As membranas catiônicas possuem cargas negativas fixas na matriz do polímero. Portanto, excluem todos os ânions e são permeáveis apenas a cátions. Assim, a seletividade das membranas íon-seletivas resulta da exclusão de co-íons a partir da fase de membrana (Lightfoot, 1996).

Figura 3 - Diagrama esquemático da estrutura de uma membrana aniônica.



Fonte: Adaptado de Lightfoot (1996).

Membranas íon-seletivas usadas na eletrodialise podem ser classificadas em termos de suas propriedades mecânicas e elétricas, sua seletividade e estabilidade química (Sata *et al.*, 1999). A seletividade das membranas depende da concentração dos íons fixos, da valência dos co-íons e contra-íons, da concentração da solução do eletrólito e da afinidade entre a membrana e o contra-íon. Parâmetros importantes adicionais para a caracterização das membranas íon-seletivas são a densidade da rede do polímero, propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas do polímero de matriz, a distribuição da densidade de carga, e a morfologia da própria membrana. Todos estes parâmetros não só determinam as propriedades mecânicas, mas também têm uma influência considerável sobre a sorção dos eletrólitos e os não-eletrólitos e, portanto, sobre o inchamento ou encolhimento da membrana (Lightfoot, 1996).

As propriedades mais desejadas para membranas íon-seletivas são a alta permeabilidade seletiva, baixa resistência elétrica, boa estabilidade mecânica e forma, estabilidade química elevada, equilíbrio entre as propriedades físico-mecânicas, condutividade elétrica, alto número de transporte de íons, entre outros (Bernardes, Rodrigues, Zoppas-Ferreira, 2014; Lightfoot, 1996)

Para a eletrodialise, a escolha da membrana adequada para cada aplicação, considera propriedades como (Crotty e Bailey, 2002):

- Resistência mecânica: o tecido que é usado para apoiar a resina pode suportar uma certa pressão;
- Resistência química: a resina e o suporte devem ser capazes de resistir ao ambiente químico;
- Permeabilidade seletiva: habilidade da membrana fazer a seleção de cátions ou ânions;
- Corrente limite: se a densidade de corrente aplicada exceder a densidade de corrente limite, problemas operacionais como a precipitação de sais inorgânicos, destruição das membranas e um aumento no consumo de energia podem ocorrer, diminuindo a eficiência do processo.

As membranas íon-seletivas ainda podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas, de acordo com sua estrutura e seu método de preparação. Membranas homogêneas podem ser produzidas pela polimerização de monômeros funcionalizados – ou que possam receber grupos funcionais – ou pela funcionalização do polímero já formado.

Membranas heterogêneas são obtidas pela incorporação de uma resina de troca iônica em uma matriz polimérica adequada (Marder, 2007). As membranas íon-seletivas utilizadas neste trabalho são membranas heterogêneas aniônicas e catiônicas.

3.3.2.1 Membrana heterogênea

Membranas heterogêneas podem ser membranas reforçadas e não reforçadas. Para as membranas reforçadas, usam-se polímeros convencionais como o PVC (policloreto de vinila) e podem ser produzidas de diversas formas (Bernardes, Rodrigues, Zoppas-Ferreira, 2014):

- Dispersar a resina ou polímero de troca iônica, que apresenta grupos de troca em pó, em uma solução de polímero, com a evaporação subsequente do solvente e a formação da membrana;
- Misturar o polímero de base com uma resina de troca iônica numa extrusora, por exemplo, pressionando posteriormente para formar a membrana.

A afinidade da resina para diversos cátions influencia significativamente na eficiência do processo. Se o íon possui elevada afinidade com a resina, é mais difícil movê-lo (Bernardes, Rodrigues, Zoppas-Ferreira, 2014). Esses íons que têm alta afinidade com a membrana terão dificuldade de atravessá-la. Para soluções diluídas, a ordem de afinidade para cátions e ânions segue a seguinte ordem (Sahu, 2018; Bernardes, Rodrigues, Zoppas-Ferreira, 2014):

Para cátions: $\text{Hg}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Mn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$

Para ânions: $\text{OH}^- \approx \text{F}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{HSO}_4^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-}$

O polímero na membrana íon-seletiva heterogênea é responsável pela forma e características físicas da membrana, porém, pode afetar a hidrofobicidade da membrana. A resina de troca iônica é a principal responsável pela seletividade e hidrofobicidade da membrana. Uma membrana íon-seletiva heterogênea é facilmente modificada, sendo possível alterar suas propriedades ajustando as propriedades das resinas de troca iônica, aditivos, tecido de reforço ou pela tecnologia de fabricação (Weinertova *et al.*, 2018).

Weinertova *et al* (2018) comparou a possibilidade de separação de nitrato de uma solução mista através da técnica de eletrodialise, utilizando três diferentes membranas heterogêneas aniônicas. Três diferentes resinas de troca aniônica com grupos funcionais distintos foram utilizadas para preparar as membranas. Apesar das diferenças nas

propriedades das membranas avaliadas, todas apresentaram maior seletividade para o nitrato que para os outros íons. Porém, a relação da seletividade entre o nitrato e o cloreto foi similar. A relação de afinidade das membranas aniônicas foi nitrato > cloreto > dihidrogênio fosfato > sulfato. Este estudo revelou a facilidade em separar íons mono e multivalentes por eletrodiálise, porém, dificuldades para remover íons monovalentes específicos. Ainda, que é possível aumentar a remoção de ânions monovalentes hidratados ajustando a resina de troca iônica, que também tem efeito sobre o teor de água na membrana.

Shishkina, Pechenkina e Dyukov (2006) avaliaram a condutividade elétrica e a permeabilidade de membranas heterogêneas aniônicas (MA-40 e MA-41) em soluções contendo cobre, níquel e zinco. Determinaram a composição das espécies presentes na solução com base nas condições de equilíbrio e no balanço material, observando a tendência desses cátions em formar complexos. Através deste estudo, verificaram que o motivo da condutividade elétrica da membrana aniônica heterogênea MA-40 ser maior em soluções diluídas contendo cloretos de metais de transição é a formação de complexos de cloreto com cátions e sua interação com os grupos funcionais da membrana, resultando no aumento da carga positiva global da matriz polimérica. A condutividade elétrica mais baixa da membrana MA-40 em soluções contendo maiores quantidades de cloretos de cobre e zinco é devido à mobilidade dos contra-íons cloreto na fase na membrana, que diminui após a formação de complexos com os co-íons.

3.3.2.2 Transporte de cloreto através de membranas íon-seletivas

Benvenuti *et al* (2016) estudaram a aplicação da eletrodiálise reversa no tratamento de efluente de uma indústria petroquímica, visando o reuso da água. Seis configurações diferentes foram avaliadas. A extração percentual média para cloreto em todos os experimentos ficou acima de 89%. Especificamente para o cloreto, uma condição de aumento de potencial elétrico, de 150 V para 250 V, não refletiu em uma alteração do valor da extração percentual (95%), indicando a necessidade de avaliar o consumo energético e o parâmetro (potencial e/ou corrente elétrica) a ser aplicado no tratamento.

Zuo *et al.* (2008) empregaram diversas técnicas de separação por membranas com objetivo de reutilizar um efluente misto de eletrodeposição. O processo foi dividido em três estágios. Na primeira etapa, utilizaram os processos de microfiltração e ultrafiltração para separar matérias orgânicas e suspensas. Após, utilizaram a eletrodiálise para a dessalinização. Na terceira etapa, trataram o concentrado da eletrodiálise por nanofiltração e

osmose reversa para aumentar a taxa de recuperação de água. Na segunda etapa, de dessalinização através da eletrodialise, 97 % de metais e 95 % de ânions cloreto foram removidos.

Bouhidel e Rumeau (2004) estudaram o comportamento de soluções de cloreto de níquel em sistemas de eletrodialise. Antes de ocorrer a polarização por concentração, o pH tende a aumentar e o íon Cl^- deixa a solução diluída mais rapidamente que o íon Ni^{2+} . A fim de compensar essa diferença e respeitar o princípio de neutralidade, as moléculas de água dissociam, o próton deixa a solução diluída através da membrana catiônica com o níquel e o OH^- acumula, aumentando o pH.

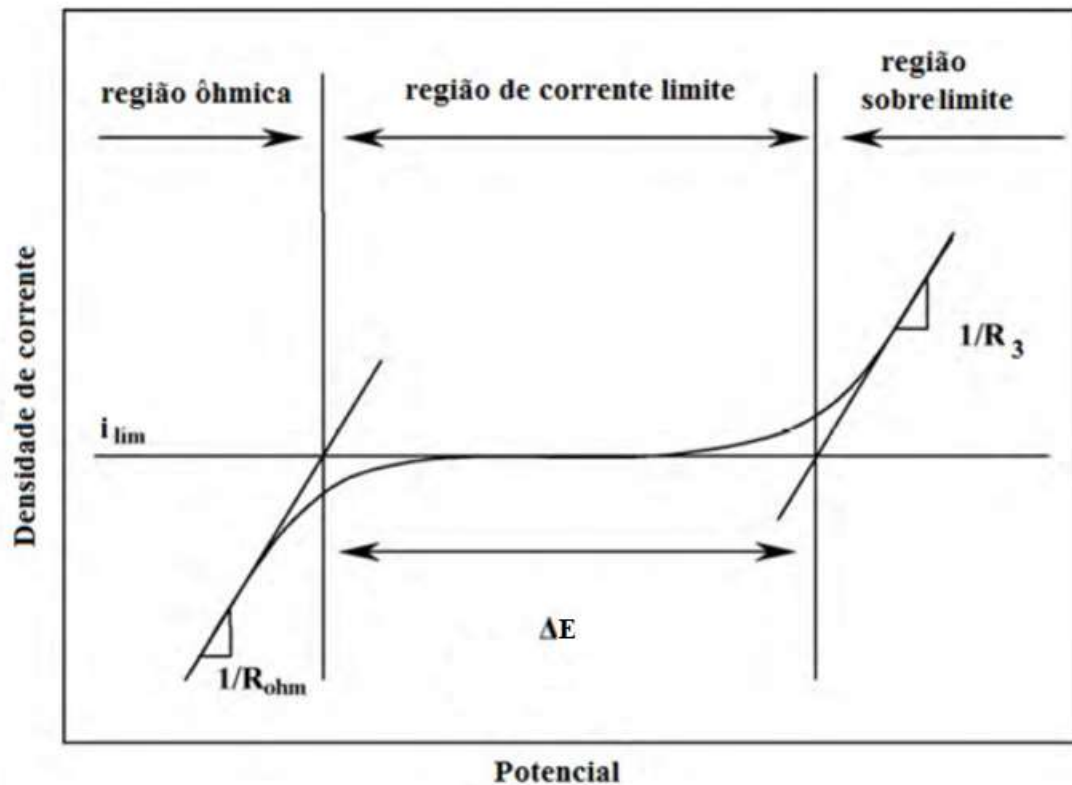
Ray *et al* (1999) avaliaram uma membrana aniônica, em diferentes soluções eletrolíticas, por cronopotenciometria, para verificar a influência dos co-íons e contra-íons do grupo de troca da membrana nos fenômenos de transporte. Cloreto, nitrato, sulfato e acetato em sais de sódio foram usados como contra-íons, enquanto sódio, potássio, cálcio e amônia, em sais de cloreto, como co-íons. Verificaram que o tamanho do co-íon tem efeito reverso no processo de transporte na membrana em relação ao contra-íon e que a interação de Coulomb também pode afetar o transporte iônico.

3.3.3 Curva Corrente-Potencial

A curva corrente-potencial fornece informações como a densidade de corrente limite, a resistência do sistema contra o transporte iônico, a influência da natureza da membrana e a espessura da camada limite de difusão (Benvenuti, 2017).

A queda do potencial através da membrana, a uma dada densidade de corrente aplicada, é medida para determinar a corrente limite do sistema. Três regiões distintas são formadas quando uma membrana íon-seletiva é colocada entre duas soluções de eletrólitos, permitindo a identificação da densidade de corrente limite e a ocorrência da polarização por concentração (Marder, 2002). As três regiões estão representadas na Figura 4.

Figura 4 – Regiões da curva corrente-potencial, relacionando densidade de corrente aplicada ao potencial medido na interface membrana-solução.



Fonte: Adaptado de Chang *et al* (2010).

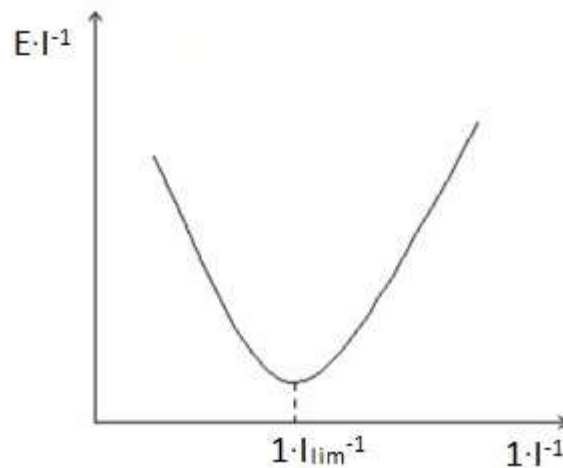
Na primeira, região ôhmica, em baixas densidades de corrente, a corrente apresenta um comportamento linear com o potencial da membrana, resultando que o fluxo de íons através da membrana aumenta proporcionalmente com o campo elétrico. É possível extrair o valor da resistência ôhmica (R_{ohm}) do sistema membrana/solução ($E = I \cdot R_{ohm}^{-1}$) (Benvenuti, 2017; Chang *et al.*, 2010; Marder, 2002).

A segunda região, região de corrente limite, é caracterizada por um platô, onde o valor da corrente limite é definido. Quando a densidade de corrente limite é alcançada, a concentração dos íons cruzando a membrana tende à zero na camada limite (ocorre a polarização por concentração) e a resistência do sistema aumenta continuamente. Este fenômeno é devido à velocidade de migração de íons através da membrana ser maior que a velocidade da difusão molecular dos íons em solução. Nesta condição, a densidade de corrente limite da eletrodialise é mantida constante e o gráfico apresenta um platô (ΔE) (Benvenuti, 2017; Chang *et al.*, 2010; Marder, 2002).

A terceira região, região de corrente superior a limite, é caracterizada pelo aumento da densidade de corrente e do potencial elétrico. A resistência do sistema nesta região também pode ser aproximada ao inverso da inclinação desta região da curva, denominada de resistência da terceira região (R_3). Esse aumento do potencial elétrico e da densidade de corrente pode ser atribuído a efeitos como a dissociação da água, eletroconvecção e alterações na camada limite de difusão. No caso da dissociação da água, ocorre a liberação de grande quantidade de íons H^+ e OH^- para a solução; estes íons podem romper a camada limite de difusão na interface com a membrana, levando a um aumento na densidade de corrente (Benvenuti, 2017; Chang *et al.*, 2010; Marder, 2002).

A curva potencial versus densidade de corrente nem sempre é clara para a determinação da corrente limite (I_{lim}) (Manzanares *et al.*, 1991). Cowan e Brown (1959) recomendam determinar a resistência total ($E \cdot I^{-1}$, ohm) da célula versus o inverso da corrente (I^{-1} , mA^{-1}). Desta forma, a corrente limite corresponde ao ponto de inflexão da curva (Sequeira, 1994), conforme apresenta a Figura 5.

Figura 5 - Diagrama esquemático da determinação da corrente limite a partir da resistência total ($E \cdot I^{-1}$) versus o inverso da corrente (I^{-1}).



Fonte: Sequeira (1994).

A densidade de corrente limite (i_{lim} , $A \cdot m^{-2}$) (corrente por área de membrana), depende da concentração do sal no seio da solução, C_0 ($mol \cdot L^{-1}$), do coeficiente de difusão do sal na solução, D_{sal} ($m^2 \cdot s^{-1}$), da carga do contra-íon, z_j , da constante de Faraday, F ($A \cdot s \cdot mol^{-1}$), da espessura da camada limite, δ (m), e do número de transporte do contra-íon

na membrana, t_j^m , e na solução, t_j^s , conforme a Equação 1 (Martí-Calatayud, García-Gabaldón, Pérez-Herranz, 2013; Lightfoot, 1996):

$$i_{lim} = \frac{C_0 \cdot D_{sal} \cdot z_j \cdot F}{\delta(t_j^m - t_j^s)} \quad (1)$$

As condições de operação no processo de eletrodialise são restritas pela densidade de corrente limite (i_{lim}). Quando o valor de i_{lim} é excedido, a polarização por concentração se intensifica e a concentração de contra-íons na superfície da membrana em contato com a solução diluída se torna nula, elevando os valores de potencial de célula (Martí-Calatayud *et al.*, 2011). Pela equação da densidade de corrente limite, observa-se que fatores como a concentração da solução, o coeficiente de difusão do sal, a espessura da camada limite e o número de transporte do contra-íon na membrana podem alterar significativamente o valor da densidade de corrente limite. Esses parâmetros devem ser avaliados, pois podem ser determinantes para uma melhor eficiência no processo de ED.

