



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO
DE CROMO EM EFLUENTE SINTÉTICO ADVINDO DE BIORREATOR
ANAERÓBIO**

Camila Silveira Lamanes Dos Santos

Uberlândia – MG

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO DE
CROMO EM EFLUENTE SINTÉTICO ADVINDO DE BIORREATOR
ANAERÓBIO**

Camila Silveira Lamanes dos Santos

Orientadoras: Miriam Maria de Resende (UFU)
Vicelma Luiz Cardoso (UFU)

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química

Uberlândia – MG
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

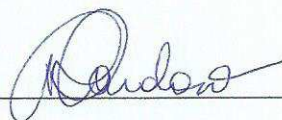
- S237a
2016 Santos, Camila Silveira Lamanes dos, 1989-
Aplicação do processo de eletrodialise na remoção de cromo em
efluente sintético advindo de biorreator anaeróbio / Camila Silveira
Lamanes dos Santos. - 2016.
64 f. : il.
- Orientadora: Miriam Maria de Resende
Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Águas residuais - Purificação. 3.
Separação (Tecnologia) - Teses. 4. Eletrodialise - Teses. I. Resende,
Miriam Maria de. II. Cardoso, Vicelma Luiz. III. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **CAMILA SILVEIRA LAMANES DOS SANTOS**
SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA, EM 15 DE FEVEREIRO DE 2016.

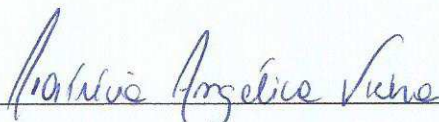
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Miriam Maria de Resende.
(Orientadora - PPGEQ/UFU)



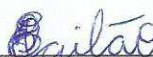
Prof.^a Dr.^a Vicelma Luiz Cardoso.
(Coorientadora - PPGEQ/UFU)



Prof.^a Dr.^a Patrícia Angélica Vieira.
(PPGEQ/UFU)



Prof.^a Dr.^a Grasielle Scaramal Madrona.
UEM



Prof.^a Dr.^a Elisa Flávia Luiz Cardoso Bailão.
UEG

*Aos meus pais, Aparecido e Márcia,
pelo incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e decisões.*

AGRADECIMENTOS

Seria muita prepotência da minha parte acreditar que conseguiria chegar até aqui sozinha. Tenho plena consciência de que jamais seria capaz de realizar um trabalho como este se não tivesse pessoas especiais ao meu lado e que contribuíram, direta ou indiretamente, para a conclusão de mais essa etapa em minha vida. O meu sincero muito obrigada a todos vocês!

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por estar ao meu lado, me dar forças para superar os obstáculos que apareceram ao longo do caminho e por me conceder os melhores pais que eu poderia pensar em querer.

Aos meus pais, Aparecido e Márcia, fica a minha eterna gratidão por não pouparem esforços para realizar os meus sonhos. Não tenho palavras para agradecer todo amor e carinho que sempre deram a mim e que foram a minha única certeza nos momentos de turbulência e desânimo. Deixo também o meu agradecimento a minha irmã Bruna, pela amizade, afeto e companheirismo, e à minha família pelo incentivo nesta caminhada.

Ao Gustavo, agradeço por todo amor, paciência e apoio.

Além desses, não posso terminar essa seção sem agradecer mais algumas pessoas:

Às professoras Miriam Maria Resende e Vicelma Luiz Cardoso por me orientarem, compartilharem seus conhecimentos e serem exemplos de profissionais.

Às professoras Patrícia, Grasielle e Elisa, pela colaboração e contribuição para o enriquecimento deste trabalho.

Ao corpo docente da FEQUI pela ajuda em meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

Aos amigos que me proporcionaram momentos de alegria e entretenimento, entendendo a minha ausência em determinados momentos.

A todos os amigos e colegas de laboratório deixo meu obrigada pelo auxílio prestado e, principalmente, por tornarem aqueles dias difíceis mais leves e felizes.

Ao aluno de graduação Matheus, pela imensa dedicação na execução da parte experimental deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pela chance de desenvolver este trabalho e pelo apoio financeiro, sem o qual este projeto não poderia ser realizado.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcutá)

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | i |
| LISTA DE TABELAS..... | v |
| LISTA DE SÍMBOLOS | vi |
| RESUMO..... | vii |
| ABSTRACT | viii |
| | |
| CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 Poluição das águas..... | 4 |
| 2.2 Metais pesados..... | 4 |
| 2.3 Cromo | 5 |
| 2.3.1 <i>Toxicidade</i> | 6 |
| 2.3.2 <i>Aplicabilidade</i> | 7 |
| 2.3.2.1 Processamento do couro..... | 8 |
| 2.3.2.2 Principais características dos efluentes de curtumes | 12 |
| 2.3.2.3 Contaminação ambiental | 13 |
| 2.4. Métodos de tratamento de efluentes contaminados por cromo | 14 |
| 2.4.1 <i>Tratamento biológico</i> | 14 |
| 2.4.1.1 Mecanismo de redução do Cr (VI) | 16 |
| 2.4.2 <i>Precipitação química</i> | 18 |
| 2.4.3 <i>Troca iônica</i> | 19 |
| 2.4.4 <i>Eletrocoagulação</i> | 20 |
| 2.4.5 <i>Processos de separação por membranas</i> | 20 |
| 2.4.5.1 Osmose inversa | 21 |
| 2.4.5.2 Ultrafiltração | 22 |
| 2.5 Eletrodiálise | 23 |
| 2.5.1. <i>Definição e princípios de funcionamento</i> | 23 |
| 2.5.2 <i>Espaçadores</i> | 25 |
| 2.5.3 <i>Parâmetros de avaliação da eletrodiálise</i> | 25 |
| 2.5.3.1 Membranas íon-seletivas | 25 |
| 2.5.3.2 Resistência elétrica do sistema de eletrodiálise | 27 |
| 2.5.3.3 Extração percentual..... | 28 |
| 2.5.3.4 Polarização por concentração e corrente limite..... | 29 |
| 2.5.3.5 Rendimento Columbiométrico (η)..... | 31 |
| 2.5.3.6 Consumo energético | 32 |
| 2.5.4 <i>Limitações do processo</i> | 32 |
| 2.5.4.1 <i>Fouling</i> das membranas | 32 |
| 2.5.4.2 <i>Scaling</i> das membranas | 33 |

| | |
|---|----|
| 2.6 Trabalhos realizados para tratamento de efluentes com eletrodiálise e/ou contaminados com cromo | 33 |
|---|----|

CAPÍTULO 3 MATERIAL E MÉTODOS37

| | |
|--|----|
| 3.1 Fonte de Cr (III)..... | 37 |
| 3.2 Fonte de Cr (VI) | 37 |
| 3.3 Efluentes simulados | 38 |
| 3.3.1 Condições iniciais | 38 |
| 3.4 Montagem do sistema de eletrodiálise..... | 39 |
| 3.4.1 Célula eletrolítica | 39 |
| 3.4.2 Membranas íon seletivas | 39 |
| 3.4.3 Unidade de eletrodiálise | 40 |
| 3.5 Procedimentos experimentais | 43 |
| 3.5.1 Determinação da corrente limite pelas curvas de corrente-potencial | 43 |
| 3.5.2 Avaliação da vazão ótima de operação | 44 |
| 3.5.3 Influência do tipo de solução concentrada na extração percentual de Cr (VI)..... | 45 |
| 3.5.4 Verificação do estado de oxidação do cromo durante a eletrodiálise | 46 |
| 3.5.5 Comparação da eficiência da eletrodiálise na remoção de cromo hexavalente com tratamento em biorreator anaeróbio..... | 46 |
| 3.5.6 Avaliação preliminar da corrente na eletrodiálise para remoção de Cr (VI) e Cr (III) de efluente sintético contaminado | 47 |
| 3.5.7 Saturações da solução concentrada | 48 |
| 3.5.7.1 Sem corrente elétrica | 48 |
| 3.5.7.2 Com corrente elétrica..... | 49 |
| 3.5.8 Estimativa da resistência elétrica do sistema de ED | 50 |
| 3.5.9 Quantificação do rendimento coulombiômétrico | 51 |
| 3.5.10 Limpeza das membranas | 51 |
| 3.6 Procedimentos analíticos | 53 |
| 3.6.1 Análise de cromo total | 53 |
| 3.6.2 Análise de cromo hexavalente | 53 |
| 3.6.3 Análise de cromo trivalente | 53 |
| 3.6.4 Análise de pH..... | 54 |

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO55

| | |
|---|----|
| 4.1 Determinação da corrente pelas curvas de corrente-potencial | 55 |
| 4.2 Avaliação da vazão ótima de operação..... | 58 |
| 4.3 Influência do tipo de solução concentrada na extração percentual de Cr(VI)..... | 60 |
| 4.4 Verificação do estado de oxidação do cromo durante a eletrodiálise..... | 66 |
| 4.5 Comparação da eficiência da eletrodiálise na remoção de cromo hexavalente com tratamento em biorreator anaeróbio..... | 70 |

| | |
|--|----------------|
| 4.6 Avaliação preliminar da corrente na eletrodialise para remoção de Cr (VI) e Cr (III) de efluente sintético contaminado | 72 |
| 4.7 Saturação da solução concentrada | 76 |
| 4.7.1 Sem corrente elétrica | 76 |
| 4.7.2 Com corrente elétrica | 79 |
| 4.8 Estimativa da resistência elétrica do sistema de ED | 92 |
| 4.9 Quantificação do rendimento coulombiômétrico (η) | 93 |
| 4.10 Limpeza das membranas | 94 |
| CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES | 97 |
| CAPÍTULO 6 SUGESTÕES | 100 |
| CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 101 |
| APÊNDICE A | 108 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 -Fluxograma das etapas fundamentais para transformação de pele de animal em couro. | 9 |
| Figura 2.2 -Interações cromo e proteína. O radical X representa o radical aniônico ligado ao átomo de cromo por coordenação (MOREIRA, 2003). | 11 |
| Figura 2.3 - Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias (superior) e anaeróbias (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN (1997) apud CHEUNG e GU (2007), adaptada pelo autor). | 17 |
| Figura 2.4 - Esquema do funcionamento do processo da osmose inversa no tratamento de efluente (CLARK, VIESSMAN e HAMMER (1977) apud THEODORO (2010)). | 21 |
| Figura 2.5 -Esquema de separação por ultrafiltração (THEODORO, 2010). | 22 |
| Figura 2.6 - Representação do processo de eletrodialise (AMORIM et al, 2005). | 24 |
| Figura 2.7 - Estrutura genérica e esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica (NOBLE e STERN, 1995). | 26 |
| Figura 2.8 -Densidade de corrente para potencial aplicado sobre empilhamento (GALUCHI, 2010). | 29 |
| Figura 2.9 -Curva proposta por Cowan & Brown, 1959 apud Galuchi (2010). | 30 |
| Figura 3.1 -Célula eletrolítica PCCEll ED 64 0 02. | 39 |
| Figura 3.2 - Fluxograma do processo de eletrodialise (Adaptado GALUCHI, 2010). | 41 |
| Figura 3.3 - Unidade experimental. | 42 |
| Figura 3.4 - Membrana aniônica suja. | 52 |
| Figura 3.5 - Membrana catiônica limpa. | 52 |
| Figura 4.1 - Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I). Experimento 1: diluída 150 mg/L de Cr (VI); concentrada água destilada e eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,25 M. | 55 |
| Figura 4.2 - Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I). Experimento 2: diluída e concentrada com 150 mg/L Cr (VI); eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,25 M. | 55 |
| Figura 4.3 - Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I). Experimento 3: eletrólito, diluída e concentrada com 150 mg/L de Cr (VI). | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.4- Perfil de remoção do Cr (VI) de acordo com a vazão de operação. | 58 |
| Figura 4.5- Extração percentual para cada conjunto de vazões analisado. | 59 |
| Figura 4.6- Perfil de remoção de Cr (VI) no ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente. | 60 |
| Figura 4.7- Perfil de remoção de Cr (VI) no ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente. | 61 |
| Figura 4.8- Perfil de remoção de Cr (VI) no ensaio 3: solução concentrada água destilada. | 61 |
| Figura 4.9- Adição, retenção e extração percentual de Cr (VI) nas soluções diluída, concentrada e membranas, respectivamente. Ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 3: solução concentrada água destilada. | 62 |
| Figura 4.10- Variação da corrente elétrica com o tempo nos ensaios 1, 2 e 3. Ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 3: solução concentrada água destilada. | 64 |
| Figura 4.11- Variação do pH nas soluções eletrolítica, alimentação e concentrada do ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente. | 65 |
| Figura 4.12- Variação do pH nas soluções eletrolítica, alimentação e concentrada do ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente. | 65 |
| Figura 4.13- Variação do pH nas soluções eletrolítica, alimentação e concentrada do ensaio 3: solução concentrada água destilada. | 66 |
| Figura 4.14- Perfil da concentração de cromo hexavalente e cromo total no ensaio 1 (alimentação com $C_0=80$ mg/L). | 67 |
| Figura 4.15- Perfil da concentração de cromo hexavalente e cromo total no ensaio 2 (alimentação com $C_0=120$ mg/L). | 67 |
| Figura 4.16- Perfil da concentração de cromo hexavalente e cromo total no ensaio 3 (alimentação com $C_0=150$ mg/L). | 68 |
| Figura 4. 17- pH versus tempo para eletrólito, solução diluída e solução concentrada no ensaio 1 (alimentação com $C_0=80$ mg/L). | 68 |
| Figura 4.18- pH versus tempo para eletrólito, solução diluída e solução concentrada no ensaio 2 (alimentação com $C_0=120$ mg/L). | 69 |
| Figura 4.19- pH versus tempo para eletrólito, solução diluída e solução concentrada no ensaio 3 (alimentação com $C_0=150$ mg/L). | 70 |
| Figura 4.20- Perfil de remoção de Cr (VI) na ED para efluentes com concentração inicial igual à saída do biorreator anaeróbico usado por CRISOSTOMO et al. (2016). | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.21- Extração percentual de Cr (VI) na ED, em 75 minutos de operação, para efluentes com concentração inicial igual à saída do biorreator anaeróbio usado por CRISOSTOMO et al. (2016). | 72 |
| Figura 4.22- Experimento preliminar com corrente de 0,03 A para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (VI). | 73 |
| Figura 4.23- Experimento preliminar sem corrente para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (VI). | 73 |
| Figura 4.24- Experimento preliminar com corrente de 0,03 A para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (III). | 75 |
| Figura 4.25- Experimento preliminar sem corrente para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (III). | 75 |
| Figura 4.26- Extração percentual nos ensaios preliminares com e sem aplicação de corrente elétrica. | 76 |
| Figura 4.27- Remoção do cromo hexavalente no ensaio 1, onde os experimentos tinham $C_0=100$ mg/L. | 77 |
| Figura 4.28- Remoção do cromo hexavalente no ensaio 2, onde os experimentos tinham $C_0=65$ mg/L. | 77 |
| Figura 4.29- Remoção do cromo hexavalente no ensaio 3, onde os experimentos tinham $C_0=10$ mg/L. | 78 |
| Figura 4.30- Extração percentual de Cr (VI), por experimento, nos três ensaios. | 79 |
| Figura 4.31- Perfil de remoção de cromo hexavalente com aplicação de corrente no ensaio 1, onde os experimentos tinham $C_0=100$ mg/L. | 80 |
| Figura 4.32- Perfil de remoção de cromo hexavalente com aplicação de corrente no ensaio 2, onde os experimentos tinham $C_0=65$ mg/L. | 80 |
| Figura 4.33- Perfil de remoção de cromo hexavalente com aplicação de corrente no ensaio 3, onde os experimentos tinham $C_0=10$ mg/L. | 81 |
| Figura 4.34- Extração percentual do cromo hexavalente da alimentação nos três ensaios com corrente. Ensaio 1: $C_0=100$ mg/L; Ensaio 2: $C_0=65$,g/L; Ensaio 3: $C_0=10$ mg/L. | 82 |
| Figura 4.35- Adição percentual do cromo hexavalente à solução concentrada nos três ensaios com corrente. Ensaio 1: $C_0=100$ mg/L; Ensaio 2: $C_0=65$,g/L; Ensaio 3: $C_0=10$ mg/L. | 82 |
| Figura 4.36- Perfis de adição de cromo (VI) à solução concentrada nos ensaios 1 (a), 2(b) e 3 (c); e no geral (d). Ensaio 1: $C_0=100$ mg/L; Ensaio 2: $C_0=65$,g/L; Ensaio 3: $C_0=10$ mg/L. | 83 |
| Figura 4.37- Relação da quantidade de cromo que entrou e foi retido pela membrana em miligramas (mg) e porcentagem (sem corrente). | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.38- Relação da quantidade de cromo que entrou e foi retido pela membrana em miligramas (mg) e porcentagem (com corrente). | 85 |
| Figura 4.39- Perfil de remoção de Cr (VI) para resíduo do processo usado como solução de alimentação com C_0 de todos os experimentos igual a 113 mg/L. | 86 |
| Figura 4.40- Perfil de adição de Cr (VI) a solução concentrada nos ensaios com resíduo do processo usado como solução de alimentação. | 87 |
| Figura 4.41- Potencial elétrico e corrente nos ensaios com resíduo do processo usado como solução de alimentação. | 88 |
| Figura 4.42- Perfil da concentração de cromo hexavalente na solução concentrada após 2170 minutos de operação da unidade de eletrodialise. | 89 |
| Figura 4.43- Perfil de remoção do Cr (VI) da solução diluída nos dois experimentos de confirmação da saturação da solução concentrada com 570 mg/L de cromo hexavalente. | 90 |
| Figura 4.44- Perfil de adição do Cr (VI) á solução concentrada nos dois experimentos de confirmação da saturação da solução concentrada em 570 mg/L de cromo hexavalente. | 90 |
| Figura 4.45- Perfil de remoção do Cr (VI) da solução diluída nos experimentos com $C_0=113$ mg/L usando uma nova solução concentrada. | 91 |
| Figura 4.46- Resistência do empilhamento no início do funcionamento do sistema de eletrodialise. | 92 |
| Figura 4.47- Resistência do empilhamento determinado com as membranas sujas. | 93 |
| Figura 4.48- Rendimento Columbriométrico em função da concentração inicial de Cr (VI). | 94 |
| Figura 4.49- Eficiência da limpeza das membranas. | 95 |
| Figura 4.50- Variação do pH durante a limpeza das membranas. | 96 |
| Figura A- Ajuste para a curva de calibração. | 109 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1- Características e aplicações industriais dos derivados de cromo. | 7 |
| Quadro 2.1- Classificação dos curtentes segundo a sua natureza química. | 11 |
| Tabela 2.2- Comparação de padrões de lançamento de efluentes oriundos de atividades de curtume, de vários países. | 13 |
| Quadro 2.2- Diferença entre os tipos de membranas utilizadas em eletrodiálise | 26 |
| Tabela 3.1- Composição do meio de cultura. | 38 |
| Tabela 3.2- Características das membranas usadas. | 40 |
| Tabela 3.3- Componentes da unidade de eletrodiálise. | 42 |
| Tabela 3.4- Experimentos para determinação da corrente limite da eletrodiálise. | 43 |
| Tabela 3.5- Determinação das vazões ótimas de operação. | 44 |
| Tabela 3.6- Ensaio da influência do tipo de solução concentrada na remoção de Cr (VI). ... | 45 |
| Tabela 3.7- Ensaio para avaliar a redução de Cr (VI) a Cr (III). | 46 |
| Tabela 4.1- Massa de cromo retido pelas membranas (mg) antes de cada limpeza. | 95 |

LISTA DE SÍMBOLOS

Cr-Cromo

Cr (III)- Cromo trivalente

Cr (VI)- Cromo hexavalente

Cr⁶⁺ - Cromo hexavalente

DQO- Demanda Química de Oxigênio

ED- Eletrodíálise

FEO- fotoeletrooxidação

Hz- Hertz

PEO- Oxidação fotoeletroquímica

ddp- Diferença de potencial

η- Rendimento coulombiométrico

[]- Concentração

RESUMO

A poluição e contaminação dos recursos hídricos por resíduos de processos produtivos é um problema mundial que surgiu a partir da Revolução Industrial, mas apenas nas últimas décadas a preocupação com a destinação dos efluentes contaminados começou a ser uma preocupação devido à escassez de recursos naturais como, por exemplo, da água. Alguns processos podem ser utilizados no tratamento de efluentes como, por exemplo, a eletrodialise, que é uma técnica de separação por membranas iônicas, ou seja, que possuem cargas em sua matriz, e tem sido considerada por muitos como uma das mais promissoras tecnologias limpas. Nesta técnica, os íons que não conseguem ser retidos pelas membranas catiônicas ou aniônicas são transportados da alimentação (solução diluída) para a solução concentrada por influência da corrente elétrica gerada por uma fonte através de uma diferença de potencial. A grande vantagem desse método é tratar grandes volumes de efluentes gerando como resíduo final um pequeno volume de solução contaminada com grandes concentrações de íons tóxicos. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a eletrodialise no tratamento de efluentes sintéticos provenientes de curtumes, os quais são contaminados com cromo (VI) na forma do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Para tanto, as concentrações iniciais de cromo hexavalente foram determinadas a partir de um estudo prévio em biorreator anaeróbio, sendo adotado os valores de 10, 65 e 100 mg/L e o eletrólito empregado foi uma solução de Na_2SO_4 0,25 M. Avaliou-se a densidade de corrente limite da eletrodialise, a vazão ótima de operação do sistema, a eficiência da eletrodialise com e sem aplicação de corrente elétrica, bem como o impacto da saturação da solução concentrada no processo. Além disso, também foram estudadas estimativas para a resistência do empilhamento e do rendimento columbiométrico. Os melhores resultados forneceram como densidade de corrente limite $0,0005 \text{ A.cm}^{-2}$, vazão ótima de operação 20-60-60 L/h para eletrólito, alimentação e solução concentrada, respectivamente. Foi possível verificar que a eletrodialise com aplicação de corrente é mais eficiente do que na ausência de corrente elétrica, tendo em média mais de 90% de extração percentual de cromo hexavalente da solução diluída, pois a corrente elétrica atuou como um agente de limpeza, removendo íons das membranas quando essas já estavam saturadas, o que permite que mais volume de efluente possa entrar na unidade para receber tratamento. Em relação à solução concentrada, que no início do processo foi água destilada, percebeu-se que a máxima concentração que essa pode ter de Cr (VI) foi aproximadamente 570 mg/L de cromo (VI), pois após esse valor não foi mais possível ter a remoção de íons da alimentação mesmo com as membranas limpas. A maior estimativa da resistência elétrica ao empilhamento encontrada foi $2,1 \text{ Ohm.cm}^2$ e do rendimento columbiométrico 0,36. Por fim, sugere-se que a eletrodialise pode ser uma técnica promissora para tratamento de efluentes contaminados com cromo, pois quando foi aplicada corrente elétrica foi possível tratar 78 litros de efluentes, gerando como resíduo apenas 4 litros uma solução contaminada, ou seja, 5% do volume total tratado. Existe ainda a possibilidade de recuperação do metal presente nesses 4 L de resíduo final, o qual poderia voltar para o processo produtivo.

Palavras-chave: Remoção de Cr (VI), solução concentrada, solução diluída, densidade de corrente limite, membranas íons seletivas, extração percentual.

ABSTRACT

Pollution and contamination of water resources by productive processes is a global problem that has emerged since the Industrial Revolution, but only in recent decades has the concern about the disposal of contaminated effluents started to be a concern due to the scarcity of natural resources such as, for example, water. Some processes can be used in the treatment of effluents, such as electrodialysis, which is a separation technique by ionic membranes, that is, that have loads in its matrix, and has been considered by many as one of the most promising clean technologies. In this technique, ions that can not be retained by the cationic or anionic membranes are transported from the feed (diluted solution) to the concentrated solution by the influence of the electric current generated by a source with a potential difference. The big advantage of this method is to treat large volumes of effluents generating as final residue a small volume of solution contaminated with large concentrations of toxic ions. Thus, this work aimed to evaluate the electrodialysis in treating of synthetic effluents from tanneries, which are contaminated with chromium (VI) in the form of ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. To this end, the initial concentrations of hexavalent chromium were determined from a previous study in an anaerobic bioreactor, using values of 10, 65 and 100 mg/L and the electrolyte used was a solution of 0.25 M Na_2SO_4 . It evaluated the current density limit of electrodialysis, the optimal flow system operation, the efficiency of the electrodialysis with and without the application of electric current, as well as the impact of the saturation of the concentrated solution in the process. In addition, estimates for stacking resistance and coulombic yield were also studied. The best results provided as a current density limit 0.0005 A.cm^{-2} , great flow operating 20-60-60 L / h for electrolyte, feed and concentrated solution, respectively. It was possible to verify that the electrodialysis with current application is more efficient than in the absence of electric current, having more than 90% hexavalent chromium percentage extraction of the diluted solution, since the electric current acted as a cleaning agent, removing ions of the membranes when these were already saturated, which allows more volume of wastewater that can enter the unit to receive treatment. Regarding the concentrated solution, which early in the process was distilled water, it was noticed that the maximum concentration that could have to Cr (VI) was approximately 570 mg/L of chromium (VI), because after this value was no longer possible to have ions removed from the feed even with the membranes clean. The highest estimate of the electrical resistance to the stacking was 2.1 Ohm.cm^2 and the coulombic yield 0.36. Finally, it is suggested that electrodialysis can be a promising technique for the treatment of effluents contaminated with chromium, because when electric current was applied it was possible to treat 78 liters of effluents, generating as a residue only 4 liters a contaminated solution, that is, 5 % of total volume treated. There is also the possibility of recovering the metal present in these 4 L of final residue, which could return to the production process.

Keywords: Cr (VI) removal, concentrated solution, diluted solution, current density limit, selective ion membranes, percent extraction.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com o fenômeno da globalização, tendo em vista as oportunidades e desafios a nível mundial que dela decorrem para a Indústria Brasileira, o desenvolvimento sustentável passou a ser uma necessidade, contemplando suas dimensões econômica, ambiental e social. O grande desafio é continuar evoluindo, mas preservando o máximo possível o meio ambiente de maneira que os resíduos causadores da contaminação e poluição do ar, água e solo sejam as menores quantidades possíveis.

São notórias as transformações pelas quais o planeta Terra está passando devido, principalmente, a utilização desenfreada de seus recursos naturais, os quais muitos acreditavam que seriam inesgotáveis. Situações de estiagem resultam em uma crise hídrica que pode comprometer toda a economia mundial, pois pesquisas apontam que o homem pode viver sem alimento sólido por mais de um mês, mas sem água só poderá viver cerca de dois ou três dias (BRUNI, 1994).

Em função da escassez de água aumenta-se a necessidade de reutilização da mesma. As normas e leis ambientais cada vez mais rígidas impulsionam o desenvolvimento de pesquisas que busquem como objetivo principal tratar resíduos industriais para que os mesmos possam ser reutilizados dentro do próprio processo ou, em último caso, descartados no meio ambiente de acordo com a legislação ambiental.

Em relação aos principais tipos de contaminantes encontrados no meio ambiente, o cromo consagrou-se como um dos metais estratégicos a partir do século XX, quando se tornou crucial para a sobrevivência militar e desenvolvimento econômico de todas as nações industrializadas, tornando-se um dos mais importantes elementos da produção das modernas ligas metálicas. Sua maior utilização é na forma de uma liga com ferro para dar ao aço propriedades combinadas de alta dureza, grande tenacidade e resistência ao ataque químico, sendo um dos principais constituintes do aço inoxidável. O cromo na forma metálica é extremamente resistente a agentes corrosivos comuns, tendo grande uso como uma camada protetora eletrodepositada sobre outros metais (NRIAGU, 1988).

A descoberta do metal cromo como curtente, ou seja, composto capaz de transformar a pele animal em um produto imperecível, o couro, é atribuído ao alemão Knapp em 1858,

mas em escala industrial a introdução no processo ocorreu somente em 1884, por Schultz. O processo era executado em dois banhos: o primeiro com uma solução ácida de bicromato de sódio e o segundo com uma solução de tiosulfato de sódio para fazer a redução do cromo. Esse tipo de curtimento exige a redução do cromo hexavalente (bicromato) a sais de cromo trivalente (cloreto ou sulfato), uma vez que só os sais de cromo trivalente têm poder curtente.

No Brasil, a maioria dos curtentes de cromo empregada é constituída de sulfato de cromo com basicidade variando desde 33,3 % até 66,7 %. Segundo MOREIRA (2003) o principal resíduo gerado na etapa de curtimento trata-se do rejeito líquido contendo elevado teor de cromo, principalmente nas suas formas hexavalente e trivalente.

A busca pelo desenvolvimento sustentável exige o uso de novas tecnologias, conhecidas como tecnologias limpas, para minimizar a geração de resíduos na fonte, adaptando deste modo o comportamento das indústrias ao dos ecossistemas naturais. Neste aspecto, a eletrodiálise surge com significativas vantagens sobre a maioria dos outros métodos para tratamento de efluentes industriais, entre as quais está a não precipitação de íons na forma de hidróxidos metálicos, não gerando custos com transporte e deposição controlada de resíduos (GÓMEZ, 1999). Além disso, nesse tipo de processo íons metálicos podem ser recuperados diretamente para reuso sem transformações químicas (RODRIGUES, 1999, DALLA COSTA, 1998).

A eletrodiálise tem como princípio remover íons de uma solução (alimentação ou diluída) para outra (concentrada), por meio do fluxo de íons através das membranas iônicas. Este transporte de massa iônico ocorre nos espaçadores por onde fluem as soluções e através das membranas trocadoras de cátions e ânions. Esse processo é realizado com a aplicação de corrente elétrica entre os eletrodos, o cátodo e o ânodo, através de uma diferença de potencial.

Logo, é possível por meio da eletrodiálise tratar grandes volumes de efluentes concentrando num pequeno volume de solução os íons tóxicos, sendo que esses apresentam possibilidades de serem recuperados e voltar ao processo produtivo, principalmente se não ocorrer redução ou oxidação deles durante a técnica.

Para o desenvolvimento deste trabalho, teve-se como objetivo geral avaliar o desempenho da técnica da eletrodiálise na remoção de cromo (VI) como pós-tratamento de efluente sintético contaminado com cromo advindo de biorreator anaeróbio.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar a ocorrência de polarização por concentração das membranas catiônica e aniônica para definir a densidade de corrente limite a ser utilizada no sistema de eletrodialise;
- Determinar a melhor vazão de operação;
- Estudar a redução do cromo (VI) para cromo (III) dentro da unidade de eletrodialise;
- Verificar o efeito da corrente na extração percentual do cromo hexavalente da alimentação;
- Avaliar a saturação da solução concentrada na eficiência da eletrodialise (ED);
- Estimar o rendimento coulombiométrico;
- Verificar a eficiência da limpeza das membranas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição das águas

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva: no homem, mais de 60% do seu peso é constituído por água, e em certos animais aquáticos esta percentagem sobe para 98%. Segundo VON SPERLING (2005), do total de água disponível na Terra, 97% está na forma de água do mar, 2,2% em geleiras e 0,8% na forma de água doce, sendo que dessa última 97% são águas subterrâneas e apenas 3% águas superficiais, ou seja, de extração mais fácil. Esses valores ressaltam a importância de preservar os recursos hídricos e de evitar, principalmente, a contaminação dessa pequena parte que está mais facilmente disponível que pode levar a contaminação do lençol freático.

A interferência do homem na natureza por meio da geração de efluentes domésticos e industriais contribui na introdução de compostos na água, o que afeta a sua qualidade. A maior parte dos detritos orgânicos que são lançados nos cursos de água, estuários e sistemas de água costeiros é proveniente dos efluentes urbanos que são, maioritariamente, de natureza orgânica e sujeitos a decomposição bacteriana. Nesta categoria inclui-se uma grande variedade de substâncias proveniente de fontes diversas como esgotos urbanos; resíduos agrícolas; efluentes de indústrias químicas e alimentícias. No entanto, estas mesmas fontes de resíduos orgânicos também lançam na rede de coleta de águas residuais e, conseqüentemente, nos cursos de água, resíduos inorgânicos como, por exemplo, metais pesados e seus derivados, os quais reduzem a capacidade auto depurativa da água diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido (BRAILE E CAVALCANTI, 1993).

2.2 Metais pesados

O termo “metais tóxicos” é aplicado para o grupo de metais e metalóides com densidade atômica superior a 6 g/cm³, sendo usualmente aplicado para elementos como o Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn (CARVALHO, 1981). Para HILLERT (1997) o termo “metal pesado” refere-se a metais com potencial altamente tóxico, como cádmio, mercúrio, chumbo, bismuto e cromo.

A toxicidade de cada metal varia de acordo com a espécie química. Existe uma classificação da toxicidade relativa dos metais mais comuns no meio ambiente, em ordem decrescente de periculosidade tem-se Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be, Li (GAUTO, 2005 apud SOUZA, 2005).

Segundo VOLESKY (1995) a deposição de metais pesados no solo e em ambientes aquáticos é um fenômeno crescente que está intimamente relacionado aos processos industriais, cuja produção tem aumentado de forma significativa para atender a grande demanda atualmente exigida. Fatores naturais, como a ocorrência de enxurradas e erosão de mananciais, assim como atividades humanas (antrópicas) como o lançamento de esgoto doméstico e industrial sem tratamento adequado, também tem provocado um incremento no conteúdo de metais pesados no ambiente, colocando em risco a saúde humana (THORNTON, 1995).

Os elementos metálicos podem estar dispostos nos solos e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organometálicos, e na forma de coloides e suspensões, como precipitados. Quando a concentração destes metais pesados é lançada ao meio ambiente em maior nível que os determinados pelos órgãos competentes, acarreta um processo de degradação dos recursos naturais, causando diversos riscos à saúde humana e aos seres vivos (HAYASHI, 2001).

2.3 Cromo

O cromo foi descoberto na Rússia em 1765 por P.S Pallas, mas o elemento foi isolado somente em 1797, pelo químico francês Louis Nicholas Vauquelin. O metal foi obtido a partir do tratamento da crocoita (PbCrO_4) com ácido clorídrico diluído, gerando óxido crômico (CrO_3) como resíduo da reação. O CrO_3 quando aquecido em presença de carvão (agente redutor) produziu o metal cromo (ARFSTEN et al., 1998).

A denominação cromo, do grego chroma (cor), é devido à variedade de cores de seus complexos. Pode ser encontrado em nove estados de oxidação, variando de -2 até +6, mas somente os estados trivalente e hexavalente são suficientemente estáveis para ocorrerem no ambiente. A sua toxicidade vai depender do estado de oxidação em que é encontrado (DERMOU et al., 2005). O cromo trivalente é o estado de oxidação mais estável e considerável energia é requerida para oxidar ou reduzir essa espécie. É considerado um nutriente essencial para humanos e animais, e desempenha papel importante no metabolismo da glicose, gorduras e

proteínas (ATSDR, 2000; SILVA e PEDROZO, 2001). Já o cromo hexavalente é tóxico, carcinogênico e mutagênico tanto para animais e como para seres humanos (MATOS et al., 2008).

Dentre os principais compostos de cromo estão o ácido crômico (ou trióxido de cromo (VI)), que é um composto cristalino encontrado em flocos ou em pó, de cor vermelha escura e sem odor; o dicromato de sódio, que é um sólido amarelo, sem cheiro; e o óxido de cromo (III), que aparece na forma cristais hexagonais, de coloração verde claro a verde escuro (HSDB, 2000, STERN, 1982 apud SILVA e PEDROZO, 2001).

2.3.1 Toxicidade

A atividade de uma substância depende diretamente de sua concentração no organismo. O cromo está entre os metais pesados mais amplamente distribuídos na superfície da terra, podendo causar sérios danos em seres humanos, pois quando absorvidos são dificilmente eliminados (VIEIRA, 2007).

Todas as formas de cromo podem ser tóxicas em altos níveis de concentração, entretanto a hexavalente é mais tóxica que a trivalente e a tetravalente. Os compostos de cromo (VI) são mais solúveis em água que as formas III e IV, porque o íon Cr (VI) hidrolisa-se rapidamente, de modo que somente as formas neutras ou aniônicas ocorrem em água. Em sistemas biológicos, o cromo hexavalente é muito móvel, sendo por isso o mais importante nos estudos ambientais, de contaminação de alimento e de saúde (DUBEY et al., 2001).

