

AVALIAÇÃO DO EMPREGO DA ELETRODIÁLISE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA: REUSO DE ÁGUA

Tatiane Benvenuti^{1,}; Renan Silvano Krapf²; Laércio Osmair Sturm³; Marco Antônio Siqueira Rodrigues³; Andréa Moura Bernardes¹ & Jane Zoppas Ferreira¹*

Resumo – Devido à geração de grande volume de efluentes carregados com metais potencialmente perigosos, a indústria de galvanoplastia representa um risco ambiental e também à saúde humana. Os efluentes e resíduos do processo devem ser devidamente tratados e adequadamente dispostos para evitar a contaminação ambiental. A eletrodiálise (ED) foi avaliada como tratamento para o efluente de processos de eletrodeposição de níquel brilhante, para recuperação de água, níquel e sais. Foi avaliado um sistema de bancada, com as mesmas membranas íon-seletivas empregadas em uma planta industrial. Ensaios com efluente sintético simularam o processo que ocorre na planta: a extração de níquel, demais sais e aditivos orgânicos foi avaliada, a fim de verificar a qualidade final da água tratada. Observou-se que a ED gera uma água de qualidade para reuso como água de lavagem. Esta água foi utilizada na lavagem de corpos de prova sem comprometer o processo. Já o concentrado pode ser adicionado ao banho de eletrodeposição, permitindo a reposição das perdas por arraste durante o processo, reduzindo o consumo de água, sais e níquel, e a geração de efluentes e lodo galvânico.

Palavras-chave – *eletrodiálise, reuso, efluente de eletrodeposição de níquel.*

EVALUATION OF ELECTRODIALYSIS IN THE TREATMENT OF ELECTROPLATING EFFLUENT: WATER REUSE

Abstract - Due to the generation of large quantities of wastewater laden with potentially dangerous heavy metals, the electroplating industry poses a significant hazard to both the environment and human health. Effluents and wastes must be adequately treated and correctly disposed in order to avoid the environmental contamination. The electro dialysis (ED) was evaluated during the treatment of nickel electroplating effluent for recover water, nickel and salts. A bench scale electro dialysis system, treating synthetic effluent, simulated the ED plant operation: the extraction of nickel, salts and organic additives was evaluated in order to verify the final treated water quality. It was found that ED generates water that is able for reuse as rinsewater, This treated solution was used for rinse samples without compromising the pieces quality, whereas the concentrated solution can be added to the nickel bath, allowing the recovery of the drag out losses during the nickel electroplating process, reducing the consumption of water, salts and nickel, and the waste generation.

Keywords – *nickel electroplating, wastewater, electro dialysis, reuse.*

¹Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGE3M- LACOR – UFRGS. *tati.eng.biobio@gmail.com; amb@ufrgs.br, jane.zoppas@ufrgs.br

²LACOR-PPGE3M - Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS. renan.krapf@ufrgs.br

³ ICET – Universidade FEEVALE. laercio Sturm@yahoo.com.br; marcor@feevale.br

1. INTRODUÇÃO

Devido à geração de grandes quantidades de efluentes contendo metais potencialmente perigosos, a indústria galvânica representa uma ameaça ao meio ambiente e à saúde humana (Coman et al, 2013). Além disso, o consumo de água nestes processos é elevado e os produtos químicos utilizados são de alto custo e provém de fontes não renováveis.

Entre os diversos metais eletrodepositados, o níquel é amplamente utilizado como revestimento em diferentes materiais, e tem a propriedade de aumentar a resistência à corrosão, bem como fornecer características decorativas (Schario, 2007). O banho de níquel Watts é o mais utilizado e é composto de cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico; aditivos orgânicos são adicionados para obter depósitos de grãos mais finos, nivelados e brilhantes. Os efluentes gerados contêm níquel, sais e aditivos orgânicos e podem apresentar concentração de níquel superior a 1000 mgL^{-1} , valor muito acima dos limites definidos em leis ambientais em todo o mundo; portanto, os efluentes necessitam de tratamento para atingir níveis aceitáveis para o descarte no ambiente, mas, principalmente, para possibilitar o reuso. Diversas técnicas físico-químicas de tratamento têm surgido nas últimas décadas e suas vantagens e limitações vêm sendo avaliadas em recentes artigos de revisão; quando o objetivo é a remoção de níquel de efluentes líquidos, a precipitação química é a técnica mais utilizada (Orhan et al, 2002, Barakat, 2011, Fu & Wang, 2011).