3.3.4 Avaliação da Eletrodialise

Diversos parâmetros estão diretamente relacionados ao processo, tendo grande influência no desempenho técnico e econômico da ED, como a densidade de corrente limite, a resistência elétrica e perdas de pressão hidrodinâmica no fluxo de solução. Polarização por concentração e transporte de água através das membranas devido a efeitos de eletrosmose, podem ocasionar problemas operacionais (Strathmann, 1995).

A eficiência da ED é verificada pela extração percentual dos principais íons, pela eficiência de corrente e pela taxa de desmineralização. A extração percentual de cada espécie iônica na solução é calculada utilizando a Equação 2.

$$Ep \% = \frac{(M_{i0} - M_{if})}{M_{i0}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde M_i é a massa da espécie i e os subscritos 0 e f correspondem ao tempo inicial e final do ensaio, respectivamente (Bernardes *et al.*, 2000).

A eficiência de corrente determina a relação entre a corrente aplicada, o consumo de energia e o transporte iônico. A Equação 3 representa a razão entre a quantidade de íons de interesse transferidos durante o tempo de tratamento e a corrente elétrica aplicada:

$$EC \% = \frac{n.F.V.\Delta C}{I.\Delta t} \quad (3)$$

Onde n é a valência do íon, F é a constante de Faraday (96.500 C), V é o volume de eletrólito (L), ΔC é a variação da concentração molar ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) transferidos durante o tempo de ensaio Δt (em segundos) e I é a corrente aplicada (A) (Casademont *et al.*, 2008).

Através do monitoramento da condutividade, pode-se calcular a taxa de desmineralização (TD%), através da Equação 4.

$$TD \% = \frac{X_i - X_f}{X_i} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde X_i e X_f são, respectivamente, a condutividade inicial e final do diluído, expressa em $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Casademont *et al.*, 2008).

3.3.5 Aplicação da Eletrodiálise

A eletrodiálise tem sido aplicada no tratamento de diferentes soluções, efluentes e águas. Rottiers *et al.* (2015) estudaram o fluxo de co-íons e a influência dos parâmetros de operação com experimentos em *electrodialysis metathesis* e eletrodiálise convencional. Os autores avaliaram o fluxo de co-íons sódio, potássio, cálcio, nitrato e cloreto e a influência do tipo de contra-íon, verificando que um aumento na densidade de corrente não resultou em um aumento significativo no fluxo de co-íons.

Korzenowski (2007) avaliou a possibilidade da utilização da técnica de eletrodiálise para a purificação de soluções utilizadas na indústria de galvanoplastia. Analisou separadamente soluções contendo Cr (VI) contaminado com Al (III) e Fe (III) com sete diferentes membranas catiônicas em uma célula de dois compartimentos, onde pôde identificar o processo de difusão do Cr (VI) através de todas as membranas. O transporte de Fe (III) foi o que teve maior influência dos íons Cr (III) e Cr (VI). O estudo indicou a viabilidade da técnica da eletrodiálise para a purificação dos banhos de cromo hexavalente contaminados, desde que haja o controle do pH e a escolha adequada da membrana.

Benvenuti *et al* (2015) utilizou a técnica de eletrodialise para comparar o tratamento de efluentes de processos galvânicos: a água de lavagem dos banhos de níquel Watts e de cobre ácido. Após o tratamento, para ambos os efluentes, a desmineralização obtida foi satisfatória, em 98,7 % e 96,5 % para os efluentes de cobre e níquel, respectivamente. Quanto à remoção de íons, a extração percentual para os dois efluentes foi similar, da ordem de 95% para Cl^- e 97 % para Na^+ para o efluente de níquel e de 94,2 % de Cl^- e 92,3 % de Na^+ para o efluente de cobre. O tempo de tratamento foi similar para ambas soluções, porém a corrente elétrica empregada no tratamento do cobre foi superior, conferindo um custo energético mais elevado para o tratamento do efluente de cobre. Após a eletrodialise, a concentração de níquel e cobre não atingiu os parâmetros para descarte do efluente, porém, não comprometeu a qualidade da água para lavagem das peças na linha de produção.

Benvenuti (2017) estudou o transporte das espécies iônicas de um efluente sintético de niquelação por eletrodialise, empregando a técnica cronopotenciométrica. O transporte iônico foi avaliado através da membrana aniônica, verificando-se a influência de co-íons (cátions) ligados ao contra-íon sulfato. Sugere que o cloreto de níquel, presente no efluente sintético avaliado, pode interagir entre os grupos funcionais da membrana aniônica.

O estudo de Benvenuti (2017) motivou este trabalho. Tendo em vista os objetivos, a tecnologia de eletrodialise foi empregada para o tratamento das soluções contendo cloreto. A metodologia deste trabalho será apresentada a seguir para uma melhor compreensão do desenvolvimento desta dissertação.

4. METODOLOGIA

A fim de verificar as melhores condições para o tratamento por eletrodiálise, quatro diferentes soluções foram tratadas em escala de bancada aplicando os parâmetros operacionais definidos nos ensaios de curva corrente-potencial (CVC) para cada solução. Durante o tratamento, o transporte iônico foi monitorado e a eficiência da ED foi avaliada.

4.1 Soluções

As soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico, com base na concentração de cloreto de um efluente sintético de níquel que continha 5,5 mM de cloreto (Benvenuti, 2017). Através da Tabela 1, pode-se verificar as soluções empregadas em cada teste, bem como seus valores de concentração, pH e condutividade.

Tabela 1 - Soluções submetidas ao tratamento por eletrodiálise.

Ensaio	Solução	Concentração do sal ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
ED1	Cloreto de Sódio P.A. (NaCl)	320	5,37	617
ED2	Cloreto de Níquel P.A. (NiCl ₂)	650	5,64	587
ED3	Cloreto de Cálcio P.A. (CaCl ₂)	402	5,62	657
ED4	Cloreto de Alumínio P.A. (AlCl ₃)	440	4,01	612

Fonte: Do Autor.

Além destas, duas soluções condutoras foram utilizadas no sistema de eletrodiálise (que será ilustrado no item 4.3): a solução dos compartimentos concentrados, preparada com sulfato de sódio (Na_2SO_4) em condutividade similar a das soluções a serem tratadas (Tabela 1), com condutividade aproximada de $620 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH 5,6; a solução dos eletrodos foi preparada com sulfato de sódio $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, com condutividade aproximada de $5,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH 5,0.

4.2. Diagramas de especiação química – Hydra Medusa®

Construiu-se, para cada solução, um diagrama que relaciona a concentração das espécies em solução em função do pH, utilizando os programas Hydra e Medusa (Hydra-Medusa), a fim de verificar a faixa de pH ideal para o tratamento das soluções.

Os programas Hydra e Medusa atuam de forma complementar (Puigdomenech, 2001): com o Hydra os elementos químicos relevantes para o sistema em estudo podem ser selecionados e o programa localiza em seu banco de dados os íons, complexos e compostos sólidos que podem ocorrer no sistema além das constantes de equilíbrio de formação correspondentes. O Medusa permite a construção do diagrama, seguindo as informações do Hydra, a partir da definição das variáveis do sistema, como pH e concentração das espécies presentes.

4.3. Sistema de Eletrodiálise

O sistema de eletrodiálise consistiu em cinco bombas de recirculação, o *stack* de ED de cinco compartimentos, a fonte de corrente (Marca: Tekpower Modelo: TP3005D-3 Digital Variable Triple Outputs Linear-type DC Power Supply, 0-30 V e 0-5 A) e cinco reservatórios das soluções, como indicado na Figura 6.

Figura 6 - Sistema de eletrodiálise de bancada de cinco compartimentos.

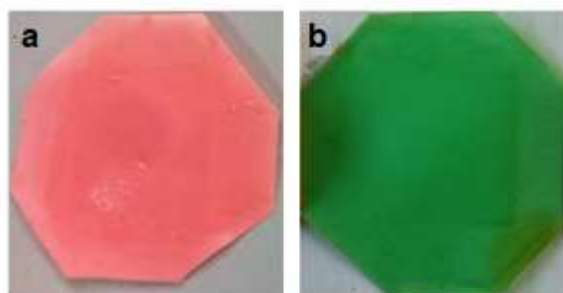


Fonte: Do autor.

4.3.1. Membranas Íon-Seletivas

Foram utilizadas membranas íon-seletivas catiônicas (a) e aniônicas (b), fornecidas pela Hidrodex®, HDX100 (catiônica) e HDX200 (aniônica), com área efetiva de 16 cm², dispostas alternadamente no *stack*, com o objetivo de tratar as soluções de trabalho removendo seus íons. A Figura 7 apresenta as imagens das membranas utilizadas e a Tabela 2, suas características e propriedades.

Figura 7 - Membranas Hidrodex (a) HDX100 (catiônica) e (b) HDX200 (aniônica).



Fonte: Do Autor.

Tabela 2 - Propriedades das Membranas Hidrodex HDX 100 (Catiônica) e HDX 200 (Aniônica).

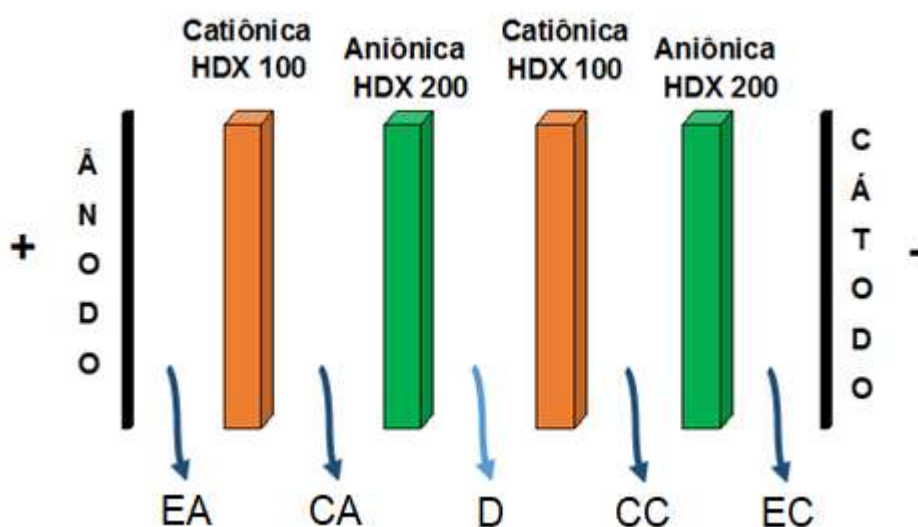
Parâmetro	Unidade	HDX 100	HDX 200
Resistência Elétrica 0,1N NaCl	ohm·cm ⁻²	≤ 20	≤ 20
Permesseletividade (0,1 mol KCl/0,2 mol KCl)	%	≥ 90	≥ 89
Capacidade de troca iônica (base seca)	mol·kg ⁻¹	≥ 2,0	≥ 1,8
Permeabilidade de água	mL·h·cm ⁻²	≤ 0,1 (abaixo de 0,2 MPa)	≤ 0,2(abaixo de 0,035 MPa)
Retenção de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

Fonte: Machado, 2008.

4.3.2 Célula de eletrodialise

Os experimentos foram realizados em uma célula de eletrodialise de bancada de cinco compartimentos, em temperatura ambiente ($\cong 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Conforme apresenta a Figura 8, os compartimentos são separados por membranas catiônicas e aniônicas. No reservatório do compartimento do diluído (D), adicionou-se a solução de cloreto a ser tratada. Nos compartimentos CA (concentrado de ânions) e CC (concentrado de cátions), adicionou-se a solução de sulfato de sódio de condutividade elétrica similar à da solução a tratar. No compartimento dos eletrodos, EA (eletrodo ânodo) e EC (eletrodo cátodo), foi utilizada a solução de sulfato de sódio de $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. O volume de cada reservatório foi de 500 mL de solução. O fluxo das soluções foi mantido constante através de bombas centrífugas (Emicol®), com vazão de $1,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Os eletrodos de trabalho (cátodo e ânodo) consistem em placas de 16 cm^2 de $\text{Ti}/\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ em cada extremidade da célula.

Figura 8 - Montagem do stack da célula de ED de bancada de cinco compartimentos.



Fonte: Do autor.

Após a montagem do *stack*, ambientou-se o sistema com as soluções por 24 horas. No início de cada ensaio, as soluções eram substituídas por soluções novas, mantidas em circulação no sistema por 20 minutos e, posteriormente, a fonte de corrente era ligada. Neste sistema foram realizados os ensaios para a determinação da corrente limite e para o tratamento das soluções em estudo.

4.4 Curva Corrente Voltagem (CVC)

O sistema de eletrodialise apresentado na Figura 6 foi utilizado para a determinação da corrente limite (I_{lim}). Fios de platina foram inseridos no *stack*, em cada face da membrana, catiônica e aniônica, do compartimento diluído (D). Utilizou-se um multímetro para cada membrana, a fim de medir a diferença de potencial entre os fios nas faces das membranas. Estes dados permitiram determinar a corrente limite em cada membrana. Um multímetro foi conectado à fonte de corrente e ao ânodo da célula, a fim de monitorar a corrente do sistema. Aplicaram-se incrementos mínimos sucessivos de corrente elétrica. Após dois minutos de aplicação de corrente, coletavam-se dados de corrente e potencial do sistema e do potencial para cada membrana. A fonte de corrente era desligada por 3 minutos, para estabilização do sistema, voltando a ser ligada, após este intervalo, com um incremento de corrente em relação à anterior.

Os dados coletados foram plotados como uma curva corrente (I, mA) versus potencial (E, V), visando identificar as 3 regiões e o ponto de inflexão correspondente à corrente limite. Utilizou-se 80% do valor da corrente limite determinada na curva corrente potencial como a corrente a ser aplicada para o tratamento das soluções nos ensaios de eletrodialise (Benvenuti, 2017).

4.5 Realização do ensaio de ED

Aplicando a corrente determinada nas CVCs, as soluções foram tratadas e monitoradas periodicamente quanto ao pH, utilizando o pHmetro Quimis® (modelo Q400MT), com faixa de leitura de 0 a 14, e à condutividade, com o condutivímetro Quimis® (modelo Q405M2). Os ensaios foram realizados em duplicata.

Monitorou-se o pH e a condutividade para as soluções de NaCl, CaCl₂ e NiCl₂ em intervalos de 30 minutos. Para a solução de AlCl₃, o intervalo de monitoramento de pH e condutividade foi de 1,5 hora.

Amostras foram coletadas periodicamente para determinação da concentração de cloreto e do respectivo cátion para cada solução.

4.6 Análises

Amostras de todos os ensaios, do compartimento diluído e dos concentrados, foram analisadas quanto à concentração de cloreto por cromatografia em Cromatógrafo Iônico Dionex ICS 3000 no laboratório LACOR-UFRGS. A determinação da concentração de sódio (ED1) e cálcio (ED3), também foi possível por cromatografia.

A concentração de níquel (ED2) e alumínio (ED4) foi determinada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica por chama Analytik Jena Modelo – novAA350 no laboratório do Centro de Tecnologias Limpas-Universidade Feevale.

4.7 Avaliação da Eletrodialise

Os dados de concentração de íons e condutividade elétrica das soluções permitiram a determinação da extração percentual, eficiência de corrente e taxa de desmineralização através das Equações 2, 3 e 4 (item 3.3.4 – Avaliação da Eletrodialise), respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios na célula de eletrodialise foram realizados para quatro diferentes soluções (ED1-NaCl, ED2-NiCl₂, ED3-CaCl₂ e ED4-AlCl₃), as quais foram avaliadas, inicialmente, com a construção do diagrama de especiação química, com auxílio do software Hydra-Medusa. As curvas corrente-potencial possibilitaram a determinação da corrente que, aplicada no tratamento das soluções, permitiram avaliar o efeito do pH e da condutividade durante o ensaio. Avaliou-se a taxa de desmineralização, a extração percentual, a concentração percentual, a eficiência de corrente para a remoção dos co-íons e contra-íons e o efeito dos co-íons (Na⁺, Ni²⁺, Ca²⁺, Al³⁺) na remoção do cloreto.