De acordo com COTTON e WILKINSON (1999), a elevada toxicidade do Cr (VI) é atribuída à sua capacidade de livre difusão através da membrana celular e à sua força como agente oxidante. O Cr (VI) é reduzido a Cr (III) dentro da célula, tendo Cr (V) e Cr (IV) como intermediários da reação. Essa redução ocorre, provavelmente, pela reação com a função SH de peptídeos como a glutatona, formando o composto GS-CrO³⁻. Os intermediários gerados nessa reação podem coordenar com fosfatos de DNA, causando danos a essa molécula.

Segundo AWWA (1990) a intoxicação por Cr (VI), assim como por outros metais, baseia-se em dois mecanismos de ação fundamentais. O primeiro mecanismo se refere à formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais de muitas enzimas (formação de quelatos), bloqueando assim as partes da enzima responsáveis por determinados processos biológicos. O segundo mecanismo de ação envolve as membranas celulares. Muitos metais podem combinar-se com essas membranas alterando sua estrutura, afetando assim o transporte de íons como Na⁺, K⁺ e outros, bem como de substâncias orgânicas necessárias à manutenção dos processos vitais.

2.3.2 Aplicabilidade

Os principais produtos de cromo (sais, óxidos, ligas, metal) são obtidos a partir do minério cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) em um processo que envolve a redução desse mineral com alumínio, carbono ou silício, seguido de sua purificação (SEILER e SIEGEL, 1988), uma vez que o elemento cromo na sua forma metálica não ocorre na natureza.

Cerca de 60 a 70% do volume total de cromo produzido é utilizado na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil (STERN, 1982). Outros produtos essenciais obtidos a partir da cromita são o óxido de cromo VI usado nas galvanoplastias, os sais de cromo utilizados em curtumes, o cromato de sódio usado para preservação da madeira e o cromato de cálcio que é utilizado como pigmento, dentre outros. Muitos tipos de fertilizantes, como os nitrogenados, fosfatados e superfosfatados, contêm níveis consideráveis de cromo (HSDB, 2000 apud SILVA e PEDROZO, 2001).

A Tabela 2.1 resume a aplicação industrial de alguns compostos de cromo (STERN, 1982; WHO, 1988 apud SILVA e PEDROZA, 2001).

Tabela 2.1- Características e aplicações industriais dos derivados de cromo.

| Nome do composto e fórmula | Valência do cromo | Solubilidade em água | Forma como se encontra no ambiente de trabalho | Processo Produtivo | Usos |
|---|-------------------|-----------------------|--|-----------------------------------|---|
| Ligas ferrosas (ferrocromo) | 0, (III), (VI) | Insolúvel | Sólida, fumos metálicos- Cr(VI) e (III) | Fundição e siderúrgica | Aço inoxidável, construção civil |
| Ligas não-ferrosas- Cr/Al | Zero | Insolúvel | Sólida | Fundição | Construção Civil |
| Eletrodos Cr e outros materiais | Zero | Insolúvel | Fumos metálicos-óxidos de Cr (III) e (VI) | Fábrica de eletrodos | Soldagem |
| Anidrido crômico ou “ácido crômico”- CrO_3 | VI | 67,5 g/100 ml a 100°C | Solução sulfúrica e Névoas | Indústria química | Banhos galvanicos: inibidor de corrosão |
| Óxido crômico (Cr_2O_3) | III | Insolúvel | Sólida (pó) | Fábrica de pigmentos, cerâmicas e | Tintas, cerâmica refratária, |

| | | | | | |
|--|-----|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Dióxido de cromo (CrO ₂) | IV | Insolúvel | Sólida (pó) | borrachas Fitas magnéticas | borrachas Gravação |
| Cromato de Chumbo (PbCrO ₄) | VI | Insolúvel | Sólida (pó) | Fábrica de pigmentos | Tintas |
| Cromato de Zinco (ZnCrO ₄) | VI | Pouco solúvel | Sólida (pó) | Fábrica de pigmentos | Tinta antioxidante |
| Dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇) | VI | Solúvel | Sólida (pó) | Indústria química | Produção de compostos de cromo |
| Sulfato de cromo III básico (Cr ₂ (SO ₄) ₃) | III | Muito pouco solúvel | Sólida-precipitado e complexos | Curtume | Couro |

(Fonte: STERN, 1982; WHO, 1988 apud SILVA e PEDROZA, 2001)

2.3.2.1 Processamento do couro

Entre os vários usos, o cromo é usado em grande escala para a transformação de peles de animais em um produto que resiste à biodegradação: o couro. O composto aplicado nesse processo é o sulfato de cromo III (Cr₂(SO₄) xH₂O) comumente referido como sal de cromo (MOTA, 2001).

O couro tem acompanhado o homem em sua evolução. Inicialmente ele, era utilizado em sua forma mais simples, a pele, mas posteriormente passou a sofrer a ação de modificações causadas por efeitos fortuitos ou acidentais, o que levou a uma melhora das características do couro (HOINACK et al., 1994).

Para que a transformação da pele animal em couro é necessária uma série de processos (reações químicas) e operações (etapas mecânicas), sendo o consumo de água necessário em várias etapas, o que conseqüentemente produz um considerável volume de efluentes.

O fluxograma da Figura 2.1 mostra as principais fases do processamento do couro e posteriormente tem-se a descrição das etapas envolvidas.

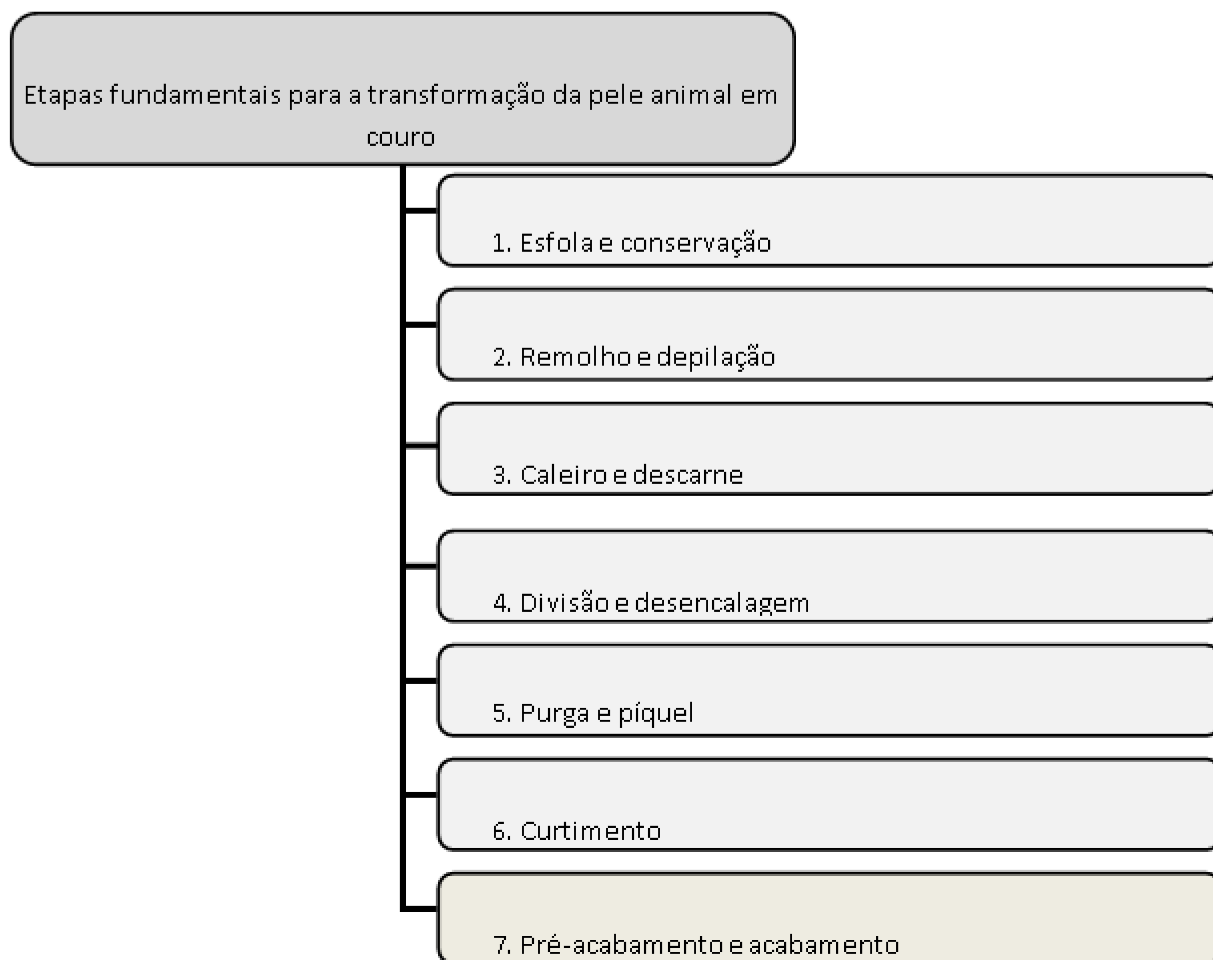


Figura 2.1-Fluxograma das etapas fundamentais para transformação de pele de animal em couro.

1. Esfola e conservação: A esfola se refere à retirada da pele do animal, a qual é chamada de pele fresca, crua ou “in-natura”. Nesse momento, a pele possui cerca de 60% de água e está sujeita à ação das bactérias que existem no meio e à decomposição provocada pelas enzimas nela existentes, que passa a ser significativa decorrida 3 a 4 horas após o abate. Isso provoca perda da matéria-prima que será transformada em couro, refletindo na qualidade do couro pronto. Assim, para preservar a qualidade das peles verdes, faz-se uso de bactericidas ou cloreto de sódio, sendo que esse último causa efeito de desidratação nas peles, além de um efeito bactericida secundário. Neste sistema são criadas condições adversas à proliferação de bactérias, mas não a sua eliminação.
2. Remolho e depilação: O remolho é um processo de limpeza e condicionamento das peles para as etapas seguintes. Neste processo se procura repor a quantidade de água que a pele tinha antes de iniciar sua conservação. Já a depilação visa à remoção dos

pêlos, sendo os depilantes mais comumente empregados o sulfeto de sódio, sulfidrato de sódio e os compostos aminados.

3. Caleiro e descarne: O termo caleiro indica ação do hidróxido de cálcio sobre o colágeno com a finalidade de potencializar a reatividade deste. Após essa etapa, parte do cálcio encontra-se quimicamente combinado com o colágeno e através de uma operação mecânica (descarne) se remove a camada hipodérmica (gordura), camada inferior da pele que estava ligada à carcaça do animal.
4. Divisão e desencalagem: A divisão é uma operação que tem como finalidade dividir as peles ou couros em duas ou mais camadas paralelas à flor (horizontal). A camada superficial é denominada flor e a inferior recebe o nome de raspa. Em seguida, é necessário reduzir a alcalinidade, que foi provocada principalmente pela depilação e pelo caleiro, preparando-a para receber o curtente. Essa etapa é conhecida como desencalagem.
5. Purga e píquel: A purga, que é realizada no banho da desencalagem, é a etapa de limpeza fina das peles. O processo que antecede o curtimento propriamente dito, realizado com sal e ácido é conhecido como píquel e complementa a etapa anterior, deixando as peles com a acidez própria para o curtimento.
6. Curtimento: Processo de conservação permanente (longa duração) das peles, que as torna imputrescíveis através da estabilização da estrutura da pele, mais especificamente do colágeno da pele, mediante modificações estruturais. A classificação dos produtos curtentes utilizados nessa etapa é normalmente dividida em dois grupos: os curtentes minerais ou inorgânicos e os orgânicos, conforme pode ser visto no Quadro 2.1.

No mercado global, 90% dos couros são produzidos pelo curtimento mineral com uso, principalmente, de sais de cromo, em função das características de maciez, resistência mecânica e térmica proporcionadas por este curtente ao produto final. Os couros curtidos ao cromo recebem o nome de “wet-blue”, cuja tradução literal é azul úmido, devido à coloração que os curtentes de cromo fornecem ao couro. Entretanto, esses sais apresentam coloração verde. Os 10% restantes dos couros são curtidos com produtos vegetais, principalmente os compostos polifenólicos contidos nos taninos de acácia. Apesar de apresentarem resistência mecânica e térmica menores e maciez não tão pronunciada quanto os couros curtidos com cromo, os couros curtidos com taninos vegetais são mais pesados, com boa capacidade de reter gravações (estampas) e podem ser facilmente lixados (HOINACK et al., 1994).

Quadro 2.1- Classificação dos curtentes segundo a sua natureza química.

| Curtes minerais | Curtes orgânicos |
|--------------------------------------|--|
| Sais de Cromo | Aldeído (aldeído fórmico, glutaraldeído) |
| Sais de Alumínio | Óleo de elevado índice de iodo |
| Sais de Ferro | Resina |
| Sais de Titânio | Ossazolidina |
| Sais de Zircônio | Taninos Vegetais (polifenóis) |
| Produtos derivados de ácido silícico | Taninos Sintéticos |
| Polifosfato | Lignosulfonato |

Fonte: (MOREIRA, 2003)

Os sais de cromo relacionam-se à reação com proteínas na etapa de curtimento que transforma o colágeno da pele em couro, pelo entrelaçamento das protofibrilas do colágeno: o cromo liga-se diretamente à carboxila e indiretamente, através de seus grupos aniônicos pertencentes ao complexo, ao grupo NH_3^+ , conforme mostra a Figura 2.2.

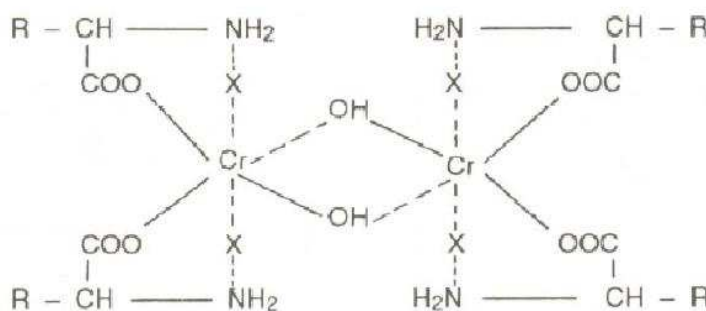


Figura 2.2-Interações cromo e proteína. O radical X representa o radical aniônico ligado ao átomo de cromo por coordenação (MOREIRA, 2003).

Como a etapa de curtimento é fundamental na produção de couros, grandes quantidades dos sais de cromo são usadas e consequentemente grandes quantidades de cromo são liberadas no despejo final (LELES, 2010).

7. Pré-acabamento e acabamento: Após o curtimento, as peles devem descansar por um tempo mínimo de 24 horas. As operações de pré-acabamento e acabamento que dão sequência ao processamento do couro são de igual importância ao processamento em

si, pois conferem ao mesmo as características finais como maciez, toque, elasticidade, brilho, cor e certas propriedades mecânicas (JOST, 1996). Secagem, condicionamento, recorte, lixamento, eliminação do pó de lixamento, acabamento, prensagem e medição da área do material são as operações mais comuns dessa etapa.

Quanto ao consumo de água, a indústria do couro caracteriza-se por consumir grande quantidade nos processos, pois muitas etapas de tratamento da pele se realizam em fase aquosa. Cerca de 30 a 40 litros de água são necessários por quilograma de pele processada. As operações de pré-curtimento consomem aproximadamente 15 a 22 litros de água/kg de pele processada; a operação de curtimento consome 1 e 2 litros/kg, e o pós-curtimento 2 e 4 litros/kg de pele processada (TERRA, 2014)

2.3.2.2 Principais características dos efluentes de curtumes

A concentração de Cr (VI) no efluente gerado pelos curtumes encontra-se na faixa de aproximadamente 10-200 mg/L. Esses efluentes devem ser tratados e a concentração de Cr (VI) reduzida, porque sua presença afeta o processo de nitrificação de ambientes aquáticos e produz um aumento substancial de matéria orgânica (TERRA, 2014).

O Brasil possui muitas de suas legislações ambientais comparáveis às legislações mais modernas e criteriosas de países expoentes em políticas de conservação de recursos naturais. A Resolução CONAMA nº 357 e posteriores buscaram parâmetros e padrões de qualidade de água em legislações do Canadá, Estados Unidos, Austrália, Comunidade Européia e OMS. No Brasil, segundo a Resolução CONAMA nº 430 de 2011, os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios são de 0,1 e 1 mg/L, respectivamente.

Em uma tentativa para assegurar que o lançamento dos efluentes das atividades de curtume, em particular, fosse possível e não prejudicasse a qualidade das águas e seus usos (ex: distribuição para consumo humano e irrigação), muitos países estabeleceram padrões de efluentes. Além de considerar os efeitos imediatos do lançamento de efluentes, a toxicidade crônica e em longo prazo dos poluentes, a acumulação de poluentes no sedimento e na biota e o enriquecimento das águas com nutrientes a jusante foram considerados (IBAMA, 2008). A Tabela 2.2 traz os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em corpos receptores para diversos países:

Tabela 2.2- Comparação de padrões de lançamento de efluentes oriundos de atividades de curtume, de vários países.

| Parâmetro mg/L | Dinamarca | França | Alemanha | Hungria | Itália | Suíça | Reino Unido |
|---------------------------|------------------|---------------|-----------------|----------------|---------------|--------------|--------------------|
| Cr (III) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 2,0-5,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0-5,0 |
| Cr (VI) | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,5-1,0 | 0,2 | 0,1 | 0,1 |

(Fonte: CEPIS/1997 - ICA/ Couro apud IBAMA, 2008).

Um dos aspectos mais graves da contaminação com cromo é sua biomagnificação nas cadeias tróficas, processo que leva a altos níveis de cromo nas espécies superiores da cadeia alimentar, muito acima dos níveis de cromo encontrados no ar e na água (LEITE, 2002).

2.3.2.3 Contaminação ambiental

A contaminação do meio por cromo pode ocorrer tanto por via natural quanto por via antropológica, sendo que dentre as fontes naturais estão os incêndios florestais e erupções vulcânicas. As principais fontes antropogênicas que contaminam as águas superficiais e profundas são os processos de galvanoplastia, tingimento de couros e fabricação de tecidos. A quantidade de cromo descartada em ecossistemas aquáticos do mundo inteiro está na faixa de 45-239 toneladas/ano, sendo que as principais fontes de contaminação são os resíduos de água residencial e a produção de manufaturados, principalmente aços, ligas metálicas e couro (THORNTON, 1995).

A deposição de partículas no ar atmosférico é também uma fonte significativa de contaminação (SILVA, 2001). De acordo com THORNTON (1995), a quantidade de cromo liberada para a atmosfera está na faixa de 7.540 a 55.610 toneladas/ano, sendo a manufatura de aço e ligas metálicas a principal fonte de emissão, liberando cerca de 28.400 toneladas/dia de cromo na atmosfera, seguida da produção de cimento, com uma emissão relativamente menor. O Cr (III) não é reativo na atmosfera sob condições normais. No entanto, o Cr (VI) pode reagir com materiais particulados e poluentes gasosos presentes no ar (WHO, 1988 apud SILVA, 2001).

A contaminação das águas naturais com cromo também pode ocorrer através da lixiviação dos aterros sanitários. Além disso, o elemento pode entrar no sistema de

distribuição de água potável devido ao uso como inibidor de corrosão em tubulações de água (MONTEIRO et al, 2002).

Frente às diversas consequências advindas do lançamento indiscriminado do cromo no meio ambiente, indústrias de diversos setores buscam alternativas economicamente viáveis para tratar os efluentes gerados a fim de garantirem o cumprimento da legislação vigente.

2.4. Métodos de tratamento de efluentes contaminados por cromo

Os tipos de tratamentos de despejos clássicos se dividem, basicamente, em tratamento primário, secundário e terciário. Segundo CARVALHO (1981), o tratamento primário é a etapa onde ocorre a remoção de grande parte do material sólido e o condicionamento do despejo para a descarga na unidade de tratamento posterior (tratamento secundário). As principais operações envolvidas nessa fase são a peneiração/gradeamento, sedimentação, flotação, neutralização e equalização.

O tratamento secundário é empregado para remoção, via ação biológica, do material em solução que é biodegradável, sendo que nessa etapa a poluição é relacionada à matéria dissolvida. Lodo ativado, lagoas de estabilização, aeração estendida, filtros biológicos, lagoas aeradas, processos anaeróbios e aeróbios são as técnicas mais utilizadas nessa etapa (NETO, 2009).

De acordo com TERRA (2014), o tratamento terciário é usado para remoção do material não removido nas etapas anteriores, principalmente metais e odor, sendo os exemplos mais comuns precipitação química, troca iônica, eletrocoagulação e os processos de separação por membranas, como a osmose reversa e a eletrodíálise.

2.4.1 Tratamento biológico

Os processos de tratamento biológicos têm como princípio utilizar a matéria orgânica dissolvida ou em suspensão como substrato para microrganismos que através dos processos de respiração e/ou de fermentação da biomassa reduz substâncias complexas a sais minerais, gases (gás carbônico, nitrogênio gasoso, metano e outros) e água (TERRA, 2014). Os mecanismos de remoção da matéria orgânica mais utilizados são a adsorção e a biodegradação. Esses tratamentos são interessantes devido ao seu baixo impacto ambiental, ao contrário do que acontece com os tratamentos químicos. Estudos recentes têm mostrado que

algumas espécies de bactérias são capazes de transformar cromo hexavalente em trivalente, o qual tem menor toxicidade e mobilidade (CAMARGO et al., 2005, PAL E PAUL 2005).

Segundo SANT'ANNA JR. (2010), a remoção dos poluentes ocorre primeiramente pela adsorção na superfície dos flocos microbianos, seguida da transformação desses através de reações de hidrólise ou outras envolvendo enzimas catalíticas, o que depende das características do poluente. No interior das células, as moléculas absorvidas podem se inserir nas rotas de catabolismo, que geram energia para as atividades celulares ou nas rotas de anabolismo, responsáveis pela biossíntese das moléculas, essenciais ao funcionamento da célula.

Na biodegradação, que pode ocorrer simultaneamente com a adsorção, ocorre inicialmente a remoção de material em suspensão, por agregação ao floco biológico, assim como a bioadsorção de matéria orgânica solúvel pelos microrganismos, sendo esse processo de degradação conhecido como catabolismo, o qual produz a energia que os microrganismos utilizam para o seu crescimento e mobilidade (CAVALCANTI, 2012).

Dependendo da presença ou não de oxigênio durante a degradação biológica, tais processos podem ser divididos em dois grandes grupos: aeróbios e anaeróbios. Em ambos os casos, os microrganismos utilizam os poluentes do efluente em suas reações bioquímicas, para obtenção de energia e para o crescimento celular (AQUINO, 2004). A digestão anaeróbia é um processo biológico que, na ausência de oxigênio, bactérias facultativas ou estritamente anaeróbias degradam compostos orgânicos complexos, convertendo-os em gases metano (60 a 70%), dióxido de carbono (40 a 30%) e outros subprodutos mineralizados (SOUZA, 2001).

De acordo com GRADY (1985), o uso de cultura mista em pesquisas proporciona algumas vantagens em relação ao uso de cultura pura devido a dois fatores, sendo o primeiro a capacidade biodegradativa de uma comunidade, que é muito maior do que a de uma espécie isolada, tanto quantitativamente quanto qualitativamente. O segundo fator está relacionado à maior resistência da comunidade às substâncias tóxicas, devido à presença de uma variedade de microrganismos. Dessa forma, conforme apontado por KATAOKA (2001), em um meio contendo cultura mista, o produto metabólico de uma espécie pode ser degradado por outra, o que pode levar a uma completa degradação do produto, mesmo que dentro da comunidade não exista um microrganismo em especial que seja capaz de degradar totalmente o composto de interesse.

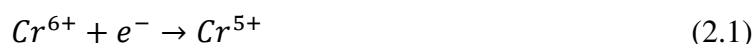
2.4.1.1 Mecanismo de redução do Cr (VI)

Acredita-se que a redução enzimática de Cr (VI) em Cr (III) é um dos mecanismos de defesa empregados pelos microrganismos que vivem em ambientes contaminados com cromo hexavalente.

De acordo com estudos de SINGH et al. (2011), a remoção microbiana do Cr (VI) em soluções pode ser dividida em três fases: (a) a ligação do cromo na superfície da célula, (b) a translocação do cromo para dentro da célula, e (c) a redução do cromo (VI) a cromo (III). Assim, pode-se dizer que para acontecer a remediação do cromo hexavalente pelos microrganismos pelo menos um destes mecanismos de redução ocorre:

1. Associação às enzimas redutases de cromato solúveis que utilizam NADH ou NADPH como cofator: condições aeróbias;
2. Utilização do Cr (VI) por algumas bactérias como um elétron aceitante na cadeia de transporte de elétrons: condições anaeróbias;
3. Por meio de reações químicas associadas com compostos presentes no meio intra/extra celular, tais como aminoácidos, nucleotídeos, açúcares, vitaminas, ácidos orgânicos ou glutatona.

SUZUKI et al. (1992) estudou a reação em condições aeróbias em duas etapas para a redução do Cr (VI) para Cr (III) e propôs que, num primeiro momento, Cr (VI) aceita uma molécula de NADH gerando Cr (V) como intermediário, conforme mostra Equação (2.1) e, posteriormente, o Cr (V) aceita dois elétrons para formar Cr (III) (Equação (2.2)).



Os mecanismos de redução do cromo pelas bactérias em condições aeróbias e anaeróbias foram resumidamente descritos e apresentados por CHEUNG e GU (2007), como mostra a Figura 2.3

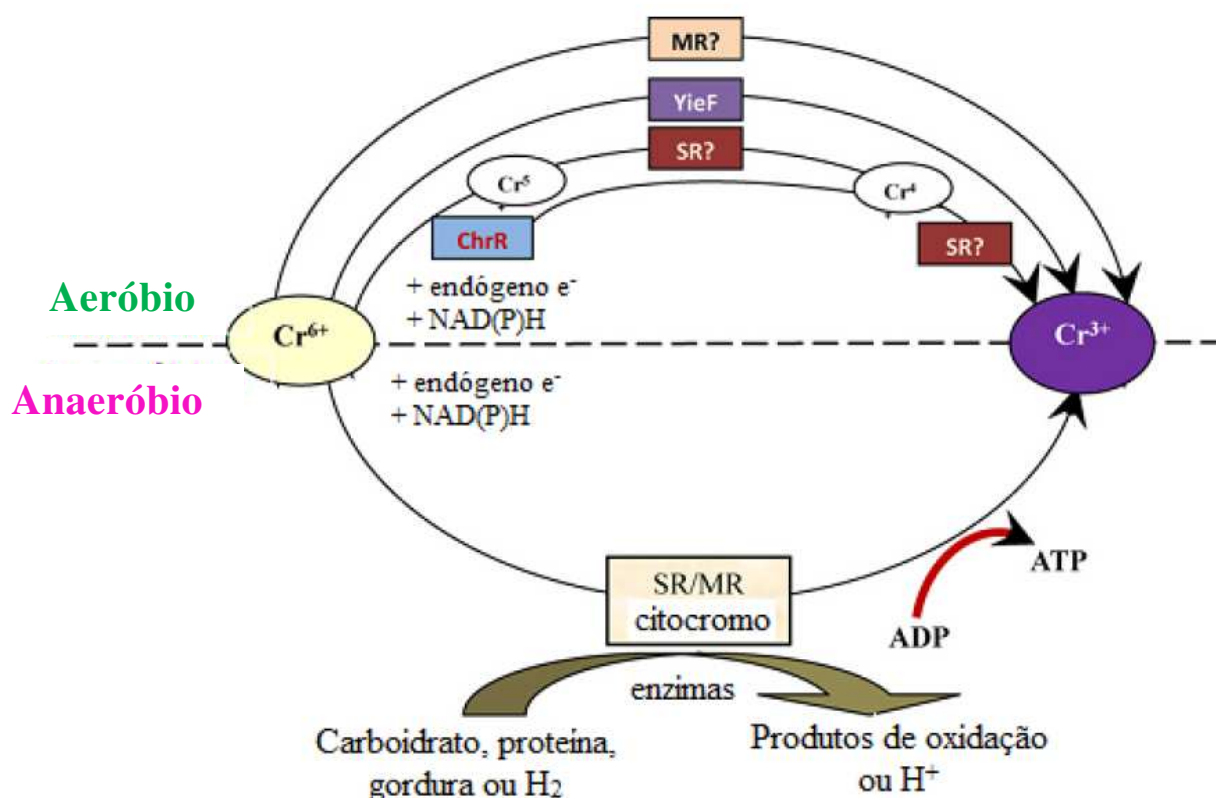


Figura 2.3- Mecanismos plausíveis de redução enzimática de Cr (VI) em condições aeróbias (superior) e anaeróbias (inferior). As enzimas envolvidas na redução de Cr (VI) estão em caixas. SR e MR representam redutases solúveis e associadas à membrana, respectivamente (WANG e SHEN (1997) apud CHEUNG e GU (2007), adaptada pelo autor).

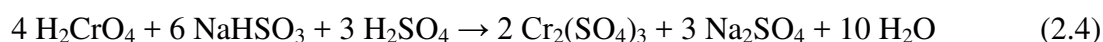
Segundo WANG e SHEN (1997) na presença de oxigênio a redução microbiana de Cr (VI) geralmente é catalisada por enzimas solúveis, que utilizam redutases membrana-associada. As redutases de Cr (VI) solúveis, ChrR e YieF, foram purificadas de *Pseudomonas putida* MK1 e *Escherichia coli*, respectivamente. A Cr (VI) redutase (ChrR) transitoriamente reduz Cr (VI) com a troca de um elétron formando Cr (V), seguido pela transferência de dois elétrons para gerar Cr (III). Embora uma parte do intermediário Cr (V) é espontaneamente re-oxidada para formar espécies reativas de oxigênio (ROS), sua redução pela transferência de dois elétrons catalisada por ChrR reduz a oportunidade de produzir radicais prejudiciais (ACKERLEY et al., 2004 apud CHEUNG e GU, 2007). A única enzima capaz de catalisar a redução direta de Cr (VI) para Cr (III) pela transferência de quatro elétrons é a YieF, sendo três elétrons consumidos na redução do Cr (VI) e o outro é transferido ao oxigênio. Desde que a quantidade de (ROS) gerada pela YieF na redução de Cr (VI) seja mínima, esta é considerada uma redutase mais eficaz do que ChrR para a redução de Cr (VI) (PARK et al., 2002 apud CHEUNG e GU, 2007). Em condições anaeróbias, as duas enzimas solúveis e

associadas à membrana do sistema de transferência de elétrons foram notificadas mediante redução de Cr (VI) como um processo causal acoplado a oxidação de um substrato doador de elétrons. Esse método frequentemente envolve citocromos e nele o Cr (VI) serve comoceptor terminal de elétrons na transferência dos elétrons da cadeia.

2.4.2 Precipitação química

A precipitação química é bastante utilizada para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. Sabe-se que o cromo em sua forma hexavalente é solúvel em pH ácido ou alcalino e o tratamento químico convencional envolve redução desse metal a Cr (III) por um agente redutor sobre baixos valores de pH e subsequentes ajustes do pH da solução a valores próximos ao neutro para precipitar Cr (III) como hidróxidos (WANG e SHEN, 1997). O uso de hidróxido de sódio é um método comum em laboratórios de rotina, sendo muito utilizado por instituições, devido à praticidade e por não exigir equipamentos sofisticados (GROMBONI, 2010).

Dióxido de enxofre ou compostos derivados (bissulfitos) são amplamente utilizados para que o íon cromato, que possui o cromo com a valência +6, sofra redução para o estado de oxidação +3. É importante o monitoramento do pH, uma vez que é necessário que o meio esteja em pH ácido, inferior a 2,5, para que o metal possa reduzir. A velocidade da reação diminui rapidamente se o pH for superior a 3,5. As reações de redução com a utilização de dióxido de enxofre e bissulfito são, respectivamente, apresentadas pelas Equações 2.3, 2.4 e 2.5:



ou



Pela reação 2.5 é possível verificar que 3 g de bissulfito de sódio podem reduzir 1 g de cromo hexavalente.

Como esse método leva em consideração a curva de solubilidade dos metais, um dos maiores problemas encontrado é a precipitação simultânea de vários outros metais, sem que as

curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. Logo, a precipitação química apresenta bons resultados para altas concentrações de metais (acima de 100 mg/L). Além disso, a técnica não é completamente satisfatória por causa da grande quantidade de produtos residuais secundários formados devido aos vários reagentes usados no processo (MOURA, 2012).

2.4.3 Troca iônica

Envolve a transferência de íons, específicos, de uma solução aquosa pouco concentrada para outra (mais concentrada), por meio de uma resina. O método tem como princípio de funcionamento o fenômeno de uma resina ser capaz de trocar seus íons fracamente ligados por outros, provindos da solução aquosa, quando a resina e a solução aquosa são postas em contato (TERRA, 2014).

Usualmente, esse processo é constituído por colunas de fluxo descendente com leito fixo compactado formado por resinas trocadoras. Pelo topo desta coluna, o efluente entra sob uma determinada pressão, passa pelas resinas de troca iônica em sentido descendente, onde é removido na parte inferior da coluna. Quando se alcança a máxima capacidade de retenção da resina, a coluna passa por um processo de lavagem para remoção dos sólidos restantes, sendo regeneradas. A regeneração das resinas iônicas é feita com ácidos fortes, como o ácido sulfúrico, mas para regenerar resinas de trocas aniônicas, o hidróxido de sódio é o mais utilizado (ROCCA, 1993 apud HAYASHI 2001).

O processo de troca iônica oferece diversas vantagens: é ecológico, pode fornecer alta vazão de efluente tratado e tem baixo custo de manutenção. Mas junto dessas vantagens, há certas desvantagens associadas à troca iônica, tais como incrustações de sulfato de cálcio, adsorção da matéria orgânica, contaminação orgânica provocada pela resina, contaminação bacteriana e contaminação por cloro. Além disso, deve-se evitar a passagem de efluentes muito ácidos ou básicos, pois isso pode deteriorar a resina. Quando a resina atinge a exaustão (o ponto no qual todos os sítios ativos disponíveis foram substituídos), deve-se efetuar a sua regeneração (CLARK, 1995, apud FAVARON, 2004).

As resinas de troca iônica D301, D314 e D354 foram utilizadas nos trabalhos de SHI et al. (2009) para remover cromo VI de soluções aquosas, e verificou-se uma alta adsorção das resinas, chegando a aproximadamente 152, 120 e 156 mg/g para as resinas D301, D314 e D354, respectivamente, com um pH variando de 1 a 5.

2.4.4 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um processo que cria hidróxidos metálicos dentro de águas residuárias por eletrodissolução de ânodos solúveis, geralmente feitos de ferro ou alumínio (KOPARAL et al. 2002). Essa técnica utiliza corrente elétrica contínua para que ocorra uma reação de oxidação e redução através de eletrodos metálicos, propiciando a formação de hidróxidos metálicos gelatinosos que promovem a remoção dos poluentes através da coagulação.

FORNARI e colaboradores (2009) aplicaram a eletrocoagulação para o tratamento do efluente de curtume avaliando a porcentagem de redução da DQO, turbidez, sólidos totais e metais, principalmente o cromo, através do estudo o efeito da intensidade de corrente, distância dos eletrodos, pH inicial do efluente e tempo de eletrólise. Os resultados mostraram uma ótima eficiência na redução dos valores de turbidez, cromo e zinco (superior a 85%), tanto para os eletrodos de ferro quanto para os eletrodos de alumínio, o que comprovou um grande potencial de aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes de curtume.

2.4.5 Processos de separação por membranas

Algumas técnicas de separação utilizam membranas semipermeáveis para a purificação e separação de inúmeras espécies químicas, pois na maioria das vezes essas técnicas apresentam uma maior eficiência e menor custo do que os processos convencionais como, por exemplo, a precipitação química. Entre outras vantagens associadas a esse processo de separação está a obtenção do produto sem a necessidade de mudança de fase, reduzindo o consumo de energia, e a possibilidade de realizar o processo em temperaturas ambientes, permitindo a separação de soluções termos-sensíveis sem que haja degradação ou alteração química de seus constituintes (SALUM, 1998).

De uma forma geral, membrana define-se como uma interface que separa duas fases e restringe o transporte de espécies químicas. Dentro deste amplo conceito existe uma grande diversidade de membranas, com características particulares ao processo de separação aos quais são destinadas. Uma membrana pode ser homogênea ou heterogênea, sólida ou líquida, carregar íons ou possuir habilidades complexantes, apresentando espessuras que podem variar de menos de 100 nm até mais de 1 cm (STRATHMANN, 1990).