Os métodos tradicionais de tratamento geram lodo galvânico, um resíduo perigoso (Dermentzis, 2010), e isso os torna pouco eficientes, visto que o contaminante apenas é transferido de fase. Atualmente, os tratamentos convencionais não permitem obter uma água tratada com a qualidade necessária para o reuso no processo produtivo. Do ponto de vista ambiental e de economia de recursos, devem ser desenvolvidos sistemas de circuito fechado, contemplando o reciclo e o reuso da água e do metal presente nos efluentes. O presente estudo foi realizado para avaliar um método de tratamento eletroquímico para efluentes de eletrodeposição de níquel, a eletrodiálise.

O processo de eletrodiálise (ED) apresenta-se como uma boa alternativa, quando comparado aos métodos tradicionais de tratamento de efluentes. A ED é baseada na migração seletiva dos íons em solução através de membranas de troca iônica pela aplicação de eletricidade entre dois eletrodos, que atua como força motriz (Rodrigues et al, 2008, Coman et al, 2013). A direção e a taxa de transporte de cada íon dependem da sua carga elétrica e sua mobilidade, além da condutividade da solução, a concentração relativa, o potencial/corrente aplicado, entre outros fatores. A separação dos íons é estritamente relacionada às características da membrana íon-seletiva, especialmente sua permisseletividade (Birkett, 1978).

Um arranjo típico de ED consiste em uma série de membranas íon-seletivas aniônicas e catiônicas dispostas alternadamente entre um cátodo e um ânodo, formando células individuais. O resultado do processo é um aumento da concentração de íons em compartimentos alternados, enquanto nos demais compartimentos a concentração diminui, esta última solução caracteriza o diluído, enquanto os outros compartimentos contêm o chamado concentrado da ED. O processo apresenta a vantagem de permitir a recuperação e reuso de água, metal e sais no processo produtivo. A ED foi desenvolvida inicialmente para dessalinização de águas salinas, porém, outras aplicações, como o tratamento de efluentes industriais, vêm ganhando importância (Buzzi et al, 2013).

Este trabalho apresenta a aplicação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos galvânicos de niquelação decorativa, a fim de extrair níquel e seus sais para obtenção de água de reuso e concentrá-los permitindo uma economia de água e produtos químicos. A qualidade da água obtida foi avaliada visando o reuso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Soluções

Os ensaios de eletrodialise foram realizados com soluções sintéticas, simulando águas de lavagem de processos de níquel decorativo e correspondem a uma diluição de 1% do banho em água destilada. A composição da solução é apresentada na Tabela 1. Reagentes de grau analítico foram utilizados para obter uma solução com aproximadamente 2 g L^{-1} Ni, 2 mS cm^{-1} e pH 4,4, que abasteceu os reservatórios dos compartimentos concentrado e diluído da célula de eletrodialise. Para manter a condutividade do sistema, uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) 4 g L^{-1} ($5,4 \text{ mS cm}^{-1}$ e pH 5) preenche o reservatório dos eletrodos. Ácido clorídrico foi adicionado à solução diluída para manter o pH na faixa de 3,5-4,5 durante o tratamento por ED.

Tabela 1 - Composição do efluente sintético de níquel tratado por eletrodialise.