5.1 Diagrama de especiação química das soluções

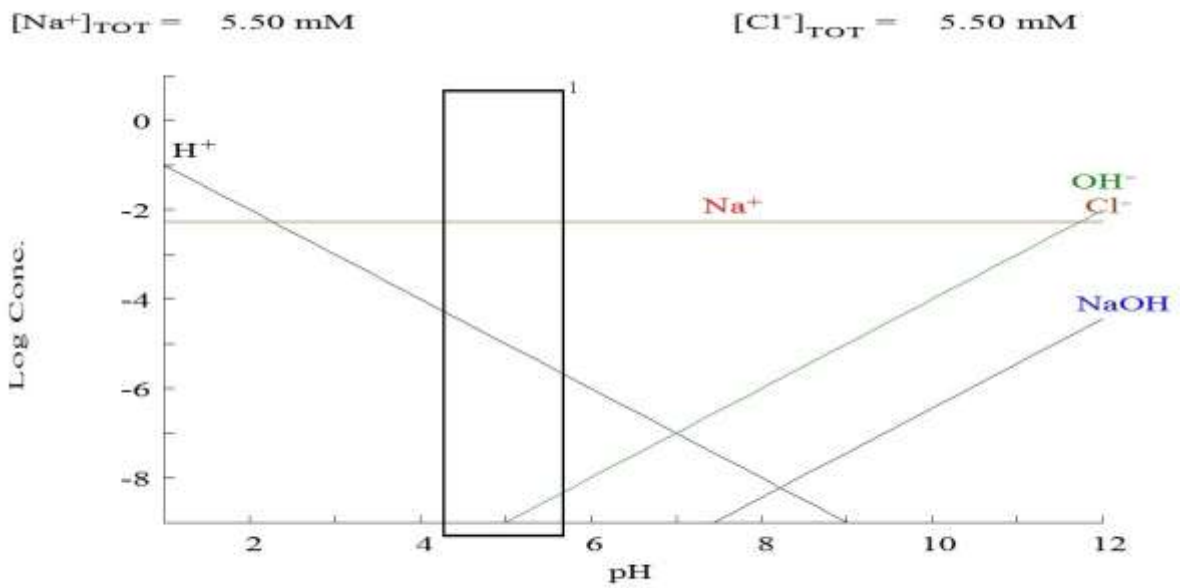
Antes de iniciar os ensaios verificou-se com o diagrama de especiação química, que relaciona a concentração das espécies em solução e o pH, quais as possíveis espécies presentes na concentração e faixa de pH de trabalho para cada solução. A avaliação do diagrama de especiação química foi determinante para que ajustes iniciais pudessem ser realizados a fim de empregar condições ideais de tratamento para cada solução.

Por meio dos diagramas de especiação química das soluções de cloreto de sódio (Figura 9a), cloreto de níquel (Figura 9b) e cloreto de cálcio (Figura 9c), constatou-se que não há ocorrência de compostos sólidos que possam precipitar no sistema de ED para a concentração estabelecida e no pH inicial destas soluções. Desta forma, para estas soluções, não houve necessidade de ajuste de pH para iniciar os testes de curva corrente potencial e eletrodialise.

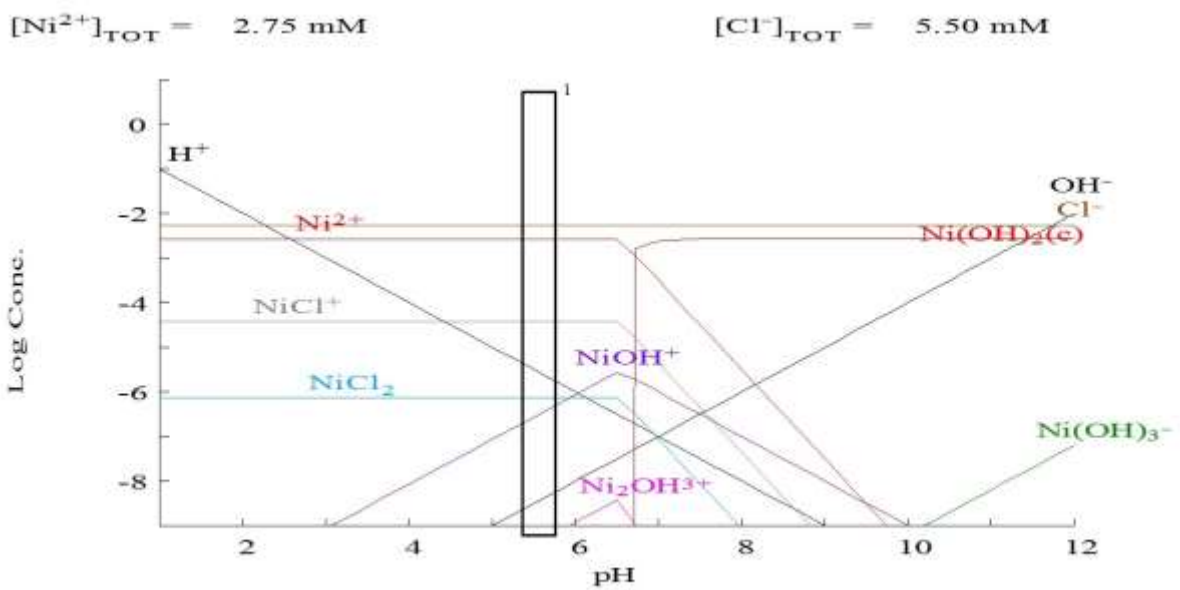
Uma variação de pH, que atinja valores próximos a 6,5 na solução de NiCl₂, pode levar à precipitação de hidróxido de níquel na membrana ou no fundo do reservatório da solução. Desta forma, foi necessário o monitoramento do pH durante os ensaios e ajustes de pH, para evitar a formação do hidróxido. O monitoramento do pH também foi realizado nas soluções de NaCl e CaCl₂, porém, de acordo com os diagramas, não há indícios de formação de precipitados.

Figura 9 - Diagrama de especiação química para as soluções estudadas: a) cloreto de sódio b) cloreto de níquel c) cloreto de cálcio e d) cloreto de alumínio.

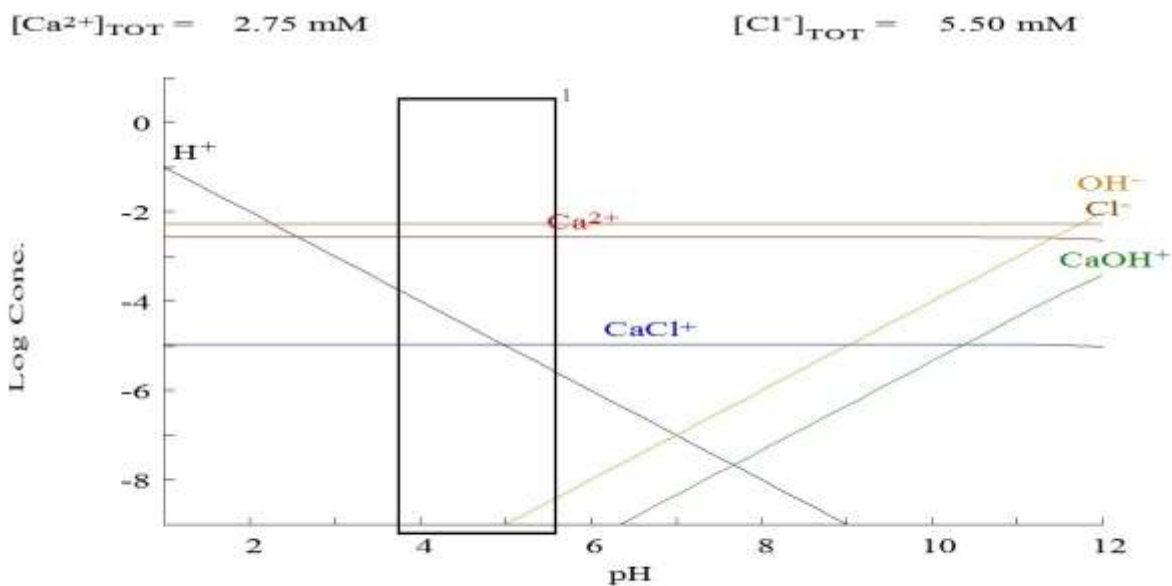
a)



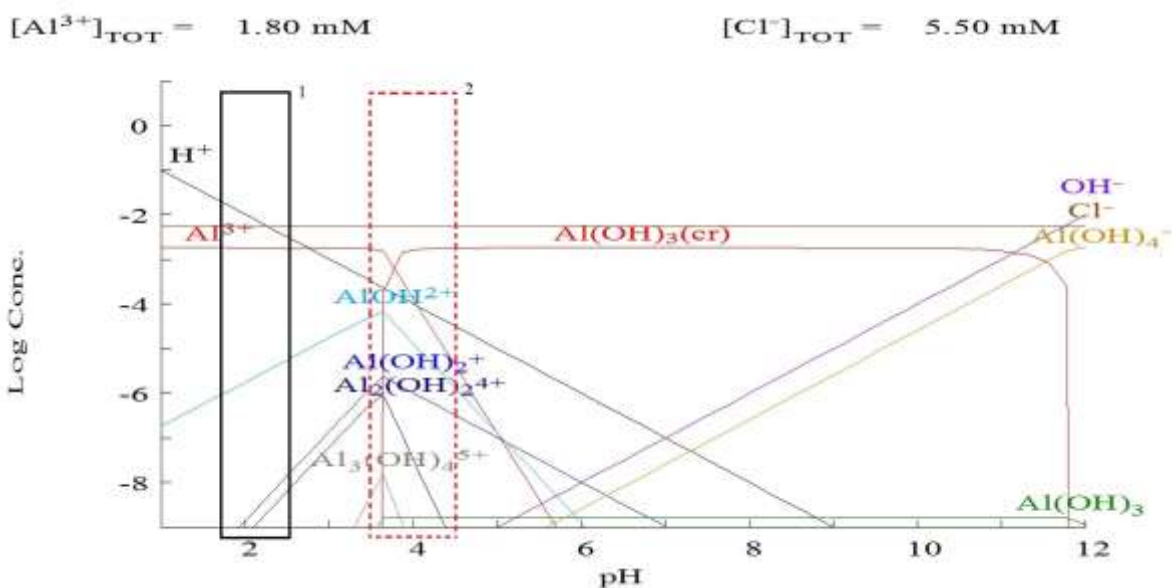
b)



c)



d)



¹ Faixa de pH de trabalho demarcada em linha contínua

² Faixa de pH inicial para solução $AlCl_3$ demarcada em linha tracejada

Fonte: Do autor.

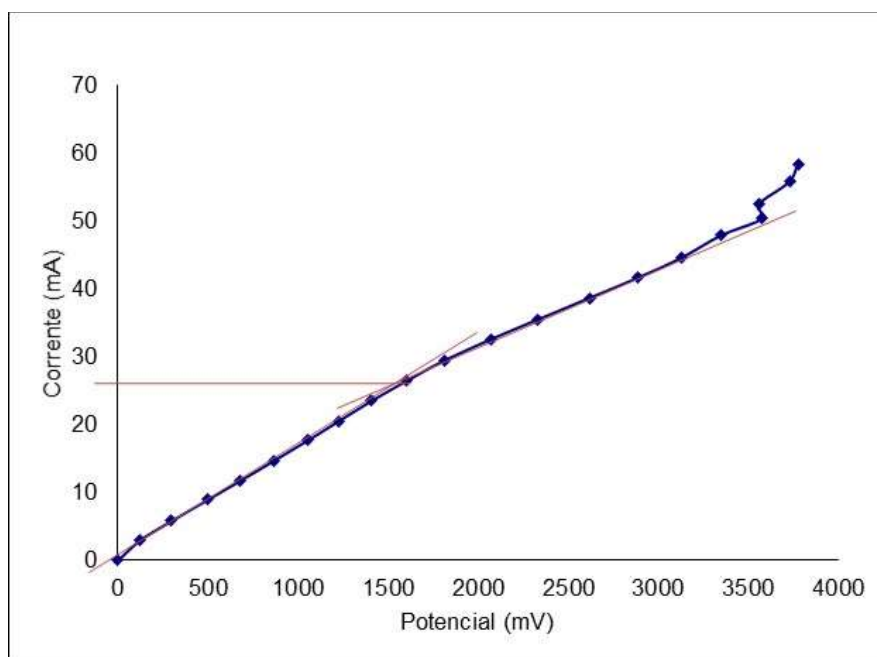
O diagrama de especiação química para a solução de cloreto de alumínio está representado na Figura 9d. O pH inicial da solução era 4. Através do diagrama verificou-se que em pH 4, e nesta concentração, pode ocorrer a formação de uma espécie sólida, o composto $Al(OH)_3$, hidróxido de alumínio (região demarcada no gráfico em linha

tracejada). A fim de evitar a precipitação deste hidróxido nas membranas, que pode prejudicar o transporte destes íons, ajustou-se o pH com a adição de ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4) (a fim de evitar o excesso de cloretos nas soluções). Tanto a solução de $AlCl_3$ e as soluções dos concentrados (compartimentos adjacentes ao compartimento central na célula de eletrodiálise) tiveram seu pH reduzido para pH 2,5 (demarcado no gráfico com linha contínua), ou seja, inferior ao pH da região de formação do hidróxido. O ajuste de pH foi realizado anteriormente aos ensaios de determinação da corrente limite e do tratamento por eletrodiálise.

5.2 Determinação da corrente limite através das curvas corrente potencial

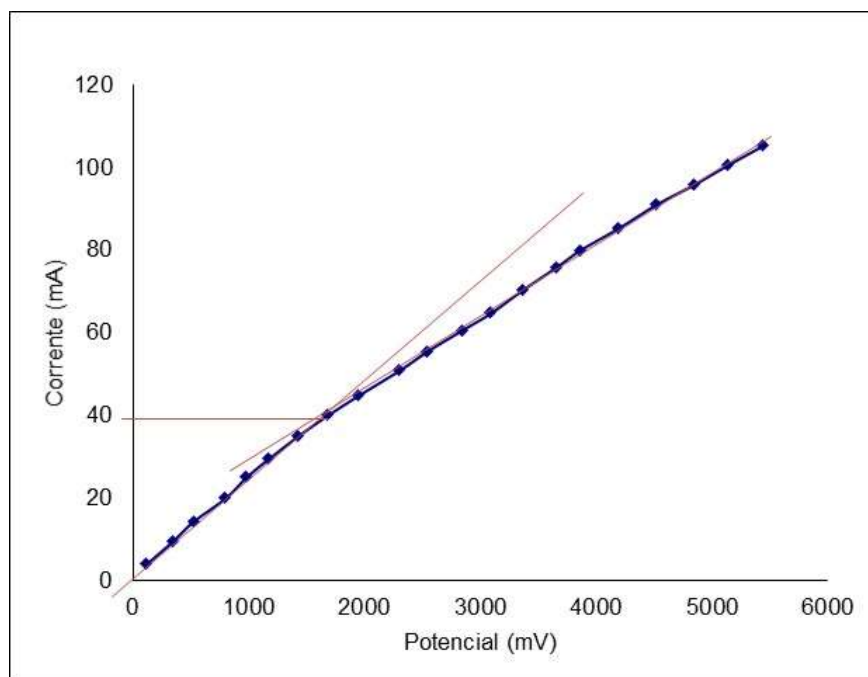
Conforme a metodologia apresentada neste trabalho (item 4.4), realizou-se testes de CVC para a obtenção da curva corrente-potencial das membranas catiônicas e aniônicas. Os valores de corrente limite aqui avaliados foram utilizados no tratamento das soluções por eletrodiálise. As Figuras 10 e 11 apresentam a curva corrente-potencial para a membrana aniônica (MA) para a solução de cloreto de níquel e catiônica (MC) para a solução de cloreto de sódio, respectivamente.

Figura 10 - Curva corrente-potencial para a membrana aniônica em solução de cloreto de níquel.



Fonte: Do autor.

Figura 11 - Curva corrente-potencial da membrana catiônica em solução de cloreto de sódio.

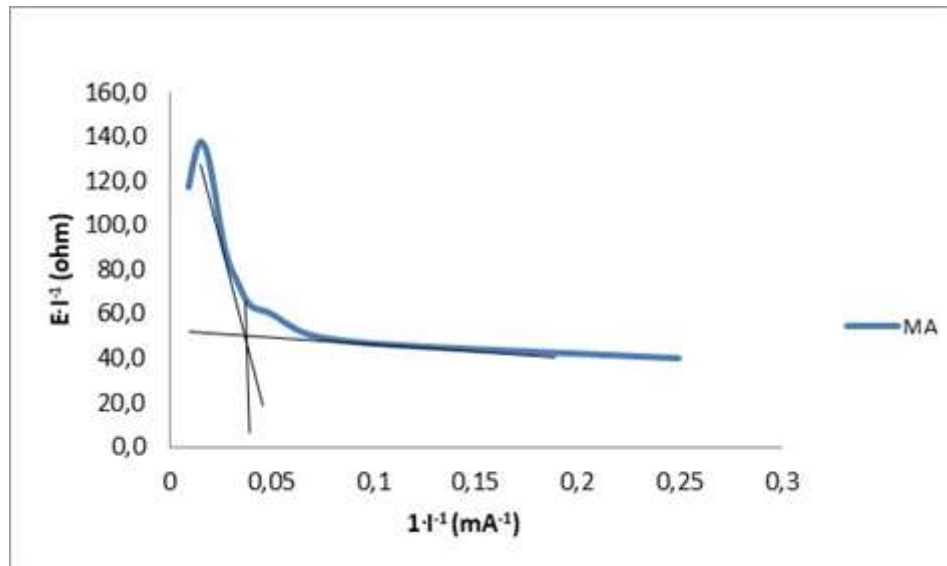


Fonte: Do autor.