STRATHMANN (1990) afirma que o transporte de massa através da membrana pode ocorrer por difusão de moléculas individuais ou convecção, cujos mecanismos podem ser induzidos por gradientes de concentração, pressão, temperatura ou potencial elétrico.

Vários tipos de membranas têm sido desenvolvidos visando aplicabilidade industrial, sendo a nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração, osmose reversa (inversa), hemodiálise e eletrodiálise exemplos de importantes tecnologias que fazem o uso dessas. Segundo BARTSC (1996) as principais vantagens das membranas são seus baixos requisitos de energia e os fatores de separação elevadas que pode ser conseguida sob condições operacionais brandas.

2.4.5.1 Osmose inversa

Nesse processo de tratamento, o efluente passa por membranas semipermeáveis que são capazes de remover grande quantidade de sais e íons metálicos dissolvidos, extraindo-se a água pura da solução rica em concentrados dissolvidos (efluente). Para isso é utilizado um sistema com pressão acima da pressão osmótica do rejeito, cujos compartimentos são separados por uma membrana seletiva permeável (GEANKOPOLIS, 2003). O esquema de funcionamento da osmose reversa pode ser visualizado na Figura 2.4.

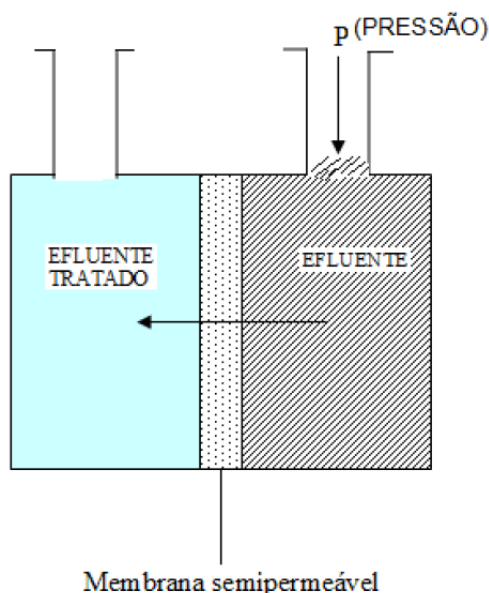


Figura 2.4- Esquema do funcionamento do processo da osmose inversa no tratamento de efluente (CLARK, VIESSMAN e HAMMER (1977) apud THEODORO (2010)).

O processo de osmose inversa apresenta como vantagens: simplicidade de operação e de projetos, baixa necessidade de manutenção, é de natureza modular, o que torna a expansão

do sistema fácil e permite a combinação com outros processos de tratamento (CHELME-AYALA et al. 2009 apud TERRA, 2014). Em comparação com os processos de troca iônica, a osmose inversa apresenta a vantagem de não ser necessária a etapa de regeneração, sendo que esse processo, além de interromper a produção, também consome uma quantidade considerável de produtos químicos. Como desvantagem, pode-se citar a utilização da pressão, que faz com que o fluxo não seja natural, além de onerar o custo de operação.

AMERI e colaboradores (2008) buscaram determinar a eficiência da osmose reversa a partir de amostras sintéticas de águas residuais com concentração inicial de cromo de 10 mg/L, pH de 6-7, temperatura de 25 °C e uma pressão aplicada de 200 psi. Neste estudo, foi alcançado uma remoção de 99% de cromo, o que mostra esse processo como uma alternativa eficaz para o tratamento de efluentes contaminados por cromo.

2.4.5.2 Ultrafiltração

A filtração é baseada na diferença de tamanhos e pode ser aplicada na separação de dois ou mais componentes de uma corrente fluida separando, convencionalmente, partículas sólidas de correntes líquidas ou gasosas. A filtração por membranas ou ultrafiltração (UF), estende essa aplicação à separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e a separação de misturas gasosas. As membranas utilizadas na UF apresentam poros na faixa de 1-100 nm e podem reter solutos com uma ampla faixa de massa molecular (THEODORO, 2010).

Esta técnica de separação acontece sob pressão até 10-12 atm e a membrana atua como uma barreira semipermeável, fazendo a retenção de partículas sólidas em suspensão, metais pesados e macromoléculas com base no tamanho do poro (KURNIAWAN et al. (2006) apud THEODORO(2010)). A Figura 2.5 esquematiza este método de separação, em que a fase 1 representa a solução a ser tratada e fase 2 representa a solução tratada sem os solutos indesejáveis.

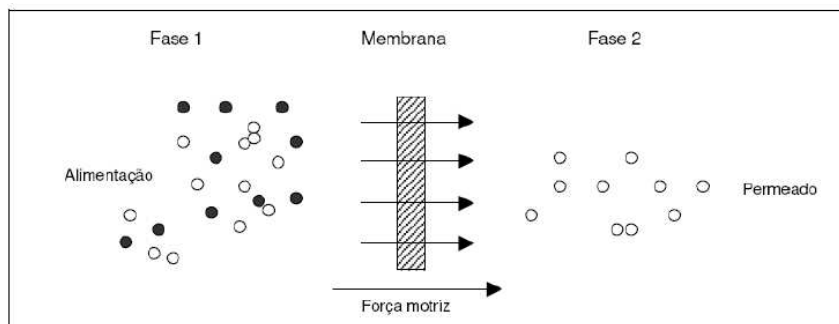


Figura 2.5-Esquema de separação por ultrafiltração (THEODORO, 2010).

2.5 Eletrodialise

A eletrodialise, que exige energia elétrica como uma força motriz, foi desenvolvida pela primeira vez para a dessalinização de soluções salinas, em particular água salobra. A produção de água potável é ainda a aplicação industrial mais importante dessa técnica, mas também tem sido amplamente utilizada no setor alimentício na desmineralização do soro de queijo, na remoção da acidez de suco de frutas, na preparação de soluções isotônicas e na estabilização do vinho (VÁSQUEZ-GARZÓN et al. 2011). Esta técnica de separação por membranas apresenta o seu uso em expansão no tratamento de efluentes industriais; pois esse processo pode recuperar sais de metais pesados como o Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Cu^{+2} , Cd^{+2} (DALLA COSTA, 1996; MARDER, 2002; ARRUDA, 2003).

2.5.1. Definição e princípios de funcionamento

Eletrodialise (ED) é um processo de separação por membrana com base na migração seletiva de íons de soluções aquosas através de membranas de troca iônica, como resultado de uma força eletrostática gerada por um campo elétrico. Esse transporte faz com que duas novas soluções se formem: uma mais diluída e outra mais concentrada do que a original (BIRKETT, 1978; GENDERS, 1992).

A separação dos íons é estreitamente relacionada com algumas características da membrana de troca iônica, especialmente a sua permeabilidade seletiva. A direção do transporte e taxa de cada íon depende, além de outros fatores, da tensão aplicada, da carga, mobilidade e concentração do mesmo.

Um arranjo típico de células de ED consiste de uma série membranas aniônicas e catiônicas dispostas em um padrão alternado, tipo filtro prensa, entre um ânodo e um cátodo de modo a formar células individuais por onde circula a solução a ser tratada (RAUTENBACH, 1988; GERING, 1988). Se uma solução iônica é bombeada através destas células e um potencial elétrico é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, os cátions positivamente carregados migram para o cátodo, que está carregado negativamente, e os ânions negativamente carregados para o ânodo, que está com carga positiva.

Os cátions passam facilmente através das membranas catiônicas, mas são retidos pelas membranas aniônicas. Da mesma forma os ânions carregados negativamente passam através das membranas aniônicas e são retidos pelas membranas catiônicas (RODRIGUES et

al, 2008). Um esquema simplificado do processo pode ser visto na Figura 2.6, sendo que M^+ representa os cátions e X^- os ânions.

Nos compartimentos dos eletrodos circula uma solução salina chamada de eletrólito, a qual não se mistura com as outras duas (diluída e concentrada), o que não torna necessário a utilização das mesmas espécies iônicas da alimentação. Uma recomendação é não usar sais com Cl^- , evitando assim a formação do gás cloro (Cl_2) (GALUCHI, 2010).

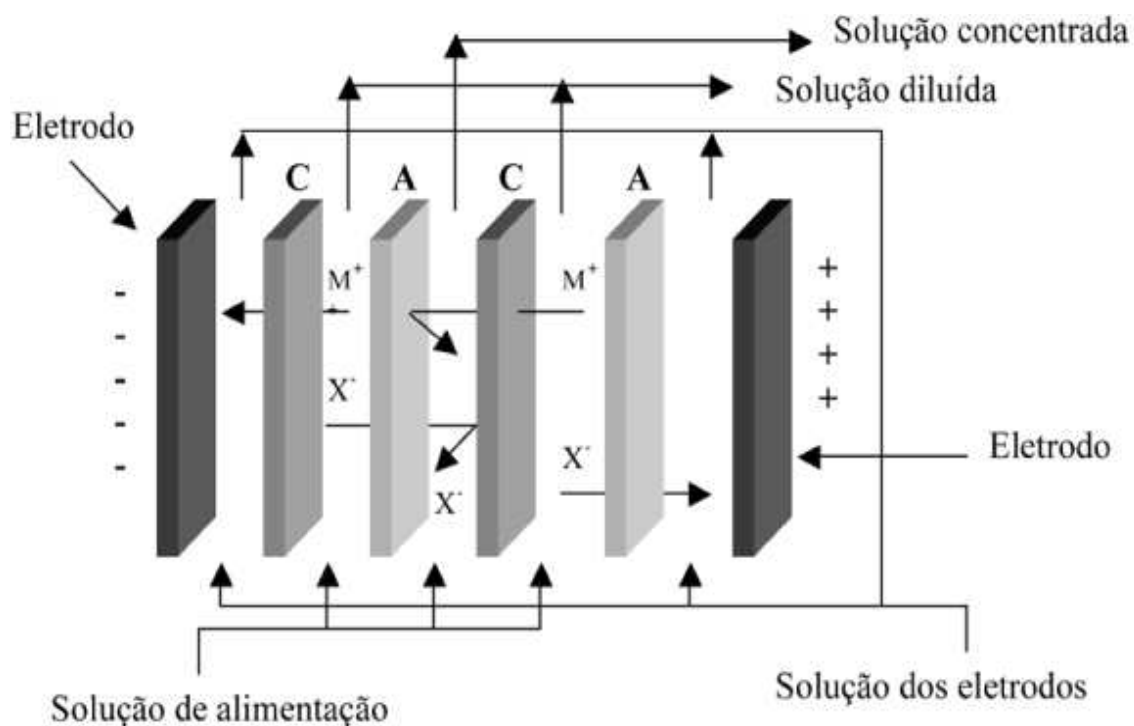


Figura 2.6- Representação do processo de eletrodialise (AMORIM et al, 2005).

Um *stack* de eletrodialise é composto de quatro compartimentos distintos segundo GERING e SCAMEHORN (1988). O católito é o local em que ocorre a reação catódica, no anólito ocorre a reação anódica, o concentrado (a) é o local em que a concentração aumenta e no diluído (a) em que a concentração diminui.

O principal objetivo da ED é tratar grandes volumes de efluentes, gerando como resíduo desse processo um pequeno volume de solução concentrada em íons tóxicos para posterior tratamento como, por exemplo, precipitação química. Uma das grandes vantagens da eletrodialise é que a operação da unidade acontece em condições normais de temperatura e pressão, ou seja, exige condições mais brandas quando comparado a outras técnicas de separação como, por exemplo, osmose inversa.

2.5.2 Espaçadores

As correntes de alimentação (solução diluída) e a solução concentrada circulam pelo empilhamento de membranas através dos espaçadores, que tem a função de manter a distância apropriada entre as membranas. Esses são feitos de materiais poliméricos, normalmente tem a espessura que varia de 0,5 a 2,0 mm e podem apresentar diferentes formatos, o que altera a turbulência no sistema (GALUCHI, 2010).

2.5.3 Parâmetros de avaliação da eletrodialise

2.5.3.1 Membranas íon-seletivas

Segundo JACKSON e colaboradores. (1971) membranas íon-seletivas são sistemas sólidos eletrocarregados quimicamente ou fisicamente através da fixação das cargas em matrizes poliméricas por reações de reticulação em polímeros não funcionalizados, ou seja, são resinas de troca iônica em forma laminar que apresentam a característica de diferenciar entre a permeação ou migração de uma substância, através da carga que esta substância apresenta.

As membranas íon-seletivas utilizadas nos processos de eletrodialise são capazes de permitir ou impedir a permeação de uma substância dependendo da carga que esta substância possui. Estas membranas, que são polímeros com ligações cruzadas, apresentam poros de tamanho muito pequeno (de nível molecular), sendo que no interior destes poros encontram-se grupos funcionais positivos ou negativos ligados quimicamente à matriz polimérica. Estes grupos fazem com que as paredes internas dos poros da membrana apresentem cargas elétricas, de modo que ocorra uma interação eletrostática entre estas cargas fixas e os íons que estão na solução. Dependendo do íon ligado à membrana, essa pode ser seletiva a ânions (aniônicas) que contém grupos funcionais carregados positivamente como, por exemplo, NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ , R_3P^+ e R_2S^+ , ou seletiva a cátions (catiônicas), que contém grupos funcionais carregados negativamente como AsO_3^{2-} , COO^- , PO_3^{2-} , SO_3^- , HPO_2^- e SeO_3^- (NOBLE e STERN, 1995).

A Figura 2.7 mostra que em uma membrana catiônica os ânions fixos estão em equilíbrio elétrico com os cátions móveis (contra-íons) nos interstícios do polímero. Em contrapartida, os ânions móveis (co-íons) são excluídos da matriz polimérica devido à sua carga elétrica, que é igual a dos íons fixos, o que faz com que a membrana catiônica permita a

passagem apenas de cátions. A membrana aniônica, ao contrário, exclui os cátions e é permeável somente aos ânions (NOBLE e STERN, 1995).

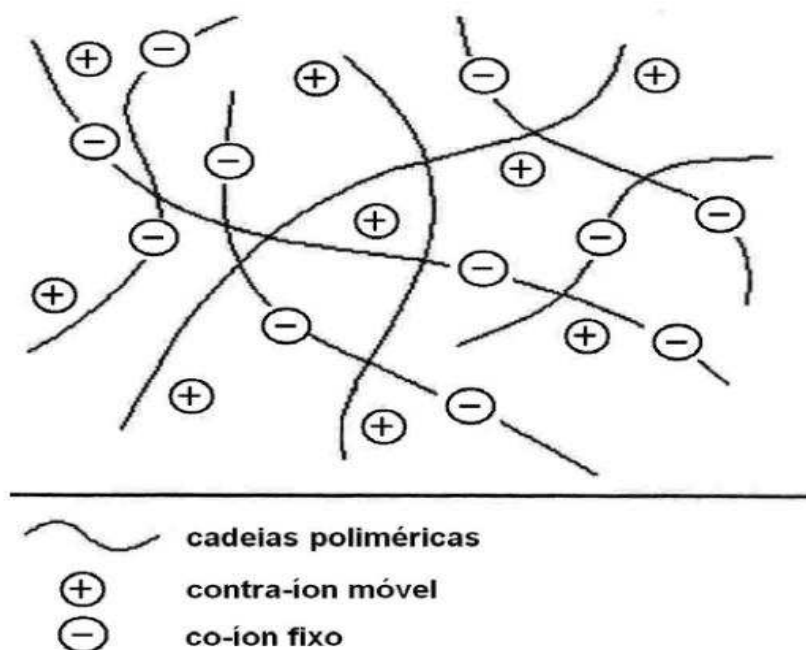


Figura 2.7- Estrutura genérica e esquemática de uma membrana íon-seletiva catiônica (NOBLE e STERN, 1995).

O Quadro 2.2 mostra resumidamente esta característica íon seletiva das membranas aniônicas e catiônicas:

Quadro 2.2-Diferença entre os tipos de membranas utilizadas em eletrodialise

| Membrana | Carga do íon fixo na matriz polimérica membrana | Íons permeados | Íons retidos |
|-----------|--|----------------|--------------|
| Catiônica | Negativa | Cátions | Ânions |
| Aniônica | Positiva | Ânions | Cátions |

A escolha da melhor membrana para a ED deve levar em consideração algumas propriedades como, por exemplo:

- Alta permeseletividade iônica: refere-se à capacidade que a membrana possui de deixar passar alguns íons mais facilmente que outros; uma membrana trocadora

de íons deve ser altamente permeável aos contra íons, mas deve ser impermeável aos co-íons (SATA et al., 1997).

- b) Alta resistência química: as membranas devem ser estáveis a diversos produtos químicos na faixa de pH de 0 a 14, e na presença de agentes oxidantes.
- c) Baixa resistência elétrica: o consumo de energia na ED está diretamente ligada a essa característica, pois quanto menor a resistência elétrica à passagem de íons, menor é o consumo de energia do processo.
- d) Baixa difusão de água: a estrutura morfológica da membrana deve garantir que não seja possível a passagem de água e íons através dela por difusão.
- e) Alta resistência mecânica e estabilidade dimensional: a caracterização mecânica das membranas íon-seletivas inclui a determinação da espessura, inchamento, estabilidade dimensional, tensão de deformação e permeabilidade hidráulica. Segundo NAYLOR (1996), a capacidade de inchamento da membrana determina não somente a estabilidade dimensional, mas também afeta a seletividade, resistência elétrica e permeabilidade hidráulica. O inchamento da membrana depende da natureza do material polimérico, da capacidade de troca iônica e da densidade de ligações cruzadas. Medidas de permeabilidade hidráulica fornecem informações sobre o transporte de componentes através da membrana, tendo a pressão hidrostática como força motriz. A presença de micro furos, em uma membrana íon seletiva não somente aumenta a permeabilidade hidráulica, mas invalida sua aplicação.

2.5.3.2 Resistência elétrica do sistema de eletrodialise

De acordo com GALUCHI (2010), a resistência elétrica do empilhamento, também conhecida como resistência aparente, é resultante das resistências oferecidas pelas soluções e pelas membranas, conforme mostra Equação (2.6):

$$R_{emp} = R_{membranas} + R_{solução} \quad (2.6)$$

Sendo que:

$$R_{emp} = \frac{U.A_{memb}}{N.I} \quad (2.7)$$

$$R_{solução} = \frac{1}{\Lambda_d.e.N_d} + \frac{1}{\Lambda_c.e.N_c} \quad (2.8)$$

Em que R_{emp} [Ω], R_{memb} [Ω], $R_{\text{solução}}$ [Ω] são as resistências elétricas do empilhamento, das soluções e das membranas, respectivamente. U [V], I [A] e N' é a diferença de potencial entre os dois eletrodos, corrente elétrica e número de pares de membranas, respectivamente. A_{memb} [m^2], e [cm], Λ [$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$] e N representam a área da secção transversal do empilhamento (área útil), a espessura dos espaçadores, a condutividade da solução e a quantidade de espaçadores, respectivamente.

Em processos do tipo batelada, a concentração da espécie iônica da alimentação reduz com o passar do tempo. Logo, se a R_{emp} varia e o potencial (U) é constante, a densidade de corrente (i), conforme mostra Equação 2.9, também sofre variação:

$$i = \frac{I}{A_{\text{memb}}} \quad (2.9)$$

As espécies de eletrólitos presentes, bem como a concentração dessas, a temperatura e espessura da membrana são fatores que influenciam nas resistências elétricas das membranas íon-seletivas.

GERING e SCAMEHORN (1988) mostraram que as resistências das soluções diluída e concentrada dependem do tipo e concentração dos eletrólitos, temperatura da solução e espessura dos compartimentos da solução. As resistências das membranas são normalmente a menor contribuição da resistência total do empilhamento, mas podem aumentar em significância se a resistência do diluído e do concentrado é baixa, devido à alta concentração de espécies iônicas. As resistências das soluções diluídas, concentradas e das membranas aumentam se for verificada a presença de moléculas orgânicas pesadas, que causam um impedimento no fluxo de corrente.

2.5.3.3 Extração percentual

A extração percentual refere-se à remoção de cada espécie iônica de uma solução tratada pela técnica de eletrodialise (Equação 2.10), sendo função da corrente aplicada durante o processo de eletrodialise (VALERDI-PÉRES et al., 2001):

$$E_p(\%) = \frac{c_f - c_i}{c_i} \times 100 \quad (2.10)$$

Em que E_p é a extração percentual (%), C_i é a concentração do íon considerado no compartimento da solução diluída no tempo zero e C_f é a concentração do íon considerado no compartimento da solução diluída no tempo final.

O aumento da extração de íons pela eletrodialise pode ser obtido pelo aumento da densidade de corrente, desde que não se atinja a densidade de corrente limite. Entretanto o consumo de energia também vai aumentar.

2.5.3.4 Polarização por concentração e corrente limite

Polarização por concentração refere-se à escassez de íons na superfície das membranas que provoca um aumento brusco na queda da tensão na região da camada limite. A corrente limite (I_{lim}) ocorre quando a concentração de íons na superfície das membranas do lado da alimentação tende a zero.

Quando uma membrana íon-seletiva é colocada entre duas soluções, a curva dos valores da densidade de corrente versus potencial elétrico é composta de três regiões distintas que permitem identificar a ocorrência de polarização por concentração e a densidade de corrente limite (TANAKA, 1991; TAKY et al., 1992), conforme mostra a Figura 2.8.

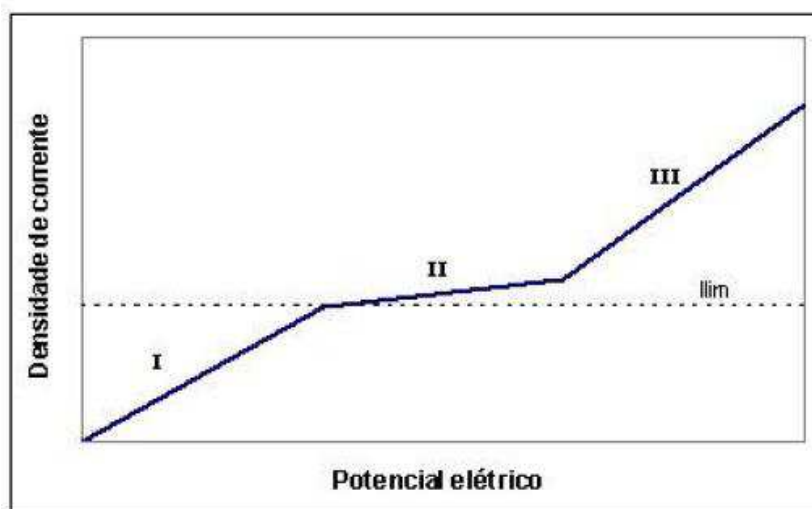


Figura 2.8-Densidade de corrente para potencial aplicado sobre empilhamento (GALUCHI, 2010).

De acordo com GALUCHI (2010), essas três regiões podem ser conhecidas da seguinte maneira:

- Região I – caracterizada por uma variação ôhmica da densidade de corrente versus o potencial. Este comportamento pode ser analisado sob a suposição de que um estado de quase equilíbrio é mantido na interface membrana/solução, ocorrendo um acúmulo de íons na superfície da mesma.
- Região II – a corrente varia ligeiramente com a voltagem. Há a estabilidade da corrente na interface membrana/solução, enquanto o potencial aumenta. Tal fato é uma consequência da polarização por transferência de massa: a concentração das espécies iônicas cruzando a membrana tende a zero na camada limite.
- Região III – caracterizada pelo aumento da densidade de corrente que pode ser atribuída à condução da corrente pelas espécies iônicas H^+ e OH^- , formadas pela dissociação da água.

As plantas de ED devem operar na Região I, aonde íons chegam a superfície das membranas em maior quantidade do que atravessam as mesmas. Para garantir a operação de uma planta de eletrodialise nessa região, recomenda-se aplicar no processo no máximo 80% da corrente limite (GALUCHI, 2010).

A determinação da corrente limite a partir da curva potencial elétrico versus densidade de corrente nem sempre é clara e por causa disso, vários métodos foram desenvolvidos com a finalidade de determinar o valor da I_{lim} para células de eletrodialise. COWAN e BROW (1959) recomendam traçar a curva da relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente ($1/I$), como na Figura 2.9.

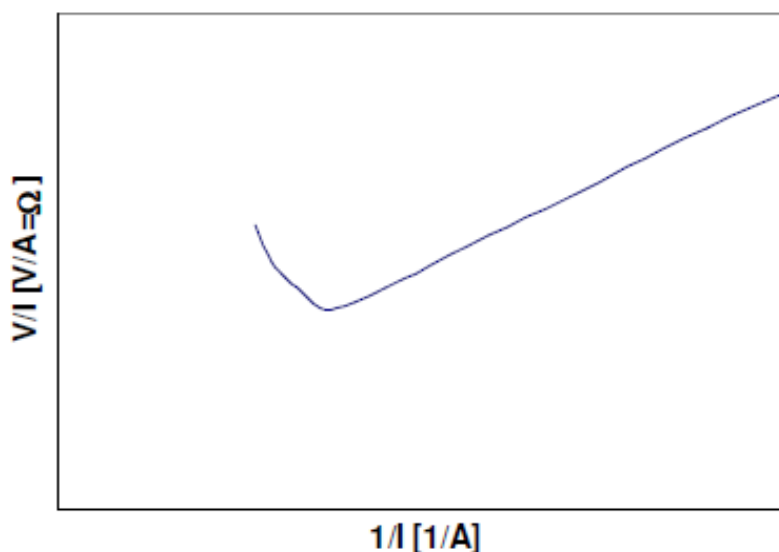


Figura 2.9-Curva proposta por Cowan & Brown, 1959 apud Galuchi (2010).

No método de COWAN e BROWN (1959) a corrente é aumentada ponto a ponto, em incrementos pequenos. A curva tem um comportamento qualitativo linear inversamente proporcional até o ponto em que começa a ocorrer a polarização por concentração. O valor de corrente que corresponde ao ponto de inflexão da curva é adotado como o valor da corrente limite (SEQUEIRA, 1994).

Segundo PROENÇA (2009), uma maneira de minimizar ou evitar a polarização é utilizar espaçadores entre as membranas, os quais são constituídos de material inerte e geometria específica de modo a promover um fluxo turbulento na solução, o que resulta numa compressão da camada limite, o que minimiza a redução do fluxo.

2.5.3.5 Rendimento Columbiométrico (η)

Segundo ROUX-DE BALMANN e CASEMOND (1997) apud GALUCHI (2010), rendimento columbiométrico (ou de Faraday) é a fração da corrente elétrica aplicada sobre o empilhamento que, efetivamente, participa do transporte de íons da alimentação para a solução concentrada. Numericamente pode ser representado pela Equação (2.11):

$$\eta = \frac{J_s}{i/\tau} \quad (2.11)$$

$$J_s = \frac{C_f.V_f - C_i.V_i}{\Delta t.N.A_{memb}} \quad (2.12)$$

Em que J_s é o fluxo molar de sal [$\text{Mol}/(\text{s}.\text{cm}^2)$], i é a densidade de corrente [A/cm^2], τ é a constante de Faraday, C_f é a concentração de sal no instante final, C_i é a concentração de sal no instante inicial, V_f é o volume de solução concentrada no instante final, V_i é o volume de solução concentrada no instante inicial, Δt é a variação no tempo, N é o número de pares de membranas e A_{memb} é a área da secção transversal de uma membrana.

De acordo com ARRUDA (2003), em um sistema de eletrodialise, segundo a Lei de Faraday, a passagem de 96.500 ampères (A) de corrente elétrica em 1 segundo (s) transferirá 1 equivalente-grama do sal. A quantidade de $96.500 \text{ A}.\text{s}^{-1}$ recebe a denominação de Faraday. Assim, a Lei de Faraday é a base de cálculo da quantidade de corrente elétrica em um sistema de eletrodialise para a transferência de uma determinada quantidade de sais.

2.5.3.6 Consumo energético

Estudos conduzidos com JUCÁ e CARVALHO (2004) sobre o dimensionamento de uma planta de eletrodialise comprovaram que, de maneira geral, a concentração de íons é diretamente proporcional ao consumo de energia gasto para remoção, ou seja, quanto maior a concentração de íons da alimentação maior será o consumo energético.

2.5.4 Limitações do processo

O emprego da eletrodialise deve atender a algumas condições para aumentar a eficiência do processo (AUDINOS, 1992), tais como:

- Devem ser usadas soluções aquosas, porém, contaminação com pequenas quantidades de solventes orgânicos são toleráveis;
- Deve haver cuidado com a precipitação e acúmulo de hidróxidos ou sais insolúveis (*scaling*), pois pode acontecer de ocorrer o entupimento dos poros da membrana ocasionados por resíduos de materiais orgânicos ou por precipitação química de sais de baixa solubilidade que se deposita sobre a membrana. Métodos de pré-tratamento dessas membranas com carvão ativado, precedido por precipitação química e filtração, ajudam a reduzir a interrupção desses poros;
- O pH das soluções próximo ao neutro assegura maior duração do uso das membranas;
- Oxidantes fortes devem ser evitados, uma vez que podem danificar as membranas ou diminuir a sua vida útil;
- A quantidade de sólidos suspensos deve, preferencialmente, ser menor que 1 ppm e o tamanho das partículas não deve exceder 5 µm;
- Eletrólitos orgânicos de alto peso molecular devem ser controlados, pois podem causar *fouling* nas membranas;
- A temperatura deve ser menor que 60 °C, dependendo da composição das membranas.

2.5.4.1 *Fouling* das membranas

Esse fenômeno pode ser definido como uma deposição irreversível de partículas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas e sais na membrana devido ao impedimento

dessas partículas de penetrar nos poros das membranas, o que provoca o acúmulo dessas na superfície das mesmas bloqueando os poros. Este acúmulo de partículas acarreta um declínio no fluxo de transporte dos eletrólitos e um aumento da resistência das membranas, elevando o consumo de energia do processo (STREIT, 2011).

STREIT (2011) sugere que as alternativas mais comuns para minimizar este problema do *fouling* são o pré-tratamento da solução de alimentação, limpezas químicas, elétrica, mecânica e/ou hidráulica, sendo necessário interromper o processo para o procedimento de limpeza das membranas. Antigamente, a limpeza física era bastante utilizada como, por exemplo, inversão do fluxo do sistema e enxágue com água, mas devido à ineficiência desse método isolado viu-se como oportunidade de melhoria a combinação da limpeza física com a química.

A limpeza química é um dos mais importantes métodos para a redução do *fouling* com reagentes químicos sendo empregados separadamente ou combinados. A concentração do reagente o tempo de limpeza são importantes com relação à resistência química da membrana e os reagentes mais comuns para essa finalidade são os ácidos (fortes ou fracos, ex: H_2SO_4 , HNO_3), os álcalis (NaOH), detergentes não iônicos e alcalinos e desinfetantes (H_2O_2 e NaOCl). O fator determinante para a escolha da melhor opção é a preservação das características físicas e químicas das membranas, de maneira que esta limpeza química não tenha um impacto na diminuição da sua vida útil (PROENÇA, 2009).

2.5.4.2 *Scaling* das membranas

O scaling é a precipitação de eletrólitos dentro ou na superfície da membrana, devido a um excesso local no produto de solubilidade, resultando numa diminuição de sua área efetiva. Este problema pode ser resultado de operações acima da corrente limite, as quais causam dissociação da água e, conseqüentemente, mudanças no pH (PROENÇA, 2009).

2.6 Trabalhos realizados para tratamento de efluentes com eletrodialise e/ou contaminados com cromo

Em 2006, STREIT investigou a possibilidade de utilizar um novo conceito de tecnologias (tecnologias mais limpas) no tratamento de efluentes de curtume, empregando-se um processo integrado que consistia na fotoeletrooxidação (FEO) da matéria orgânica, seguida da eletrodialise. Os ensaios foram realizados num reator piloto de fotoeletrooxidação,

com o ânodo e o cátodo de titânio recoberto com óxido. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de 400W. Nos experimentos de ED foi utilizada uma planta piloto Tecnoimpianti com ânodo e cátodo de titânio platinizados. As membranas empregadas foram as Selemion AMV e CMT com área efetiva de 172 cm². Os resultados obtidos pelo autor com a associação destas tecnologias ao tratamento convencional de efluentes de curtume mostraram uma redução de mais de 87% nos parâmetros avaliados, como DQO, DBO₅ e sólidos totais. Além disso, a água após a ED voltou ao processo produtivo como água de reuso e o couro produzido por ela apresentou características (cor, maciez, etc.) bem próximos ao do couro produzido com água de abastecimento.

RODRIGUES e colaboradores (2008) realizaram um estudo com o objetivo de avaliar o tratamento eletroquímico de efluentes de curtume, aplicando nesses a oxidação fotoeletroquímica (PEO) e a eletrodiálise. Os resultados obtidos indicaram uma notável eficiência de remoção de mais de 98,5% para todas as espécies de íons presentes nos efluentes, sendo que o efluente tratado com técnicas combinadas PEO e ED apresentou valores muito semelhantes para o mesmo parâmetro como os apresentados por água de alimentação normal.

PROENÇA (2009) desenvolveu membranas de polímeros condutores com polímeros convencionais e avaliou o transporte iônico através das mesmas mediante o uso da eletrodiálise, comparando com o transporte iônico da membrana Selemion CMT, visando o emprego da técnica como tecnologia limpa nas indústrias de galvanoplastia. A análise dos resultados da extração de Na⁺ das membranas obtidas através dos ensaios de eletrodiálise mostrou que as membranas produzidas apresentaram uma extração de sódio aproximadamente 31% maior quando comparado com a remoção feita pela membrana Selemion CMT.

STREIT (2011) estudou a aplicação das técnicas de nanofiltração (NF) e eletrodiálise (ED) no tratamento de efluentes de curtume que realizavam curtimento vegetal, sendo a NF empregada para separar a fração orgânica (proteína, taninos e outros) e permitir a aplicação da ED para a remoção dos sais presentes na fração inorgânica do efluente, com o objetivo de possibilitar o cumprimento da legislação e o reuso de água no processo produtivo. Verificou-se que a técnica de nanofiltração apresentou a versatilidade para reter matéria orgânica, servindo como pré-tratamento para a aplicação da eletrodiálise, que por sua vez, apresenta uma maior extração percentual quando a solução possui menor teor de matéria orgânica. Na ED, o processo de limpeza das membranas aumentou a extração percentual em relação à membrana usada para todos os íons investigados e restabeleceu parte da corrente limite. Além

disso, o comportamento linear na remoção dos íons em função do tempo indicou a possibilidade de se atingir os limites estabelecidos pela legislação, sendo capaz de produzir água em condições para o reuso nas etapas mais críticas do processo produtivo de curtumes.

LELES et al. (2011) pesquisaram a biorremoção do Cr (VI) e do carbono orgânico total (TOC) em um sistema composto de filtro anaeróbio e biofiltro submerso com aeração intermitente usando cultura mista de microrganismos oriundos de lama contaminada. Para uma concentração inicial de cromo hexavalente de 137,35 mg/L atingiu-se no filtro anaeróbio uma biorremoção de 85,23%. As condições ótimas para a remoção de TOC foi de 4 a 8 g/L de acetato de sódio, maior que 0,8 g/L de cloreto de amônio e de 60 a 100 mg/L de Cr (VI). Os resultados do estudo revelaram que cloreto de amônio teve um efeito mais significativo sob a remoção do TOC. Além disso, atingiu-se 100% de remoção de Cr (VI) e cromo total na saída do reator aeróbio, e em relação ao TOC foram alcançadas remoções de 80 e 87% nos reatores anaeróbio e aeróbios para 130 e 142 h de operação, respectivamente. A concentração celular nos dois reatores permaneceu praticamente constante durante todo o período de estudo.

TERRA (2014) analisou o comportamento de uma cultura mista sob a ação de um campo magnético no tratamento de efluentes contaminados com cromo hexavalente, sendo o campo magnético gerado por uma corrente elétrica que percorria um condutor e produziu um campo magnético ao redor do condutor, tendo o mesmo comportamento de um ímã. Avaliou-se a remoção pela cultura mista aplicando-se o campo em diferentes frequências (2, 5 e 10 Hz), sendo a concentração inicial de cromo (VI) de 150 mg/L. Os melhores resultados foram obtidos com aplicação do campo de 5 Hz, removendo 100% de todo cromo hexavalente e cromo total do efluente após 2 horas de experimento. Não foi observado redução no estado de oxidação do cromo hexavalente e a biodegradação da matéria orgânica ficou acima de 86,71%.