Compostos	Concentração
NiCl_2	$0,60 \text{ g L}^{-1}$
NiSO_4	$3,00 \text{ g L}^{-1}$
H_3BO_3	$0,45 \text{ g L}^{-1}$
AditivoA® (abrilhantador)	$0,02 \text{ mL L}^{-1}$
Nimac14® (nivelador de baixa densidade de corrente)	$0,4 \text{ mL L}^{-1}$
Nimac33® (nivelador de alta densidade de corrente)	$0,4 \text{ mL L}^{-1}$
Clarion II® (surfactante)	$0,01 \text{ mL L}^{-1}$

2.2. Análises

Em todos os experimentos um condutivímetro (8361 AZ Instrument) foi utilizado para monitoramento da condutividade elétrica e da temperatura das soluções, enquanto o pH foi monitorado com um pHmetro pH-TEC PHS-3B.

Análises de íons foram realizadas em Cromatógrafo Iônico DIONEX ICS-3000. A presença de compostos orgânicos foi monitorada por análises no Espectrômetro de Absorção Molecular T80+UV-Vis PG Instrument Ltd.

2.3. Procedimento experimental

Os testes foram realizados em uma célula de ED de cinco compartimentos com três reservatórios: Diluído, Concentrado e Eletrodos (Figura 1a). De acordo com estudos anteriores, aplicou-se uma densidade de corrente de $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$ para tratar as soluções de níquel (Benvenuti et al, 2012). Este valor foi escolhido por ser inferior à densidade de corrente limite (Buzzi et al, 2013).

Cada reservatório contém 0,5L da respectiva solução de trabalho e é conectado a uma bomba que permite vazão de recirculação de 80 L h^{-1} . Nas extremidades do *stack*, um par de

eletrodos de Ti revestido com $Ti_{0,7}/Ru_{0,3}O_2$ e com área 16 cm^2 atuam como cátodo e ânodo. Os testes foram realizados em *stack* constituído de placas de acrílico, separadas pelas membranas íon-seletivas Ionac MC 3470 (catiônica - C) e MA 3475 (aniônica - A) com área de 16 cm^2 , e a configuração utilizada está indicada na Figura 1b, que apresenta também o transporte esperado para os íons em solução durante a ED.