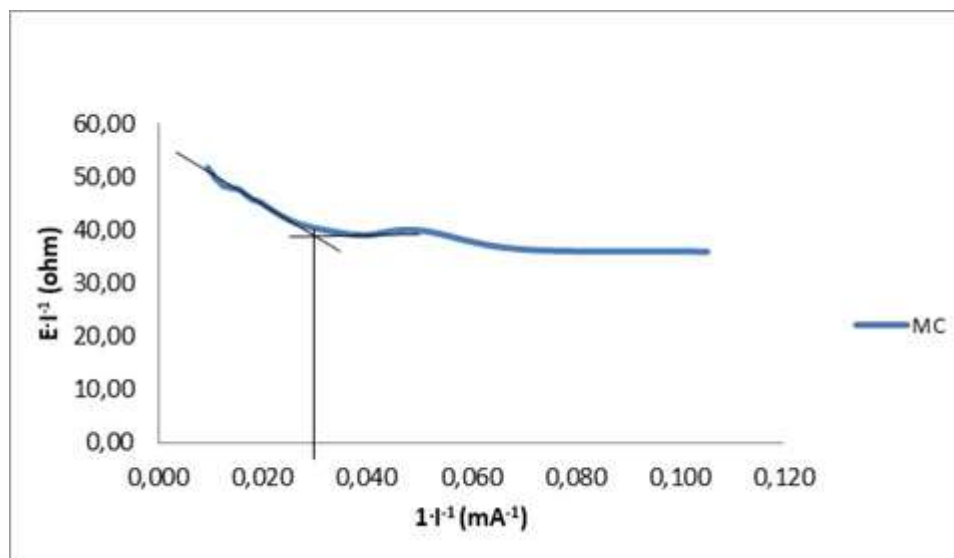
Segundo Manzanares *et al* (1991) e os resultados obtidos pelos testes de CVC, apresentados nas Figuras 10 e 11, verifica-se que a determinação da corrente limite pela curva potencial versus corrente pode não ser clara. Seguiu-se a recomendação de Cowan e Brown (1959): a corrente limite foi determinada a partir da resistência total versus o inverso da corrente, onde o ponto de inflexão da curva corresponde à corrente limite do sistema. Utilizou-se 80 % do valor de corrente limite obtido (Benvenuti, 2017). Os valores de corrente limite neste trabalho foram determinados através das Figuras 12a e 12b (solução NaCl), Figura 13a e 13b (solução NiCl₂), Figuras 14a e 14b (solução CaCl₂) e Figura 15a e 15b (solução AlCl₃).

Figura 12 - Determinação da I_{lim} da solução NaCl a partir da resistência total ($E \cdot I^{-1}$, ohm) versus o inverso da corrente (I^{-1} , mA⁻¹) para as membranas: a) aniônica b) catiônica.

a)



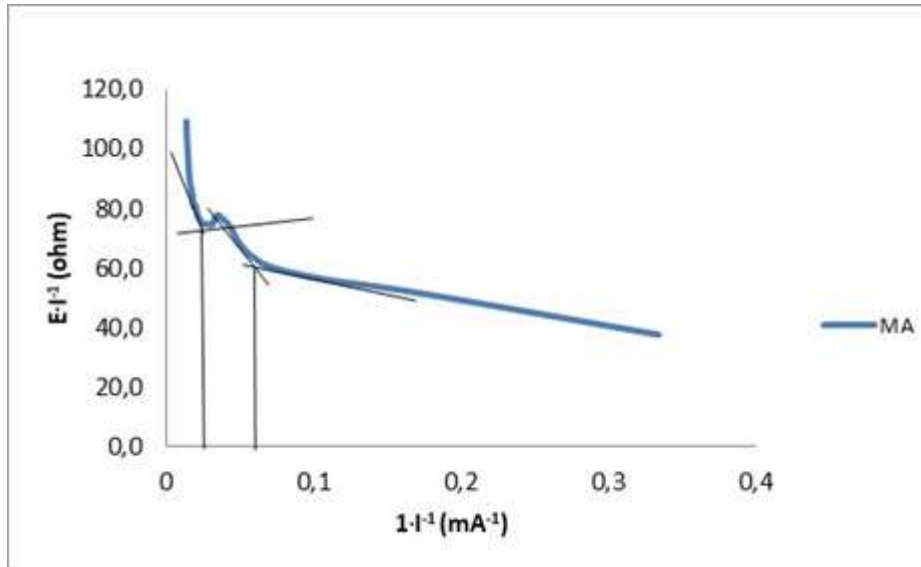
b)



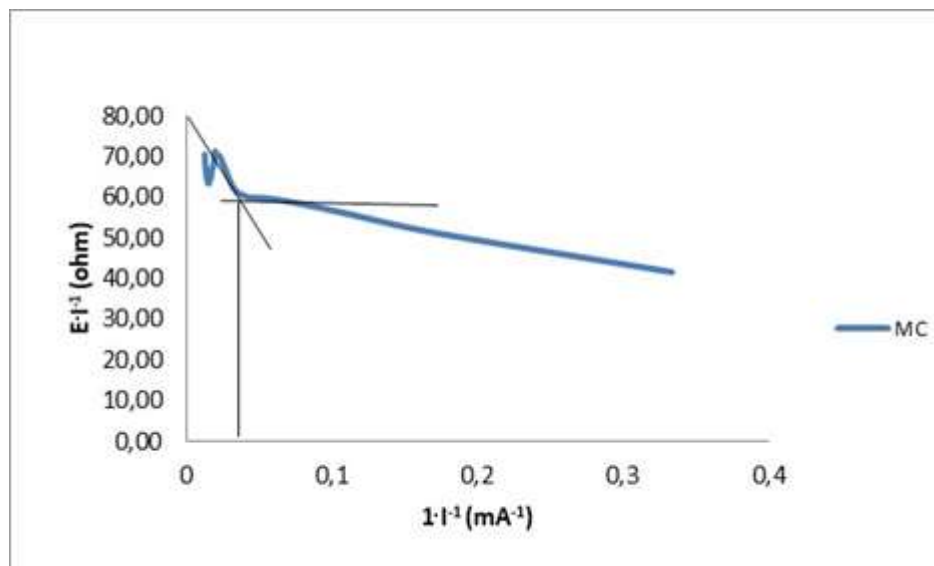
Fonte: Do autor.

Figura 13 - Determinação da I_{lim} da solução $NiCl_2$ a partir da resistência total ($E \cdot I^{-1}$, ohm) versus o inverso da corrente ($I \cdot I^{-1}$, mA^{-1}) para as membranas:
a) aniônica b) catiônica.

a)



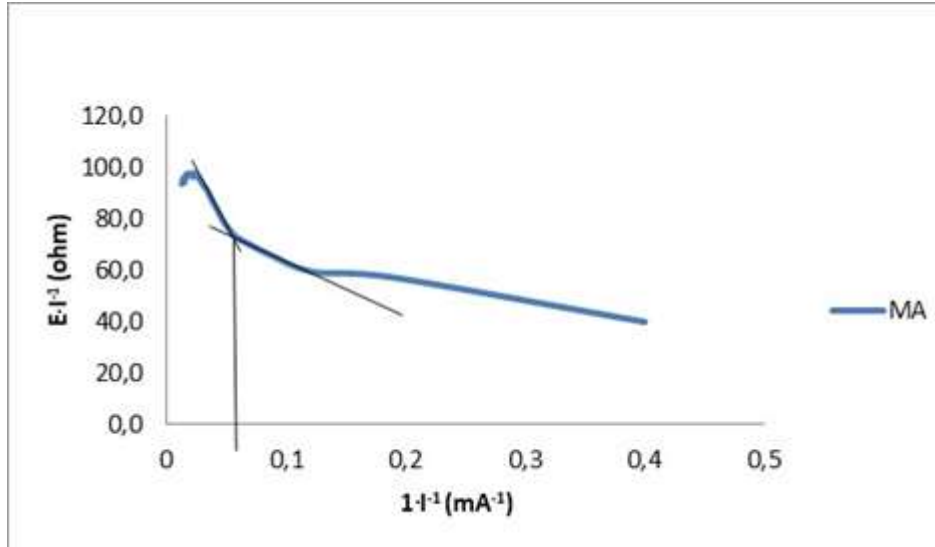
b)



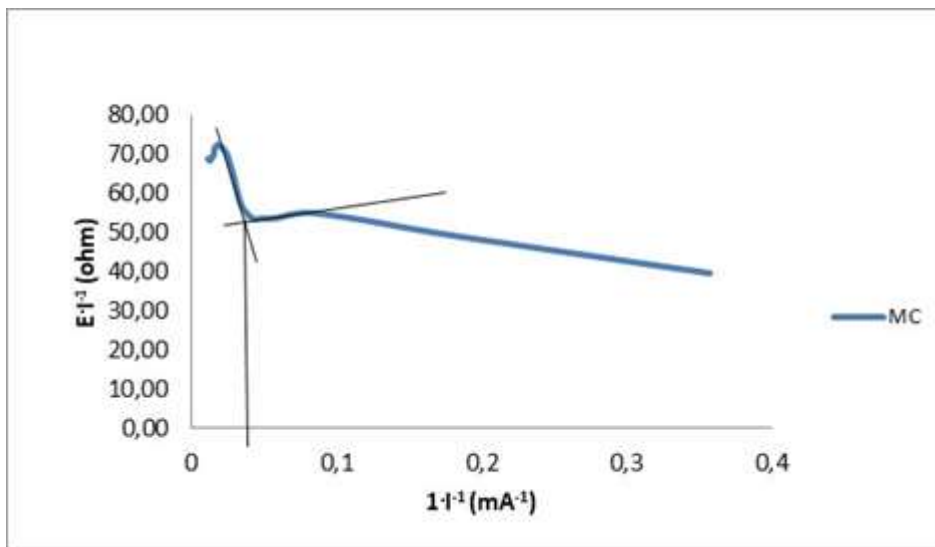
Fonte: Do autor.

Figura 14 - Determinação da I_{lim} da solução $CaCl_2$ a partir da resistência total ($E \cdot I^{-1}$, ohm) versus o inverso da corrente ($I \cdot I^{-1}$, mA^{-1}) para as membranas: a) aniônica b) catiônica.

a)



b)

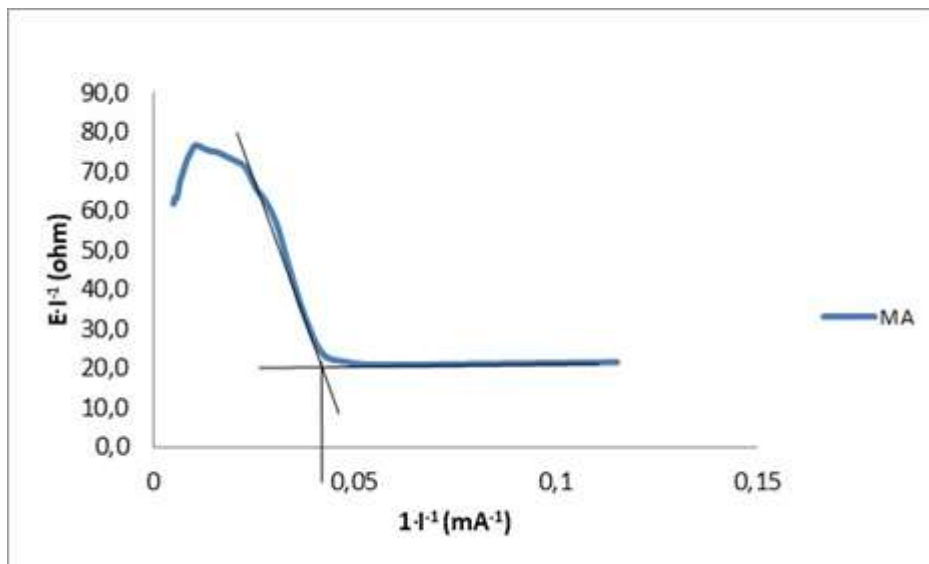


Fonte: Do autor.

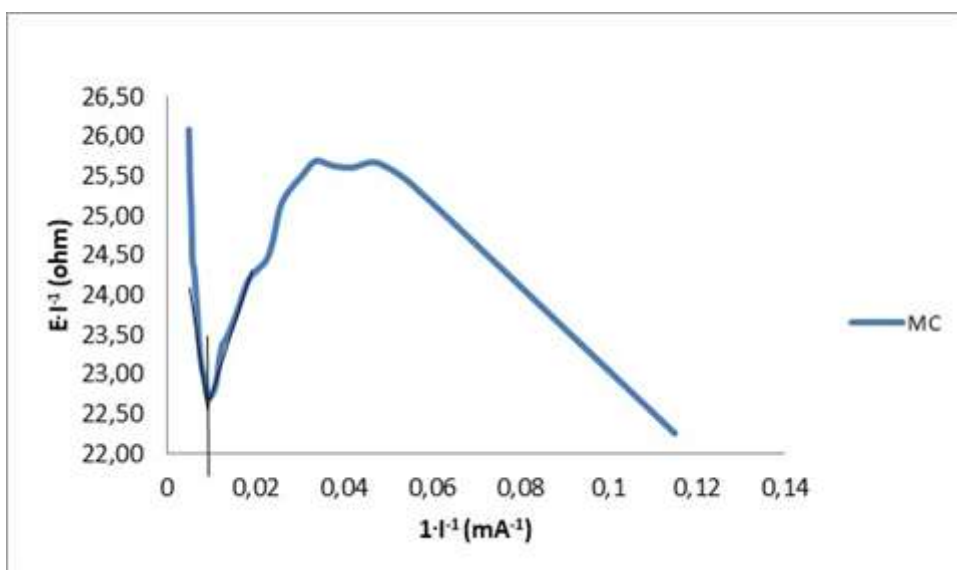
Figura 15 - Determinação da I_{lim} da solução $AlCl_3$ a partir da resistência total ($E \cdot I^{-1}$, ohm) versus o inverso da corrente (I^{-1} , mA^{-1}) para as membranas:

a) aniônica b) catiônica.

a)



b)



Fonte: Do autor.

A Tabela 3 apresenta, para as soluções avaliadas, os valores de corrente limite em cada membrana (aniônica e catiônica).

A equação da densidade de corrente limite (Equação 1 – descrita no item 3.3.3) relaciona o valor de i_{lim} com a concentração do sal no seio da solução e o coeficiente de difusão do sal (D_{sal}), também indicados na Tabela 3.

Os valores de D_{sal} foram determinados através da Equação 5, descrita por Lide *et al.* (2005), para estimar o valor do coeficiente de difusão dos sais, a partir do coeficiente de difusão dos íons na solução e a carga dos íons.

$$D_{sal} = \frac{(Z_+ + |Z_-|)D_+D_-}{Z_+D_+ + |Z_-|D_-} \quad (5)$$

Onde D_{sal} é o coeficiente de difusão do sal ($m^2 \cdot s^{-1}$), Z é a carga dos íons, D é o coeficiente de difusão dos íons ($m^2 \cdot s^{-1}$) (Aqion, 2018; Sato, 1996), “+” refere-se aos íons de carga positiva e “-” aos íons de carga negativa.

A carga do contra-íon (cloreto) é a mesma para todas as soluções. Desta forma, a diferença entre os valores de D_{sal} se dá em função do tipo de cátion. A concentração inicial ($C_{i(sal)}$) e o coeficiente de difusão serão determinantes para o valor da densidade de corrente limite.

Tabela 3 – Valores de corrente limite para as soluções avaliadas.

Parâmetros	ED1	ED2	ED3	ED4
Solução	NaCl	NiCl ₂	CaCl ₂	AlCl ₃
I_{lim} membrana aniônica 1º ponto (mA)	32 ± 1,54	36 ± 1,30	20 ± 1,80	25 ± 1,14
I_{lim} membrana aniônica 2º ponto (mA)	-	15 ± 1,39	-	-
I_{lim} membrana catiônica (mA)	40 ± 1,68	25 ± 2,77	25 ± 1,55	90 ± 8,75
i de trabalho (80%) (mA·cm⁻²)	1,63 ± 0,08	1,25 ± 0,07	1,00 ± 0,09	1,25 ± 0,07
C_{i(sal)} diluído (mol·L⁻¹)	0,005470	0,00274	0,00274	0,00182
D_{sal} (m²·s⁻¹)	1,61x10 ⁻⁹	1,22x10 ⁻⁹	1,33x10 ⁻⁹	1,22x10 ⁻⁹

Fonte: Do autor.

O valor da corrente limite para o tratamento das soluções foi definido considerando o menor valor observado entre as duas membranas. Assim sendo, a corrente limite para todas as soluções de trabalho foi determinada pela corrente limite da membrana aniônica.

Verificou-se que a densidade de corrente limite de trabalho da solução de cloreto de sódio ($1,63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) foi maior em relação às demais soluções, e esta pode ser relacionada ao valor da concentração e do coeficiente de difusão do sal, o qual, apresenta valor superior em função do coeficiente de difusão do íon sódio.

Já a i_{lim} determinada para o tratamento das soluções de cloreto de níquel e de alumínio foi igual a $1,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Para a solução de NiCl_2 , a i é correspondente a um valor médio, uma vez que foram verificados dois valores para i_{lim} , conforme será detalhado posteriormente. A I_{lim} da membrana catiônica da solução de AlCl_3 foi superior em relação às demais soluções de trabalho avaliadas. Isso pode ser justificado pela adição de ácido sulfúrico nesta solução, necessário para evitar a formação de hidróxidos durante o tratamento. O ácido aumenta a concentração do íon H^+ e, conseqüentemente, a corrente necessária para o esgotamento de cátions na interface membrana-solução, ao mesmo tempo, leva a um aumento na corrente limite para a membrana aniônica, por aumentar a concentração de ânions, quando comparada às soluções sem ajuste de pH (Korzenowski, 2007).