MOURA et (2014) avaliaram a influência de campo eletromagnético na redução de Cr (VI), e remoção de Cr total e demanda química de oxigênio (DQO) em reatores batelada usando cultura mista de microrganismos presentes em efluentes industriais. Os experimentos de biorredução foram feitos com várias concentrações iniciais de cromo (VI) (50, 100, 150 e 200 mg/L) com diferentes volumes iniciais de efluentes (300, 500 e 1000 mL). Para concentração inicial de Cr (VI) de 100 mg/L em 500 mL de efluente e frequência de 5 Hz, a biorredução do Cr(VI) foi de 100 % após 8 horas de operação, mas remoção do cromo total de apenas 38%. Para 1000 mL de efluente, o tempo necessário para os mesmos resultados foram

14 hs. Quando concentrações superiores a 100 mg/L foram utilizadas na ausência de campo eletromagnético não se obteve a mesma eficiência de biorredução. Na frequência do campo foi maior que 5 Hz, observou-se morte celular.

CRISOSTOMO et al. (2016) avaliou o desempenho do sistema de biorreatores híbridos sequenciais, sem aeração e com aeração intermitente, na remoção de Cromo (VI), Cromo Total, Carbono Orgânico Total (COT) de um meio sintético (afluente) contendo Cr (VI) usando como inóculo nos biorreatores culturas mistas de microrganismos originária de lodo industrial, previamente adaptadas, e como fonte de Cr (VI), o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Foram realizados três ensaios cinéticos, nas concentrações iniciais de cromo hexavalente de 80, 120 e 150 mg/L. Após cada cinética, avaliou-se a remoção durante a regeneração dos biorreatores, com o mesmo efluente, porém sem cromo. Para a cinética com concentração de 80 mg/L de Cr (VI), os resultados mostraram que após 600 horas de operação não ocorreu a saturação dos biorreatores, obtendo-se 87% de remoção global de Cr (VI) e 62% de Cromo Total. Para as cinéticas de 120 e 150 mg/L, dentro do tempo de operação estudado, apenas o biorreator não aerado atingiu a saturação, após 228 e 216 horas de operação, respectivamente. As remoções de cromo foram satisfatórias em todas as concentrações estudadas. Na regeneração, verificou-se, em todos os ensaios realizados, que a concentração de cromo na saída dos biorreatores tornou-se praticamente nula em no máximo 72 h de operação.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Fonte de Cr (III)

Nos experimentos realizados no presente estudo, foi utilizado como fonte de cromo trivalente o sulfato de cromo (III) básico PA ($\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$) da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. A proporção utilizada para obter 1 mg/L de Cr (III) foi de 3,48 mg/L de $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2$, conforme pode ser visto abaixo:

- Massa molecular $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2 \sim 722,5$ g/mol
- Massa molecular de Cr no composto sulfato de cromo (III) ~ 208 g/mol

$$\text{Fator } \text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2 / \text{Cr}_4 = 722,5 / 208 \sim 3,48$$

O íon encontrado na dissociação, em meio aquoso, do sulfato de cromo (III) básico PA é o Cr^{3+} , ou seja, se encontra no meio como cátion.

3.2 Fonte de Cr (VI)

Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) PA, da marca Vetec Química Fina Ltda, foi utilizado como fonte de cromo hexavalente nos experimentos realizados. A proporção usada de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para obter 1 mg/L de Cr (VI) foi de 2,83 mg/L, pois:

- Massa molecular $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \sim 294,2$ g/mol
- Massa molecular de Cr no composto dicromato de potássio ~ 104 g/mol

$$\text{Fator } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{Cr}_2 = 294,2 / 104 \sim 2,83$$

O íon encontrado na dissociação, em meio aquoso, do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ou seja, se encontra no meio como ânion, apesar do cromo contido nele possuir valência +6.

3.3 Efluentes sintéticos

O efluente sintético para a alimentação do sistema de eletrodialise foi preparado pela dissolução em água destilada dos nutrientes contidos no meio de manutenção apresentado na Tabela 3.1 (CRISOSTOMO et al., 2016), com a adição de dicromato de potássio ou sulfato de cromo III nas condições de simulação de um efluente de curtume.

Tabela 3.1-Composição do meio de cultura.

| Reagentes | [g/L] |
|---|-------|
| NH ₄ Cl | 1,000 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 0,200 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 0,001 |
| CH ₃ COONa.3H ₂ O | 6,000 |
| K ₂ HPO ₄ | 0,500 |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 0,001 |
| Levedura Cervejeira Residual | 0,500 |

Fonte: CRISOSTOMO et al. (2016).

Optou-se por trabalhar com um efluente sintético para aumentar a vida útil das membranas, pois não ocorreria crescimento de microrganismos dentro da unidade de eletrodialise. Essa medida foi tomada porque não se conhecia perfeitamente o mecanismo de funcionamento do sistema nem a limpeza apropriada para o mesmo.

3.3.1 Condições iniciais

Os efluentes sintéticos usados neste trabalho tiveram as concentrações iniciais de 10, 65 e 100 mg/L de Cr (VI), as quais foram as condições finais, após 144 horas de operação, do primeiro biorreator anaeróbio de um sistema de biorreatores híbridos sequenciais estudados por CRISOSTOMO et al. (2016). Quando uma margem de segurança era necessária a concentração máxima de cromo hexavalente aplicada foi 150 mg/L, ou seja, 50% a mais em relação a máxima concentração encontrada na saída por esse autor. Além disso, em todos os ensaios a temperatura usada foi ambiente, ou seja, 25±°C.

3.4 Montagem do sistema de eletrodiálise

3.4.1 Célula eletrolítica

Foi utilizada nos experimentos uma célula com dois compartimentos produzida pela indústria alemã PCCEll GmbHAs do tipo PCCEll ED 64 0 02, com o fluxo das soluções utilizadas realizado por bombas centrífugas. Os eletrodos eram de titânio, revestidos de platina e irídio e toda a estrutura da célula eletrolítica de polipropileno. Nesta célula, entre o compartimento catódico e anódico, foram colocadas as membranas aniônicas e catiônicas dispostas alternadamente e separadas por espaçadores (Figura 3.1).



Figura 3.1-Célula eletrolítica PCCEll ED 64 0 02.

Utilizou-se célula de dois compartimentos para avaliar o comportamento do potencial e da resistência total da célula de eletrodiálise e das membranas utilizadas por ser mais eficiente, pois evita a deposição de metais sobre o cátodo (ROCZANSKI, 2006).

3.4.2 Membranas íon seletivas

O modelo de célula eletrolítica utilizado possuía dez pares de membranas, sendo composto por dez membranas aniônicas, onze catiônicas, dez espaçadores de solução concentrada e dez espaçadores de solução diluída.

Os pares de membranas foram do modelo ED 64 0 02 010, sendo as dez membranas aniônicas do tipo PC-SA e as catiônicas dos tipos PC-SK e PC-SC, sendo nove e duas de

cada, respectivamente. Todas as membranas eram de polietileno. A Tabela 3.2 mostra as características das membranas empregadas.

Tabela 3.2- Características das membranas usadas.

| | Membranas | | |
|--|-----------|-----------|-----------|
| | PC-SK | PC-SA | PC-SC |
| Tamanho da membrana (mm x mm) | 110 x 110 | 110 x 110 | 110 x 110 |
| Área total da membrana (cm ²) | 121 | 121 | 121 |
| Área útil da membrana (cm ²) | 64 | 64 | 64 |
| Espessura (µm) | 90-130 | 90-130 | 90-130 |
| Capacidade de troca iônica (meq/g) | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| Estabilidade térmica (máxima temperatura, °C) | 60 | 60 | 80 |
| Estabilidade química (intervalo de pH) | 0-9 | 0-9 | 0-12 |
| Permeabilidade | >0,95 | > 0,93 | > 0,92 |

Fonte: Manual de manutenção e operação da PCCell ED 64 0 02.

3.4.3 Unidade de eletrodialise

Os acessórios como tanques de solução, bombas, fonte elétrica, medidores de vazão e válvulas foram dimensionados após a aquisição da célula eletrolítica. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 3.2, o qual foi baseado no manual fornecido pelo fabricante do sistema de membranas.

Seguindo orientações do fabricante, a vazão da solução diluída e concentrada a que o sistema de ED pode ser submetido deveria variar de 40-80 L/h. O máximo potencial elétrico aplicável foi de 2V por par de membrana até 30V (continuamente) e até 5 A de corrente elétrica contínua, mas a máxima voltagem da fonte utilizada foi 60V.

Os tanques, medidores de vazão, tubulações e válvulas foram de plástico afim de evitar a oxidação e a corrosão desses acessórios devido a salinidade das soluções.

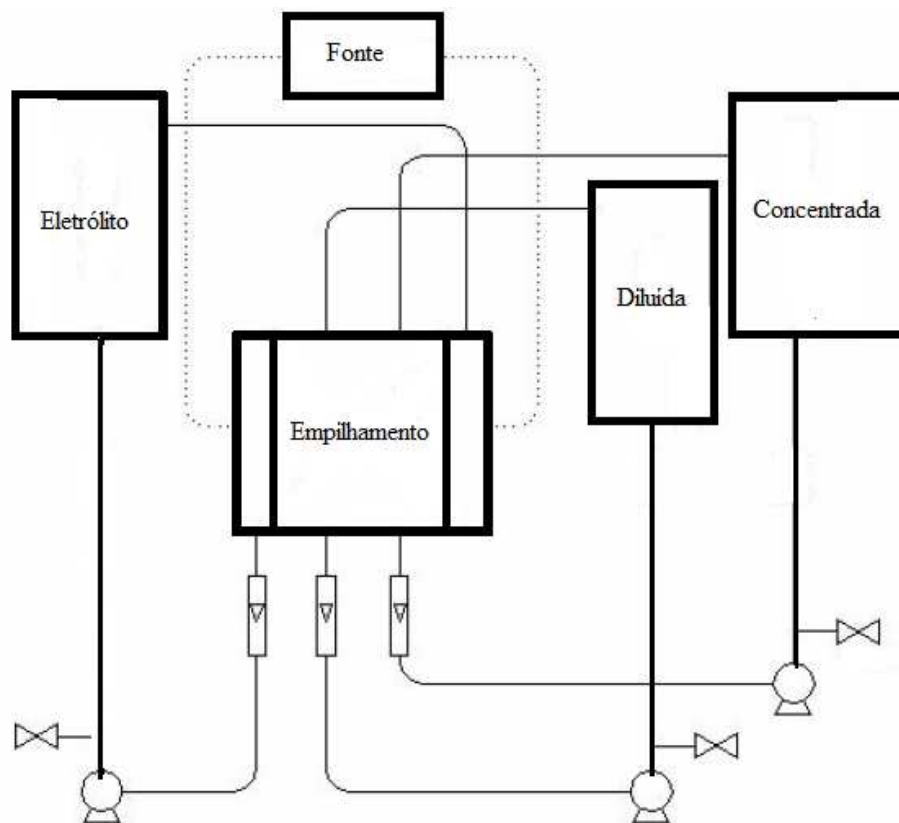


Figura 3.2- Fluxograma do processo de eletrodialise (Adaptado GALUCHI, 2010).

A unidade piloto do Núcleo de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química (NUCBIO) da UFU pode ser vista na Figura 3.3 e na Tabela 3.3 tem-se o rol de componentes que fazem parte da mesma. Todo o dimensionamento, escolha dos componentes, montagem da célula eletrolítica e da unidade de eletrodialise foi feita por pesquisadores do NUCBIO, que utilizaram como referência de metodologia o trabalho desenvolvido por GALUCHI (2010).

Na Figura 3.3, o primeiro tanque ao lado esquerdo armazena a solução eletrolítica, necessária para manter a diferença de potencial (ddp) entre os dois eletrodos. O tanque do meio recebeu a alimentação, ou o efluente sintético a ser tratado, chamada também de solução diluída (os íons vão migrar dessa solução para a membrana ou para outra solução, ficando “pobre” em íons). O último tanque do lado esquerdo, ou primeiro do lado direito, recebeu a solução concentrada, ou seja, aquela que será concentrada de íons quando as membranas íons seletivas já tiverem saturadas. A célula eletrolítica, ou seja, onde tem-se o empilhamento das membranas íons seletivas, é o componente em destaque (circulado) na Figura 3.3



Figura 3.3- Unidade experimental

Tabela 3.3- Componentes da unidade de eletrodialise.

| Componente | Característica |
|----------------|--|
| Fonte elétrica | Atten Instruments, modelo TPR 6010S (0 a 60 V, 0~10 A) |
| Bombas | Centrífugas, da Bomax, modelo NH-50Px-T |
| Rotâmetros | AppliTech (30 a 300 L/h e 10 a 120 L/h) |
| Tanques | Barriletes da Union Equipamentos, volume máximo de aproximadamente 10 L. |

3.5 Procedimentos experimentais

3.5.1 Determinação da corrente limite pelas curvas de corrente-potencial

Nestes ensaios foram aplicados valores crescentes de potenciais elétricos entre o ânodo e o cátodo e registrados os valores da corrente elétrica (I) correspondentes. O potencial foi aumentado ao passo de 0,2 V e aguardou-se a estabilização da corrente para leitura. A vazão do sistema foi mantida constante em 20 L/h nos três rotâmetros da unidade.

A partir dessas curvas pôde-se verificar o comportamento da resistência do empilhamento, em função da corrente aplicada, e a ocorrência de polarização por concentração, conforme definido nos itens 2.5.3.2 e 2.5.3.4, respectivamente.

As membranas da célula de ED estavam completamente limpas e as soluções utilizadas nos compartimentos das células foram definidas conforme mostra Tabela 3.4.

Tabela 3.4- Experimentos para determinação da corrente limite da eletrodiálise.

| Experimento | Volume de cada solução | Solução | | |
|-------------|------------------------|--|--|--|
| | | Eletrolítica | Diluída | Concentrada |
| 1 | 2 L | Na ₂ SO ₄ 0,25M | Efluente sintético (150 mg/L de Cr (VI)) | Água destilada |
| 2 | 2 L | Na ₂ SO ₄ 0,25M | Efluente sintético (150 mg/L de Cr (VI)) | Efluente sintético (150 mg/L de Cr (VI)) |
| 3 | 2 L | Efluente sintético (150 mg/L de Cr (VI)) | Efluente sintético (150 mg/L de Cr (VI)) | Efluente sintético (150 mg/L de Cr (VI)) |

A escolha da vazão de operação nesses experimentos, bem como das soluções eletrolítica, diluída e concentrada foi baseada nos trabalhos desenvolvidos anteriormente por GALUCHI (2010).

Ao final de cada experimento mostrado na Tabela 3.4, os três tanques foram esvaziados, lavados com água corrente e então as soluções do experimento subsequente foram adicionadas aos mesmos.

Para encontrar a densidade de corrente limite, substituiu-se a corrente limite e a área útil da membrana na Equação 2.9.

$$i = \frac{I}{A_{memb}} \quad (2.9)$$

Onde i é a densidade de corrente [$A.m^{-2}$], I é a corrente limite do sistema (A) e A_{memb} é a área útil da membrana [m^2].

3.5.2 Avaliação da vazão ótima de operação

Para determinar a vazão ótima de operação dos três rotâmetros da unidade levou-se em consideração a extração percentual em cada situação analisada, conforme item 2.5.3.3.

Em todos os ensaios, a concentração do efluente sintético da alimentação (solução diluída) foi 100 mg/L Cr (VI), para a solução concentrada água destilada e o eletrólito uma solução de Na_2SO_4 0,25 M, sendo empregado o volume 2 litros de cada. O potencial elétrico manteve-se constante em 16 V e a vazão do sistema variou conforme mostra Tabela 3.5, sendo estes valores definidos conforme orientação do fabricante da célula eletrolítica.

Tabela 3.5- Determinação das vazões ótimas de operação.

| Experimento | Eletrólito (L/h) | Diluída (L/h) | Concentrada (L/h) |
|-------------|------------------|---------------|-------------------|
| 1 | 20 | 20 | 20 |
| 2 | 20 | 40 | 40 |
| 3 | 20 | 60 | 60 |
| 4 | 40 | 40 | 40 |
| 5 | 60 | 60 | 60 |

Ao final de cada experimento, os três tanques eram esvaziados, lavados com água corrente e então as soluções do experimento subsequente eram adicionadas aos mesmos.

Para a determinação da concentração de cromo hexavalente na solução diluída e posterior análise da extração percentual conforme item 2.5.3.3, foram coletadas alíquotas em intervalos de 5 em 5 min durante 75 min para cada vazão analisada.

3.5.3 Influência do tipo de solução concentrada na extração percentual de Cr (VI)

Esse experimento foi realizado para estudar, pela técnica da ED, a influência que a solução concentrada tem na extração percentual do cromo hexavalente, além de verificar se esse metal que é removido da solução diluída para a membrana e/ou solução concentrada, é transferido para o eletrólito.

Foram realizados três ensaios, conforme descrito na Tabela 3.6. O volume usado foi de 2 L de cada solução por experimento, sendo as condições do eletrólito e da alimentação mantidas constantes, sendo que essa última era efluente sintético contaminado com cromo hexavalente de acordo com a concentração apresentada na Tabela 3.6. A solução concentrada variou de ensaio para ensaio.

Tabela 3.6- Ensaios da influência do tipo de solução concentrada na remoção de Cr (VI).

| Ensaios | Eletrólito | Diluída (mg/L) | Concentrada |
|---------|--|----------------|----------------|
| 1 | Na ₂ SO ₄ 0,25 M | 100 | 100 mg/L |
| 2 | Na ₂ SO ₄ 0,25 M | 100 | 50 mg/L |
| 3 | Na ₂ SO ₄ 0,25 M | 100 | Água destilada |

O potencial elétrico no início dos ensaios foi de 16 V e a vazão do sistema foi mantida constante em 20-60-60 L/h. para eletrólito, alimentação e concentrada, respectivamente.

Ao final de cada ensaio, os três tanques eram esvaziados, lavados com água corrente e então as soluções do ensaio subsequente eram adicionadas aos mesmos

As amostras utilizadas em análises posteriores de cromo hexavalente e pH foram coletadas a cada 5 min durante 75 min. Além disso, foi monitorada também a variação da corrente com o tempo em cada experimento.

3.5.4 Verificação do estado de oxidação do cromo durante a eletrodialise

Com o intuito de verificar se as soluções submetidas à eletrodialise sofriam redução no Cr (VI) para Cr (III) dentro da unidade, foram utilizados 2 L de cada solução em cada tanque, sendo a alimentação efluente sintético contaminado com cromo hexavalente. As demais particularidades de cada ensaio se encontram na Tabela 3.7.

Tabela 3.7- Ensaio para avaliar a redução de Cr (VI) a Cr (III).

| Ensaio | Eletrólito | [] Cr (VI) na alimentação | Solução Concentrada |
|--------|--|----------------------------|---------------------|
| 1 | Na ₂ SO ₄ 0,25 M | 80 | Água destilada |
| 2 | Na ₂ SO ₄ 0,25 M | 120 | Água destilada |
| 3 | Na ₂ SO ₄ 0,25 M | 150 | Água destilada |

Ao final de cada ensaio, os três tanques eram esvaziados, lavados com água corrente e então as soluções do ensaio subsequente eram adicionadas aos mesmos.

Preferiu-se trabalhar com concentrações superiores na alimentação da ED, por isso as condições iniciais da alimentação foram iguais as da entrada no biorreator anaeróbio estudado por CRISOSTOMO e colaboradores (2016). Assim, além de traçar um perfil de pH, seria possível a comparação dessa variável e da extração percentual com outro método de tratamento de efluentes. Logo, as concentrações da solução diluída foram 80, 120 e 150 mg/L Cr(VI), a solução concentrada foi água destilada e o eletrólito uma solução de Na₂SO₄ 0,25 M.

As amostras de cada ensaio foram coletadas a cada 5 min durante 75 min. Em seguida, foi feita a verificação do pH em cada uma das alíquotas no laboratório NUCBIO da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, além da quantificação do Cr(VI) e do cromo total. As vazões nesse experimento foram mantidas constantes em 20-60-60 L/h para eletrólito, solução diluída e solução concentrada, respectivamente e voltagem da fonte mantida constante em 16 V.

3.5.5 Comparação da eficiência da eletrodialise na remoção de cromo hexavalente com tratamento em biorreator anaeróbio

Foram realizados três experimentos, sendo eles:

- Experimento 1: solução diluída foi efluente sintético contaminado com 10 mg/L de Cr (VI), solução concentrada água destilada e eletrólito Na_2SO_4 0,25 M;
- Experimento 2: solução diluída foi efluente sintético contaminado com 65 mg/L de Cr (VI), solução concentrada água destilada e eletrólito Na_2SO_4 0,25 M;
- Experimento 3: solução diluída foi efluente sintético contaminado com 100 mg/L de Cr (VI), solução concentrada água destilada e eletrólito Na_2SO_4 0,25 M;

Foram utilizadas como condições iniciais da ED as condições finais da saída do biorreator anaeróbico de CRISOSTOMO et al. (2016), após 144 horas de operação. Adicionou-se, por ensaio, 2 L de cada solução em cada tanque. O potencial elétrico e a vazão da unidade mantiveram-se constantes em 16 V e 20-60-60 L/h, respectivamente. O mesmo procedimento de limpeza nos três tanques adotados nos itens anteriores 3.5.1 a 3.5.4 foram empregados nesta etapa.

As amostras foram coletadas a cada 5 min durante 75 min e quantificadas posteriormente em relação à concentração de Cr (VI).

3.5.6 Avaliação preliminar da corrente na eletrodialise para remoção de Cr (VI) e Cr (III) de efluente sintético contaminado

Os três tanques da Figura 3.3 foram alimentados com dois litros de eletrólito, solução diluída e solução concentrada, da esquerda para a direita, respectivamente.

A solução diluída, ou alimentação, foi aquela que se desejou retirar os íons cromo. Assim, foram realizados dois ensaios, sendo que em ambos a concentração da alimentação foi igual a 100 mg/L, a solução concentrada foi água destilada e o eletrólito foi uma solução de Na_2SO_4 0,25 M, ficando a diferença entre os dois ensaios para a presença ou ausência de corrente elétrica na unidade experimental. A concentração de 100 mg/L foi a escolhida por ser a maior concentração da saída do biorreator anaeróbio obtido por CRISOSTOMO e colaboradores (2016).

Em todos os experimentos a vazão do sistema manteve-se constante em 20-60-60 L/h para eletrólito, solução diluída e solução concentrada, respectivamente, sendo o potencial elétrico da fonte de 16 V no experimento em que se aplicou corrente. O procedimento de limpeza da unidade adotado foi o mesmo descrito anteriormente (itens 3.5.1 a 3.5.5).

Para a determinação da concentração do cromo hexavalente na solução diluída, concentrada e no eletrólito, foram coletadas alíquotas em intervalos de 5 em 5 min por uma hora.

Para a realização desses ensaios, as membranas já estavam sujas devido aos procedimentos experimentais anteriores, mas ao final dos experimentos as membranas foram submetidas a limpeza.

3.5. 7 Saturação da solução concentrada

3.5.7.1 Sem corrente elétrica

Para analisar se existia influência da corrente elétrica na saturação da solução concentrada e se essa última afetava a extração percentual de íons da solução diluída, realizou-se um conjunto de três ensaios com as seguintes características:

1. 2 L de Na_2SO_4 0,25 M foi usado como eletrólito;
2. 2 L de efluente sintético contaminado com 100, 65 e 10 mg/L de Cr (VI) foi usado como alimentação nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente;
3. 2 L de água destilada foi a solução concentrada.

As membranas estavam inicialmente limpas. Dentro de cada ensaio foram realizados vários experimentos até a aparente saturação da membrana, sendo as concentrações iniciais dos experimentos nos ensaios 1, 2 e 3 de 100, 65 e 10 mg/L de cromo hexavalente, respectivamente.

O eletrólito e a solução concentrada foram mantidos na unidade de ED até o final de todos os ensaios, ou seja, os tanques dessas duas soluções foram alimentados apenas no início do primeiro ensaio e não no começo de cada experimento como nos procedimentos experimentais anteriores (3.5.1 a 3.5.6). Ao final de cada experimento, o tanque de alimentação foi esvaziado e um novo efluente com concentração inicial de 100, 65 ou 10 mg/L para os ensaios 1, 2 e 3, respectivamente, foi adicionado ao mesmo.

Após cada ensaio realizou-se a limpeza das membranas. Foi monitorada, em cada experimento, a concentração de cromo hexavalente na alimentação, solução diluída e

eletrólito sendo, para isso, coletadas amostras durante 70 min, num passo de 5 min. A vazão da unidade foi 20-60-60 L/h.

Analizou-se a extração percentual e a quantidade de cromo retido pela membrana nos três ensaios.

3.5.7.2 Com corrente elétrica

Utilizou-se nessa etapa uma corrente elétrica de 0,03 A e o potencial elétrico da fonte manteve-se constante ao longo de todo o procedimento em 16 V. Buscando avaliar a influência da corrente elétrica na adição de íons à solução concentrada e se essa última afetava a extração percentual de íons da solução diluída, realizou-se um conjunto de três ensaios com as seguintes características:

1. 2 L de Na_2SO_4 0,25 M foi usado como eletrólito;
2. 2 L de efluente sintético contaminado com 100, 65 e 10 mg/L de Cr (VI) foi usado como alimentação nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente;
3. 2 L de água destilada foi a solução concentrada.

As membranas estavam inicialmente limpas. Dentro de cada ensaio foram realizados vários experimentos até a aparente saturação da membrana, sendo as concentrações iniciais dos experimentos nos ensaios 1, 2 e 3 de 100, 65 e 10 mg/L de cromo hexavalente, respectivamente.

O eletrólito e a solução concentrada foram mantidos na unidade de ED até o final de todos os ensaios, ou seja, os tanques dessas duas soluções foram alimentados apenas no início do primeiro ensaio e não no começo de cada experimento como nos procedimentos experimentais anteriores (3.5.1 a 3.5.6). Ao final de cada experimento, o tanque de alimentação era esvaziado e um novo efluente com concentração inicial de 100, 65 ou 10 mg/L era adicionado ao mesmo.

Foi monitorada, em cada experimento, a concentração de cromo hexavalente na alimentação, solução diluída e eletrólito sendo, para isso, coletadas amostras durante 70 minutos, num passo de 5 minutos, sendo que a vazão da unidade foi de 20-60-60 L/h. As membranas só foram limpas após a realização de todos os experimentos dos três ensaios.

Analizou-se a extração percentual da solução diluída (alimentação) e a adição percentual de cromo à solução concentrada, além da quantidade de cromo retido pelas membranas nos três ensaios.

Resíduo do processo como solução de alimentação

Toda solução diluída e o resíduo do processo de limpeza das membranas que, após tratamento de eletrodialise não atingiu o limite legal em relação à concentração de cromo hexavalente para lançamento em corpos hídricos segundo a resolução CONAMA de 2011 (0,1 mg/L de Cr (VI)), foi armazenada em um galão de polipropileno de 50 L para, posteriormente, voltar ao sistema de ED e atingir os valores de referência. O objetivo com essa ação foi tratar o máximo possível de efluente e gerar o menor volume possível de solução para posterior aplicação de outra forma de tratamento.

Nessa etapa realizou-se um ensaio, o qual continha vários experimentos, sendo as soluções eletrolítica e concentrada iniciais desse ensaio as soluções finais do terceiro procedimento experimental do item 3.5.8.2. A alimentação foi a mistura do galão, a qual tinha concentração inicial de aproximadamente 113 mg/L de Cr (VI).

Monitorou-se, em cada experimento, a concentração de cromo hexavalente na alimentação, solução diluída e eletrólito sendo, para isso, coletadas amostras durante 70 minutos, num passo de 5 minutos, além da corrente elétrica e do potencial elétrico. A vazão da unidade foi de 20-60-60 L/h.

Buscou-se analisar a extração percentual da solução diluída (alimentação) e a adição percentual de cromo à solução concentrada, além da quantidade de cromo retido pelas membranas nos três ensaios.

3.5.8 Estimativa da resistência elétrica do sistema de ED

Uma estimativa da resistência elétrica do empilhamento pode ser feita a partir da Equação 2.7.

$$R_{emp} = \frac{U.A_{memb}}{N.I} \quad (2.7)$$

Em que $R_{\text{emp}}[\Omega]$ é a resistência elétrica do empilhamento, $A_{\text{memb}} [\text{m}^2]$ é a área da secção transversal do empilhamento (área útil), $U [\text{V}]$, $I [\text{A}]$ e N' é a diferença de potencial entre os dois eletrodos, corrente elétrica e número de pares de membranas, respectivamente

Para o cálculo da resistência aparente inicial, ou seja, quando o sistema de eletrodiálise começou a funcionar, aplicaram-se valores crescentes de potenciais elétricos entre o ânodo e o cátodo e registrados os valores da corrente elétrica (I) correspondente. O procedimento experimental, bem como as soluções utilizadas, foi igual ao detalhado no item 3.5.1.

Um segundo ensaio foi realizado para estimar a resistência elétrica do empilhamento nas condições de membrana suja: a alimentação foi uma solução com concentração de 113 mg/L de Cr(VI) e a solução concentrada também já estava contaminada por esse metal. Nesse caso, também foi monitorada a variação do potencial elétrico e da corrente com o tempo.

3.5.9 Quantificação do rendimento coulombiométrico

A estimativa desse parâmetro foi feita a partir da Equação 2.11.

$$\eta = \frac{J_s}{i/\tau} \quad (2.11)$$

Em que J_s é o fluxo molar de sal [$\text{Mol}/(\text{s}.\text{cm}^2)$], i é a densidade de corrente [A/cm^2] e τ é a constante de Faraday.

Utilizou-se efluente sintético com concentrações iniciais de cromo hexavalente de 150, 120, 100, 80, 65 e 10 mg/L, o eletrólito foi sulfato de sódio 0,25 M e a solução concentrada água destilada. A vazão foi mantida constante em 20-60-60 L/h para eletrólito, diluída e concentrada, respectivamente. Monitorou-se a concentração do cromo no início e no final dos ensaios, ou seja, após 75 min de operação.

3.5.10 Limpeza das membranas

O procedimento da limpeza química e física das membranas acontecia sempre que era observado queda na vazão dos rotâmetros da unidade e/ou baixa extração percentual de íons da solução de alimentação.

O primeiro passo foi desmontar a célula eletrolítica da Figura 3.1, separando as membranas aniônicas das catiônicas e dos espaçadores. A separação das membranas foi feita

de maneira visual, uma vez que as aniônicas estavam bastante amarelas devido à incrustação do íon dicromato na sua matriz polimérica (Figura 3.4) e as catiônicas haviam preservado a sua cor original, que era branco/transparente, conforme mostra Figura 3.5. As membranas PC-SK, PC-SA e PC-SC apresentavam a mesma cor quando estavam limpas.

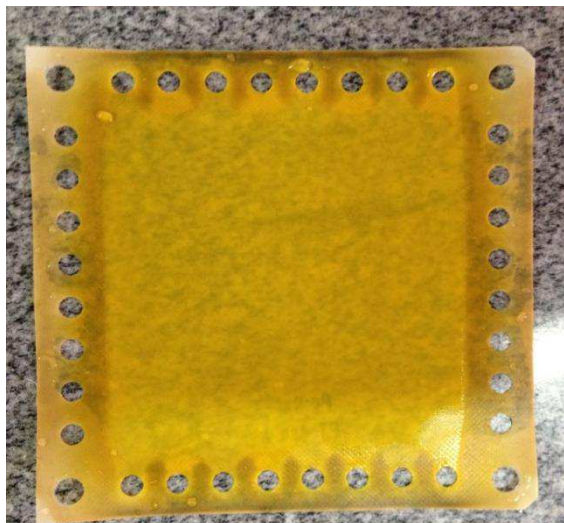


Figura 3.4- Membrana aniônica suja.

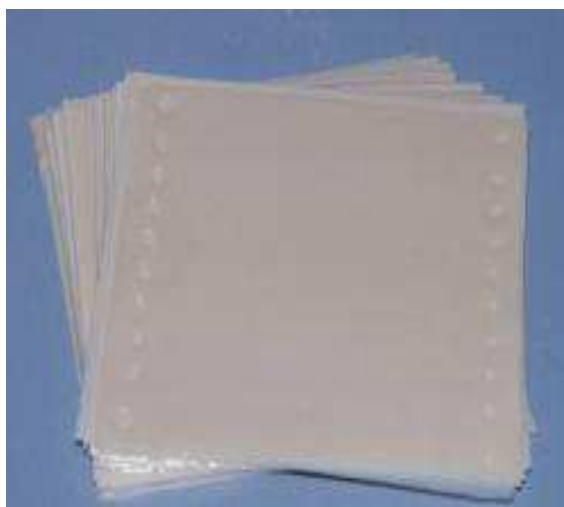


Figura 3.5- Membrana catiônica limpa.

Em seguida, foram preparados dois litros de solução HNO_3 PA 10%, a qual foi igualmente dividida entre três béqueres de vidro de 600 mL em que as membranas aniônicas eram sobrepostas. Um dos béqueres sempre ficava com quatro membranas e os outros dois com três, sendo que isso era feito de maneira aleatória. Os béqueres foram, então, colocados no banho ultrasônico da Thornton com regulagem de temperatura por 2 h à 40 °C. Ao final do tempo de ultrassom coletou-se amostras dos béqueres para quantificação da quantidade de

cromo removido com a limpeza química, bem como verificação do pH do meio. Posteriormente, lavaram-se as membranas com água corrente e essas ficaram de molho em água destilada para descanso por no mínimo 12 h.

Retomou-se o processo de limpeza até que foi observado que as membranas estavam com cor próxima a das membranas limpas, pH do meio aproximadamente constante e que a quantidade de cromo removido já não era significativa.

No geral, para a realização de todos os procedimentos experimentais (3.5.1 a 3.5.9) foram realizadas seis limpezas das membranas, sendo a primeira delas após os experimentos descritos até o item 3.5.6, três durante os experimentos do item 3.5.7.1 e dois durante os experimentos do item 3.5.7.2.

3.6 Procedimentos analíticos

3.6.1 Análise de cromo total

A concentração de cromo total foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama, empregando o aparelho da marca Shimadzu, modelo AA-7000.

3.6.2 Análise de cromo hexavalente

Para determinar a concentração de Cr (VI), preparou-se uma curva de calibração que relaciona a absorbância com a concentração de cromo, segundo método Colorimétrico e uso do espectrofotômetro UV mini-1240 da Shimadzu, com leitura de absorbância a 540 nm, conforme metodologia de APHA (2005). A curva de calibração foi realizada para uma faixa de concentração de 0 a 1 micrograma por mililitro, usando passo de 0,1 (Apêndice A). Nesta técnica a reação do cromo hexavalente com o reagente d-difenilcarbazida produziu uma coloração rosa. Foram realizadas diferentes diluições para as quantificações devido ao limite de detecção que essa técnica apresenta.

3.6.3 Análise de cromo trivalente

A concentração de cromo (III) foi determinada pela diferença entre a concentração de cromo total e a concentração de cromo hexavalente, conforme mostra Equação abaixo:

$$\text{Concentração Cr (III)} = \text{Concentração CrTotal} - \text{Concentração Cr(VI)} \quad (2.13)$$

3.6.4 Análise de pH

A determinação do pH do meio aquoso foi realizada empregando o phmetro digital PG 200 (Gehaka) disponível no laboratório NUCBIO.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da corrente pelas curvas de corrente-potencial

As Figuras 4.1 a 4.3 mostram a relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente ($1/I$) para os experimentos 1 a 3, respectivamente.

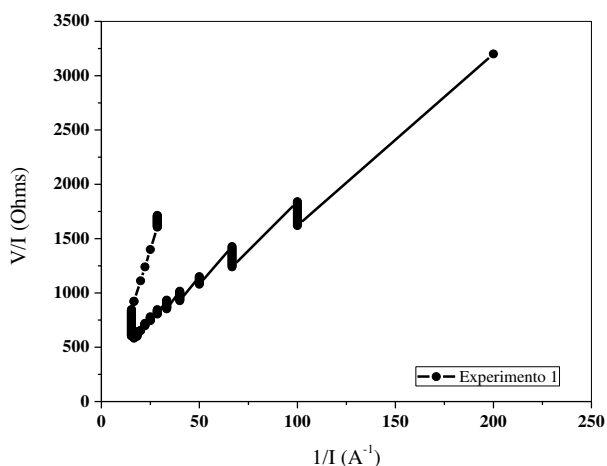


Figura 4.1- Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente ($1/I$).

Experimento 1: diluída 150 mg/L de Cr (VI); concentrada água destilada e eletrólito Na_2SO_4 0,25 M.