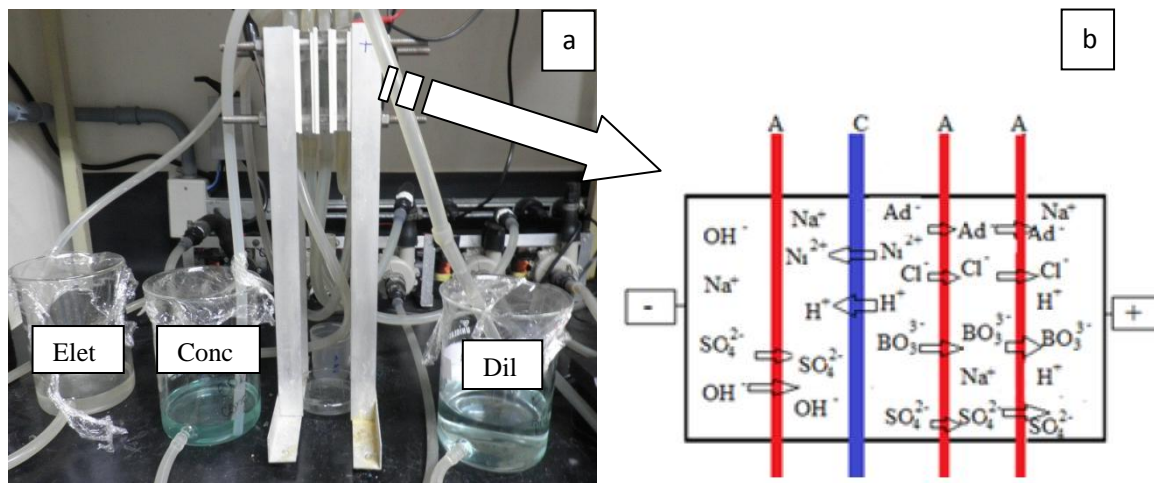


Figura 1 - (a) Sistema de eletrodiálise utilizado para o tratamento do efluente de níquel (Solução eletrolítica (Elet), Concentrada (Conc) e Diluída (Dil)). (b) Destaque para a configuração do stack e fluxo iônico esperado durante a eletrodiálise.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Três ensaios de ED foram realizados em tempo médio de 13 h até a obtenção de uma condutividade inferior a $200\ \mu\text{S cm}^{-1}$ na solução diluída. O mesmo conjunto de membranas foi utilizado para os três testes e as soluções eletrolítica e concentrada foram mantidas, sendo substituído apenas o diluído tratado por nova amostra de 0,5 L de efluente de níquel, dando prosseguimento ao tratamento.

Peças de latão foram niqueladas e uma composição das três amostras da solução diluída final foi utilizada como terceira água de lavagem das peças após o processo de niquelação.

2.4. Análise dos dados

O objetivo dos testes foi avaliar a performance do sistema de ED na remoção de níquel e outros íons em solução.

A taxa de desmineralização (TD) indica a quantidade total de sais removidos. O cálculo foi realizado a partir dos dados de condutividade medida, de acordo com a equação 1 (Casademont, 2008; Wang et al, 2009), onde CE_0 e CE_t são, respectivamente, a condutividade elétrica da solução diluída antes e após do tratamento, expressas em mS cm^{-1} .

$$TD\% = [1 - (CE_t/CE_0)] \cdot 100 \quad (1)$$

Ainda para a solução diluída, foi avaliada a extração percentual ($Ep\%$) para os cátions e ânions detectáveis em cromatografia iônica, a fim de verificar a qualidade da água obtida,

utilizando a equação 2, onde Mi_0 é a concentração da espécie na solução concentrada no início do tratamento, e Mi_t é a concentração do íon na mesma solução após o tratamento:

$$Ep\% = [(1 - (Mi_t/Mi_0)) \cdot 100] \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta um resumo da avaliação realizada para as soluções finais diluídas.

Tabela 2 – Avaliação da taxa de desmineralização (TD%) e extração de íons do efluente de eletrodeposição de níquel após o tratamento por eletrodialise.

Tratamento/Parâmetro	ED 1	ED2	ED3	Média
Tempo de Tratamento (h)	13,25	13,6	14,7	13,85±0,76
Condutividade Final (Diluído) (mS cm ⁻¹)	0,23	0,17	0,1	0,135 *
TD%	96,75	92,77	94,33	94,61±2,01
Ep% [K ⁺]	89,41	97,89	96,98	94,76±4,66
Ep% [Cl ⁻]	96,61	95,04	99,81	97,16±2,43
Ep% [SO ₄ ²⁻]	99,10	97,77	99,27	98,71±0,82
Ep% [Na ⁺]	92,59	96,95	99,14	96,23±3,34

*Condutividade da solução composta (1+2+3).

A etapa de lavagem, em um processo de eletrodeposição, é um ponto que dispensa grande atenção e cuidado, para garantir a qualidade final do produto. A água de lavagem atua na diluição e redução de sais que foram arrastados pelas peças entre um banho e outro, pois a presença destes sais influenciará negativamente o revestimento obtido. A concentração aceitável de eletrólito (banho) arrastado para o próximo tanque é de 1 a 100 mgL⁻¹, variando com o tipo de banho e sua composição. A última água de lavagem é muito importante, uma vez que influencia na qualidade final do depósito realizado, alterando suas propriedades mecânicas ou de resistência à corrosão, por isso trabalham-se com condutividades em torno de 100 µS cm⁻¹ (CPRH, 2001).

Para garantir águas de lavagem com esta qualidade, a maior parte das empresas utiliza água de poços artesianos, porém, em função da escassez crescente dos recursos hídricos, torna-se necessária a aplicação e o desenvolvimento de novas tecnologias, para um tratamento adequado dos efluentes galvânicos, que permitam o reuso desta água no próprio processo produtivo, possibilitando um sistema de circuito fechado. Estes processos levam a uma redução de custos econômicos e ambientais por recuperar a água e também os componentes do ganho galvânico perdidos por arraste.