Constatou-se que a densidade de corrente limite da solução de CaCl_2 ($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) foi mais baixa em relação às demais. Embora as concentrações iniciais das soluções de cloreto de níquel e de cálcio sejam iguais, o coeficiente de difusão é superior para cloreto de cálcio. De acordo com o numerador da equação da densidade de corrente limite (Equação 1), espera-se que o valor de i_{lim} da solução de cloreto de cálcio seja superior. Porém, considerando que o níquel é um metal de transição, enquanto o cálcio é alcalino terroso, a diferença de estrutura eletrônica - $4s^2$ para Ca^{2+} e $3d^8 4s^2$ para Ni^{2+} (IUPAC, 2018) - e raio iônico destes cátions - $0,1 \text{ nm}$ para Ca^{2+} e $0,07 \text{ nm}$ para Ni^{2+} (Wiredchemist, 2018) - conferem comportamentos distintos. Para uma avaliação mais aprofundada dos valores de densidade de corrente limite obtidos, estudos futuros podem ser realizados para determinação do número de transporte e da espessura da camada limite, variáveis que também influenciam no valor da i_{lim} das soluções.

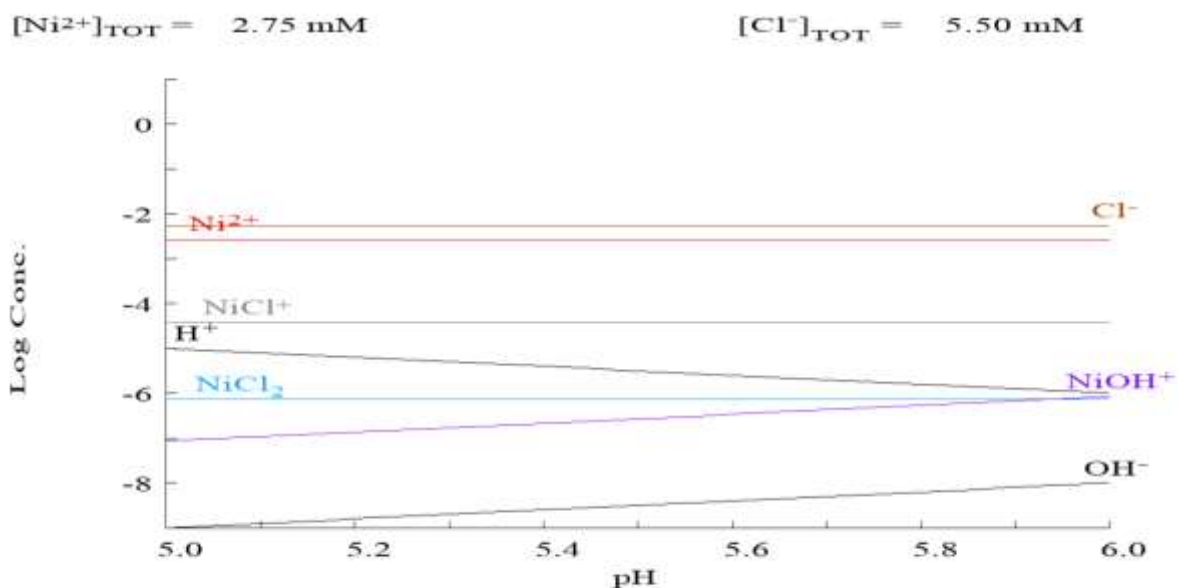
Foi verificada a ocorrência de dois valores de corrente limite para a membrana aniônica na solução de cloreto de níquel, indicados na Tabela 3 e Figura 13a. Martí-Calatayud, García-Gabaldón, Pérez-Herranz (2013) observaram um comportamento similar para curvas corrente-potencial da membrana catiônica em soluções diluídas de sulfato de

cromo. Nestas soluções, diferentes espécies catiônicas estavam presentes e a ocorrência de mais de um tempo de transição e corrente limite era justificável.

Benvenuti (2017) verificou, através da técnica de cronopotenciometria, um comportamento diferenciado para a curva $E \cdot I^{-1}$ versus $I \cdot I^{-1}$ em uma solução de cloreto de níquel. Com concentração de $5,24 \times 10^{-3}$ M (o dobro da concentração utilizada no presente trabalho), para a membrana aniônica IONAC MA-3475, indicou a ocorrência de um segundo tempo de transição, que pode ser relacionado a uma segunda corrente limite. Através da análise da concentração das espécies em solução, verificou uma pequena concentração do sal NiCl_2 , da ordem de 10^{-6} M encontrava-se não dissociada, sugerindo que as variações de pH na interface da membrana-solução podem favorecer a dissociação completa do sal e liberar o restante dos íons cloreto, que seriam responsáveis pelo segundo tempo de transição.

Através do diagrama de especiação química apresentado na Figura 16, pode-se observar a linha correspondente ao sal cloreto de níquel não dissociado na ordem de 10^{-6} M, assim como observado por Benvenuti (2017). Por haver apenas um ânion em solução, o Cl^- , sugere-se que esta fração de sal não-dissociada esteja relacionada à ocorrência de duas correntes limite para a solução de NiCl_2 . Na interface da membrana-solução, variações de pH podem favorecer a dissociação completa e liberar o restante de cloreto, que seria responsável pela segunda corrente limite. Ainda, também deve ser investigada a interação dos co-íons e contra-íons com os grupos funcionais das membranas.

Figura 16 - Diagrama de especiação química da solução de cloreto de níquel na faixa de pH de trabalho.



Fonte: Do autor.

5.3 Avaliação da eletrodialise nas diferentes soluções e o efeito dos co-íons

No tratamento de soluções por eletrodialise, a avaliação do transporte iônico através das membranas íon-seletivas permite analisar o comportamento e compreender o processo de tratamento. A determinação dos parâmetros que influenciam no transporte dos íons em solução é importante para aumentar a eficiência do processo de eletrodialise. Estudos quanto ao efeito do pH, eficiência de corrente, taxa de desmineralização e extração percentual serão discutidos a seguir.

5.3.1 Efeito do pH no transporte iônico

Através do monitoramento, em intervalos de 30 minutos, para as soluções de NaCl, NiCl₂ e CaCl₂, o perfil de pH das soluções no CA (concentrado de ânions), CC (concentrado de cátions) e D (diluído) foi obtido. Para as soluções de cloreto de sódio, níquel e cálcio, em todos os compartimentos (CA, CC e D), houve uma diminuição no pH das soluções durante as primeiras 1,5 hora de ensaio para soluções de NaCl e NiCl₂ e 3 horas para a solução CaCl₂. Essa diminuição se deve à grande mobilidade dos íons H⁺ em meio aquoso, que

passam tanto pela membrana catiônica quanto aniônica. Desta forma, sua migração é mais rápida em comparação aos demais íons (Korzenowski, 2007).

Inicialmente, considerou-se como condição para definir o final do tratamento um valor de condutividade abaixo de $200 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor indicado para água de reuso em outros estudos (Benvenuti, 2017). Porém, o término do ensaio das soluções de NaCl, NiCl₂ e CaCl₂ foi determinado pelo aumento do pH da solução concentrada em ânions (CA) que ocorreu em tempos superiores a 1,5 hora de ensaio para as soluções de NaCl e NiCl₂ e acima de 3 horas de ensaio para a solução de CaCl₂. Este aumento no pH pode estar associado à ocorrência da reação de hidrólise da água, na qual, ocorre a liberação de grande quantidade de íons H⁺ e OH⁻ para a solução (Benvenuti, 2017). Uma maior concentração do íon H⁺ justifica a redução do pH no compartimento do diluído e uma maior concentração de OH⁻, que será transportado para o CA, causando um aumento no pH no CA. Como o sistema busca por si só o equilíbrio de cargas, o aumento da concentração de H⁺ no diluído vai demandar a presença de ânions, o que pode reduzir a taxa de remoção do cloreto (a massa de cloreto por tempo de ensaio $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$).

Conforme a Tabela 4, a avaliação da taxa de remoção do ânion cloreto para tempos de ensaio maiores que 1,5 hora para as soluções de NaCl, NiCl₂ e CaCl₂, indicou uma redução na taxa de remoção de cloreto para a solução de NaCl. Apesar do aumento do pH no compartimento CA para a solução de NiCl₂, a taxa de remoção de cloreto não diminuiu. Para a solução de CaCl₂, o pH só aumentou após 3 horas de ensaio. Verifica-se que a taxa de remoção de cloreto para a solução CaCl₂ não diminuiu mesmo após o aumento do pH. Pode-se considerar desprezível a diferença nos valores da taxa de remoção de cloreto para tempos de 2 e 3,5 horas de ensaio, visto que os valores são muito próximos.

Tabela 4 - Taxa de remoção de cloreto por tempo de ensaio ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$).

Parâmetros	ED1		ED2		ED3	
Solução	NaCl		NiCl ₂		CaCl ₂	
Taxa de remoção de Cl ⁻ em 1,5 h ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$)	86,15	± 1,29	55,97	± 1,14	47,31	± 1,51
Taxa de remoção de Cl ⁻ em 2 h ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$)	79,97	± 0,01	56,80	± 2,15	50,90	± 0,77
Taxa de remoção de Cl ⁻ em 3 h ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$)	-		-		45,75	± 3,20
Taxa de remoção de Cl ⁻ em 3,5 h ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$)	-		-		45,98	± 2,15

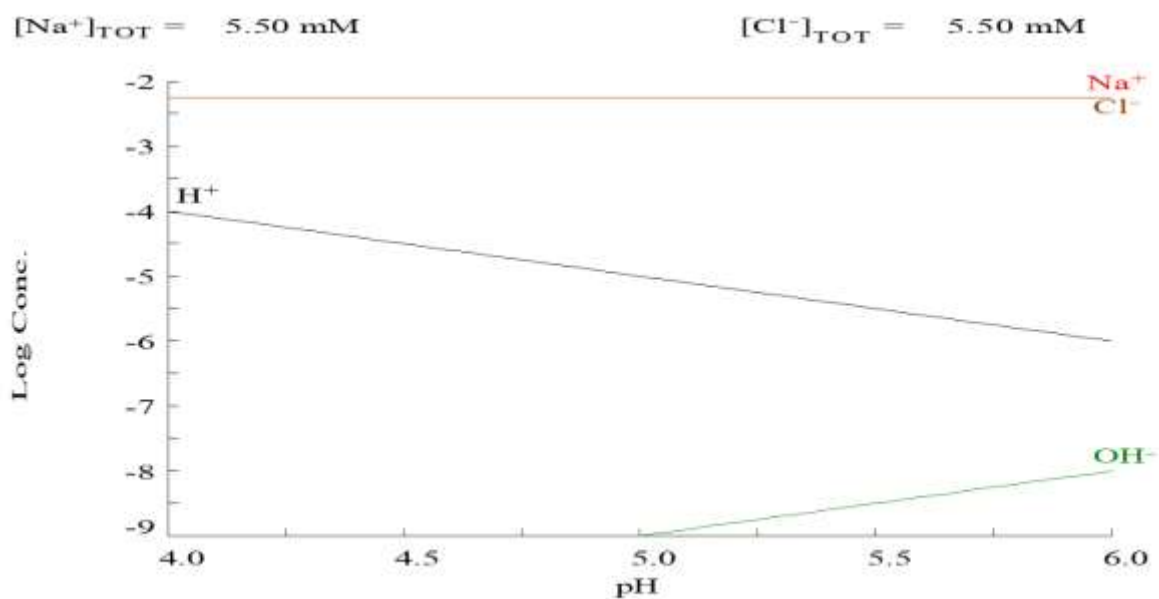
Fonte: Do autor.

Comparando os diagramas de especiação química para as soluções de NiCl₂ (Figura 16), NaCl (Figura 17a), e CaCl₂ (Figura 17b), pode-se observar a formação de complexos com cloreto para a solução de NiCl₂ e CaCl₂, o qual não acontece com a solução de NaCl.

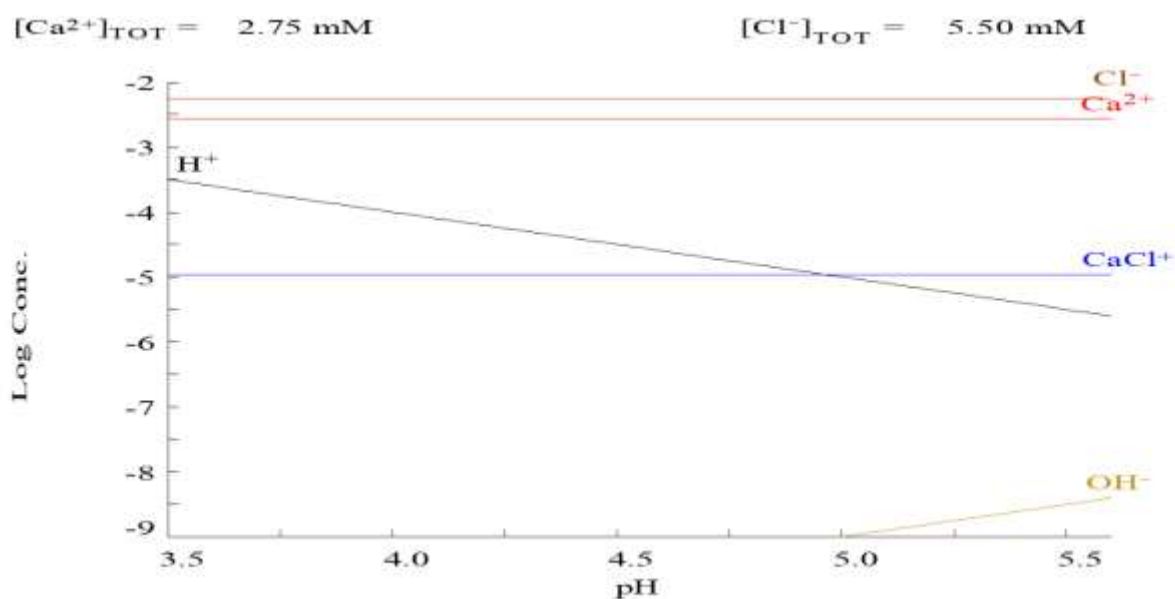
Segundo Shishkina, Pechenkina e Dyukov (2006), a formação de complexos em soluções contendo cloretos facilita a entrada de íons de metais de transição, como o níquel, na composição de espécies complexas na membrana e para centros de coordenação carregados positivamente, que aumentam a atração de contra-íons, neste caso o cloreto. A ocorrência de complexos pode ser relacionada a espécies observadas no diagrama de especiação química, não apenas para o cloreto de níquel, mas também para o cloreto de cálcio. É possível que essas espécies NiCl⁺ e CaCl⁺ entrem na fase da membrana, deixando-a carregada positivamente, aumentando o transporte de cloreto. Isso pode explicar porque não foram observadas reduções na taxa de remoção de cloreto para as soluções NiCl₂ e CaCl₂ em tempos superiores ao da verificação de aumento de pH da solução CA, conforme apresentado na Tabela 4.

Figura 17 - Diagrama de especiação química para as soluções de a) cloreto de sódio e b) cloreto de cálcio na faixa de pH de trabalho.

a)



b)

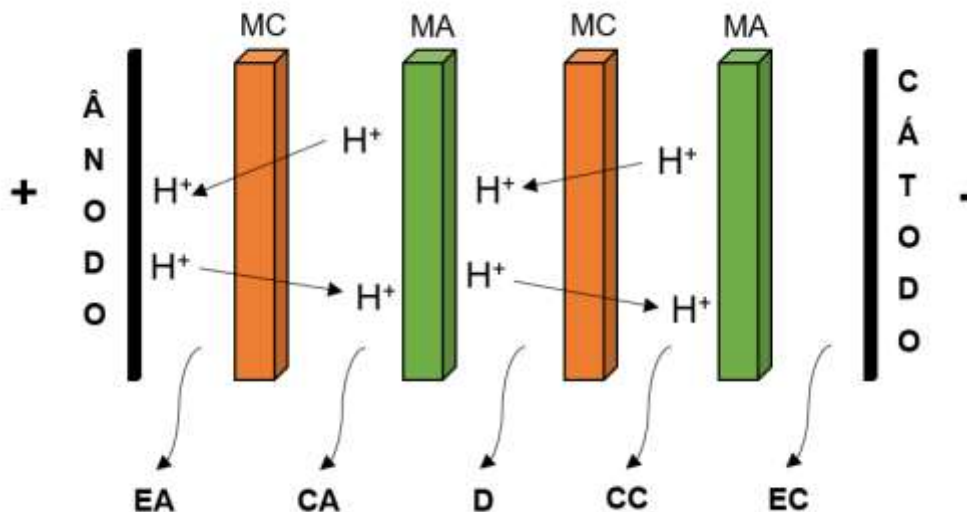


Fonte: Do autor.