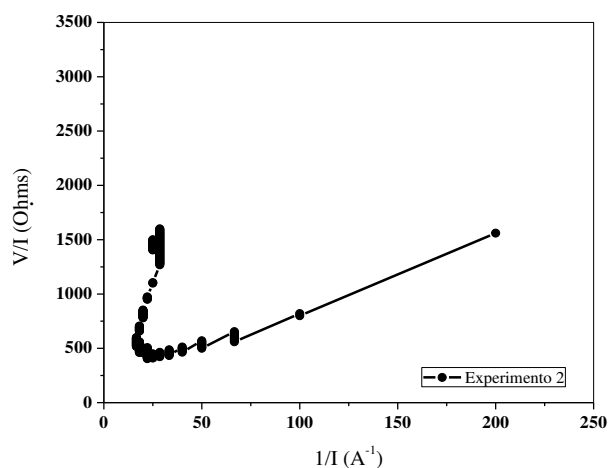


Figura 4.2- Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente ($1/I$).

Experimento 2: diluída e concentrada com 150 mg/L Cr (VI); eletrólito Na_2SO_4 0,25 M.

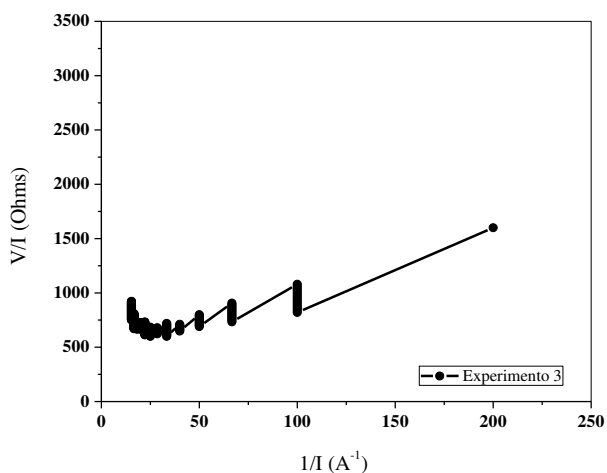


Figura 4.3- Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente ($1/I$).

Experimento 3: eletrólito, diluída e concentrada com 150 mg/L de Cr (VI).

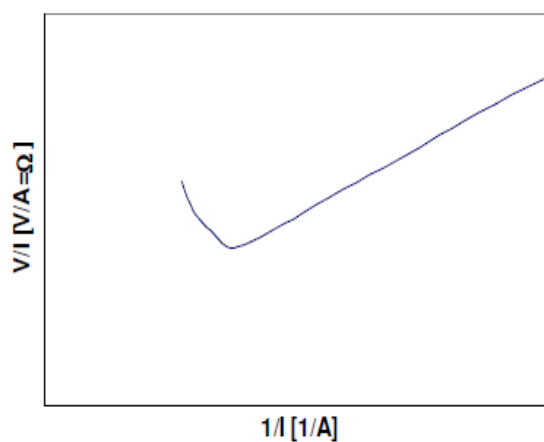


Figura 2.9 -Curva proposta por Cowan & Brown, 1959 apud Galuchi (2010).

Comparando as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 com a curva proposta por COWAN e BROW (1959) (Figura 2.9), pode-se observar que o experimento 2 apresentou um comportamento qualitativo próximo do reportado na literatura, ou seja, a condição onde a solução diluída e concentrada apresentavam a mesma concentração de cromo hexavalente (150 mg/L) e o eletrólito era solução de Na_2SO_4 0,25 M.

O experimento 1 também apresentou comportamento similar quando comparado com o experimento 3, pois nesse último a curva encontrada apresentou muitas inflexões, o que impossibilitou encontrar o ponto de mínimo da mesma.

Como nos três ensaios o efluente sintético utilizado como alimentação no tanque da solução diluída foi o mesmo e as variações ocorreram apenas na solução concentrada e no eletrólito, as diferenças comportamentais nos resultados indicam uma possibilidade de que a solução concentrada e o eletrólito influenciem na recepção dos íons da solução diluída e na eficiência do eletrodo, respectivamente. Pela Figura 4.3 verificou-se que, quando o eletrólito é igual à solução diluída e concentrada a curva apresenta mais desvios, o que dificulta a estimativa da densidade da corrente limite. Logo, optou-se por trabalhar com solução de sulfato de sódio 0,25 M nos ensaios subsequentes.

De acordo com SEQUEIRA (1994) a curva da relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente ($1/I$), tem um comportamento qualitativo linear inversamente proporcional até o ponto em que começa a ocorrer a polarização por concentração, sendo que o valor de corrente que corresponde ao ponto de inflexão da curva é adotado como o valor da corrente limite.

O ponto de mínimo da Figura 4.2 é $V/I=400 \, \Omega$ e $1/I=25 \, \text{A}^{-1}$, o que fornece uma corrente de 0,04 A, e um potencial elétrico de 16 V. Considerando para I_{lim} 80% da corrente encontrada no método proposto, é possível afirmar que a corrente limite nas condições do experimento 2 é aproximadamente 0,03 A. Esse valor é próximo ao encontrado na Figura 4.1, pois a inflexão da curva ocorre em $V/I=600 \, \Omega$ e $1/I=20 \, \text{A}^{-1}$, o que fornece uma corrente limite de 0,04 A com um potencial elétrico máximo de 30 V.

Como os experimentos 1 e 2 apresentaram resultados qualitativos e quantitativos similares, adotou-se como padrão para funcionamento da unidade de eletrodíálise o mínimo valor de corrente limite encontrado, ou seja, 0,03 A e potencial elétrico de 16 V. Vale salientar que o sistema pode sofrer alteração no potencial elétrico até um limite de 30 V, desde que a corrente não ultrapasse o valor de 0,03 V. Assim, a densidade de corrente limite

encontrada para a unidade de UD em análise foi $0,0005 \text{ A.cm}^{-2}$, ou 5 A.m^{-2} , considerando as equações abaixo:

$$i = \frac{I}{A} = \frac{0,03 \text{ A}}{64 \text{ cm}^2} \approx 0,0005 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$
$$i = 0,0005 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times \frac{10000 \text{ cm}^2}{1 \text{ m}^2} = 5 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$$

GALUCHI (2010) em seu estudo encontrou como densidade de corrente limite 460, 469, 458 e 465 A.m^{-2} para as soluções de NaCl, Na_2SO_4 , MgCl_2 , KCl, respectivamente, mas levando-se em consideração os 80% de margem de segurança sugeridos, os valores passam a 368, 375, 366 e 372 A.m^{-2} . O autores realizou ensaios com concentração inicial de alimentação de 25 g/L, mas não foi especificado qual conjunto de vazão foi usado nos tanques de eletrólito, alimentação e solução concentrada. Os experimentos foram realizados com o sistema de membranas PCCell 64 0 02, da PCCell GmbH, com sete pares de membranas (PC-SA/PC-SK) e consistiam em circular uma mesma solução através dos dois compartimentos no empilhamento. Logo após, foram aplicados potenciais elétricos (V) sobre o empilhamento e medidos valores de corrente elétrica. O potencial foi aumentado ao passo de 0,5 V e aguardou-se a estabilização da leitura da corrente elétrica. A fonte tinha possibilidade de controle de corrente ou tensão, na faixa de 0 a 6 A e 0 a 30 V, respectivamente.

STREIT (2006) usou na sua planta piloto as membranas Selemion CMT e AMV, sendo essas catiônicas e aniônicas respectivamente. Para construção das curvas corrente-voltagem utilizou-se como alimentação uma solução de sulfato de sódio 0,1M, o efluente industrial coletado em um curtume (20 mg/L de cromo) e este mesmo efluente previamente submetido ao tratamento FEO (40 mg/L de cromo). Os autores encontraram como correntes limites 0,2, 0,1 e 0,1 A para solução de sulfato de sódio, efluente industrial e efluente industrial submetido à FEO, respectivamente. Aplicando a margem de segurança de 80% em relação à corrente limite encontrada, os valores sugeridos para utilização na unidade experimental foram 0,16 e 0,08 A.

Em relação à solução concentrada, optou-se no presente trabalho por água destilada no ensaio subsequente devido ao menor impacto ambiental que ela tem em relação a uma solução já contaminada com cromo. Posteriormente, realizou-se um experimento específico para confirmação da melhor solução concentrada de operação.

4.2 Avaliação da vazão ótima de operação

A Figura 4.4 mostra a variação da concentração de cromo (VI) com o tempo para todas as vazões estudadas.

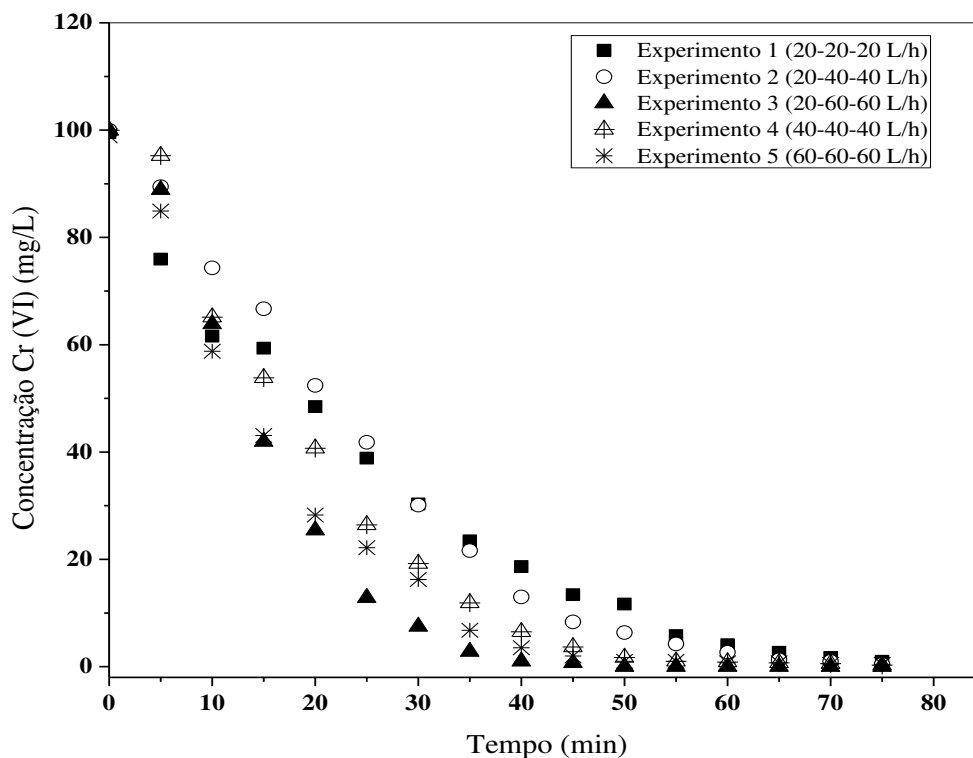


Figura 4.4- Perfil de remoção do Cr (VI) de acordo com a vazão de operação.

Pode-se observar que nas vazões 20-60-60, 40-40-40 e 60-60-60 L/h foi possível remover o cromo da solução diluída em um intervalo de tempo menor que as vazões 20-20-20 e 20-40-40 L/h o que, consequentemente indica uma maior extração percentual daquelas em relação a essas últimas.

De acordo com o Manual de Manutenção e Operação da PCCell ED 64 0 02, as vazões das soluções diluída e concentrada devem variar entre 40 e 80 L/h, sendo que valores inferiores a 40 L/h ou superiores a 80 L/h comprovadamente reduzem a vida útil e a eficiência das membranas. Em relação à vazão do eletrólito, a recomendação foi que sua vazão não fosse maior que das soluções diluída e concentrada. Logo, as melhores vazões encontradas para operação desta unidade foram 20-60-60 e 60-60-60 L/h para eletrólito, alimentação e solução concentrada, respectivamente. Pode-se observar que nessas condições ambas as curvas apresentam um comportamento decrescente homogêneo e praticamente se sobrepõem uma à

outra, sendo que provavelmente os desvios existentes entre as mesmas podem estar associados a erros experimentais. Como por exemplo, os erros aleatórios, que são inerentes ao processo de medida e frequentemente se originam de flutuações imprevisíveis nas condições ambientais, dos instrumentos de medida e da própria natureza humana do experimentador. A vazão 40-40-40 L/h foi descartada, pois segundo a orientação do fabricante essa era a vazão mínima para a solução diluída e concentrada. Optou-se, pensando na preservação das membranas, por não trabalhar no limite inferior da faixa indicada pelo fabricante da célula eletrolítica.

A Figura 4.5 mostra as extrações percentuais do cromo hexavalente para cada conjunto de vazão analisado. Verifica-se por essa que as maiores extrações percentuais em 75 minutos de operação da unidade de ED, 100 e 99,71%, ocorrem nos experimentos 3 e 5, respectivamente, ou seja, nas vazões de 20-60-60 e 60-60-60 L/h. Nessas condições operacionais tem-se uma margem de segurança de 25% a menos em relação ao limite de vazão da solução diluída e concentrada informado pelo fabricante da célula de eletrodiálise.

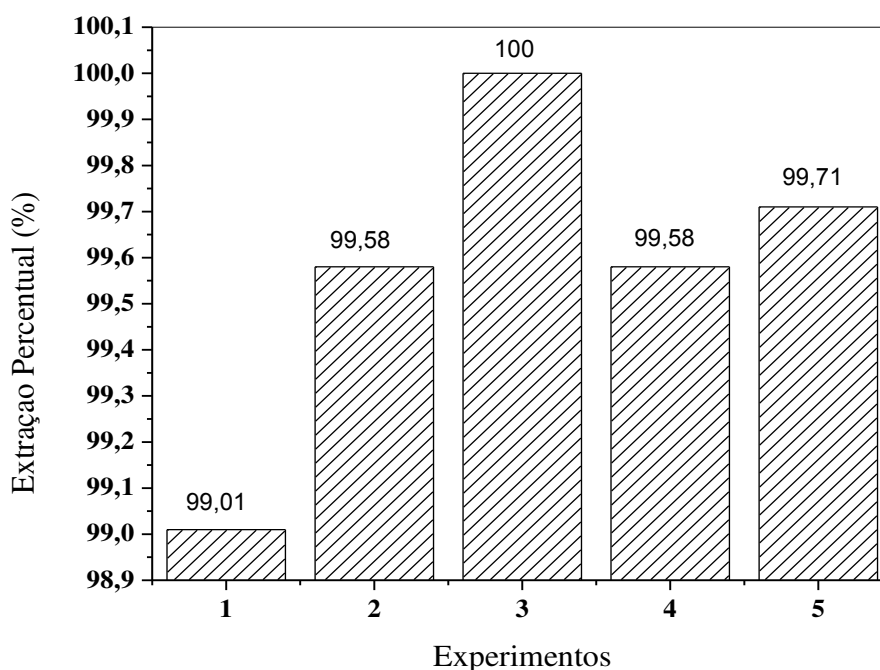


Figura 4.5- Extração percentual para cada conjunto de vazões analisado.

Optou-se por trabalhar com um tempo de aproximadamente 70 minutos de operação (Figura 4.4) para atingir o limite máximo de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em corpos receptores, mas em condições não extremas de vazão, o que garante uma durabilidade maior das membranas da célula eletrolítica, já que essas são importadas e apresentam alto custo e

longo tempo de espera para aquisição. No Brasil, segundo a Resolução CONAMA n° 430 de 2011, os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios são de 0,1 e 1 mg/L, respectivamente.

As vazões 20-40-40 e 40-40-40 L/h também fornecem uma boa extração percentual de cromo hexavalente, pois após 70 minutos de operação o efluente simulado já atingiu o limite para o lançamento de Cr (VI) em corpos receptores. Caso se deseje uma maior margem de segurança, nesse caso 50% a menos em relação às vazões limites informadas pelo fabricante, essas podem ser consideradas as melhores condições operacionais.

Para os outros ensaios experimentais deste trabalho a partir deste ponto, adotou-se como vazão de operação 20-60-60 L/h para eletrólito, solução diluída e solução concentrada, respectivamente. Uma margem de segurança de 25% é o recomendando em se tratando de operações industriais e, além disso, nessa condição a extração percentual de cromo chegou a 100% em um menor tempo de operação garantindo uma maior remoção percentual numa maior faixa de operação da vazão.

4.3 Influência do tipo de solução concentrada na extração percentual de Cr(VI)

Nas Figuras 4.6 a 4.8 têm-se os perfis de remoção do Cr (VI) nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente.

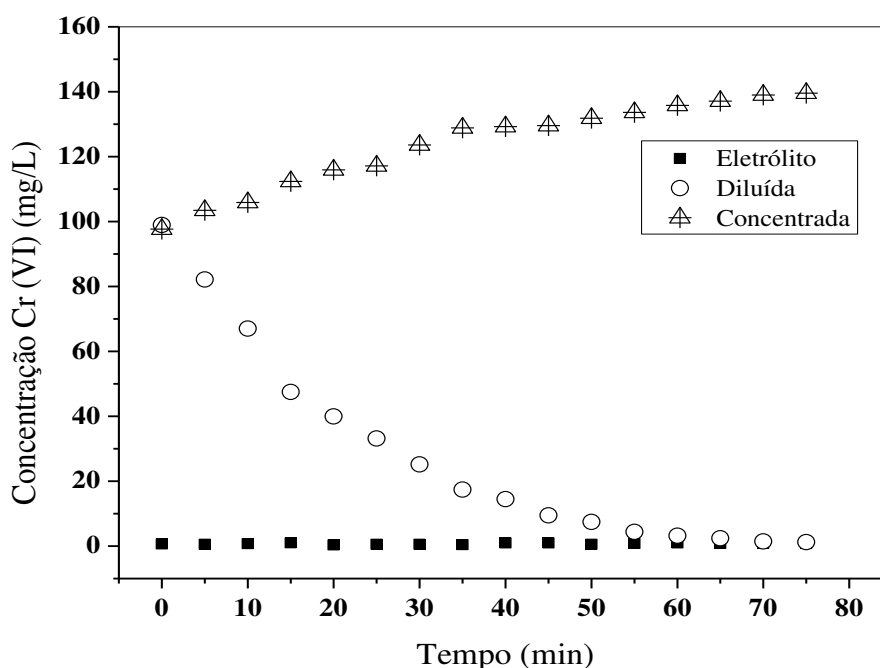


Figura 4.6- Perfil de remoção de Cr (VI) no ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente.

Nota-se que em todos os ensaios o cromo hexavalente foi removido da alimentação, ficando uma parte retida na membrana e outra passando para a solução concentrada, uma vez que a concentração desse metal no eletrólito permaneceu zerada durante todo o tempo de análise.

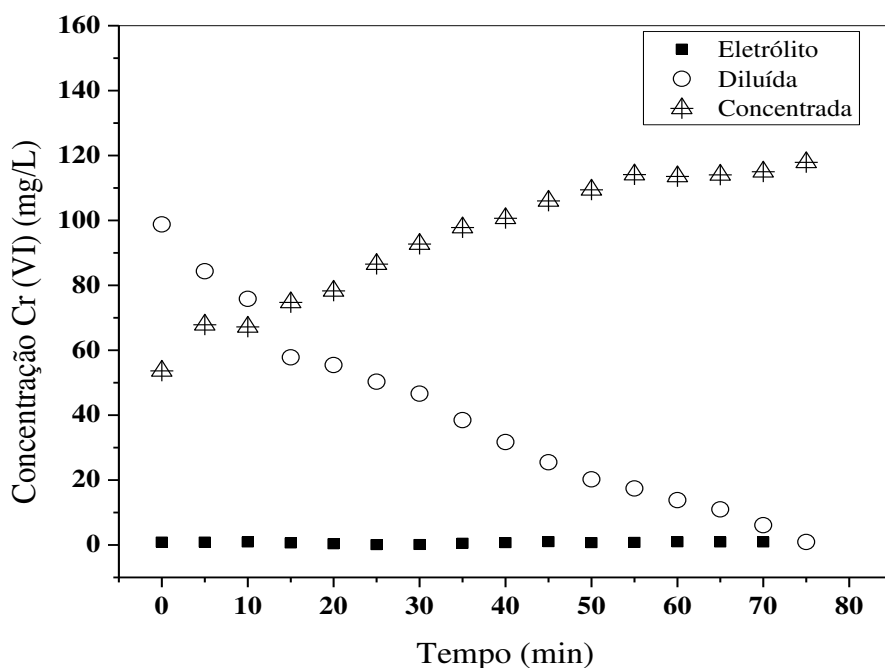


Figura 4.7- Perfil de remoção de Cr (VI) no ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente.

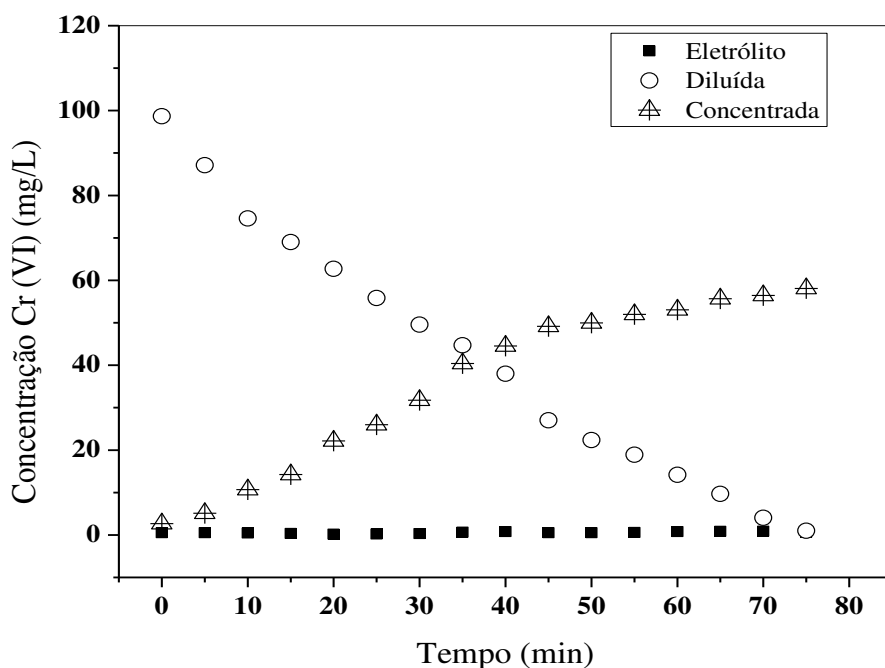


Figura 4.8- Perfil de remoção de Cr (VI) no ensaio 3: solução concentrada água destilada.

É possível perceber um declínio da concentração do cromo hexavalente na solução diluída, de maneira que a concentração desse íon após 75 minutos de operação da ED é menor que 0,1 mg/L, e há um acréscimo deste metal na solução concentrada, o que mostra que conforme o *fouling* da membrana aumenta, mais metal passa para a solução concentrada, não conseguindo ficar retido na mesma, o que já era esperado.

A Figura 4.9 mostra as extrações percentuais do cromo da solução diluída (alimentação), bem como a percentagem de adição do cromo na solução concentrada e de metal retido nas membranas aniônicas, uma vez que o cromo hexavalente está na forma de íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), o qual sofre repulsão pelas membranas catiônicas.

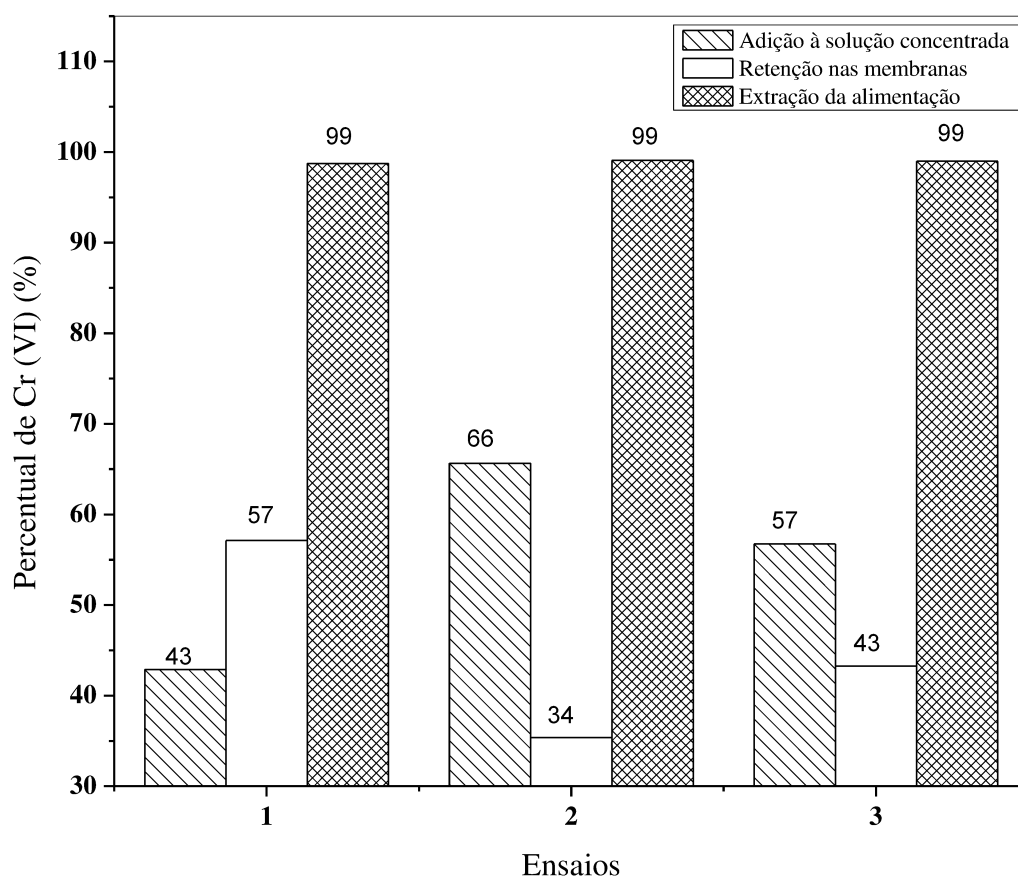


Figura 4.9- Adição, retenção e extração percentual de Cr (VI) nas soluções diluída, concentrada e membranas, respectivamente. Ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 3: solução concentrada água destilada.

Observa-se pela Figura 4.9 que nos três ensaios a extração percentual da solução de alimentação foi aproximadamente 99%, ou seja, praticamente todo o cromo que estava presente no efluente contaminado foi retirado dessa solução. Como consequência, parte desse

metal migrou da solução de alimentação para a solução concentrada e parte foi absorvido pelas membranas aniônicas.

Em relação à retenção de cromo pelas membranas, notou-se que o primeiro experimento, onde a solução concentrada foi efluente sintético com 100 mg/L de Cr (VI), forneceu os melhores resultados (57% do cromo que removido da alimentação ficou retido nas membranas), seguido pelo terceiro (43%), com a solução concentrada sendo água destilada e segundo (35%), no qual a solução concentrada era efluente simulado com 50 mg/L de Cr(VI). Era desejado que as membranas conseguissem adsorver o máximo possível dos metais que foram removidos da alimentação, pois isso indica que as membranas não estavam com *fouling* ou *scaling*, fatores que comprovadamente reduzem a eficiência da eletrodialise.

Analisando a adição percentual de cromo na solução concentrada, ou seja, quanto do metal migrou da solução diluída para a concentrada, observa-se um comportamento inverso daquele encontrado para a retenção de Cr (VI) pelas membranas. Logo, notou-se que quanto mais cromo foi retido pelas membranas, menos metal passou para a solução concentrada. O ensaio 2 continha a maior percentagem de adição de cromo a concentrada (66%), seguido pelo ensaio 3 (57%) e do ensaio 1 (43%).

Levando-se em consideração todos os resultados encontrados, optou-se por trabalhar com água destilada (ensaio 3) como solução concentrada, uma vez ela apresentou alta extração percentual de cromo (99%) e valores intermediários de retenção do metal nas membranas (43%) e adição à solução concentrada (57%). Os melhores resultados encontrados em termos de remoção e adição percentual no ensaio 1 não são relevantes o suficiente para justificar o custo de operação por se trabalhar com uma solução já contaminada (maior concentração da solução final a receber outro tipo de tratamento, por exemplo, precipitação química), além de aumentar o impacto ambiental ao invés de diminuir, uma vez que a solução concentrada final terá mais cromo hexavalente do que aquela que parte inicialmente da água destilada.

A variação da corrente elétrica nos três ensaios é mostrada na Figura 4.10, em que foi possível verificar que o valor máximo da corrente, 0,02 A, aconteceu no início do experimento, ou seja, tempo zero. Percebe-se que a concentração da alimentação e a corrente elétrica são diretamente proporcionais, pois com a remoção do cromo da solução diluída teve-se uma queda no valor da corrente elétrica, chegando a 0 V. Logo, pode-se afirmar que nesses ensaios não ocorreu a polarização por concentração, uma vez que o maior valor de corrente

elétrica encontrado foi menor que a corrente limite já definida (0,03 A), o que também inibe a ocorrência de *scaling*.

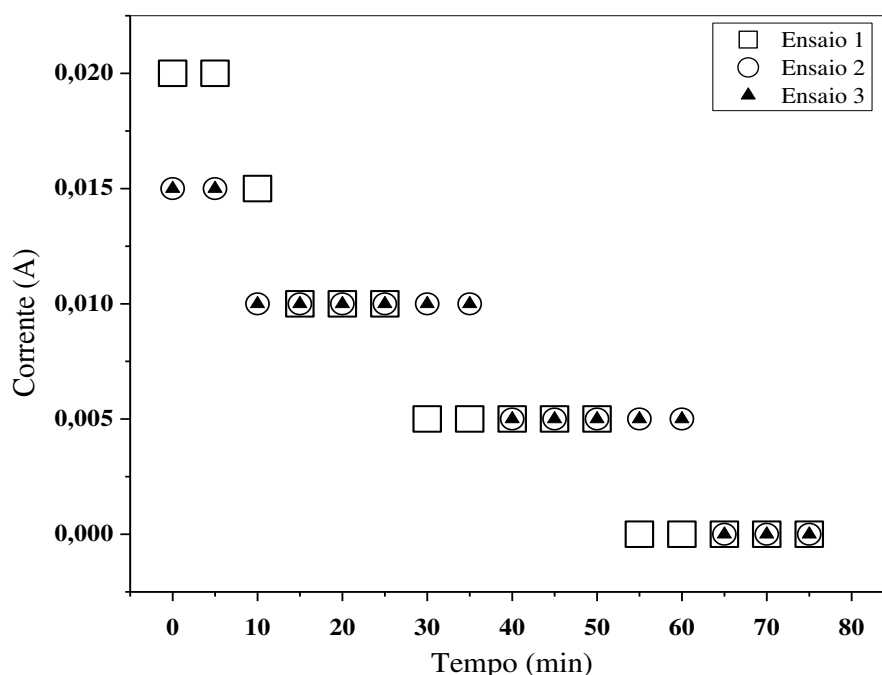


Figura 4.10- Variação da corrente elétrica com o tempo nos ensaios 1, 2 e 3. Ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente; Ensaio 3: solução concentrada água destilada.

A variação do pH nos ensaios de acordo com a solução concentrada em análise é apresentada nas Figuras 4.11 a 4.13 para 100 mg/L de Cr (VI), 50 mg/L de Cr (VI) e água destilada, respectivamente.

Observou-se o mesmo comportamento qualitativo nos ensaios 1, 2 e 3, ou seja, o pH do eletrólito permaneceu constante em aproximadamente 6,5, o da diluída aumentou com o tempo e o da concentrada diminuiu com o tempo. Ficou evidente, portanto, que quanto maior a quantidade de cromo presente na solução, menor é o pH do meio. O pH da alimentação no início era mais ácido que o pH dessa solução ao final de 75 minutos, quando a concentração de cromo no meio era quase nula. Um comportamento inverso foi observado nas soluções concentrada, sendo que o pH ao final de 75 minutos ficou mais ácido que o pH no início do processo, uma vez que em todos os casos a concentração de cromo dessa solução ao final sempre foi maior quando comparado com o início do processo.

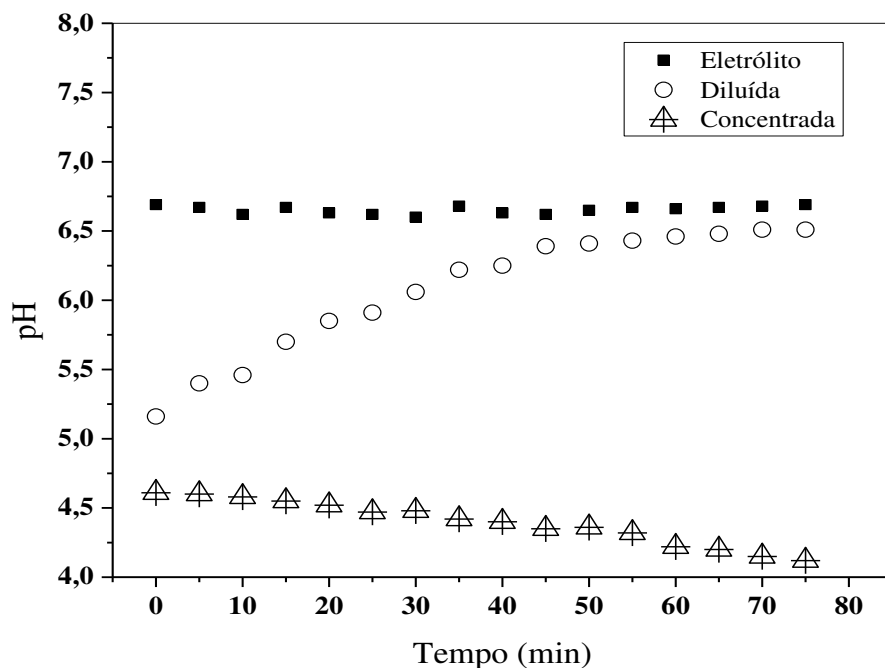


Figura 4.11- Variação do pH nas soluções eletrolítica, alimentação e concentrada do ensaio 1: solução concentrada contaminada inicialmente com 100 mg/L de cromo hexavalente.

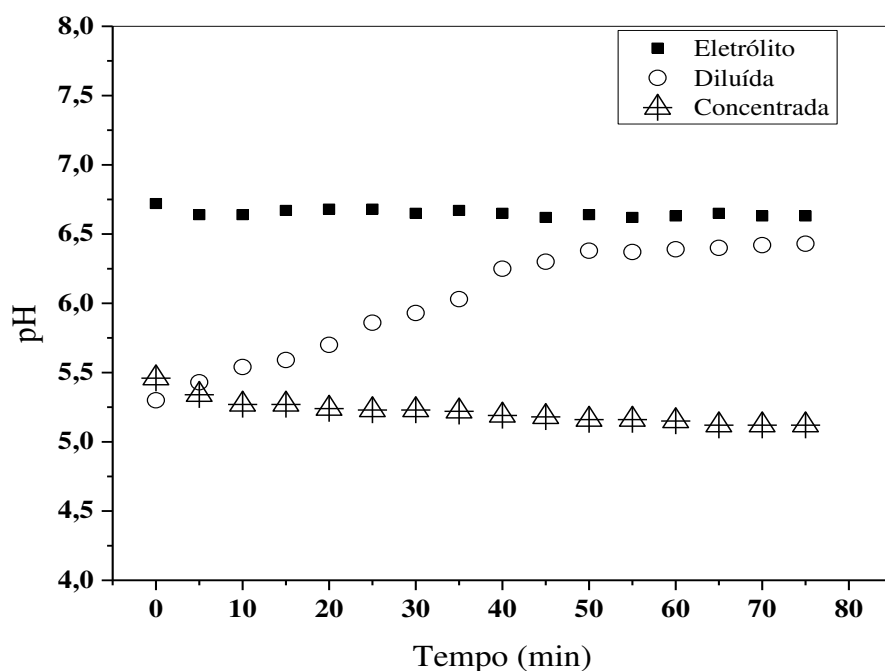


Figura 4.12- Variação do pH nas soluções eletrolítica, alimentação e concentrada do ensaio 2: solução concentrada contaminada inicialmente com 50 mg/L de cromo hexavalente.

Assim, nota-se que o pH do meio está diretamente ligado ao poder de redução do Cr (VI) a Cr (III), pois quando o pH é menor do que 4 a tendência de que o cromo hexavalente se reduza ao trivalente aumenta, mesmo sem a presença de microrganismos.