O tempo médio necessário para o tratamento de 0,5 L de efluente no sistema de ED de bancada foi de 13 horas, e possibilitou uma elevada taxa de desmineralização, em torno de 95%. Comparando os três tratamentos realizados, a redução na condutividade foi satisfatória, atingindo condições similares às da água de abastecimento e com qualidade para reuso no processo.

O ensaio realizado com a utilização de água tratada pós-eletrodialise para lavagem de corpos de prova indicou bons resultados: a solução diluída foi empregada, em avaliação de bancada, como terceira água de lavagem, de um processo industrial que utiliza uma sequência de seis tanques, em função da condutividade observada. Na comparação com peças enxaguadas com as águas da linha de produção, os corpos de prova não apresentaram alterações visuais na qualidade do revestimento.

Mesmo verificando no efluente uma alta taxa de desmineralização, ainda foi realizada a avaliação da presença de aditivos orgânicos na solução diluída e na concentrada após a ED. Em geral, as moléculas orgânicas existentes em águas naturais e efluentes, apresentam carga elétrica negativa. Esta característica possibilita que, de acordo com o tamanho das moléculas, elas possam ser transportadas para a solução concentrada através da membrana aniônica, ou, podem aderir-se à membrana aniônica, em função do tamanho, causando o bloqueio da mesma, conhecido como *fouling* (Lindstrand et al, 2000). Como a concentração de aditivos no efluente tende a ser baixa, a realização de uma etapa de eletrodialise reversa (EDR), em intervalos de tempo pré-determinados tende a reduzir a ocorrência de *fouling*. A avaliação qualitativa da presença de moléculas orgânicas em solução, realizada através da espectrometria de absorção molecular no UV-Vis indicou a remoção de compostos orgânicos na solução diluída após a ED e a presença das mesmas bandas, com absorbância similar, na solução concentrada após as 3 etapas de concentração, conforme verificado na figura 2.

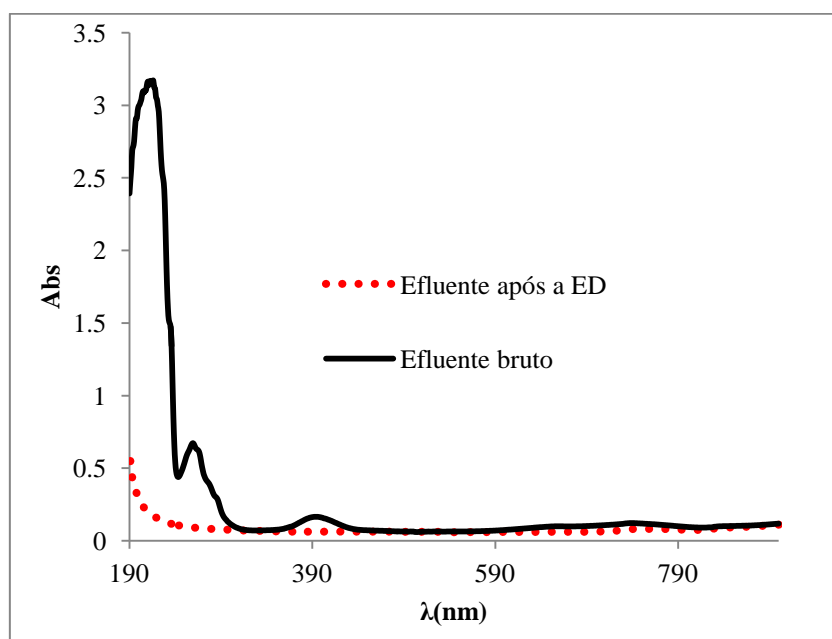


Figura 2 – O espectro UV-Vis das soluções indica que a matéria orgânica do efluente de níquel não permanece na solução diluída.