Devido à adição do ácido sulfúrico para reduzir o pH da solução de cloreto de alumínio, que consequentemente aumenta a condutividade da solução, o monitoramento do pH foi realizado em intervalos de 90 minutos. Em função da grande mobilidade do íon H⁺

nas soluções, e considerando que o ajuste de pH foi realizado também para as soluções dos concentrados (CA e CC), verificou-se que o pH das soluções se manteve constante. Considerando a diferença de potencial aplicada na eletrodialise, o comportamento esperado para o próton é apresentado na Figura 18. O íon H^+ , presente na solução do concentrado de cátions, (CC) atravessa a membrana catiônica (MC) e passa para a solução do diluído (D). Na solução D, o íon H^+ atravessa a membrana catiônica e passa para o CC. No compartimento do eletrodo anódico (EA), há geração de H^+ , que chega à solução concentrada em ânions (CA) e, ao mesmo tempo, esta solução CA tem seus prótons H^+ migrando para o eletrodo (EA). Quando uma membrana aniônica é submetida a um campo elétrico, a transferência de prótons (H^+) pode ocorrer por dois mecanismos: mecanismo de Grotthus (os prótons migram de uma molécula da água para outra) e o fenômeno de *proton leakage* (o próton migra como outro cátion adsorvido). Devido a esses mecanismos, o íon H^+ apresenta maior mobilidade e devido a seu menor raio iônico hidratado, o íon H^+ não só é transportado pela membrana catiônica, mas também atravessa a aniônica (Korzenowski, 2007; Lorrain, Pourcelly, Gavach, 1996).

Figura 18 - Mobilidade do próton no sistema de eletrodialise.



Fonte: Do autor.

O tratamento por eletrodialise para a solução de cloreto de alumínio foi o mais longo, teve duração de 13,5 horas. Os dados do monitoramento da ED mostraram que é possível fazer a avaliação comparativa com as demais soluções nas primeiras 3 horas de

tratamento, uma vez que, neste período, a remoção obtida para os íons de interesse (cloreto e alumínio) foi similar à das demais soluções (para cloreto e os respectivos cátions).

Como já mencionado, o tempo em que se verificou a alteração do pH, relacionada possivelmente à ocorrência da reação de hidrólise da água, foi diferente para as soluções avaliadas. A hidrólise da água durante o tratamento por eletrodialise pode ser estimulada pela aplicação de densidades de corrente superiores à corrente limite ou pela formação de precipitados na superfície da membrana, na camada limite de difusão (Scarazzato, 2017). Medidas de concentração e pH foram avaliadas apenas no seio da solução e não na interface membrana-solução. É na interface que ocorrem as reações de dissociação da água e a transferência dos íons. Assim, o pH na interface pode ser maior que o detectado na amostra coletada na saída do *stack* (Benvenuti, 2017). Uma vez que o diagrama de especiação química da Figura 9b para a solução de NiCl_2 indica que em pH acima de 6,5 inicia a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o níquel pode precipitar na forma de hidróxido na superfície da membrana catiônica, favorecendo reações de hidrólise em 1,5 hora de ensaio (enquanto que para o CaCl_2 , ocorreu acima de 3 horas).

Os dados para tempos de 1,5 hora para NaCl e NiCl_2 e 3 horas para CaCl_2 e AlCl_3 , estão apresentados na Tabela 5 e serão a base para avaliação do transporte iônico nas soluções.

Considerando os tempos determinados para avaliar os ensaios, os valores obtidos de concentração de cloreto na solução diluída foram similares. O tratamento por eletrodialise da solução de CaCl_2 resultou na menor concentração final de Cl^- no diluído se comparada com as demais soluções. Porém, para atingir essa remoção, a ED demandou o dobro do tempo se comparada às soluções de NiCl_2 e NaCl . Tal comportamento pode ser relacionado à menor densidade de corrente aplicada para a solução de cloreto de cálcio ($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) comparada às demais soluções ($1,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para NiCl_2 e AlCl_3 e de $1,63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para NaCl).

Pode-se observar que a segunda maior remoção de cloreto foi atingida pelo tratamento da solução de AlCl_3 . Devido à adição de ácido sulfúrico para ajustar o pH da solução, houve um aumento na concentração dos íons H^+ e SO_4^{2-} na solução, causando uma competição entre o transporte dos íons de interesse (Cl^- e Al^{3+}) e íons H^+ e SO_4^{2-} . Associado ao mecanismo de *proton leakage* e devido à competição do SO_4^{2-} e Cl^- , o tempo de transporte do cloreto foi duas vezes superior ao das demais soluções.

No tratamento das soluções de NaCl e NiCl_2 , observa-se que o transporte de Cl^- foi mais eficiente para a solução de NaCl do que para a solução de NiCl_2 . Um dos fatores que

pode influenciar no transporte é a corrente aplicada, que no caso do NaCl ($1,63 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) foi superior ao NiCl_2 ($1,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), aumentando o transporte de cloreto para o mesmo tempo de ensaio. Conforme explicado no item 5.2, a i da solução NaCl é superior em função da concentração e do coeficiente de difusão do sal serem superiores aos das demais soluções.

Tabela 5 - Monitoramento dos ensaios de ED e avaliação da eficiência do tratamento.

Parâmetros	ED1	ED2	ED3	ED4				
Solução	NaCl	NiCl_2	CaCl_2	AlCl_3				
Densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$1,63 \pm 0,08$	$1,25 \pm 0,07$	$1,00 \pm 0,09$	$1,25 \pm 0,07$				
Tempo de ensaio (h)	1,5	1,5	3,0	3,0				
$C_i \text{ Cl}^-$ no diluído^{1,5} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$246,92 \pm 1,29$	$235,20 \pm 3,32$	$247,95 \pm 0,72$	$255,95 \pm 1,74$				
$C_f \text{ Cl}^-$ no diluído^{1,6} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$123,95 \pm 8,80$	$151,24 \pm 5,03$	$110,70 \pm 10,31$	$115,90 \pm 4,52$				
pH_i diluído⁵	$5,69 \pm 0,38$	$5,64 \pm 0,27$	$5,62 \pm 0,26$	$2,30 \pm 0,00$				
pH_f diluído⁶	$4,30 \pm 0,21$	$5,38 \pm 1,09$	$3,69 \pm 0,03$	$2,28 \pm 0,02$				
Cond_i diluído^{2,5} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$617,67 \pm 1,25$	$588,00 \pm 3,50$	$659,00 \pm 2,00$	$2505,00 \pm 5,00$				
Cond_f diluído^{2,6} ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$338 \pm 14,31$	$388,00 \pm 11,00$	$337,00 \pm 23,00$	$1901,00 \pm 7,50$				
TD% diluído³	$45 \pm 2,25$	$34 \pm 1,48$	$48 \pm 3,65$	$24 \pm 0,15$				
Íons	Na^+	Cl^-	Ni^{2+}	Cl^-	Ca^{2+}	Cl^-	Al^{3+}	Cl^-
EP% diluído⁴ (Média)	49 $\pm 1,55$	49 $\pm 3,58$	43 $\pm 2,94$	35 $\pm 1,23$	60 $\pm 3,05$	55 $\pm 4,03$	48 $\pm 1,97$	54 $\pm 1,46$

¹ C - Concentração de cloreto no diluído em mg L^{-1}

² Cond – Condutividade elétrica do diluído dada em $\mu\text{S cm}^{-1}$

³ TD% - Taxa de desmineralização do diluído

⁴ EP% - Extração percentual do diluído

⁵ i – Refere-se ao início do ensaio

⁶ f – Refere-se ao término do ensaio

Fonte: Do autor.

Os valores de extração percentual para o cloreto foram obtidos a partir dos dados de concentração de cloretos no diluído, seguindo o mesmo comportamento já discutido. Os resultados de extração percentual de cloreto para as soluções de AlCl_3 (54 %) e CaCl_2 (55 %) foram superiores as soluções de NaCl (49 %) e NiCl_2 (35 %), o que é relacionado ao maior tempo de tratamento, permitindo maior transporte de cloreto.

Para uma melhor avaliação comparativa entre as soluções de trabalho, resultados em 1,5 hora de ensaio serão apresentados para todas as soluções e parâmetros no item a seguir.

5.3.2 Eficiência de corrente, taxa de desmineralização e extração percentual

Feitas as considerações para os tempos em que ocorreu alterações de pH nos sistemas de ED, a avaliação dos parâmetros taxa de desmineralização, eficiência de corrente e extração percentual, serão discutidos considerando a primeira 1,5 hora de ensaio para todas as soluções, conforme apresenta a Tabela 6.

Tabela 6 - Monitoramento dos ensaios de ED e avaliação da eficiência do tratamento em 1,5 hora de ensaio para todas as soluções.

Parâmetros	ED1		ED2		ED3		ED4	
Solução	NaCl		NiCl_2		CaCl_2		AlCl_3	
TD% diluído ¹	45,30 ± 2,25		34,00 ± 1,48		25,49 ± 1,90		13,77 ± 0,23	
Cp% co-íons ²	190 ± 12,06		55 ± 8,49		116 ± 21,96		70 ± 3,71	
Íons	Na⁺	Cl⁻	Ni²⁺	Cl⁻	Ca²⁺	Cl⁻	Al³⁺	Cl⁻
EC% diluído ³	132 ± 2,88	119 ± 8,68	178 ± 8,44	105 ± 2,16	116 ± 2,55	111 ± 3,58	70 ± 1,09	61 ± 18,27
EP% diluído ⁴	49 ± 1,55	49 ± 3,58	43 ± 2,94	35 ± 1,23	25 ± 0,98	28 ± 1,00	29 ± 0,64	19 ± 5,80

¹ TD% - Taxa de desmineralização do diluído

² Cp% - Concentração percentual de co-íons

³ EC% - Eficiência percentual de corrente

⁴ EP% - Extração percentual do diluído

Fonte: Do autor.

A eficiência de corrente (EC%) foi determinada para o contra-íon (cloreto) e para os co-íons (cátions) em cada solução, considerando a concentração inicial e final do

compartimento diluído (D). Para os valores acima de 100 % na eficiência de corrente, considera-se como sendo a eficiência de corrente máxima para o transporte do íon cloreto; enquanto que para os cátions, a eficiência de corrente pode variar em função de uma possível formação de precipitados. Observa-se na Tabela 6 que os valores elevados da eficiência de corrente, para as soluções de cloreto de sódio, cálcio e níquel, tanto para os co-íons (cátions) quanto para o contra-íon cloreto, indicam que a corrente transportada foi utilizada para o transporte dos íons avaliados. A eficiência de corrente para a solução de cloreto de alumínio ficou abaixo de 100 % no compartimento do diluído em função da adição de ácido sulfúrico para ajuste do pH da solução, a fim evitar a precipitação na membrana. Como discutido para a extração percentual, item 5.3.1, devido à elevada concentração de H^+ no seio da solução de cloreto de alumínio, este próton compete com os íons de interesse (Al^{3+} e Cl^-) pela energia fornecida no sistema de ED para o transporte iônico através das membranas, prejudicando eficiência de corrente na remoção tanto de Al^{3+} como de Cl^- .

A eficiência de corrente real (EC%) para cada sistema está relacionada com a concentração dos íons que realmente foram transportados através da membrana. Desta forma, avaliou-se a EC% para os co-íons considerando a concentração dos mesmos no compartimento do concentrado de cátions (CC). Nesta avaliação, constatou-se que a eficiência de corrente diminuiu para o íon níquel e alumínio. A EC% para o Ni^{2+} foi de 98 %, valor que confirma a elevada eficiência de corrente do sistema de tratamento, também para a remoção do cátion. Esse valor é inferior aos 178 % apresentados para o níquel na Tabela 6, indicando que o íon níquel pode ter permanecido na superfície ou no interior da membrana catiônica. O mesmo ocorreu para a solução de cloreto de alumínio, onde a EC% para o íon Al^{3+} foi inferior (48 %) ao valor apresentado na Tabela 6 (70%), indicando que o íon Al^{3+} pode ter permanecido na superfície ou no interior da membrana catiônica. Ainda, em função da adição de ácido sulfúrico, para ajustar o pH da solução, onde o próton competiu com o íon alumínio, diminuindo a eficiência de corrente.

Uma avaliação com relação à concentração percentual foi realizada a fim de verificar se houve precipitação de co-íon (cátions) na membrana. A concentração percentual (Cp%) em tempo de ensaio de 1,5 hora foi calculada pela Equação 6 (Benvenuti, 2012) para os co-íons:

$$Cp\% = \frac{CC_f - CC_0}{C_0 - C} \quad (6)$$

Onde $C_p\%$ é a concentração percentual ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), CC é a concentração do co-íon no compartimento do concentrado de cátions ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C é a concentração do co-íon do compartimento diluído, “ 0 ” indica o início do ensaio e “ f ” indica o tempo final do ensaio, de 1,5 hora.

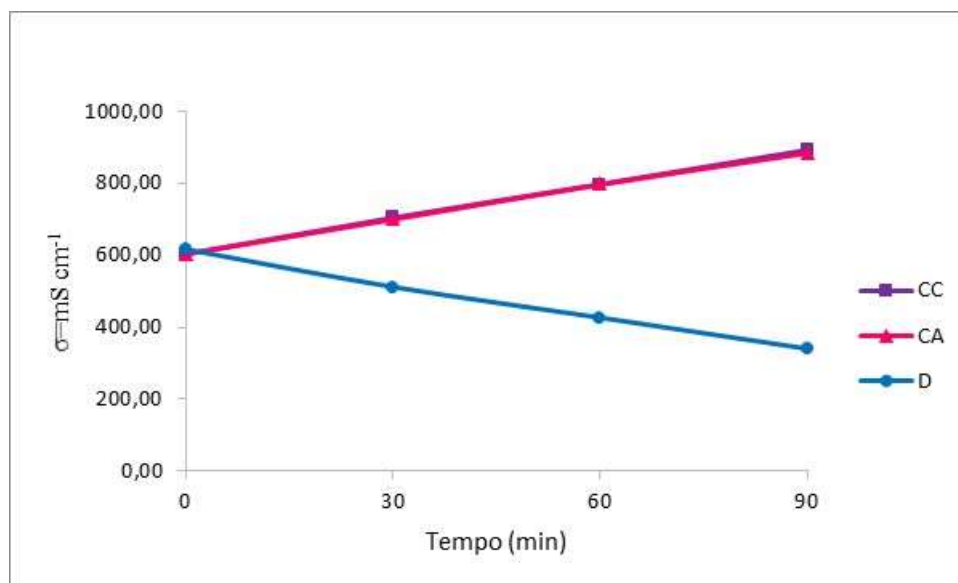
Verificou-se, pelos dados de concentração, que para níquel e alumínio pode ter ocorrido precipitação na membrana. A concentração percentual de Ni^{2+} foi de 55 %, sendo que o restante do Ni^{2+} pode ter ficado retido na membrana. O mesmo ocorreu para o Al^{3+} , sendo sua concentração percentual de 70 %. A precipitação de Ni^{2+} e Al^{3+} na membrana prejudica a extração percentual, uma vez que reduz a área útil da membrana. Desta forma, o valor calculado de extração percentual de níquel (43 %) e alumínio (22 %) é, na realidade, mais baixo, visto que nem todo o níquel e alumínio removidos no compartimento do diluído foram transportados para o concentrado de cátions. Ainda, a baixa extração percentual de Al^{3+} é devido à competição do próton com o Al^{3+} .

Para a solução de CaCl_2 , a concentração percentual do co-íon Ca^{2+} foi superior a 100 % indicando que os íons removidos do efluente foram transportados ao compartimento concentrado de cátions. Assim, o fato da extração percentual do Ca^{2+} ser mais baixa em relação aos demais co-íons, pode ser devido à interação com os grupos funcionais da membrana aniônica.

A $C_p\%$ de Na^+ foi superior a 100 %, porém, não se pode afirmar a quantidade do íon Na^+ exata que atravessou a membrana, pois tanto os concentrados quanto os eletrodos continham Na^+ ; os compartimentos dos eletrodos não foram avaliados para verificar a quantidade de Na^+ que realmente foi transferida da solução diluída para as soluções dos concentrados.

A taxa de desmineralização (TD%) foi determinada pela medida da condutividade elétrica da solução diluída para cada ensaio realizado. A TD% para a solução de cloreto de alumínio foi inferior ao valor obtido para as demais soluções. A adição de ácido sulfúrico na solução de cloreto de alumínio aumentou a concentração de H^+ na solução, fazendo com que a condutividade aumentasse e um maior consumo de energia fosse necessário para o transporte. Medidas de condutividade foram realizadas durante os ensaios. A Figura 19 apresenta o comportamento da condutividade para a solução de cloreto de sódio, as demais soluções obedeceram ao mesmo perfil.