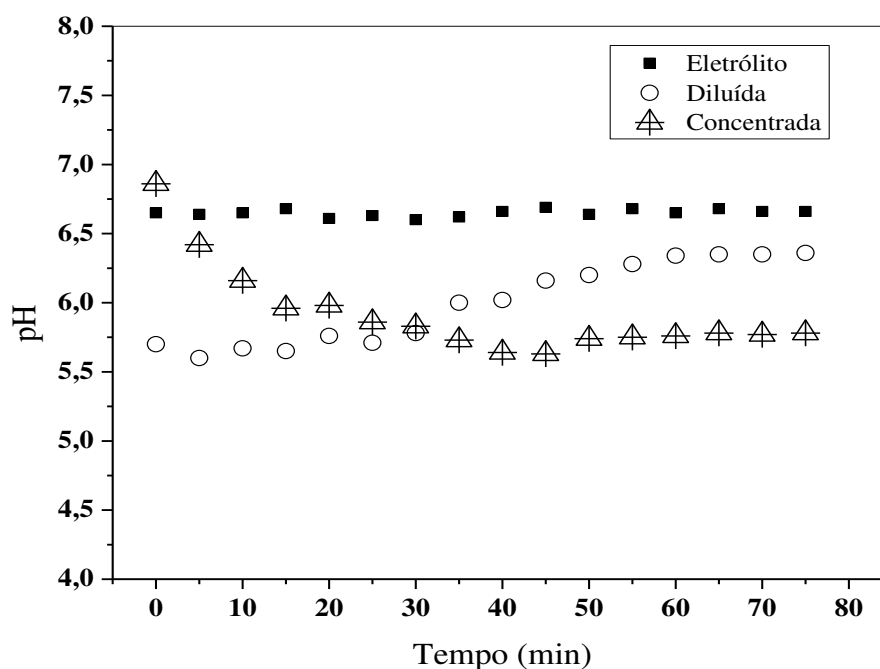


Figura 4.13- Variação do pH nas soluções eletrolítica, alimentação e concentrada do ensaio 3: solução concentrada água destilada.

4.4 Verificação do estado de oxidação do cromo durante a eletrodialise

As Figuras 4.14 a 4.16 apresentam os perfis de concentração do cromo total e hexavalente em função do tempo.

Nota-se pelas Figuras 4.14 a 4.16 que a concentração de cromo total, que nada mais é que o somatório da concentração de cromo trivalente e de cromo hexavalente, é aproximadamente igual à concentração de cromo (VI), pois as duas curvas se sobrepõem podendo os pequenos desvios existentes estar associados ao procedimento experimental de cada técnica utilizada para quantificação do metal. Logo, pode-se deduzir que a concentração de Cr (III) no meio analisado é zero, o que garante que todo cromo hexavalente que entra no sistema sai na forma de Cr (VI). Portanto, não ocorreu redução do cromo hexavalente ao cromo trivalente dentro da unidade de eletrodialise nas condições estudadas, o que era esperado, pois se tem somente a retenção nas membranas do íon dicromato.

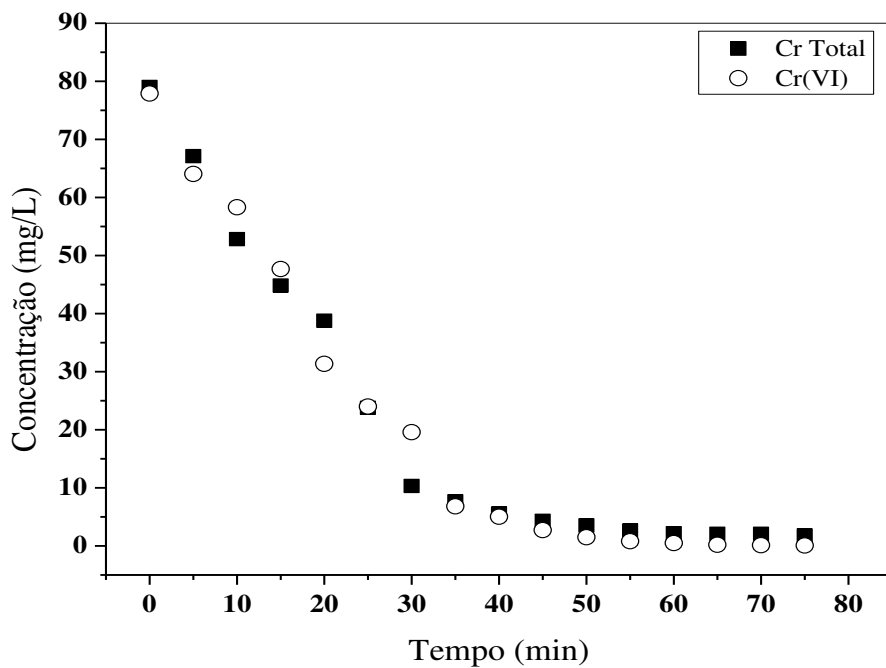


Figura 4.14- Perfil da concentração de cromo hexavalente e cromo total no ensaio 1 (alimentação com $C_0=80$ mg/L).

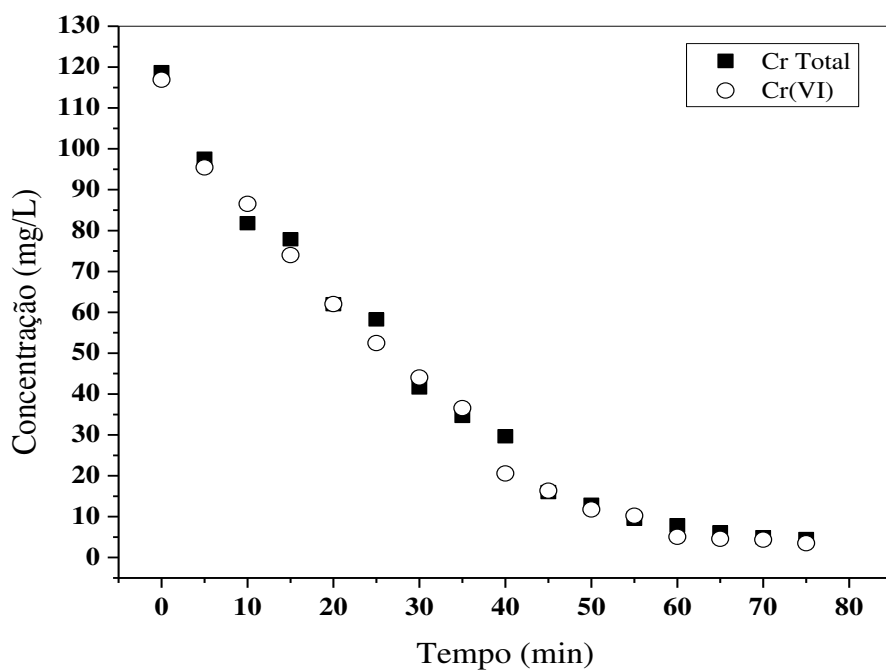


Figura 4.15- Perfil da concentração de cromo hexavalente e cromo total no ensaio 2 (alimentação com $C_0=120$ mg/L).

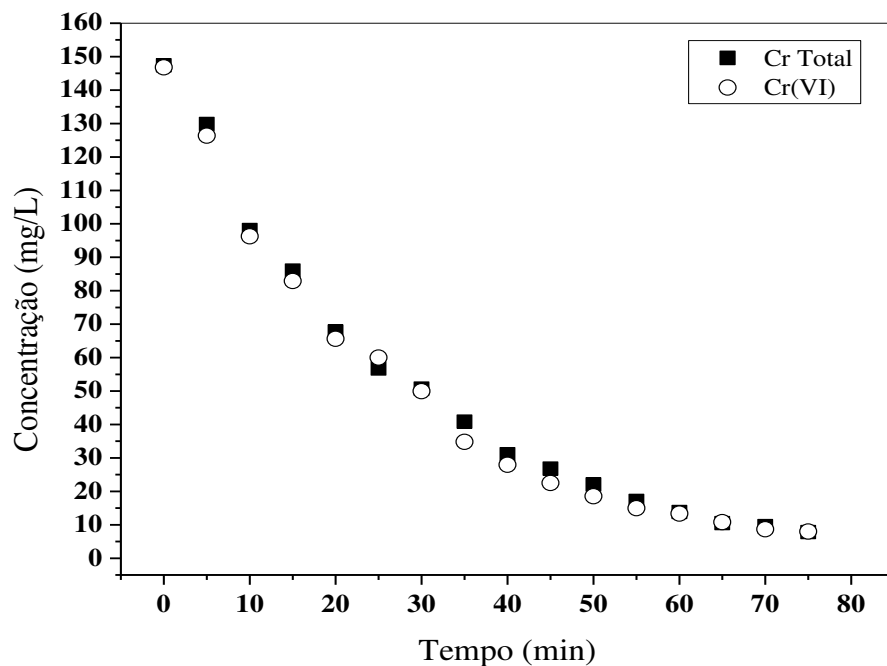


Figura 4.16- Perfil da concentração de cromo hexavalente e cromo total no ensaio 3 (alimentação com $C_0=150$ mg/L).

Em relação à análise de pH, foi observado pelas Figuras 4.17 a 4.19 que quanto mais cromo existe no meio aquoso, mais ácido será esse, comportamento qualitativo que também foi observado nas Figuras 4.11 a 4.13.

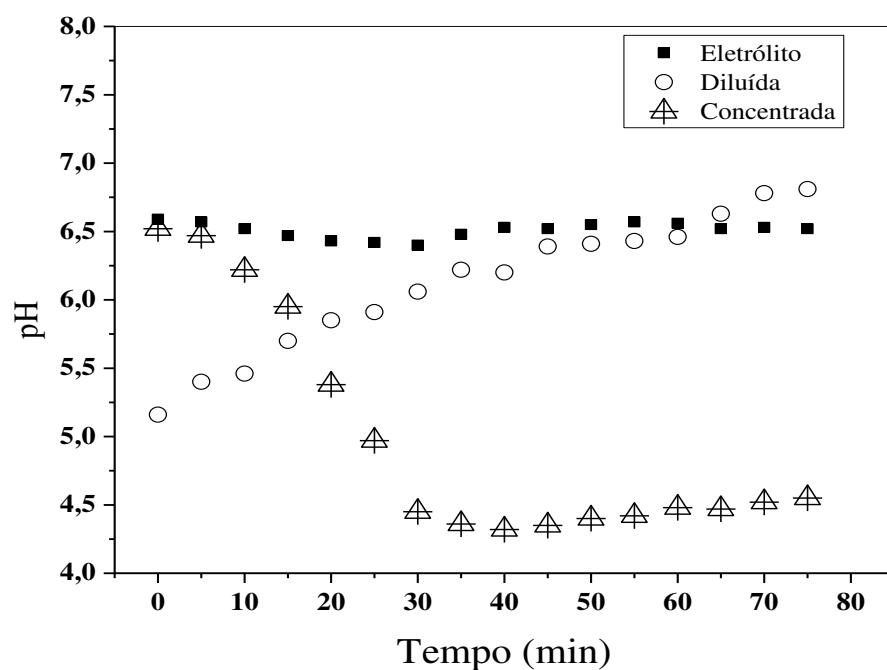


Figura 4. 17- pH versus tempo para eletrólito, solução diluída e solução concentrada no ensaio 1 (alimentação com $C_0=80$ mg/L).

Nota-se um aumento do pH na solução diluída (alimentação) ficando esse próximo ao neutro, o que indica que o ânion dicromato está sendo removido dessa solução. A solução concentrada apresenta um comportamento inverso: parte de um pH próximo a neutro atingindo valores de pH ácido. Em relação à solução eletrolítica, essa apresenta pH em torno de 6,5 que permanece praticamente constante em todo o período analisado e em todos os experimentos.

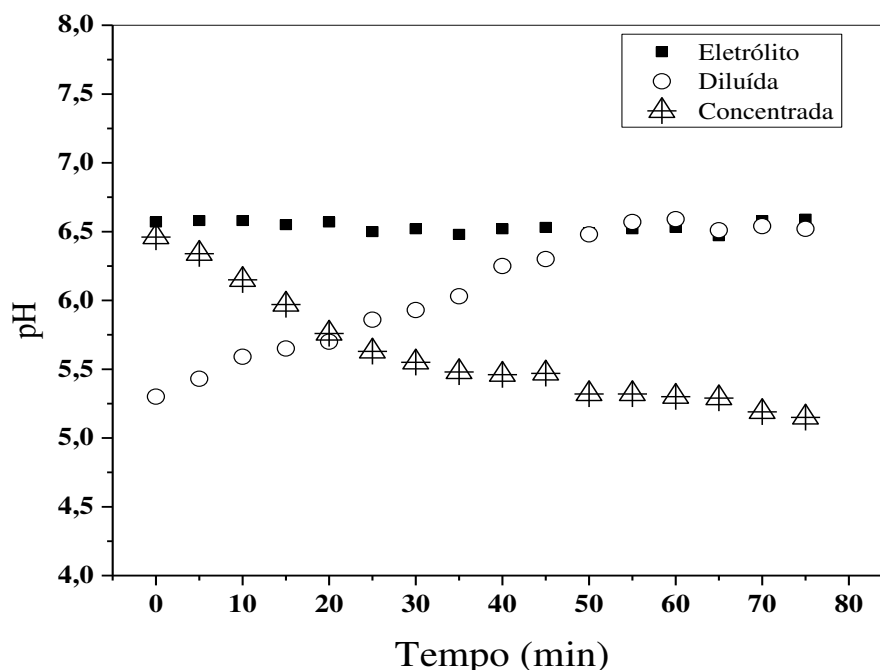


Figura 4.18- pH versus tempo para eletrólito, solução diluída e solução concentrada no ensaio 2 (alimentação com $C_0=120$ mg/L).

De acordo com DALCIN (2009) deve-se trabalhar com valores de pH superiores a 5 para evitar a redução de Cr(VI) a Cr (III) por outra forma a não ser por via biológica, pois em pHs inferiores a 4 o cromo hexavalente apresenta alto poder de redução. Portanto, como o pH de nenhuma solução foi inferior a 4 e na análise de perfil de concentração de Cr total e Cr VI as curvas se sobrepõem, pode-se afirmar que o sistema de ED nas condições operacionais desses ensaios apresenta pouco ou nulo potencial redutor para o cromo hexavalente.

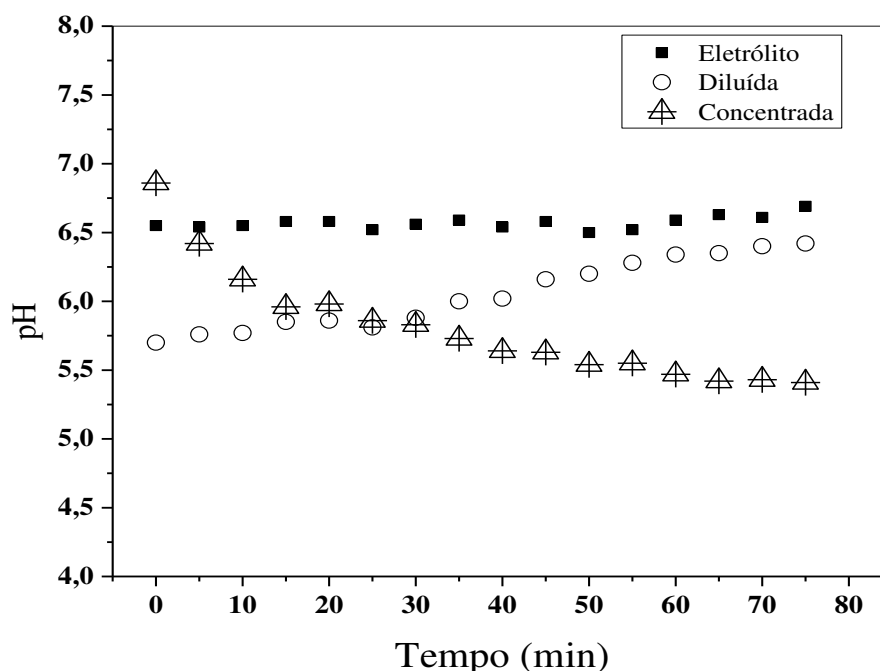


Figura 4.19- pH versus tempo para eletrólito, solução diluída e solução concentrada no ensaio 3 (alimentação com $C_0=150$ mg/L).

4.5 Comparação da eficiência da eletrodialise na remoção de cromo hexavalente com tratamento em biorreator anaeróbio

A Figura 4.20 mostra o perfil de remoção de Cr (VI) na ED para efluentes com concentração inicial igual à saída do biorreator anaeróbio usado por CRISOSTOMO e colaboradores (2016). Pode-se observar que nas três condições iniciais estudadas, a alimentação conseguiu atingir, após 75 minutos de operação do sistema de eletrodialise, os limites legais estabelecidos pela resolução CONAMA de 2011, ou seja, valores iguais ou abaixo de 0,1 mg/L de Cr (VI).

Nos estudos de CRISOSTOMO e colaboradores (2016) a máxima remoção de cromo hexavalente foi de 44% e ocorreu para alimentação com concentração inicial de 80 mg/L de Cr (VI), mas o tempo necessário para tal resultado foi de aproximadamente 144 horas. Nos biorreatores anaeróbios o que significativamente ocorreu foi a redução de Cr (VI) para Cr (III), uma vez que os microrganismos presentes no meio conseguiam realizar essa conversão. Dos 80 mg/L iniciais de Cr (VI) usados por esse autor, 35 mg/L se transformaram em cromo trivalente e 35 mg/L realmente foram eliminados do meio pela ação da cultura mista, com pH em torno de 7,3, ou seja, não favorável a tal redução. Nas mesmas 144 horas de operação do biorreator, os autores atingiram 12,5 % e 27% de remoção do cromo hexavalente para as concentrações iniciais de 120 e 150 mg/L, respectivamente. No experimento com

concentração inicial de Cr (VI) de 120 mg/L, 40 mg/L foi convertido em Cr (III) e 15 mg/L foi removido do meio reacional. Já para o ensaio com condição inicial de 150 mg/L, 10 mg/L foi reduzido a cromo trivalente e 40 mg/L efetivamente foi eliminado pelo processo biológico. Em ambas as situações, o pH do meio estava em torno de 7,0.

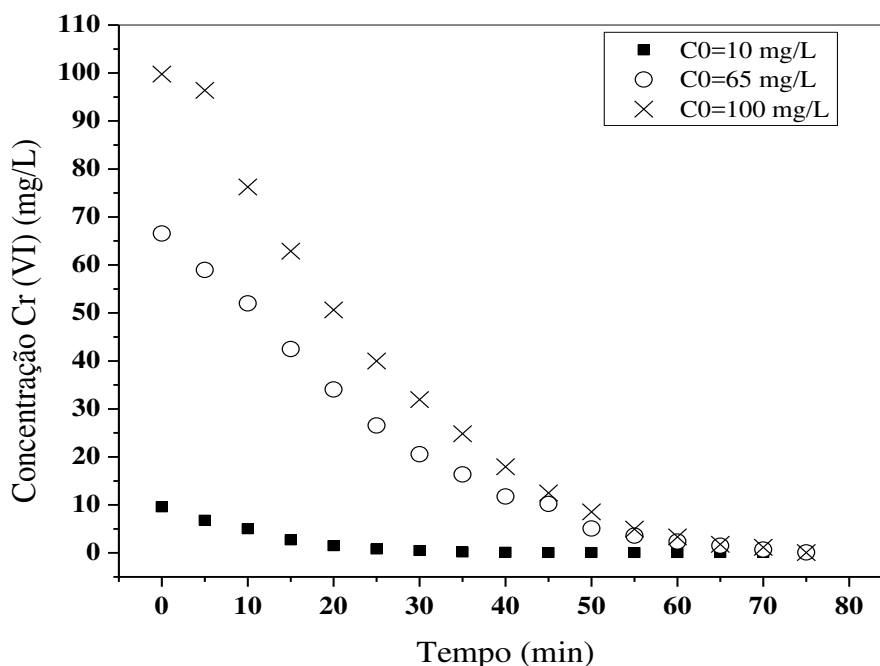


Figura 4.20- Perfil de remoção de Cr (VI) na ED para efluentes com concentração inicial igual à saída do biorreator anaeróbio usado por CRISOSTOMO et al. (2016).

MOURA et al. (2014) realizaram testes com um volume de efluente de 500 ml em um reator com um diâmetro de 12 cm para reduzir o cromo (VI), seguido pela análise de cromo total e a contagem de células viáveis de remoção de DQO. Estes experimentos foram conduzidos modificando a frequência eletromagnética do campo (1, 2, 5, e 10 Hertz). A concentração inicial de cromo (Cr_0) utilizado foi de 100 mg/L. Os resultados encontrados por esses autores mostraram que a maior redução de cromo hexavalente a trivalente aconteceu na frequência de 5 Hz, em que a redução de cromo (VI) foi de 100 % após 6 horas de operação do biorreator, sendo que em apenas 3 horas desse tempo se tinham a exposição do campo. Enquanto isso, a redução do cromo (VI) no reator sem campo eletromagnético foi de apenas 72%. Segundo esses autores, a ação do campo pode aumentar o estresse celular e em resposta a esses estímulos as células podem produzir metabólitos capazes de reduzir a concentração de cromo (VI). Entretanto, na frequência de 10 Hz a redução foi similar a da frequência de 5 Hz nas duas primeiras horas de operação, após esse intervalo ocorre uma queda nesse parâmetro e

os valores obtidos são similares aos da redução na frequência de 1 Hz. Em relação à remoção do cromo total, a máxima remoção alcançada foi de 38% na frequência de 5 Hz.

Em relação à extração percentual de cromo hexavalente, a eletrodialise fornece resultados mais satisfatórios que os processos biológicos estudados por CRISOSTOMO et al. (2016) e MOURA et al. (2014). Essa técnica conseguiu em pouco mais de uma hora de operação atingir mais de 99% de efetiva remoção (Figura 4.21), pois dentro da unidade não ocorreu redução da forma hexavalente para trivalente, conforme mostrado no item 4.4.

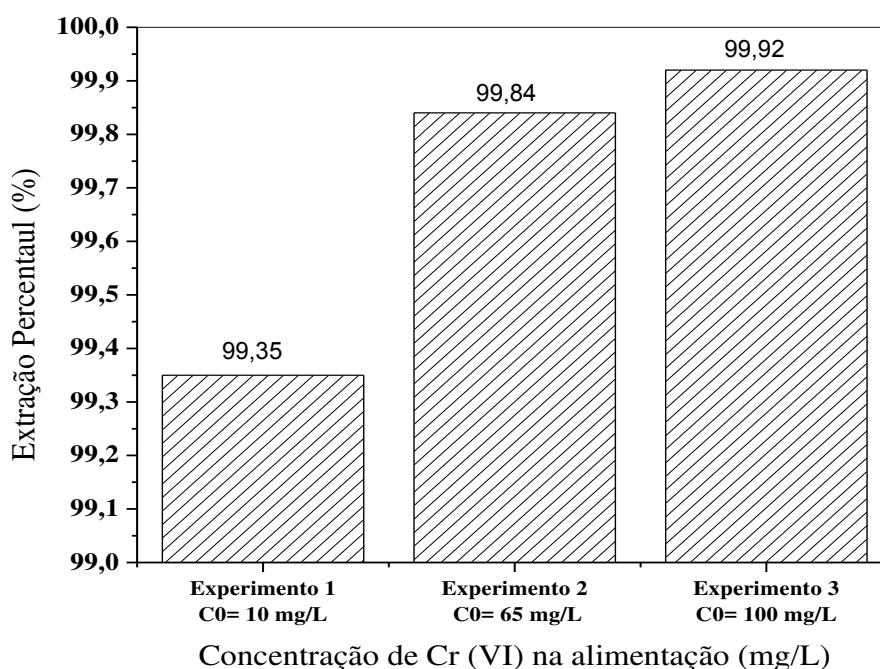


Figura 4.21- Extração percentual de Cr (VI) na ED, em 75 minutos de operação, para efluentes com concentração inicial igual à saída do biorreator anaeróbio usado por CRISOSTOMO et al. (2016).

4.6 Avaliação preliminar da corrente na eletrodialise para remoção de Cr (VI) e Cr (III) de efluente sintético contaminado

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram os perfis de remoção do cromo hexavalente da solução de alimentação e da adição desse metal a solução concentrada em duas situações: quando o sistema de eletrodialise foi submetido à corrente inicial de 0,03 A e quando as soluções não foram expostas a corrente alguma.

Quando foi aplicada corrente elétrica ao sistema, a solução de alimentação atingiu uma concentração final de 0,06 mg/L de cromo hexavalente em 60 minutos de operação, ou seja, o limite legal estabelecido pela Resolução CONAMA de 2011 foi atingido. Em

contrapartida, no ensaio em que não se aplicou corrente, após o mesmo tempo de operação, a solução de alimentação atingiu uma concentração de aproximadamente 9 mg/L.

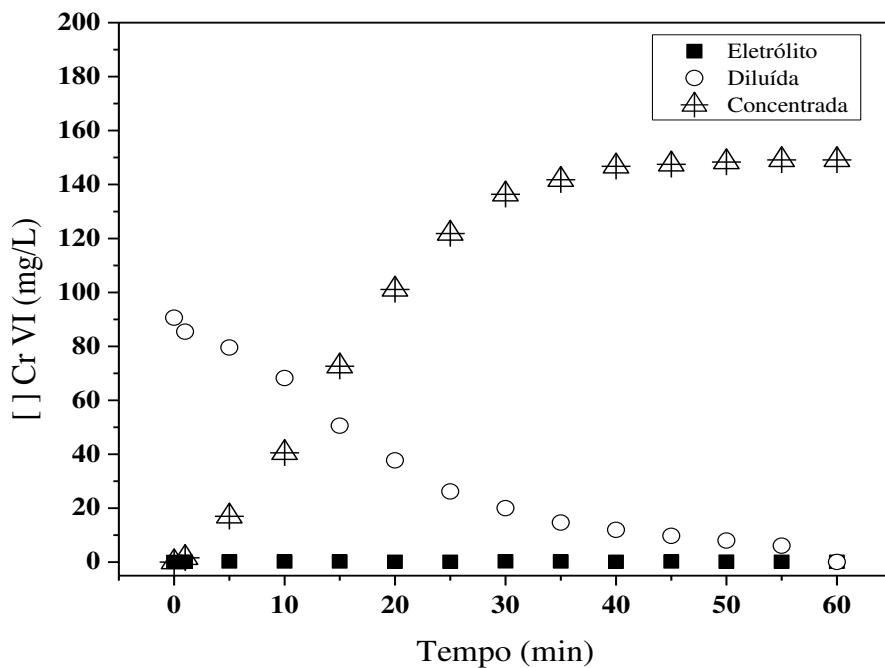


Figura 4.22- Experimento preliminar com corrente de 0,03 A para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (VI).

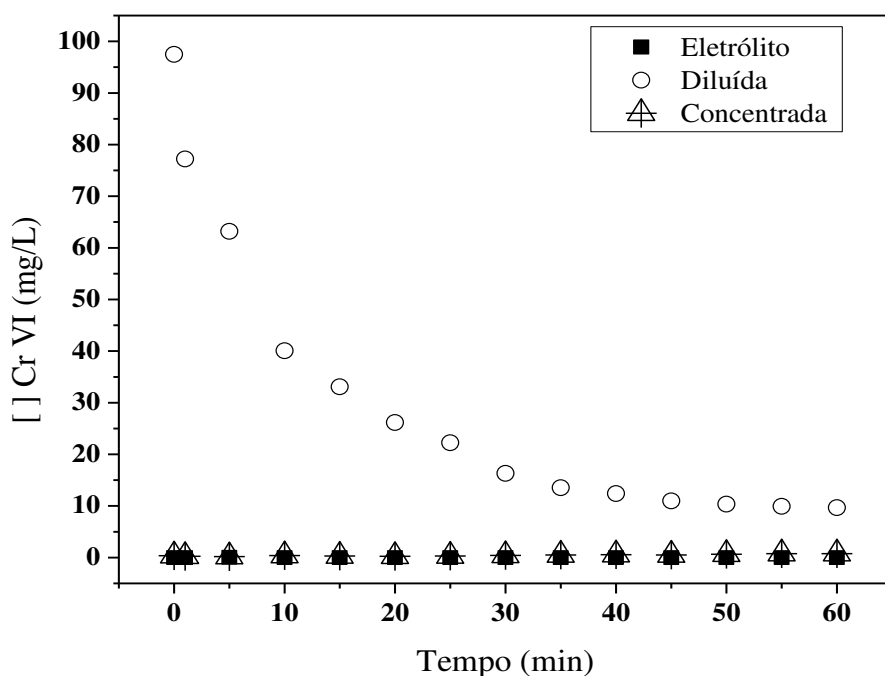


Figura 4.23- Experimento preliminar sem corrente para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (VI).

Observa-se ainda que, em relação à solução concentrada, no experimento com corrente ocorreu um aumento na concentração de Cr (VI), que no tempo inicial era 0 mg/L e em 60 minutos, atingiu a concentração de 149 mg/L. Logo, como a concentração inicial de cromo na solução diluída era 100 mg/L e as membranas estavam sujas, foi possível verificar que quando se aplicou corrente elétrica, a mesma quantidade de cromo que entrou no sistema (100 mg/L) migrou das membranas para a solução concentrada e, que em adição a isso, ocorreu uma limpeza da membrana, uma vez que houve uma remoção de 49 mg/L de cromo que estava retido nas membranas aniônicas. Esse resultado pode ser um indício de que as membranas estavam saturadas e precisavam de limpeza apropriada, pois elas já não estavam sendo capazes de adsorver íons quando se aplicou corrente elétrica.

Pela Figura 4.23 pode-se notar que, sem a aplicação de corrente não ocorreu migração dos íons para a solução concentrada e eletrólito, ou seja, todo o cromo hexavalente que foi removido da alimentação foi retido pela membrana.

Levando-se em consideração o resultado encontrado com aplicação de corrente, pode-se supor que, quando o sistema está submetido a ela, o mesmo vê a corrente elétrica como um facilitador para que as membranas não fiquem completamente saturadas. Já na ausência de corrente, os íons são atraídos apenas pela matriz polimérica por meio da atração eletrostática, o que permite que os mesmos sejam retidos pelas membranas, mas a falta de corrente impossibilita que eles migrem da membrana para outra solução.

As Figuras 4.24 e 4.25 mostram a variação das concentrações de cromo (III) nos experimentos realizados com e sem corrente.

Observa-se pela Figura 4.24 que quando a alimentação foi contaminada com cromo trivalente ocorreu a remoção desse metal da solução, ficando os íons que são retirados da solução diluída retidos apenas nas membranas catiônicas, uma vez que o cromo 3+ foi atraído por essas. Como estas membranas estavam completamente limpas, ou seja, nenhuma solução contaminada com o cromo (III) havia sido colocada na unidade de ED anteriormente, elas adsorveram mais de 90% dos íons Cr^{3+} . A comprovação disso foi feita através de uma análise da solução concentrada e do eletrólito, pois ao longo dos 60 minutos de ensaio a concentração dessas duas soluções em relação ao cromo trivalente permaneceu praticamente zerada, ou seja, o cromo que foi removido da solução de alimentação possivelmente ficou retido nas membranas.

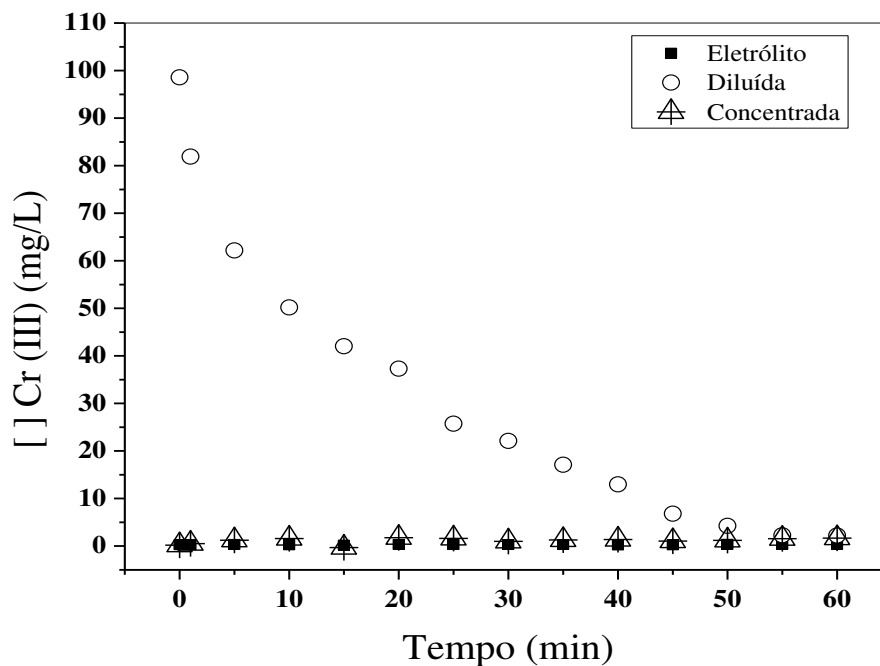


Figura 4.24- Experimento preliminar com corrente de 0,03 A para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (III).

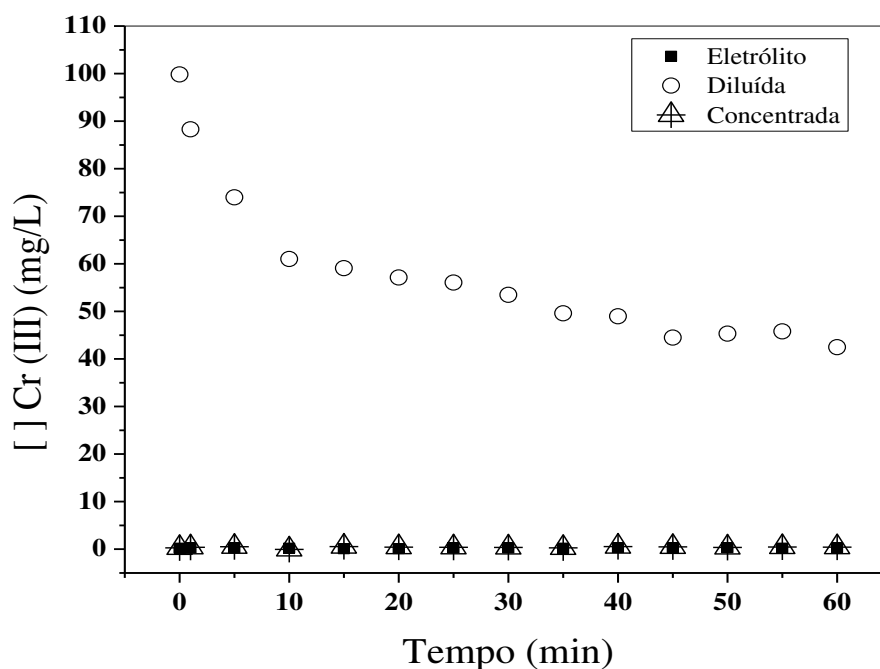


Figura 4.25- Experimento preliminar sem corrente para avaliar a eficiência da eletrodialise na remoção do Cr (III).

Quando o mesmo experimento foi realizado na ausência de corrente elétrica (Figura 4.25), verificou-se que o cromo removido da alimentação também não migra para a solução concentrada e eletrolítica, ficando retido apenas nas membranas catiônicas, ou seja, apresenta um comportamento qualitativo parecido quando se aplica corrente. A concentração do cromo

trivalente também caiu em até 60 minutos de operação, mas a diferença quantitativa quando comparado com o ensaio com corrente é grande, uma vez que na ausência de corrente elétrica não se obteve nem 58% de extração percentual, conforme mostra a Figura 4.26.

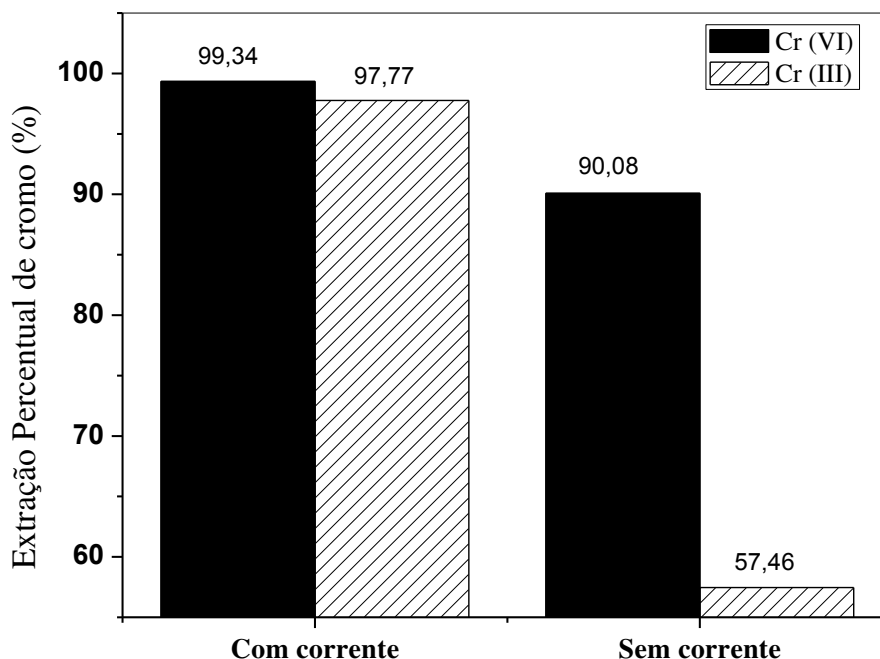


Figura 4.26- Extração percentual nos ensaios preliminares com e sem aplicação de corrente elétrica.