Aplicando tecnologias limpas como o processo de eletrodialise no tratamento de efluentes galvânicos da eletrodeposição de níquel, pode se obter um efluente tratado com qualidade de água para reuso e uma solução concentrada que possibilita a reposição das perdas do banho decorrentes da evaporação e, principalmente, do arraste. A eletrodialise ainda tem a vantagem de não necessitar de produtos químicos, como em processos convencionais de tratamento de efluentes, e não gerar lodo galvânico, um grande problema

do setor galvânico, em função da toxicidade do resíduo e da necessidade de disposição adequada.

4. CONCLUSÕES

A eletrodialise é uma tecnologia limpa capaz de produzir uma solução diluída e outra concentrada, a partir de um efluente inicial. A solução diluída gerada após a ED, para tratamento de um efluente sintético de eletrodeposição de níquel brilhante, foi avaliada. O processo já é aplicado em escala industrial em várias empresas em todo o mundo. Este trabalho apenas reforça a oportunidade de reuso de água e redução de custos com o consumo de produtos químicos e recursos naturais, possibilitada pela aplicação da técnica de eletrodialise. Além disso, ficou constatado que grande parte dos aditivos orgânicos permanece no concentrado, evitando contaminação das águas de lavagem e permitindo a recuperação de aditivos.

A otimização dos parâmetros do processo de tratamento deve ser continuamente estudada visando obter taxas cada vez maiores de desmineralização do efluente a ser tratado e de concentração dos íons de interesse na solução concentrada, com a maior eficiência energética possível, permitindo a redução contínua dos custos operacionais da ED e do processo produtivo graças ao reuso.

5. REFERÊNCIAS

BENVENUTI, T., HAUBERT, G., FENSTERSEIFER JR., G., RODRIGUES, M. A. S., BERNARDES, A. M., ZOPPAS-FERREIRA, J. 2012. Electrodialysis for the nickel electroplating industry from Sinos River Basin. In: 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management. Chania. Crete: Technical University of Crete, Greece.

BIRKETT, J.D. Electrodialysis. 1978. In: Berkowitz JB, editor. Unit operations for treatment of hazardous industrial wastes. New Jersey: Noyes Data Co. p. 406.

BRASIL, 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 03/2005. <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Accessed in Feb., 2013.

BUZZI, D. VIEGAS, L.S., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, A.M., TENÓRIO, J.A.S. *Minerals Engineering* (2013) 40, 82-89.

CASADEMONT, C., FARIAS, M.A., POURCELLY, G., BAZINET, L. 2008. Impact of electro-dialytic 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* 325, 570-579.

COMAN, V., ROBOTIN, B., ILEA, P. 2013. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. 73, 229-238.

CPRH Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. 2001. Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. “Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização - Tipologia Galvanoplastia”. 107p. Recife, PE. Disponível em: http://www.ana.gov.br/Destaque/d179docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Controle_ambiental_galvanoplastia.pdf.

DERMENTZIS, K. 2010 Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization. *Journal of Hazardous Materials* 173, 647–652.

LINDSTRAND, V., SUDSTROM, G., JONSSON, A.S. 2000. Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. *Desalination*, 128, 91-102.

ORHAN, G., ARSLAN, C., BOMBACH, H., STELTER, M. 2002. Nickel recovery from the rinse waters of plating baths. *Hydrometallurgy*. 65, 1 –8.

RODRIGUES, M. A. S., AMADO, F.D.R., XAVIER, J. L. N., STREIT, K. F., BERNARDES, A. M., ZOPPAS- FERREIRA, J. 2008. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. *Journal of Cleaner Production*. 16, 605-611.

SCHARIO, M. 2007. Troubleshooting decorative nickel plating solutions (Part I of III installments): Any experimentation involving nickel concentration must take into account several variables, namely the temperature, agitation, and the nickel-chloride mix. *Metal Finishing*, 105 (4), 34-36.

WANG, Q., YING, T., JIANG, T., YANG, D., JAHANGIR, M.M. 2009. Demineralization of soybean oligosaccharides extract from sweet slurry by conventional electrodialysis. *Journal of Food Engineering*. 95, 410-415.