Figura 19 - Comportamento da condutividade das soluções dos compartimentos CA, CC e D para o ensaio ED1 (cloreto de sódio)



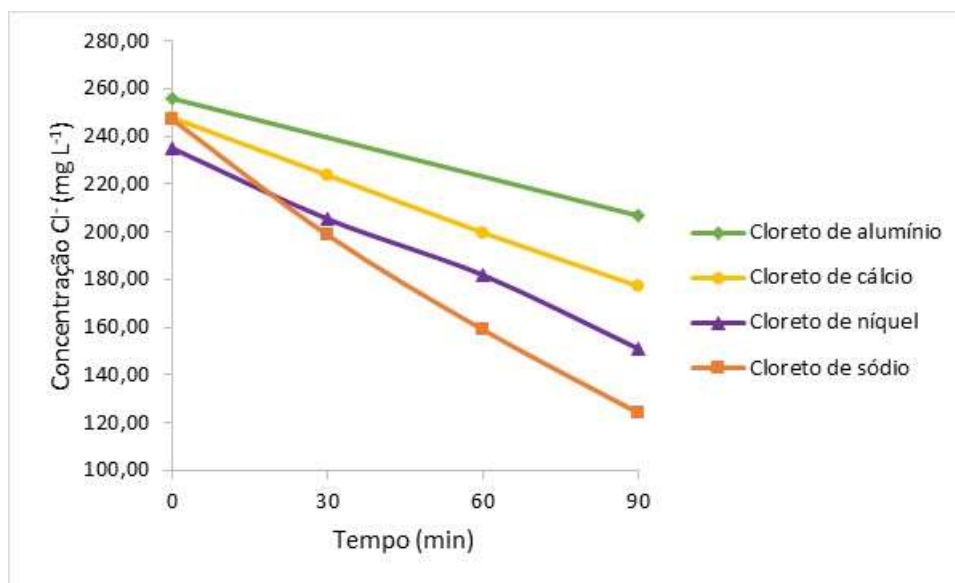
Fonte: Do autor.

O comportamento esperado para a condutividade elétrica, na aplicação da técnica de eletrodialise, é que ela diminua no compartimento do diluído e aumente nos concentrados durante o tempo de ensaio. Na Figura 19, pode-se observar que a eletrodialise operou conforme esperado, sendo que esse comportamento se repetiu para todas as soluções avaliadas.

Uma avaliação da extração percentual dos íons em solução foi realizada com os valores obtidos para 1,5 hora de ensaio, a fim de comparar as soluções avaliadas por tempo de ensaio. A Figura 20 apresenta o gráfico da concentração de cloreto por tempo de ensaio.

Na Figura 20 observa-se que a solução de NaCl apresentou a maior redução na concentração de Cl⁻, atingindo uma extração percentual de 49 %. Para as demais soluções, a remoção de cloretos da solução de NiCl₂ foi superior à CaCl₂ e AlCl₃, sendo a extração percentual (EP%) 35 %, 28 % e de 19 %, respectivamente. Em 1,5 hora de ensaio, a concentração de Cl⁻ da solução de AlCl₃ não foi reduzida satisfatoriamente, levando a uma baixa extração percentual, reflexo da adição de ácido sulfúrico nos concentrados e no diluído.

Figura 20 - Concentração de cloreto no compartimento do diluído por tempo de ensaio para as soluções tratadas por ED.



Fonte: Do autor.

Um estudo do raio íonico hidratado pode atuar como ferramenta para a justificativa da remoção de cloreto ligado a um cátion monovalente ser superior a cátions di- e trivalentes, conforme apresentado a seguir.

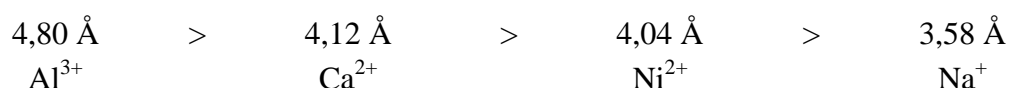
Benvenuti (2017) estudou o transporte iônico no tratamento de um efluente de niquelação por eletrodialise, empregando técnicas cronopotenciométricas. Avaliou a influência de co-íons, como o níquel e sódio, no transporte do contra-íon sulfato. Verificou que uma maior carga iônica dificulta o transporte de co-íons através dos canais iônicos da membrana.

Rottiers *et al.* (2015) em ensaios com soluções de NaCl, KCl, CaCl₂, NaAc, NaNO₃, KNO₃ e KAc verificaram que, para cátions bivalentes, o fluxo de co-íons é menor (mais de cinco vezes) em comparação com cátions monovalentes. Além disso, para os co-íons (cátions) divalentes, observa-se um aumento de fluxo iônico em comparação aos monovalentes para um aumento igual da concentração de sal externo. Esta observação está de acordo com a concentração de co-íon na membrana, conforme previsto pela teoria de exclusão de Donnan. O fluxo de co-íons (ânions) em membranas catiônicas é maior do que cátions nas membranas aniônicas. E, devido ao menor raio hidratado do cloreto em comparação com o acetato, o fluxo de co-íon através da membrana aniônica foi maior quando o cloreto foi usado como contra-íon ao invés do acetato. O mesmo comportamento

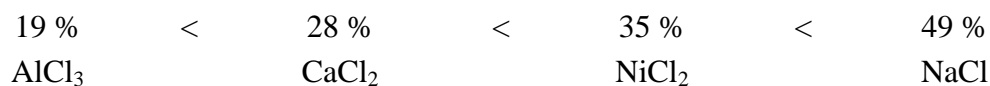
foi observado para o potássio (raio menor) em comparação com o sódio na membrana catiônica.

Um maior raio iônico resulta em um menor fluxo de co-íons. Além disso, o raio iônico hidratado dos co-íons também pode ser associado à redução nos valores da taxa de desmineralização, apresentada na Tabela 6.

O raio iônico hidratado dos co-íons da membrana aniônica é apresentado em ordem decrescente (Tansel, 2012; Volkov, Paula, Deamer, 1997):



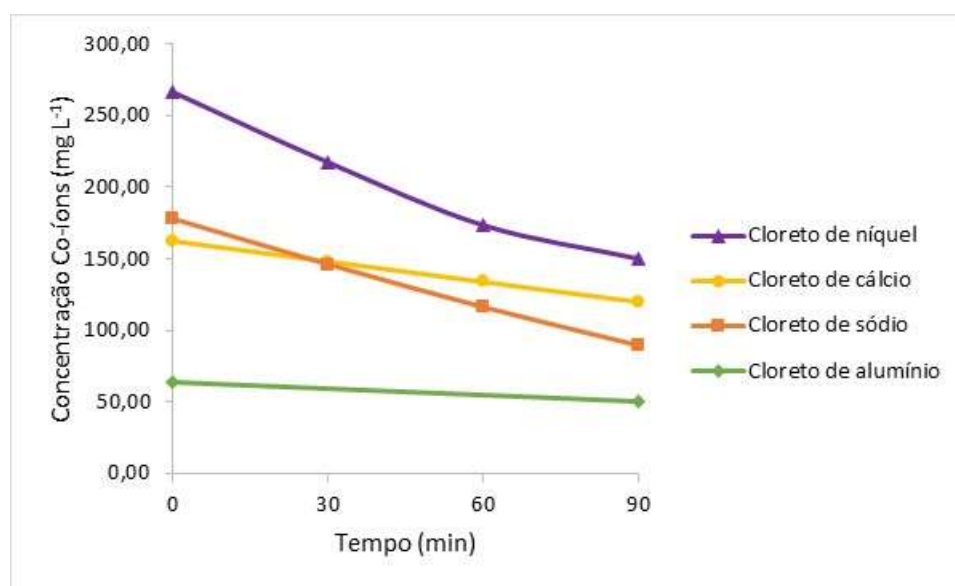
A extração percentual de cloreto para as soluções apresenta-se em ordem crescente:



Analisando estas sequências de valores, pode-se concluir que o tamanho do raio iônico hidratado do co-íon (cátion) influenciou no transporte do contra-íon cloreto. Ou seja, quanto menor o raio iônico hidratado do co-íon, maior a extração percentual do contra-íon. Na solução AlCl_3 , além do efeito do pH, já discutido, o alumínio, por ter maior raio iônico hidratado (4,8 Å), pode ter atuado prejudicando a eficiência do transporte de Cl^- , levando à menor extração percentual de cloreto dentre as soluções. No compartimento do concentrado de ânions, verificou-se que os co-íons (cátions) não atravessaram a membrana aniônica, porém, podem estar posicionados na superfície da membrana, afetando o transporte do cloreto.

A Figura 21 apresenta a concentração de co-íons no diluído por tempo de ensaio de 1,5 hora para todas as soluções avaliadas.

Figura 21 - Concentração de co-íon no diluído por tempo de ensaio de 1,5 hora para as soluções avaliadas



Fonte: Do autor.

De acordo com o estudo de Sadrzadeh, Razmi e Mohammadi (2007) a extração percentual de íons monovalente é superior a íons di e trivalentes. Para íons de valência similar, a extração percentual é dependente, entre outros fatores, do peso molecular.

A extração percentual dos co-íons, em 1,5 h de tratamento por eletrodialise, no compartimento do diluído, é apresentada a seguir, em ordem decrescente:

49 % > 43 % > 29 % > 25 %
 Na^+ Ni^{2+} Al^{3+} Ca^{2+}

A ordem de grandeza do peso molecular para os co-íons é (IUPAC, 2018):

22,990 u < 26,982 u < 40,078 u < 58,693 u
 Na^+ Al^{3+} Ca^{2+} Ni^{2+}

O peso molecular do sódio (22,990 u) e o raio iônico hidratado (3,58 Å) menor, podem ser associados à extração percentual de Na^+ (49 %) ser superior aos demais co-íons. Já para o níquel, o peso molecular (58,693 u) é superior ao do alumínio (26,982 u) e do cálcio, porém, o raio iônico hidratado do níquel (4,04 Å) é menor, o que pode justificar a extração percentual (43 %) superior para o níquel. Não se pode definir qual dos parâmetros, se raio iônico ou peso molecular têm maior efeito sobre o transporte dos cátions, porém, a

extração percentual de cálcio (25 %) foi a menor entre os cátions para as soluções avaliadas. Em comparação, apresenta o segundo maior raio iônico hidratado (4,12 Å) e o segundo maior peso molecular (40,078 u). Adicionalmente, o cálcio é um íon conhecido por causar *scaling* nas membranas íon-seletivas, ou seja, pode se depositar na membrana, bloqueando canais de transporte (Andreeva *et al.*, 2017).

Conforme estudo de Ray *et al* (1999) descrito anteriormente, a força de Coulomb entre os íons das soluções podem ser importantes para a avaliação do transporte iônico. Desta forma, calculou-se a força de Coulomb pela Equação 7 de cada solução estudada (Halliday, 2016):

$$F = \frac{k \cdot |Q_1| \cdot |Q_2|}{d^2} \quad (7)$$

Onde k é a constante eletrostática na água ($k=1,1 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$), Q é carga elétrica (C) e d é a distância entre os átomos (m^2).

Para as soluções avaliadas, a força de Coulomb de cada solução está apresentada em escala decrescente:

$$1,58 \times 10^{-10} \text{ N} \quad > \quad 8,80 \times 10^{-11} \text{ N} \quad > \quad 7,81 \times 10^{-11} \text{ N} \quad > \quad 3,70 \times 10^{-11} \text{ N}$$

$$\text{AlCl}_3 \quad > \quad \text{NiCl}_2 \quad > \quad \text{CaCl}_2 \quad > \quad \text{NaCl}$$

Avaliando a extração percentual do contra-íon cloreto e dos co-íons em relação à força de Coulomb, constata-se que, no tratamento da solução de NaCl por ED, obteve a maior extração percentual de Cl^- (49 %) e de co-íon Na^+ (49 %), e isso pode ser relacionado à menor força de Coulomb entre os íons sódio e o cloreto ($3,70 \times 10^{-11} \text{ N}$). Em comparação aos demais sais avaliados, pelo comportamento da força de Coulomb, pode-se dizer que há uma maior facilidade em romper a ligação entre os íons do NaCl.

A maior força de Coulomb foi calculada (Halliday, 2016) para a solução de AlCl_3 que apresentou, no tratamento, uma baixa extração percentual tanto para o co-íon (29 %) como para o contra-íon (19 %). A forte interação do Al^{3+} com o Cl^- , indica a demanda de maior energia para o rompimento das ligações entre os íons e, conseqüentemente, dificulta a remoção tanto de Al^{3+} quanto de Cl^- . A segunda maior força de Coulomb ($8,80 \times 10^{-11} \text{ N}$) é a da solução de NiCl_2 . Através da avaliação da extração percentual, verifica-se que a EP % dessa solução foi a segunda melhor extração para o cátion (43 %) e o cloreto (35 %), dentre

as soluções avaliadas. Assim, a associação de fatores como o raio iônico hidratado, o valor da força de Coulomb, a formação de complexos (Figuras 16 e 17b) e o peso molecular devem ser considerados no transporte tanto do co-íon quanto do contra-íon.

A solução de CaCl_2 é a que possui menor valor de força de Coulomb ($7,81 \times 10^{-11}$ N) se comparada a NiCl_2 e AlCl_3 . Espera-se que quanto menor a força de Coulomb, menor a energia necessária para o rompimento da ligação entre os íons, resultando em íons livres para serem transportados através das membranas de ED. Porém, a extração percentual de cloreto (28 %) observada na solução CaCl_2 foi inferior à solução de NiCl_2 (35 %). Neste caso, vale lembrar que o raio iônico do Ca^{2+} (4,12 Å) é maior que a do Ni^{2+} (4,04 Å) e que a densidade de corrente aplicada para a solução de CaCl_2 é menor ($1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, enquanto era aplicado $1,25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para NiCl_2), podendo assim, diminuir o transporte de cloreto da solução de CaCl_2 . Ainda, tanto a solução de AlCl_3 quanto de NiCl_2 apresentaram maior transporte de co-íons em relação à solução de CaCl_2 . Para a solução de cloreto de cálcio, além da possibilidade de formação de *scaling*, na membrana catiônica, ainda pode haver fenômenos de interação do cálcio com os grupos funcionais da membrana aniônica (uma vez que há a presença de CaCl^+ no diagrama da Figura 17b).

A avaliação e compreensão dos fatores que afetam a remoção de cloreto e de cátions, durante o tratamento de soluções modelo por eletrodialise, fornece ferramentas que permitem ajustes operacionais a fim de aumentar a eficiência do processo de tratamento. A possibilidade de obter maiores remoções de íons em um processo onde os parâmetros são adequadamente definidos e que é energeticamente eficiente pode impulsionar e, em muitos casos, despertar o interesse da aplicação da eletrodialise no Brasil. Estes parâmetros devem ser continuamente otimizados, a fim de obter um processo de tratamento de efluentes de alta eficiência que possibilite o reuso de água e a recuperação de componentes.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de diferentes soluções contendo cloreto, permitiu a avaliação da influência dos co-íons (cátions) no transporte do contra-íon cloreto, pela membrana aniônica no tratamento destas soluções por eletrodialise.

A avaliação do diagrama de especiação química, antes do início dos testes de curva corrente-potencial e eletrodialise, foi extremamente importante para definir os parâmetros e obter maior eficiência dos ensaios. Pelo diagrama, pode-se verificar que havia necessidade de ajuste de pH, na solução de AlCl_3 e determinar a faixa de pH de trabalho, evitando a formação de precipitados.

Para a determinação da densidade de corrente limite, os resultados dos testes de curva corrente-potencial foram expressos em função da resistência total versus o inverso da corrente. A densidade de corrente limite mostrou-se função do coeficiente de difusão do sal e da concentração inicial do sal. Para as quatro soluções avaliadas, o transporte de ânions limita o sistema, uma vez que a menor corrente limite foi definida em função da membrana aniônica. Em soluções que contém apenas um cátion e um ânion, como as avaliadas neste trabalho, espera-se a ocorrência de apenas um valor de corrente limite. Porém, a ocorrência de uma segunda corrente limite para a membrana aniônica, para a solução de NiCl_2 , pode estar relacionada à concentração do sal cloreto de níquel (NiCl_2), da ordem de 10^{-6} M, que se mostrou não dissociada no diagrama de especiação química. Este comportamento pode indicar que as variações de pH na interface da membrana-solução podem favorecer a dissociação completa e liberar o restante dos íons cloreto, que seriam responsáveis pela segunda corrente limite.

A presença de ácido sulfúrico na solução de AlCl_3 alterou os parâmetros operacionais devido ao transporte dos íons H^+ pelas membranas catiônica e aniônica e do sulfato competindo com o cloreto. Verificou-se que com a adição de ácido sulfúrico, o tempo de tratamento foi entre 4 e 9 vezes superior às demais soluções e, apesar de atingir elevados níveis de desmineralização e extração, em função do consumo energético, e da menor eficiência de corrente, torna-se economicamente menos viável que para os demais sais.

Pelo diagrama de especiação química observou-se a formação de complexos positivamente carregados nas soluções de NiCl_2 e CaCl_2 . Verificou-se que esses complexos podem entrar na membrana e aumentar a densidade de cargas positivas, mantendo a taxa de remoção de contra-íon em tempos maiores de tratamento em comparação ao NaCl .