Após a realização dos ensaios com cromo hexavalente, pôde-se perceber uma queda na vazão do sistema de eletrodialise nos tanques de solução concentrada e diluída, uma vez que mesmo abrindo toda a válvula a vazão máxima atingida foi 60 L/h e, normalmente, esse valor era superior a 80 L/h (limite recomendado pelo fabricante das membranas). Foram realizados os testes para o cromo trivalente e, ao final do ensaio sem corrente, a vazão teve mais uma queda, dessa vez ficando entre 55 e 60 L/h. Como nos ensaios de Cr (VI) já havia sido detectado a possível necessidade de limpeza das membranas, optou-se por fazê-la nesse momento.

4.7 Saturação da solução concentrada

4.7.1 Ensaio sem corrente elétrica

Para todos os experimentos dos ensaios 1, 2 e 3, a concentração de cromo (VI) na solução concentrada e no eletrólito permaneceu zerada com o passar do tempo de operação (70 minutos), ou seja, os íons não migraram da alimentação para essas duas soluções.

As Figuras 4.27 a 4.29 mostram os perfis de concentração do cromo hexavalente com o passar do tempo na alimentação (solução diluída) para diferentes condições iniciais de cromo hexavalente.

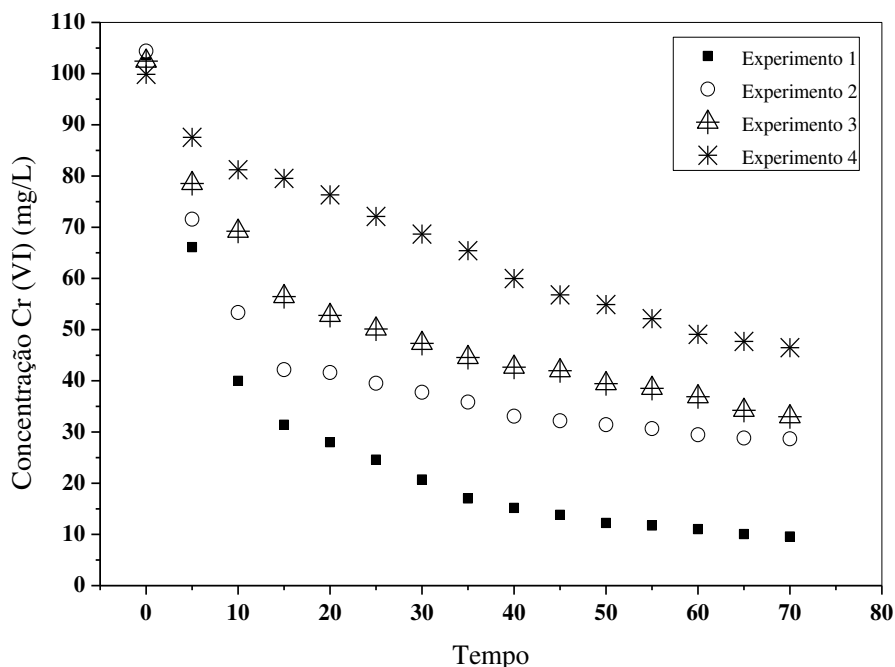


Figura 4.27- Remoção do cromo hexavalente no ensaio 1, onde os experimentos tinham $C_0=100$ mg/L.

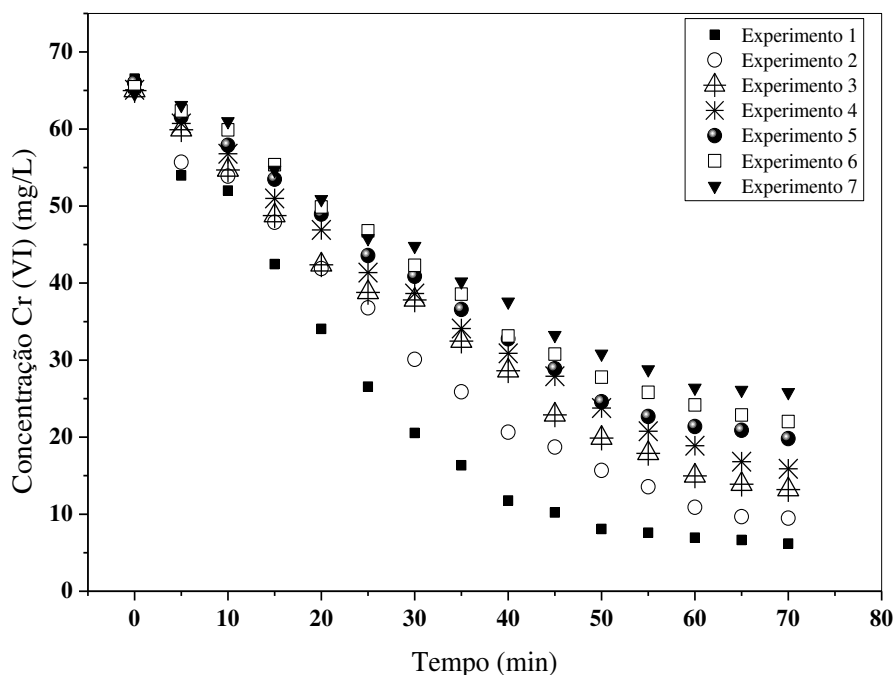


Figura 4.28- Remoção do cromo hexavalente no ensaio 2, onde os experimentos tinham $C_0=65$ mg/L.

Pode-se perceber que ocorre a remoção do cromo (VI) para as membranas aniônicas com o passar do tempo, entretanto conforme essas membranas vão saturando a quantidade de

cromo que consegue ser removida da alimentação vai sendo menor, conforme mostra Figura 4.30. Apenas no primeiro experimento do ensaio 3 foi possível atingir o limite estabelecido pela Resolução CONAMA de 2011.

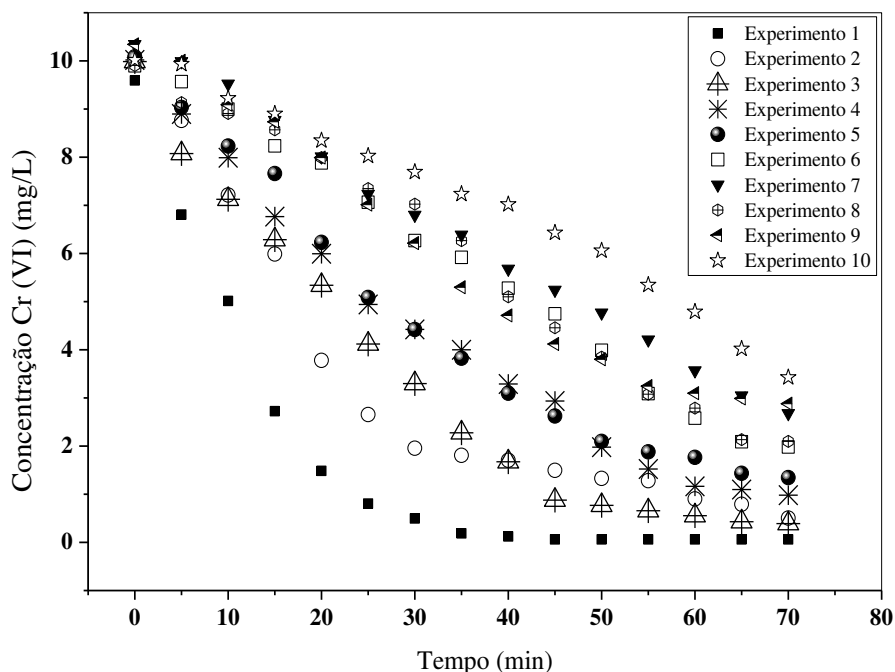


Figura 4.29- Remoção do cromo hexavalente no ensaio 3, onde os experimentos tinham $C_0=10$ mg/L.

Nesses experimentos as membranas foram consideradas saturadas se em 70 minutos de operação a concentração de cromo hexavalente fosse maior ou igual a 30 % da concentração inicial de entrada.

Verifica-se também nos experimentos 6 a 10 do ensaio 3 uma perda do perfil decrescente homogêneo da concentração, o que deixa mais indícios ainda em relação à saturação das membranas e necessidade de limpeza das mesmas (Figura 4.30).

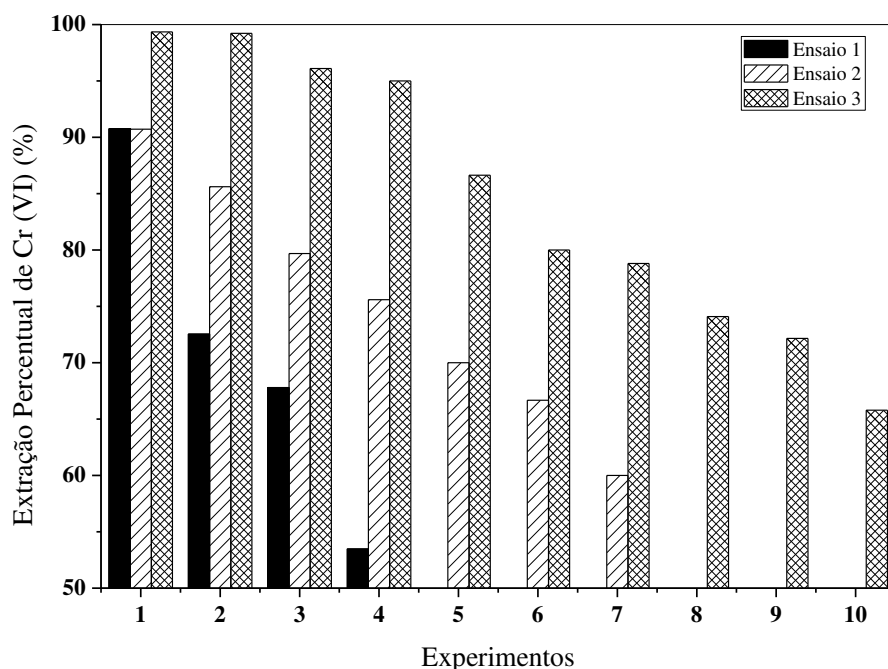


Figura 4.30- Extração percentual de Cr (VI), por experimento, nos três ensaios.

4.7.2 Com corrente elétrica

Foram realizados 22 experimentos com aplicação de corrente elétrica, sendo 5 deles no ensaio 1, 7 no ensaio 2 e 10 no ensaio 3. Mesmo com a manutenção da mesma solução eletrolítica do início ao fim dos 22 experimentos, a concentração de cromo hexavalente nessa solução permaneceu zerada, ou seja, possivelmente os ânions dicromato não se deslocaram para o eletrólito, migrando apenas para a solução concentrada e/ou ficando retido nas membranas.

As Figuras 4.31 a 4.33 apresentam o perfil de remoção do cromo (VI) da solução diluída nos três ensaios.

Pode-se observar o mesmo comportamento qualitativo nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33, uma vez que os primeiros experimentos de cada ensaio foram os que apresentaram uma maior remoção de cromo da alimentação.

No primeiro ensaio (Figura 4.31), o último experimento chegou a concentração de 0,40 mg/L ou seja, o valor já ultrapassa o estipulado pela resolução CONAMA para descarte.

A Figura 4.32 mostra que, no segundo ensaio, a partir do quinto experimento os valores encontrados em 70 minutos de operação eram superiores a 20 mg/L e no terceiro ensaio (Figura 4.33), as concentrações passam a ultrapassar o recomendado a partir do oitavo experimento. Nos ensaios 2 e 3 optou-se por realizar mais alguns experimentos mesmo após a

primeira detecção de não cumprimento à legislação apenas para certificação de que o resultado encontrado não era um fato isolado e sim uma tendência.

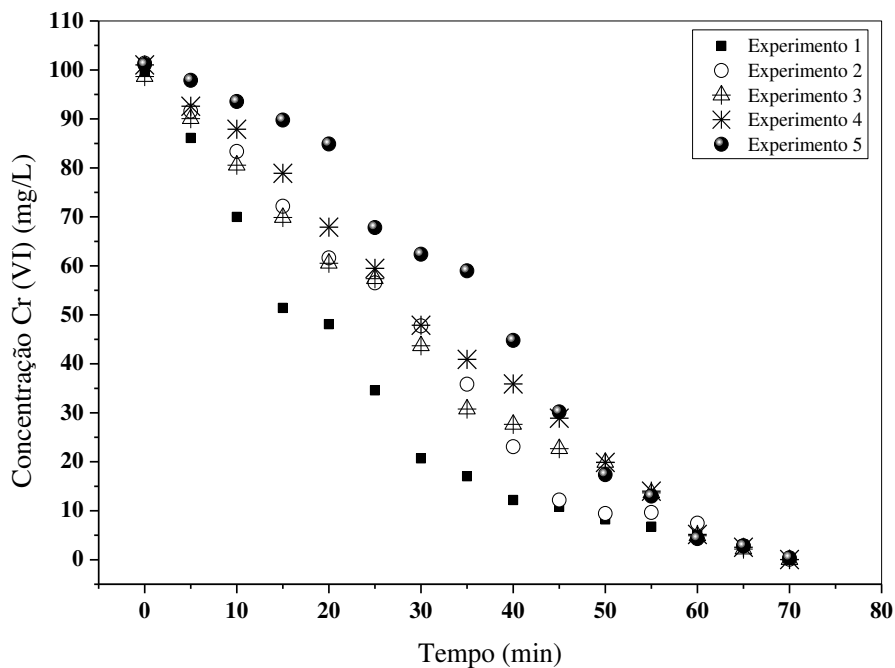


Figura 4.31- Perfil de remoção de cromo hexavalente com aplicação de corrente no ensaio 1, onde os experimentos tinham $C_0=100$ mg/L.

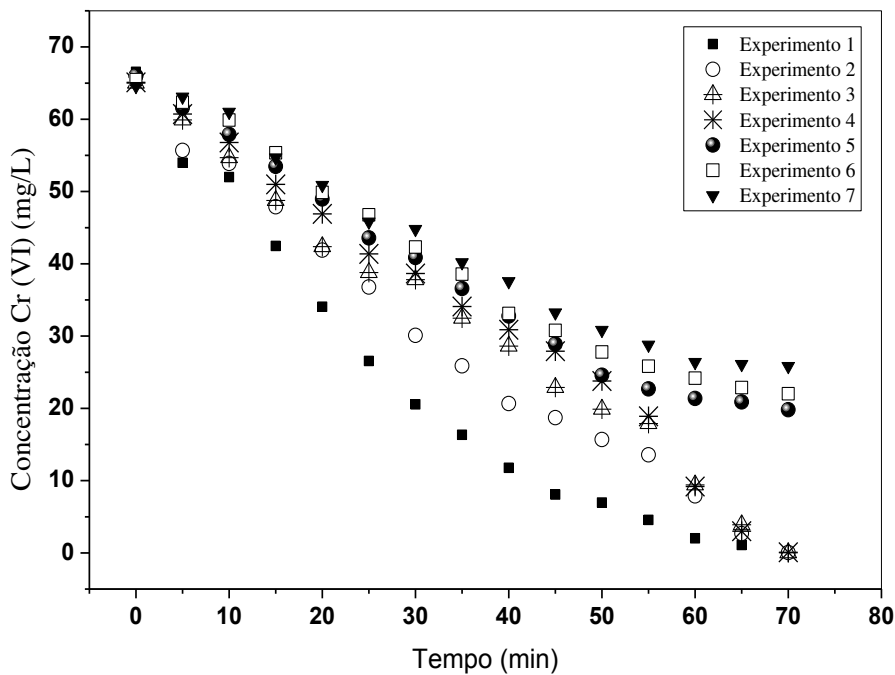


Figura 4.32- Perfil de remoção de cromo hexavalente com aplicação de corrente no ensaio 2, onde os experimentos tinham $C_0=65$ mg/L.

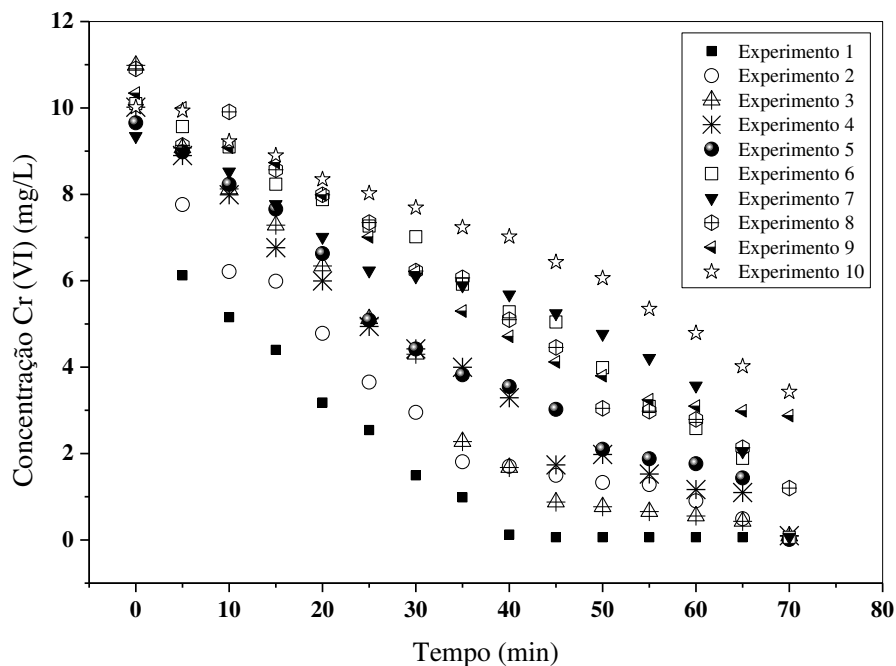


Figura 4.33- Perfil de remoção de cromo hexavalente com aplicação de corrente no ensaio 3, onde os experimentos tinham $C_0=10$ mg/L.

Ao contrário do que foi encontrado no item 4.7.1, na presença de corrente elétrica existe uma probabilidade de que com o passar do tempo mais íons deixem de ser retidos pelas membranas e migrem para a solução concentrada. Isso faz com que a extração percentual de cromo da alimentação e a adição percentual desse metal à solução concentrada sejam grandezas inversamente proporcionais, ou seja, enquanto a primeira decresce a segunda aumenta, o que pode ser observado nas Figuras 4.34 e 4.35.

Na Figura 4.34 observa-se um comportamento homogêneo na extração percentual do ensaio 1, porque a concentração final do último experimento era relativamente próxima do limite legal quando comparado com as concentrações finais dos outros ensaios.

Mantendo o mesmo eletrólito e a solução concentrada desde o primeiro experimento do ensaio 1 e o último experimento do ensaio 3, a unidade de eletrodialise trabalhou por 1655 minutos, ou seja, pouco mais de 27 horas e a solução concentrada atingiu concentração final de aproximadamente 176 mg/L, conforme mostra Figura 4.36 (d).

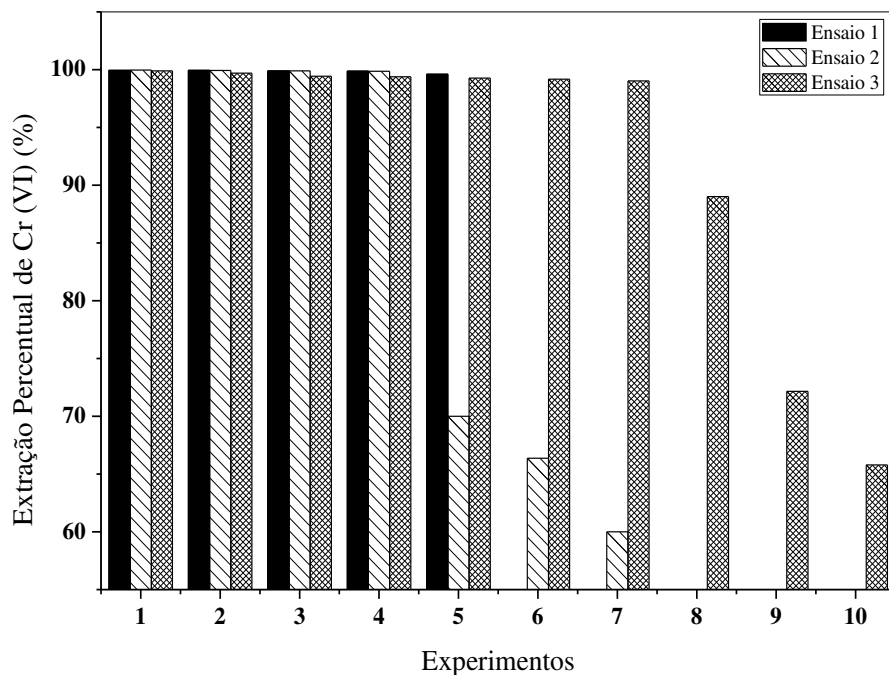


Figura 4.34- Extração percentual do cromo hexavalente da alimentação nos três ensaios com corrente. Ensaio 1: $C_0=100$ mg/L; Ensaio 2: $C_0=65$,g/L; Ensaio 3: $C_0=10$ mg/L.

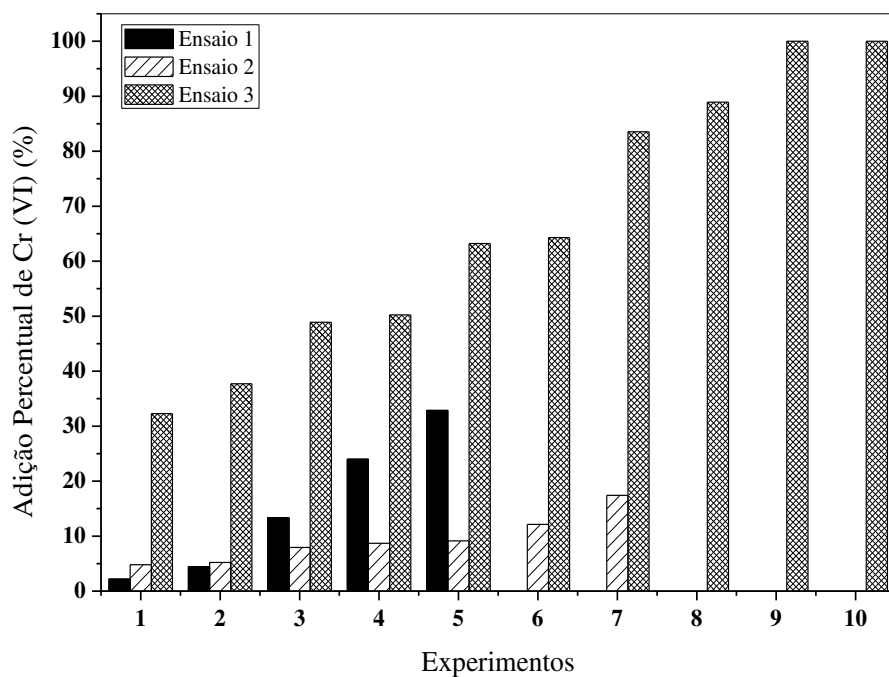


Figura 4.35- Adição percentual do cromo hexavalente à solução concentrada nos três ensaios com corrente. Ensaio 1: $C_0=100$ mg/L; Ensaio 2: $C_0=65$,g/L; Ensaio 3: $C_0=10$ mg/L.

Em relação ao perfil de adição do cromo à solução concentrada observa-se que em alguns momentos existe um maior incremento, seguido de uma constância, o que deixa o gráfico parecido com uma escada (Figura 4.36 (a) e (b)). Esse comportamento, que ocorre para os ensaios com maior concentração de cromo, pode indicar os momentos em que está

ocorrendo à limpeza das membranas pela corrente elétrica, ou seja, os íons estão migrando das membranas em direção à solução concentrada.

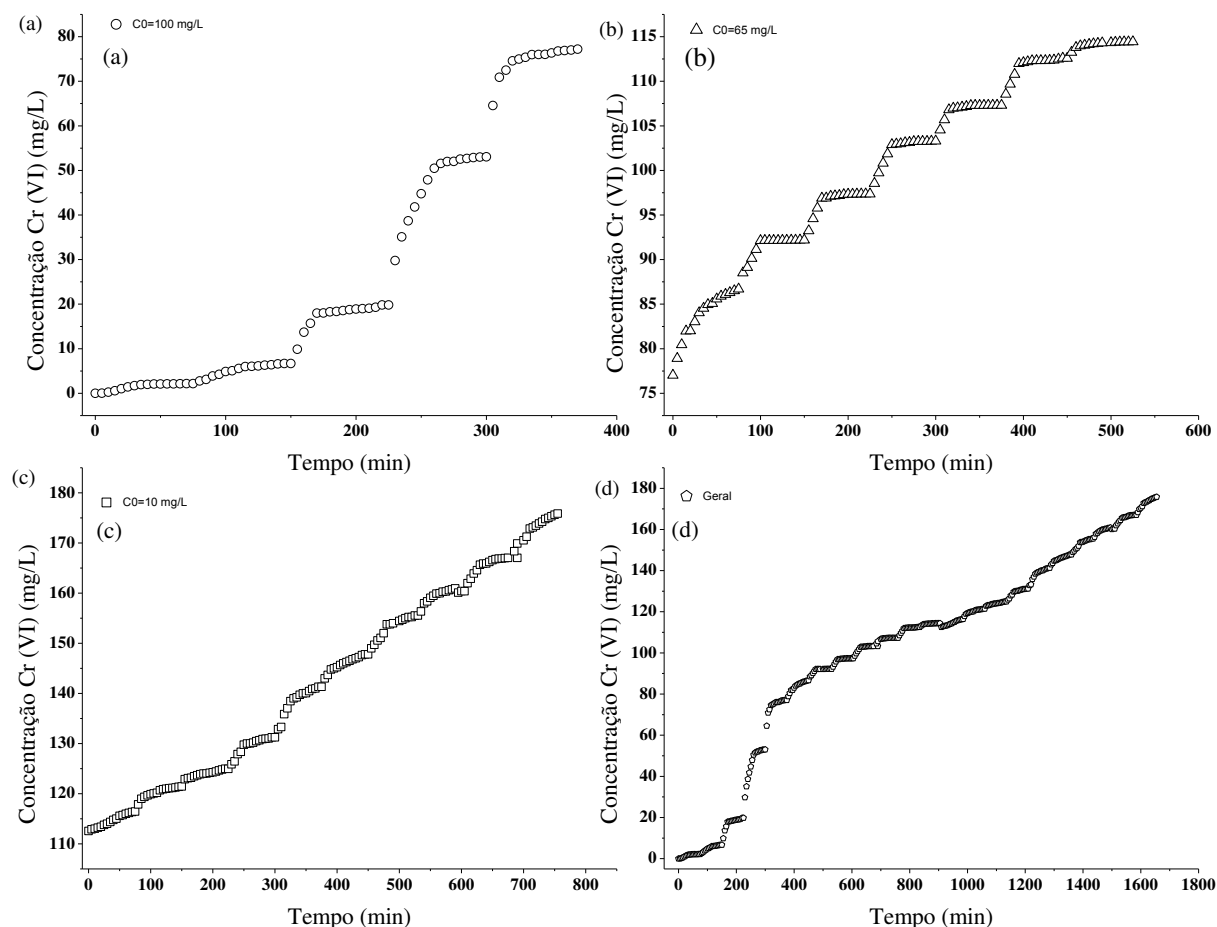


Figura 4.36- Perfis de adição de cromo (VI) à solução concentrada nos ensaios 1 (a), 2(b) e 3 (c); e no geral (d).

Ensaio 1: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; Ensaio 2: $C_0 = 65 \text{ ,g/L}$; Ensaio 3: $C_0 = 10 \text{ mg/L}$.

Uma possível explicação para este acontecimento é que as membranas aumentam a sua resistência com o tempo devido ao *fouling*, o que consequentemente aumenta a resistência total do sistema de ED. Assim, para que a unidade de eletrodialise consiga manter a diferença de potencial constante em 16 V, as membranas são obrigadas a minimizar a sua resistência e uma maneira disso acontecer é diminuir o *fouling* pela migração dos íons das membranas para a solução concentrada. Logo, alguns íons que estavam presos a matriz polimérica das membranas migram, com auxílio da corrente elétrica, para a solução concentrada e as membranas que estavam completamente tomadas pelos íons dicromato abrem espaços para que alguns ânions se liguem a sua matriz polimérica, o que explica o período de constância, ou seja, mais íons se ligam as membranas e, consequentemente, uma menor quantidade passa para a solução concentrada.

Logo, supõe-se que nesses períodos de constância da Figura 4.36 não ocorre a limpeza das membranas por corrente elétrica. Quando a alimentação possui uma menor concentração de cromo, o perfil com formato de escada deixa de existir, mostrando que existe apenas um aumento da concentração quase que linear com o passar do tempo.

As Figuras 4.37 e 4.38 permitem fazer um comparativo entre o processo com e sem aplicação de corrente.

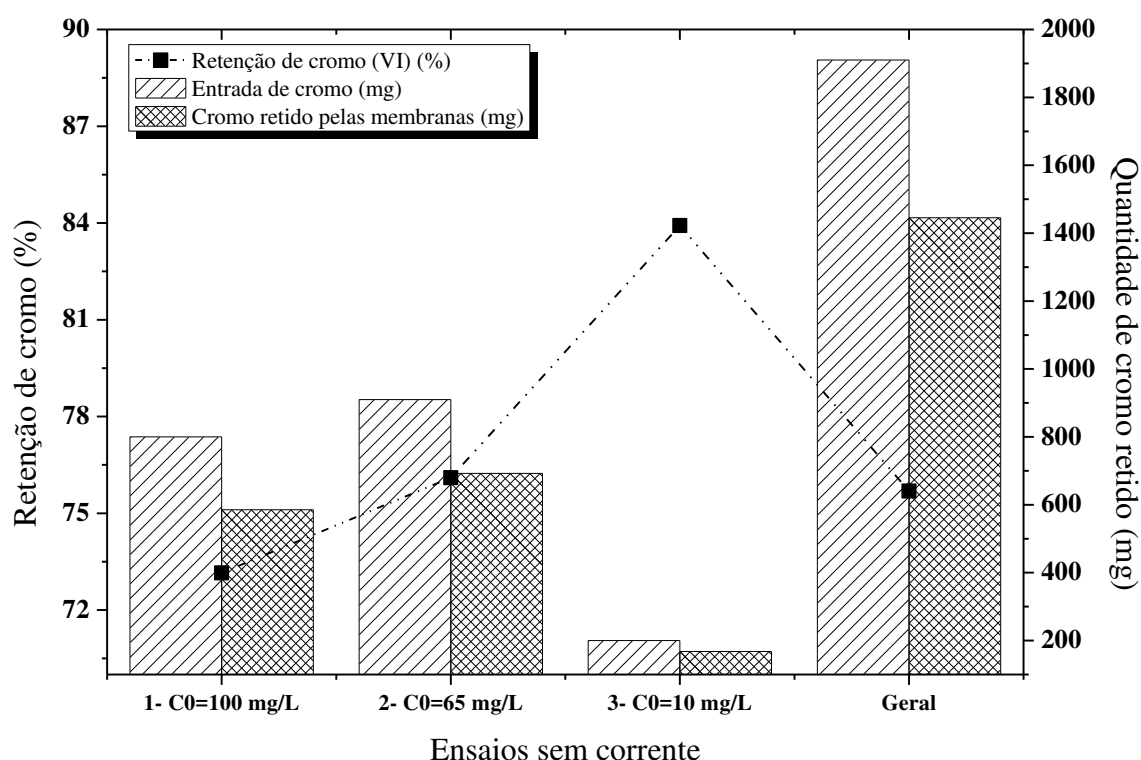


Figura 4.37- Relação da quantidade de cromo que entrou e foi retido pela membrana em miligramas (mg) e porcentagem (sem corrente).

Quando não foi aplicada corrente elétrica na unidade de eletrodialise (Figura 4.37) praticamente todo cromo que entrava na alimentação era retido pelas membranas, mas como os íons não conseguiam sair da matriz polimérica após serem atraídos por ela, as membranas saturavam muito rápido, o que não permitia mais a passagem do íon dicromato para solução concentrada, ficando eles apenas recirculando na unidade. Percebeu-se uma queda significativa na vazão do tanque da alimentação no momento em que a concentração de cromo na solução concentrada foi elevada, o que gerou a necessidade da limpeza das membranas.

Pela Figura 4.37, nota-se que no primeiro ensaio sem corrente ($C_0=100$ mg/L) entrou na unidade 800 mg de Cr (VI), sendo que dessa massa 73% foi adsorvida pelas membranas.

Nos ensaios 2 e 3 entraram no sistema 910 e 200 mg do íon dicromato, respectivamente, entretanto aproximadamente 76% e 84% dessas massas foram adsorvidas pelas membranas no segundo e terceiro ensaio, respectivamente. No geral, entrou na unidade 1910 mg de Cr (VI) e foram retidos pelas membranas 1445 mg, ou seja, cerca de 75 % do cromo que entrou na unidade de ED.

Nos ensaios sem corrente elétrica foram necessárias três limpezas: elas ocorreram entre os ensaios 1 e 2, 2 e 3 e após o terceiro ensaio, sendo que nesse último ocorreu o maior número de experimentos (dez) antes da queda na vazão.

A Figura 4.38 mostra que, quando corrente elétrica foi aplicada na unidade de ED, entraram na unidade 2124 mg de Cr (VI) e dessas, 1618 mg ficaram retidas nas membranas, ou seja, 76%.

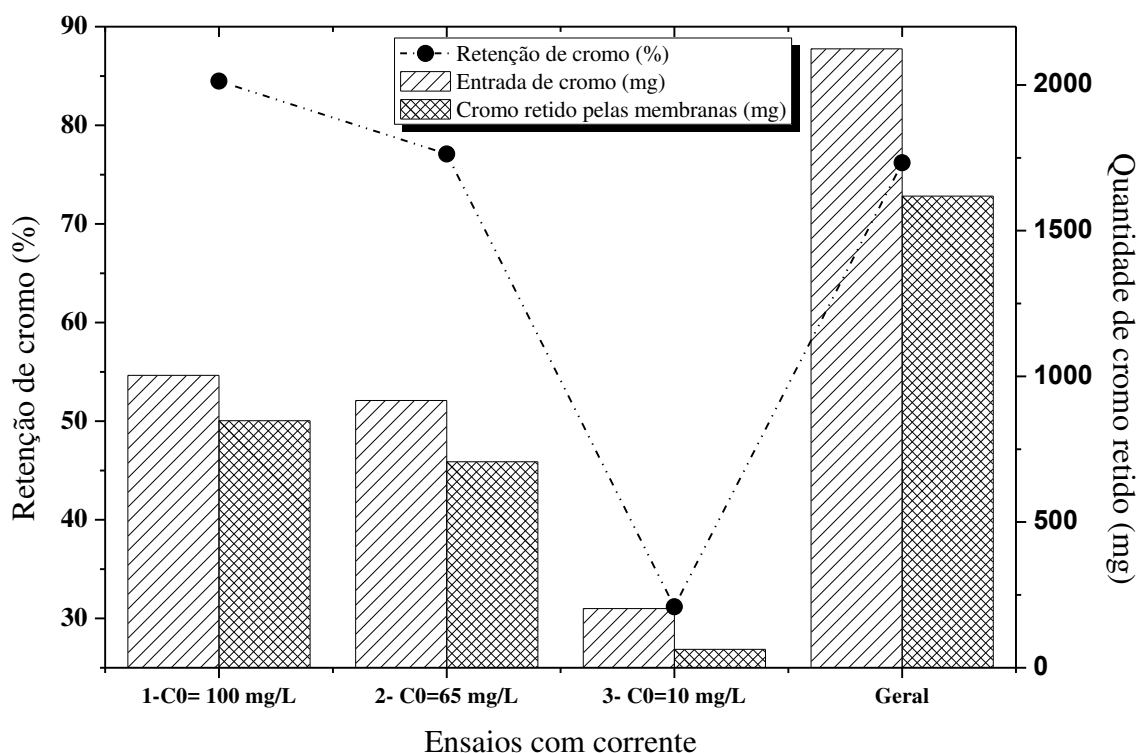


Figura 4.38- Relação da quantidade de cromo que entrou e foi retido pela membrana em miligramas (mg) e porcentagem (com corrente).