A eficiência de corrente foi determinada não apenas no diluído, mas também nos concentrados a fim de avaliar a eficiência para o transporte de íons e qual a real eficiência de corrente. Verificou-se que a adição de ácido prejudicou o transporte do co-íon Al^{3+} e do contra-íon Cl^- , devido ao mecanismo de *proton leakage*.

A avaliação da extração percentual foi realizada para os co-íons (Na^+ , Ni^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+}) e contra-íon cloreto. Observou-se que o raio iônico hidratado dos co-íons influencia no transporte do contra-íon, ou seja, quanto menor o raio iônico hidratado do co-íon, maior a extração percentual do contra-íon. Além disso, verificou-se que o peso molecular e a força de Coulomb podem influenciar no transporte dos co-íons. Quanto maior a força de Coulomb, mais energia é necessária para o rompimento das ligações e mais difícil é o transporte de íons.

A avaliação da concentração percentual permitiu verificar que os co-íons Ni^{2+} e Al^{3+} , removidos da solução diluída, não foram transportados para a solução concentrada de cátions em sua totalidade. Os co-íons podem ter precipitado na superfície da membrana, na forma de hidróxido, ou como complexo, ligado aos grupos funcionais da membrana, no interior da membrana ou na superfície, prejudicando a extração percentual e a eficiência de corrente.

Os parâmetros estudados para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção de cloreto se mostraram importantes para melhorar o processo. Determinar a corrente limite mais apropriada para cada solução e as faixas de pH de trabalho, são fundamentais para aumentar a extração percentual dos íons e garantir a máxima eficiência do processo. Estudar o raio iônico hidratado, peso molecular, formação de complexos e força de Coulomb permitiu compreender as diferenças na taxa de remoção de íons para efluentes distintos, visando principalmente à remoção de íons críticos para reuso de água, como o cloreto.

7. CONCLUSÕES

O estudo de diferentes soluções contendo cloreto, permitiu a verificação do efeito dos co-íons no transporte do contra-íon cloreto e na determinação de parâmetros de tratamento por eletrodialise. Diagramas de especiação química indicaram a necessidade de ajuste de pH da solução de cloreto de alumínio, evitando a ocorrência indesejada de precipitação.

O sistema foi limitado pelo transporte de ânions, já que a menor corrente limite foi definida pela membrana aniônica. A densidade de corrente limite mostrou-se função do coeficiente de difusão do sal e da concentração inicial do sal e obedeceu a sequência $\text{NaCl} > \text{NiCl}_2 = \text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2$. A ocorrência de uma segunda corrente limite para a solução de NiCl_2 foi verificada e pode estar relacionada à concentração do sal cloreto de níquel que não está dissociada.

A acidificação da solução de AlCl_3 , levou a um aumento do tempo de ensaio e em menor transporte do co-íon Al^{3+} e do cloreto, uma vez que parte da corrente aplicada foi consumida para o transporte de íons H^+ e SO_4^{2-} . Consequentemente, apresentou uma menor eficiência energética, se comparado às demais soluções.

A formação de complexos com cargas positivas pode ser responsável por manter constante a taxa de remoção de cloreto em tempos maiores de tratamento, conforme observado para as soluções de NiCl_2 e CaCl_2 , uma vez que estes complexos podem aumentar a densidade de cargas positivas na membrana.

O raio iônico hidratado dos cátions mostrou-se como fator que diminuiu a extração percentual de cloreto. Propriedades como o peso molecular e a força de Coulomb indicaram efeitos no transporte de cátions.

Nas soluções contendo Ni^{2+} e Al^{3+} , o balanço de massa destes metais indicou possível precipitado estar retido na membrana, na forma de hidróxido, ou como complexo, ligado aos grupos funcionais da membrana, prejudicando a extração percentual e a eficiência de corrente.

Uma avaliação de parâmetros como o pH, o raio iônico hidratado, o peso molecular, a formação de complexos e a força de Coulomb permite compreender e melhorar a remoção de íons críticos para água de reuso, como o cloreto e obter a eficiência desejada na aplicação da tecnologia de eletrodialise.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar as soluções tratadas quanto à possibilidade de reuso em diferentes processos industriais.
2. Realizar eletrodíálises aplicando a corrente inferior e superior à corrente limite detectada nos ensaios de curvas de polarização e avaliar a eficiência na extração de contaminantes.
3. Determinar o volume de ácido e o pH ideal para evitar a precipitação sem prejudicar a extração de níquel e alumínio.
4. Avaliar a interação dos co-íons e contra-íon com as membranas estudadas.
5. Determinar para a i_{lim} , através de técnicas cronopotenciométricas, o número de transporte e a espessura da camada limite, variáveis que também influenciam no valor da i_{lim} das soluções.
6. Avaliar soluções contendo dois ou mais co-íons para estudar a competição no transporte.
7. Comparar resultados com ensaios em planta piloto.
8. Avaliar outras membranas íon-seletivas.
9. Determinar o tamanho dos canais das membranas para avaliar as mudanças e verificar se esse fator pode afetar a passagem dos íons.

9. TRABALHOS PUBLICADOS

MACEDO, H. T *et al.* Avaliação do transporte de níquel através de membranas catiônicas no tratamento de efluentes por eletrodialise. VII Seminário sobre Tecnologias Limpas. Porto Alegre, 2017.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTMAN, S.J., JENSEN, R.P., CAPPELLE, M.A., SANCHEZ, A.L., EVERETT, R.L., HOWARD, L.A.Jr., MCGRATH, L. K. Membrane treatment of side-stream cooling tower water for reduction of water usage. **Desalination**, v. 285, p. 177–183, 2012.

AMEL, A., GAVISH, N. ZHU, L., DEKEL, D.R., HICKNER, M.A., EIN-ELI, Y. Bicarbonate and chloride anion transport in anion exchange. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 125–134, 2016.

ANDRADE, L. H., MENDES, F.D.S. ESPINDOLA, J.C., AMARAL, M.C.S. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 126, p. 21–29, 2014.

ANDRADE, R. M., MEDEIROS, M. J. Conjuntura Recursos Hídricos Brasil. **Agência Nacional de Águas (ANA)**, p. 169, 2017.

ANDREEVA, M.A., GIL, V.V., PISMENSKAYA, N.D., NIKONENKO, V.V., DAMMAK, L., LARCHET, C., GRANDE, D., KONONENKO, N.A. Effect of homogenization and hydrophobization of a cation-exchange membrane surface on its scaling in the presence of calcium and magnesium chlorides during electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, 540 (April), 183–191, 2017.

ARIZA, M.J., OTERO, T.F. Nitrate and chloride transport through a smart membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 290, p. 241–249, 2007.

AQION. Table of Diffusion Coefficients. Disponível em: <http://www.aqion.de/site/194> (Acesso em 09 abr. 2018).

BENVENUTI, T., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, M.A., ZOPPAS-FERREIRA, J. Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 155, p. 130–138, 2017.

BENVENUTI, T. Estudo do transporte iônico no tratamento do efluente de niquelação por eletrodialise empregando técnicas cronopotenciométricas. **Tese**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. 2017.

BENVENUTI, T *et al.* Eletrodialise no tratamento de efluentes industriais. **Materiais e processos**. Evangraf, p. 151 – 180. 2016.

BENVENUTI, T., SOUZA, T.S., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, A.M., ZOPPAS-FERREIRA, J. Avaliação Da Eficiência Do Processo De Eletrodialise No Tratamento De Efluentes Galvânicos Contendo Níquel E Cobre. **Ebrats - 2015**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2015.

BENVENUTI, T. Avaliação da Eletrodialise no Tratamento de Efluentes de Processos de Eletrodeposição de Níquel. **Dissertação**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGE3M. Porto Alegre, 2012.

BERNARDES, A.M., RODRIGUES, M.A.S., ZOPPAS-FERREIRA, J. Electrodialysis and Water Reuse. **Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches**, p. 22–35, 2014.

BERNARDES, A.M., DELLA COSTA, R.F., FALLAVENA, V.L.V., RODRIGUES, M.A.S., TREVISAN, M.D., ZOPPAS-FERREIRA, J. Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electrodialysis. **Metal Finishing**, v. 98, n. 11, p. 52–114, 2000.

BOUHIDEL, K-E., RUMEAU, M. Ion-exchange membrane fouling by boric acid in the electrodialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results. **Desalination**, v. 167, p. 301–310, 2004.

CASADEMONT, C., FARIAS, M.A., POURCELLY, G., BAZINET, L. Impact of electrodialytic parameters on cation migration kinetics and fouling nature of ion-exchange membranes during treatment of solutions with different magnesium/calcium ratios. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 2, p. 570–579, 2008.

CHANG, J-H., ELLIS, A.V., TUNG, C-H., HUANG, W-C. Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electrodialysis under electroconvection conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 361, n. 1–2, p. 56–62, 2010.

COOLING TECHNOLOGY INSTITUTE. **The Official Publication of the Cooling Technology Institute**, v. 38, n^o 2, p. 1–92, 2017.

COWAN, D.A., BROWN, J.H. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. **Industrial and engineering chemistry**, v. 51, n. 12, p. 1445 – 1448, 1959.

CROTTY, D.E., BAILEY, D.E. Electro dialysis of electroless nickel process solutions: Continuous versus batch treatment designs. **Metal Finishing**, v. 100, n. 11–12, p. 30–39, 2002.

CUI, L., LI, G., LI, Y., YANG, B., ZHANG, L., DONG, Y., MA, C. Electrolysis-electro dialysis process for removing chloride ion in wet flue gas desulfurization wastewater (DW): Influencing factors and energy consumption analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 240–247, 2017.

DHODAPKAR, R.S., POPHALI, G.R., NANDY, T., DEVOTTA, S. Exploitation results of seven RO plants for recovery and reuse of treated effluents in textile industries. **Desalination**, v. 217, p. 291–300, 2007.

EPSZTEIN, R., CHENG, W., SHAULSKY, E., DIZGE, N., ELIMELECH, M. Elucidating the mechanisms underlying the difference between chloride and nitrate rejection in nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 548, p. 694–701, 2018.

FRIQUI, S., OUMEDDOUR, R., LACOUR, S. Highly selective extraction of metal ions from dilute solutions by hybrid electro dialysis technology. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 264–274, 2017.

GENTIL, V. Corrosão. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOODMAN, N.B., TAYLOR, R.J., XIE, Z., GOZUKARA, Y., CLEMENTS, A. A feasibility study of municipal wastewater desalination using electro dialysis reversal to provide recycled water for horticultural irrigation. **Desalination**, v. 317, p. 77–83, 2013.

GUTTERRES, M., AQUIM, P.M., PASSOS, J.B., TRIERWEILER, J.O. Water reuse in tannery beamhouse process. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 15, p. 1543–1550, 2010.

HALLIDAY, DAVID. Fundamentos de física – Eletromagnetismo. Vol. 3. 10 Ed, 2016.

IUPAC – Periodic table of elements – Disponível em: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> (Acesso em 02 jun. 2018).

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. **Tese**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGE3M. p. 230, 2007.

LIDE, D. R. *et al.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2005.

LIGHTFOOT, E. N. Membrane separations technology: Principles and applications. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 2, p. 325–326, 1996.

LIMPT, B.V., WAL, A.V.D. Water and chemical savings in cooling towers by using membrane capacitive deionization. **Desalination**, v. 342, p. 148–155, 2014.

LORRAIN, Y., POURCELLY, G., GAVACH, C. Influence of cations on the proton leakage through anion-exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, 110(2), 181–190, 1996.

MACHADO, M.B. “Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo”. **Dissertação**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. Porto Alegre, 2008

MANZANARES, J.A., KONTTURI, K., MAFE, S., AGUILELLA, V.M., PELLICER, J. Polarization effects at the cation-exchange membrane – solution interface. **Acta Chemica Scandinava**, v. 45, p. 115 – 121, 1991.

MARDER, L. Emprego Da Técnica De Eletrodialise No Tratamento De Solução Aquosas Contendo Cádmio E Cianeto. **Dissertação**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGE3M. Porto Alegre, 2002.

MARTÍ-CALATAYUD, M., GARCÍA-GABALDÓN, M., PÉREZ-HERRANZ, V., ORTEGA, E. Determination of transport properties of Ni (II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 379, p. 449–458, 2011.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C., GARCÍA-GABALDÓN, M., PÉREZ-HERRANZ, V. Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes. **Journal of Membrane Science**, v. 443, p. 181–192, 2013.

METCALF, EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 2004.

PUIGDOMENECH, I. Hidra Medusa - Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2001.

QUIST-JENSEN, C.A., MACEDONIO, F., DRIOLI, E. Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. **Desalination**, v. 364, p. 17–32, 2015.

ROTTIERS, T., MARCHE, G.D.L., GRUFFEN, B.V.D., PINOY, L. Co-ion fluxes of simple inorganic ions in electrodialysis metathesis and conventional electrodialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 492, p. 263–270, 2015.

RAY, P., SHAHI, V.K., PATHAK, T.V., RAMACHANDRAIAH, G. Transport phenomenon as a function of counter and co-ions in solution: chronopotentiometric behavior of anion exchange membrane in different aqueous electrolyte solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 160, p. 243–254, 1999.

SADRZADEH, M., RAZMI, A., MOHAMMADI, T. Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis. **Separation and Purification Technology**, v. 54, p. 147–156, 2007.

SAHU, P. Ion Exchange Resins: An approach for the Development of Advanced Materials with Industrial, Pharmaceutical and Clinical Applications. **International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology**, v. 4, n. 1, p. 465–481, 2018.

SALGOT, M.; FOLCH, M.; UNIT, S. S. Wastewater treatment and water reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, p. 64–74, 2018.

SATA, T., ISHII, Y., KAWAMURA, K., MATSUSAKI, K. Composite Membranes Prepared from Cation Exchange Membranes and Polyaniline and Their Transport Properties in Electrodialysis. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 2, p. 585–591, 1999.

SATO, H., YUI, M., YOSHIKAWA, H. Ionic Diffusion Coefficients of Cs^+ , Pb^{2+} , Sm^{3+} , Ni^{2+} , SeO_4^{2-} and TcO_4^- in Free Water Determined from Conductivity. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 3131, 1996.

SCARAZZATO, T., PANOSSIAN, J.A.S.T., PÉREZ-HERRANZ, V., ESPINOSA, D.C.R. A review of cleaner production in electroplating industries using electro dialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 1590–1602, 2017.

SEQUEIRA, C.A.C. Environmental oriented electrochemistry. New York: **Elsevier Science B. V.** 718p. 1994.

SHISHKINA, S.V., PECHENKINA, E.S., DYUKOV, A.V. Transport properties of anion-exchange membranes: Effect of the formation of complexes. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 12, p. 1310–1318, 2006.

SHU, L., WAITE, T.D., BLISS, P.J., FANE, A., JEGATHEESAN, V. Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent. **Desalination**, 172, 235–243, 2005.

SPERLING, M.V. Introdução A Qualidade Das Águas E Ao Tratamento De Esgotos. **Princípios Do Tratamento Biológico De Águas Residuárias**. 3.Ed. Belo Horizonte: Desal - Ufmg, V.1, 252 p., 2005.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related process. **Membrane Science and Technology**. Series 2, Cap. 6. (1995).

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, n. 3, p. 268–288, 2010.

STREIT, K. F. Estudo da Aplicação De Processos De Separação Com Membranas No Tratamento De Efluentes De Curtume: Nanofiltração e Eletrodialise. **Tese**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M. 2011.

TAMERSIT, S., BOUHIDEL, K.E., ZIDANI, Z. Investigation of electro dialysis anti-fouling configuration for desalting and treating tannery unhairing wastewater: Feasibility of by-products recovery and water recycling. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 334–340, 2018.

TANSEL, B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 119–126, 2012.

VOLKOV, A.G., PAULA, S., DEAMER, D.W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 42, n. 2, p. 153–160, 1997.

WARSINGER, D.M., *et al.* Progress in Polymer Science A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018.

WEINERTOVA, K., HONORATO, R.S., STRANSKA, E., NEDELA, D. Comparison of heterogeneous anion-exchange membranes for nitrate ion removal from mixed salt solution. **Chemical Papers**, v. 72, n. 2, p. 469–478, 2018.

WHO (World Organization Health). **Guidelines for Drinking-water Quality**. 2017.

WIREDCHEMIST – Metallic-radii – Disponível em:
<http://www.wiredchemist.com/chemistry/data/metallic-radii> (Acesso em 31 mai. 2018).

ZHENG, Y., LI, Z., WANG, X., GAO, Z., GAO, C. The treatment of cyanide from gold mine effluent by a novel five-compartment electrodialysis. **Electrochimica Acta**, v. 169, p. 150–158, 2015.

ZHONG, S., WU, W., WEI, B., FENG, J., LIAO, S., LI, X., YU, Y. Influence of the ions distribution of anion-exchange membranes on electrodialysis. **Desalination**, p. 34–44, 2018.

ZUO, W., ZHANG, G., MENG, Q., ZHANG, H. Characteristics and application of multiple membrane process in plating wastewater reutilization. **Desalination**, v. 222, n. 1–3, p. 187–196, 2008.