Supõe-se, portanto, que a corrente elétrica pode ser considerada uma variável importante para aperfeiçoar o processo de ED, pois nos ensaios com ela foi possível rodar na unidade vinte e dois experimentos consecutivos, sem nenhuma limpeza das membranas, o que teve como resultado uma adsorção pelas membranas de 76% dos ânions. Quando não se aplicou corrente elétrica, esse percentual de adsorção foi conseguido na realização de apenas

7 experimentos consecutivos, ou seja, com corrente elétrica a quantidade de experimentos aumentou aproximadamente 300% em relação a quantidade de experimentos sem corrente elétrica. Sem a aplicação da corrente elétrica foi necessário fazer três limpezas da unidade, enquanto que com corrente esse número foi reduzido pra uma. Além disso, com a utilização do potencial elétrico não foi observado queda de vazão mesmo após os vinte e dois experimentos, o fator de parada foi a solução diluída em 70 minutos de operação da eletrodialise não estar mais dentro do limite legal estabelecido pela Resolução CONAMA de 2011, ou seja, 0,1 mg/L de Cr (VI).

Resíduo do processo como solução de alimentação

A Figura 4.39 mostra o perfil de remoção do cromo hexavalente para resíduo do processo usado como solução de alimentação, sendo que as concentrações iniciais das soluções eletrolítica e concentrada no primeiro experimento foram iguais às concentrações final dessas duas soluções após os 22 experimentos com corrente do item 4.7.

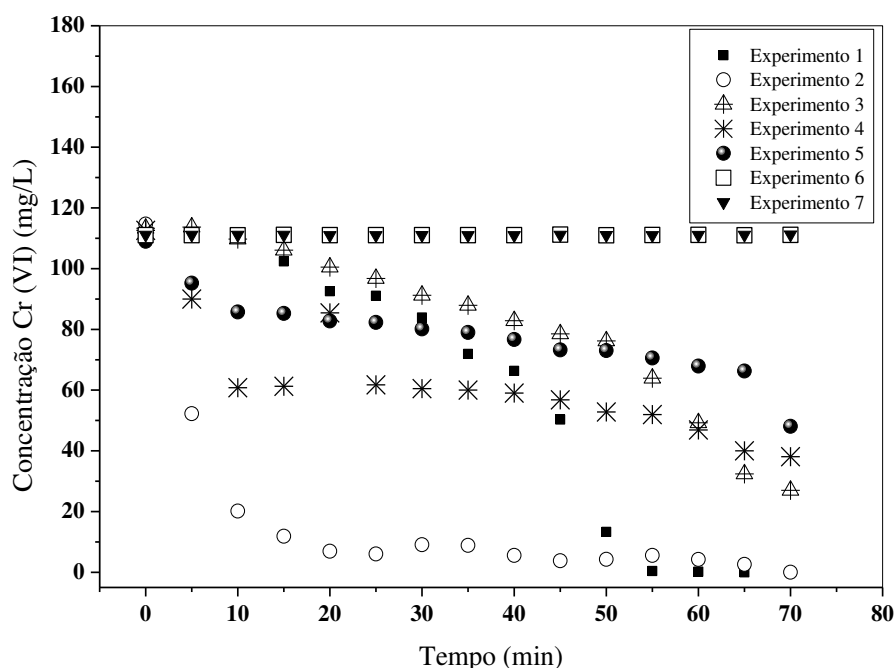


Figura 4.39- Perfil de remoção de Cr (VI) para resíduo do processo usado como solução de alimentação com C_0 de todos os experimentos igual a 113 mg/L.

Observa-se na Figura 4.39 que, mesmo com as membranas aniônicas inicialmente limpas, apenas os dois primeiros experimentos conseguiram atingir concentração de cromo hexavalente inferior ao limite estabelecido pela Resolução CONAMA de 2011. Esperava-se que mais experimentos conseguissem atingir os valores de referências, entretanto a solução

concentrada já estava com uma grande quantidade desse metal, pois no início do primeiro experimento deste ensaio a solução concentrada já estava com 176 mg/L, e isso pode ter impactado na extração percentual da alimentação,

Um comportamento de concentração decrescente com o tempo pode ser observado até o experimento 5, mesmo que ao final de 70 minutos a concentração de cromo (VI) seja superior a 40 mg/L. Nos experimentos 6 e 7 foi verificado que mesmo com 70 minutos de eletrodialise, a solução de alimentação saiu com a mesma concentração da entrada, cerca de 113 mg/L. Isso pode sugerir dois fatos: o primeiro deles é que a membrana estava muito suja e precisava de limpeza, mas isso seria evidenciado pela queda da vazão no tanque da solução diluída, o que não foi observado. A segunda possibilidade é de que a membrana já estava praticamente tomada por íons dicromato, e mesmo com corrente não conseguiu transferir alguns desses para a solução concentrada uma vez que essa última não foi mais capaz de recebê-los.

Na Figura 4.40 tem-se o perfil de concentração de cromo hexavalente com o tempo na solução concentrada com $C_0=176$ mg/L em 540 minutos de eletrodialise.

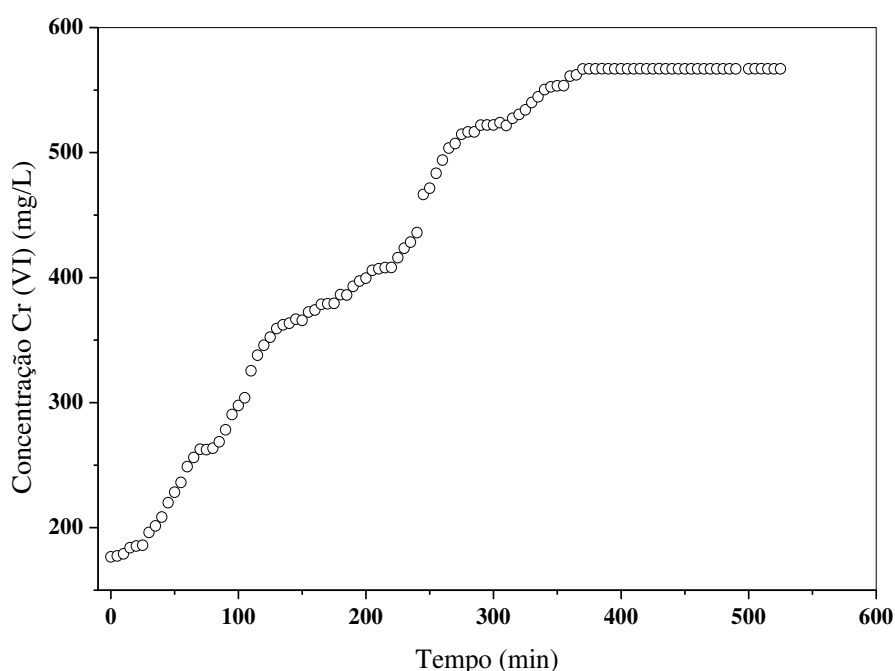


Figura 4.40-Perfil de adição de Cr (VI) a solução concentrada nos ensaios com resíduo do processo usado como solução de alimentação.

A Figura 4.40 mostra que após aproximadamente 370 minutos de operação da unidade de ED, a concentração final da solução concentrada fica constante em cerca de 570 mg/L de Cr (VI), ou seja, durante os sete experimentos realizados ela recebeu

aproximadamente 394 mg/L desse metal. Do tempo zero até aproximadamente 350 minutos a adição de cromo a essa solução apresentou um comportamento crescente com tendência linear, mas após esse tempo observa-se que a mesma já não recebe mais nenhum íon.

A Figura 4.41 mostra a variação do potencial elétrico e da corrente com o tempo nos ensaios com resíduo do processo usado como solução de alimentação. É possível notar que o potencial da fonte em alguns momentos deixou de ser constante em 16 V, assim como a corrente ultrapassava o valor da corrente limite de 0,03 A, ou seja, o processo não estava na sua melhor condição operacional. A corrente elétrica a partir desse momento não era capaz de minimizar a resistência da ED e isso não havia sido observado até então, ou seja, a concentração da solução concentrada pode afetar a resistência da membrana e/ou solução, o que faz com que a corrente elétrica do sistema aumente e, como consequência, o potencial elétrico caia.

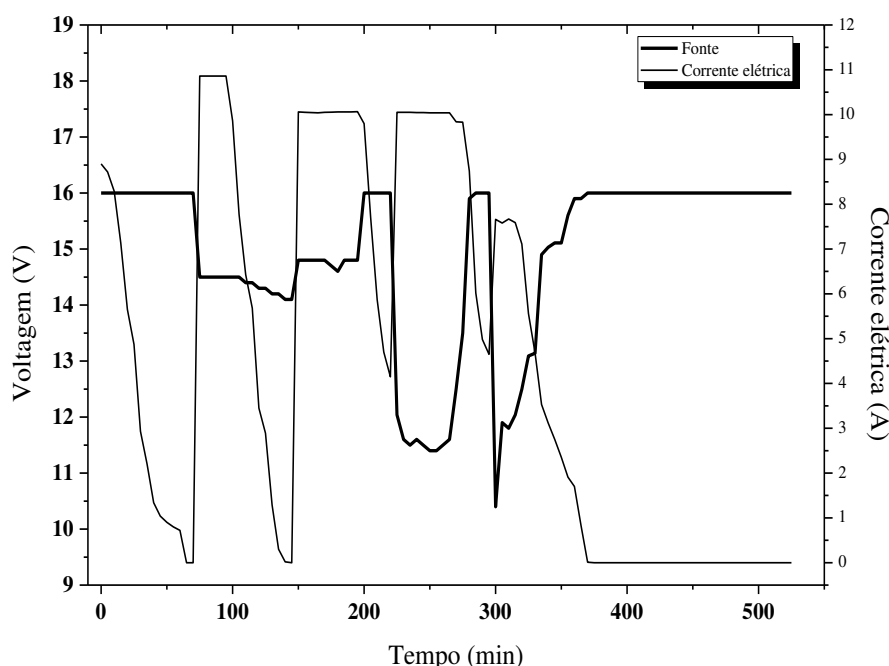


Figura 4.41- Potencial elétrico e corrente nos ensaios com resíduo do processo usado como solução de alimentação.

O perfil da concentração de cromo (VI) com o tempo após 2170 minutos de operação é mostrado na Figura 4.42. Pode-se observar que após o tratamento com corrente elétrica de 58 litros de efluentes contaminados com cromo, foi gerado aproximadamente 2L de resíduo final com 570 mg/L de cromo (VI).

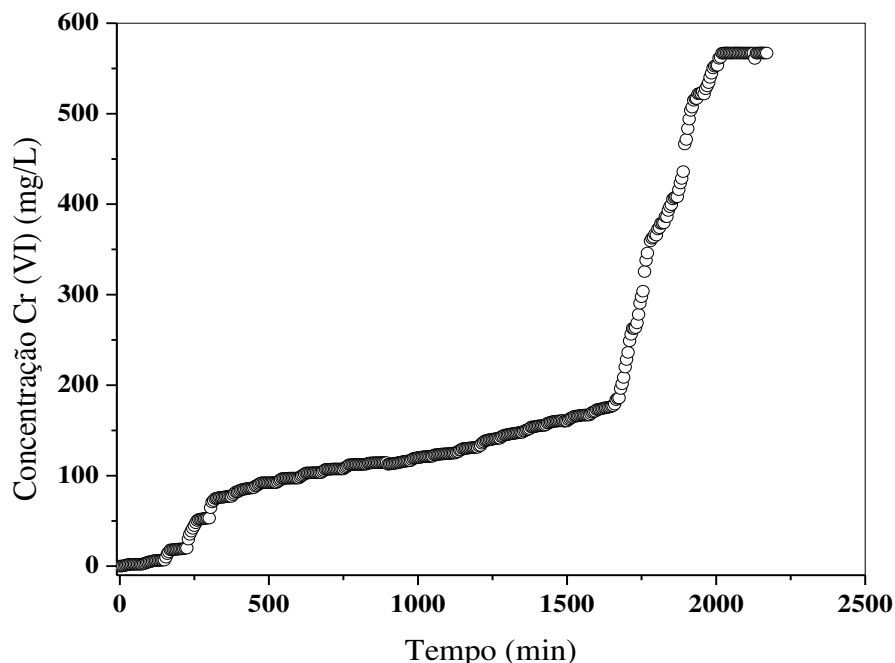


Figura 4.42- Perfil da concentração de cromo hexavalente na solução concentrada após 2170 minutos de operação da unidade de eletrodialise.

Com a intenção de confirmar se realmente a solução concentrada conseguia chegar apenas a concentração máxima de 570 mg/L, foi realizada a limpeza das membranas e em sequência foram realizados dois experimentos em que a solução concentrada possuía essa concentração de cromo (VI), a alimentação foi a solução do galão de polipropileno e o eletrólito a mesma solução dos ensaios anteriores (atua apenas para manter a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, ou seja, é inerte). Esperava-se por estes experimentos verificar se o que reduziu a extração percentual foi apenas a sujeira das membranas ou se, além disso, a solução concentrada teve influência na quantidade de cromo (VI) removido da alimentação. Se apenas o *fouling* das membranas fosse o responsável pela diminuição da eficiência da ED, esperava-se que com a limpeza a extração percentual fosse alta.

Ao analisar as Figuras 4.43 e 4.44 que mostram o perfil de remoção de cromo (VI) nestes dois experimentos, observou-se que mesmo com as membranas limpas não aconteceu passagem dos íons dicromato para as membranas aniônicas e/ou solução concentrada, uma vez que a concentração de cromo hexavalente não foi alterada durante os dois experimentos ao longo de 70 minutos de operação, tanto na solução diluída quanto na solução concentrada. Isso sugere que a concentração da solução concentrada afeta a mobilidade dos íons na unidade de eletrodialise e que no presente trabalho saturação dessa seria em 570 mg/L para os dois litros utilizados.

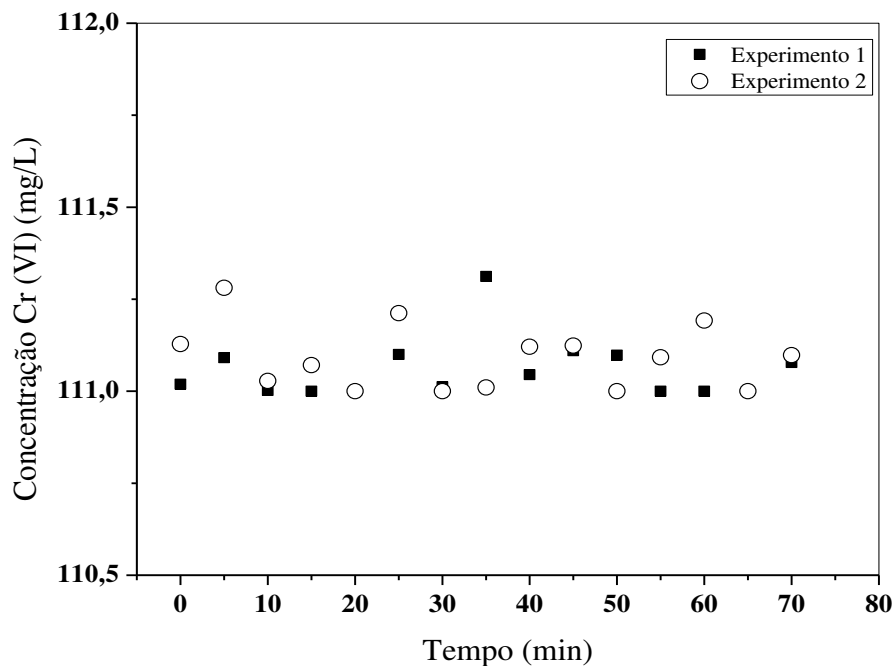


Figura 4.43- Perfil de remoção do Cr (VI) da solução diluída nos dois experimentos de confirmação da saturação da solução concentrada com 570 mg/L de cromo hexavalente.

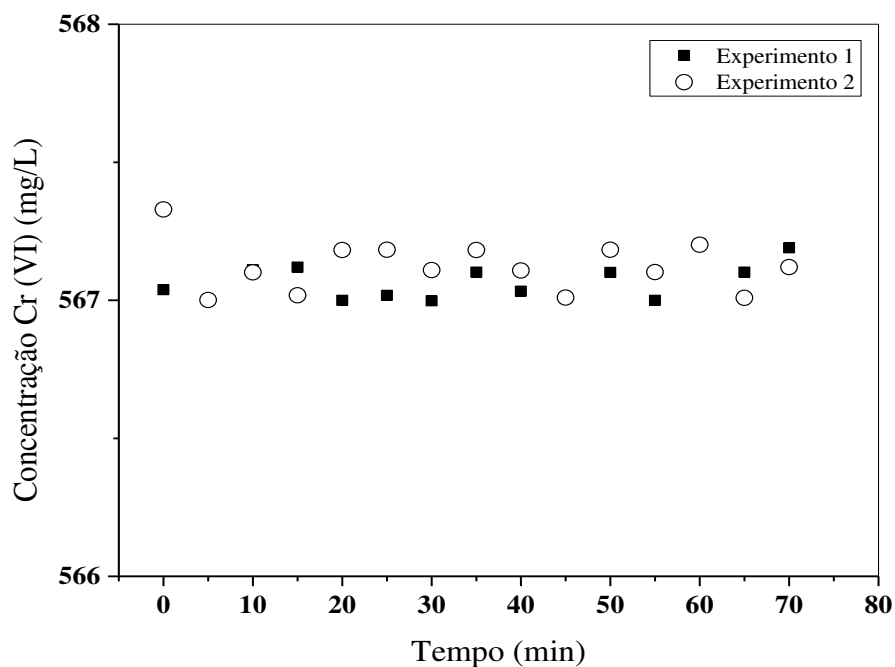


Figura 4.44- Perfil de adição do Cr (VI) á solução concentrada nos dois experimentos de confirmação da saturação da solução concentrada em 570 mg/L de cromo hexavalente.

Como as membranas já estavam limpas optou-se por trocar a solução concentrada da unidade: retirou-se a de concentração de 570 mg/L, o tanque foi limpo de maneira apropriada e em seguida colocou-se 2L de água destilada no mesmo. Como ainda existiam alguns litros de efluente no galão azul, essa solução foi a alimentação do sistema (2 L por vez durante 70

minutos de operação). Os dois litros de solução concentrada com 570 mg/L de Cr (VI) foram armazenados em outro galão de menor volume (5 L apenas) para posterior recuperação desse metal

A Figura 4.45 apresenta o perfil de remoção do cromo hexavalente da alimentação para uma nova solução concentrada, ou seja, água destilada. Por essa, é possível perceber que os oito experimentos realizados com as membranas inicialmente limpas e a solução concentrada inicialmente água destilada conseguiram atingir valores de concentração inferiores a 0,1 mg/L de Cr (VI). Em contrapartida, a solução concentrada recebeu alguns dos íons que foram removidos da alimentação e outros ficaram retidos nas membranas. Após 825 minutos de operação a solução concentrada chegou a concentração de 566 mg/L de cromo hexavalente.

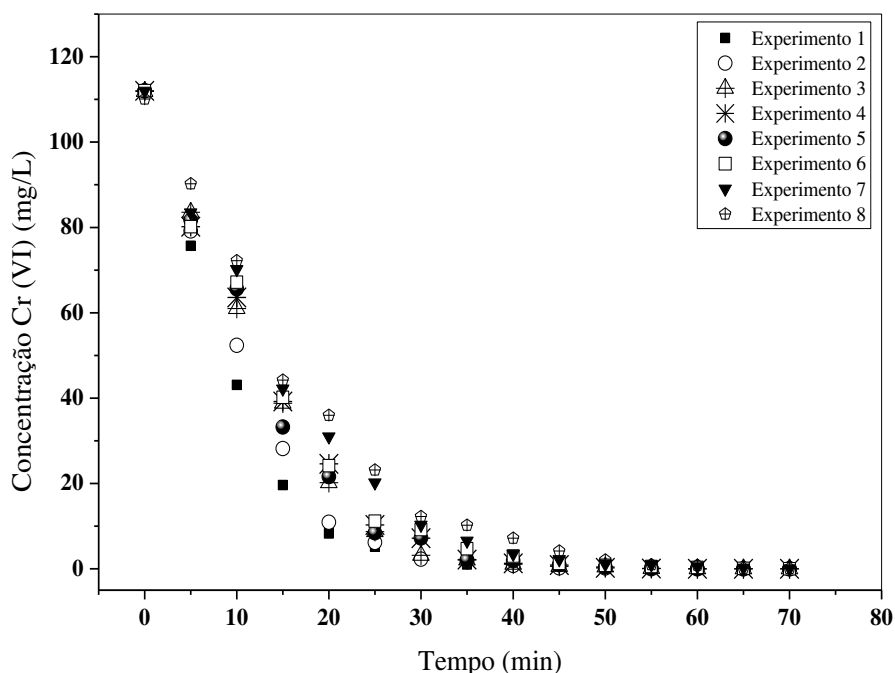


Figura 4.45- Perfil de remoção do Cr (VI) da solução diluída nos experimentos com $C_0=113$ mg/L usando uma nova solução concentrada.

A partir do quinto experimento da Figura 4.45 a corrente elétrica ultrapassou o valor estipulado como limite e, em consequência, o potencial elétrico da fonte variou de 14 a 16 volts. Observou-se ainda que conforme os íons iam migrando da alimentação para as membranas e/ou solução concentrada, a corrente elétrica decaía até chegar em 0 A, o que indicava que nesse momento não mais ocorria transferência iônica.

Assim, ao final de todos os ensaios e experimentos descritos até esse ponto gerou-se apenas 4L de resíduo contaminado com cromo (~570 mg/L). Vale salientar que passaram pela

unidade nos ensaios com e sem corrente elétrica 162 litros de efluente contaminado, levando-se em consideração os efluentes finais que voltaram a recircular pela unidade. Esses quatro litros finais de resíduo podem receber como tratamento posterior a precipitação química, onde se tem a precipitação de hidróxido de cromo, que pode ter aplicabilidade em alguns setores industriais como, por exemplo, pigmento, mordente e catalisador para algumas reações orgânicas (HOLLEMAN et al., 1985).

4.8 Estimativa da resistência elétrica do sistema de ED

As Figuras 4.46 e 4.47 mostram a resistência do empilhamento em função da corrente elétrica para as membranas limpas e sujas, respectivamente.

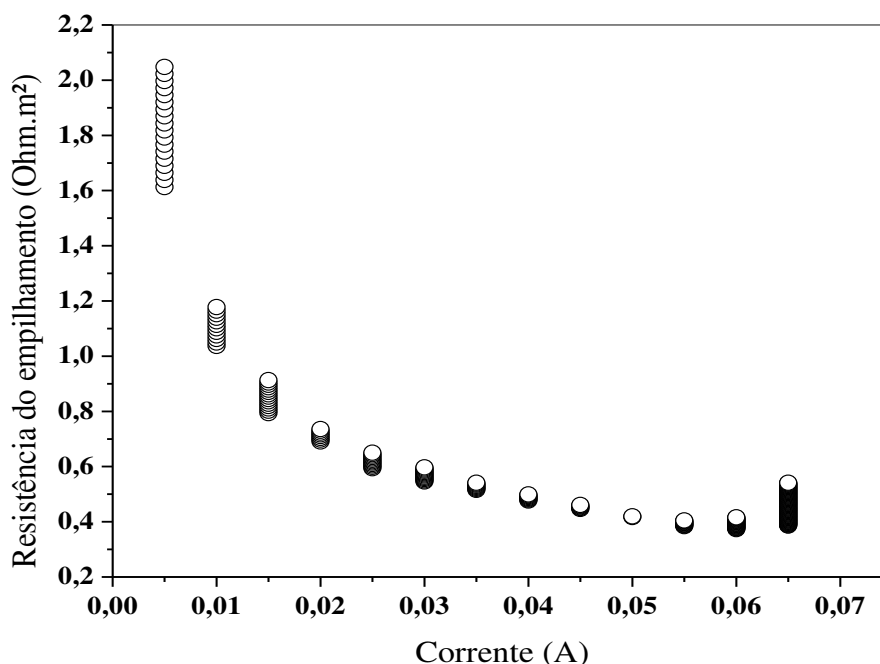


Figura 4.46- Resistência do empilhamento no início do funcionamento do sistema de eletrodialise.

Observou-se pela Figura 4.46 que a resistência do empilhamento e a corrente elétrica são inversamente proporcionais, pois quanto maior a corrente, menor a resistência encontrada. Esse comportamento foi observado com as membranas limpas, mas ele também é visto na Figura 4.47, ou seja, após a realização de um experimento onde as membranas já estavam sujas.

Foi verificado que para as membranas limpas a maior resistência ao empilhamento foi de 2,1 Ohm.m² e para as membranas sujas esse valor é de aproximadamente 1,05 Ohm.m².

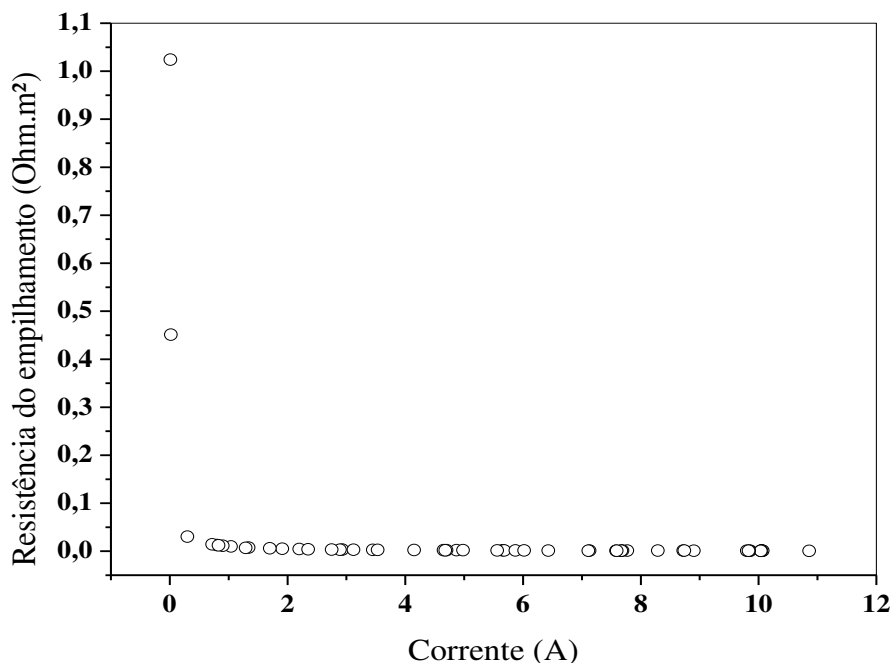


Figura 4.47- Resistência do empilhamento determinado com as membranas sujas.

GALUCHI (2010) sugere que a resistência das membranas é muito menor que a resistência da solução e que o somatório dessas duas resulta na resistência do empilhamento. Num sistema batelada, o perfil de concentração dos íons varia com o tempo de remoção, bem como o valor da resistência da solução, pois ela é função da condutividade que é diretamente relacionada com a quantidade de íons presente em meio aquoso. Por isso, a resistência do empilhamento varia com o tempo de experimento.

4.9 Quantificação do rendimento columbiométrico (η)

A Figura 4.48 mostra o rendimento columbiométrico do sistema em função da corrente, é possível notar que o η é diretamente proporcional à concentração de cromo hexavalente, pois efluentes com maiores concentrações desse metal apresentaram maior rendimento columbiométrico.

Quando a concentração inicial (C_0) foi de 150 mg/L o rendimento columbiométrico foi de 0,36 e com $C_0=10$ mg/L, o η foi 0,024. Logo, pode-se dizer que na primeira situação 36% da corrente que entra no sistema de ED participa efetivamente do transporte dos íons para a membrana e/ou solução concentrada, e na segunda situação esse valor foi de apenas 2,4%. Esse resultado é esperado uma vez que quando a solução é mais concentrada, a maior quantidade de íons provoca uma diminuição na mobilidade dos mesmos no meio, pois os espaços disponíveis para deslocamento natural são menores. Quando a concentração de íons é

menor, esse deslocamento natural é facilitado devido ao maior espaçamento entre eles e a necessidade que a corrente elétrica participe deste processo é menor.

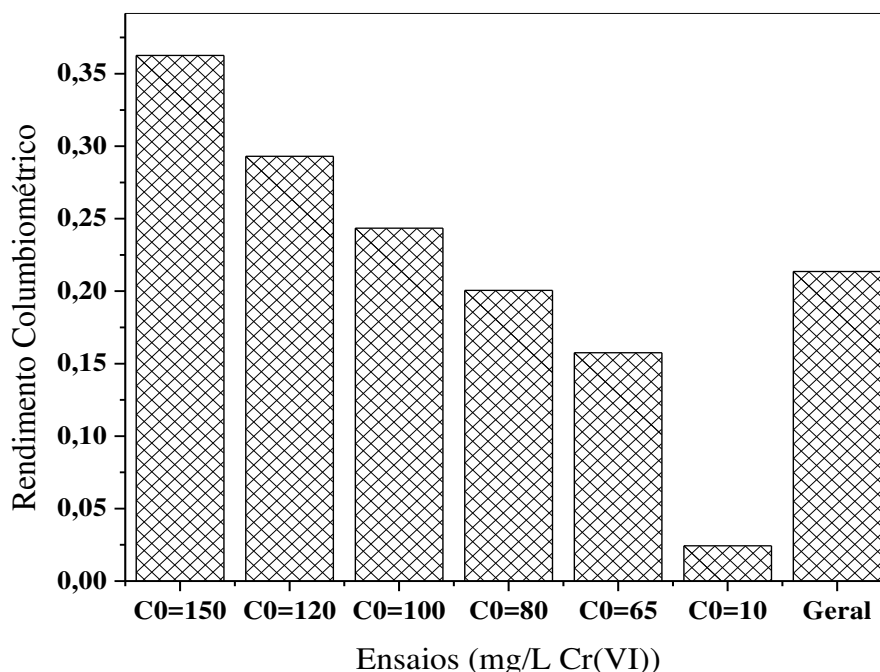


Figura 4.48- Rendimento Columbriométrico em função da concentração inicial de Cr (VI).

4.10 Limpeza das membranas

A Tabela 4.1 mostra a quantidade aproximada de cromo que entrou na unidade de eletrodiálise antes de cada limpeza. Em média, 90% dos íons que entraram foram retidos pelas membranas. Em relação à extração percentual, observa-se que quanto menor a quantidade de cromo retido pelas membranas maior a remoção desse metal, ou seja, se tiver menor quantidade de metal incrustado na membrana, a limpeza é mais efetiva.

A Figura 4.49 mostra um comportamento inversamente proporcional da extração percentual com a massa de cromo retido pelas membranas, ou seja, quando as membranas estão mais sujas torna-se mais difícil a limpeza das mesmas, o que efetivamente diminui a extração percentual de cromo.

A maior eficiência de limpeza de 88% foi quando a membrana estava suja com apenas com 200 mg de cromo hexavalente e a menor, 69%, quando as membranas estavam sujas com 3555 mg.

Tabela 4.1- Massa de cromo retido pelas membranas (mg) antes de cada limpeza.

| Limpezas | Massa de cromo que entrou na unidade de ED antes da limpeza (mg) | Massa de cromo retido pelas membranas (mg) | Extração Percentual de cromo das membranas com a limpeza (%) |
|----------|--|--|--|
| 1 | 3950 | 3555 | 69 |
| 2 | 800 | 720 | 75 |
| 3 | 910 | 819 | 74 |
| 4 | 200 | 180 | 88 |
| 5 | 2110 | 1899 | 71 |
| 6 | 1610 | 1449 | 72 |

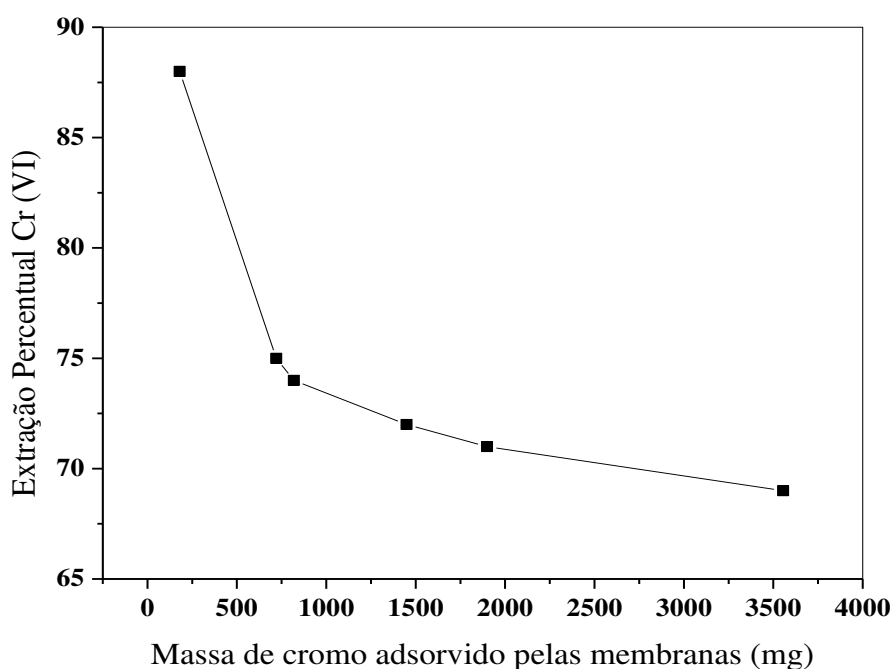


Figura 4.49- Eficiência da limpeza das membranas.

Os critérios de parada das lavadas das membranas em cada limpeza foram, além da cor das mesmas, a variação do pH das amostras que eram recolhidas dos béqueres onde as membranas eram submetidas ao ultrassom.

A Figura 4.50 apresenta a variação do pH durante a limpeza das membranas. Observou-se que após a quarta lavada das membranas, em todas as limpezas, o pH das amostras recolhidas foi praticamente o mesmo, mantendo-se constante após a quinta e sexta lavagem. Isso pode sugerir que o cromo não estava mais sendo removido da membrana para esse meio aquoso durante o processo de limpeza, pois quando isso acontece o pH da solução tende a se tornar mais ácido.

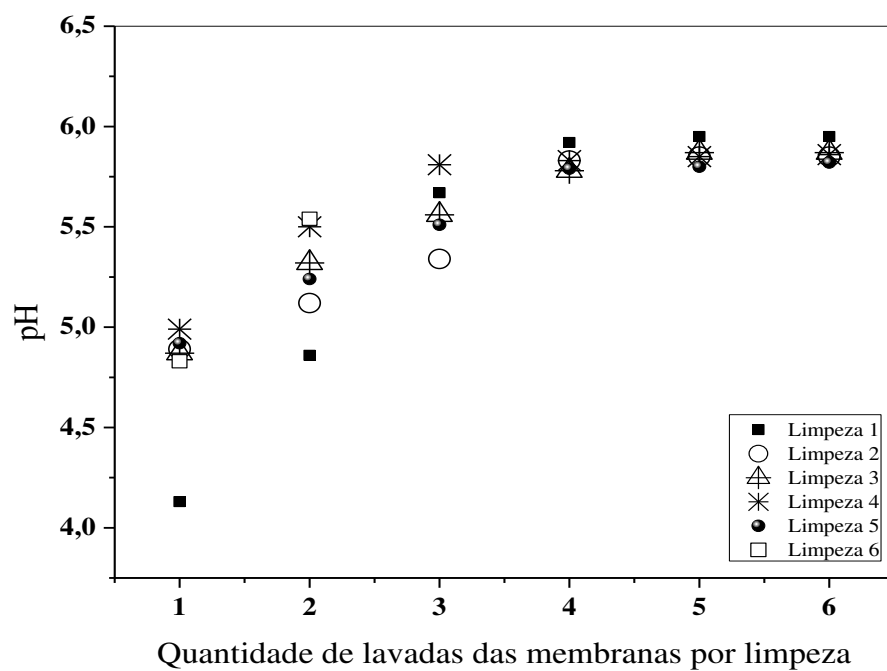


Figura 4.50- Variação do pH durante a limpeza das membranas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As análises dos resultados obtidos no estudo da aplicação do processo de eletrodialise na remoção de cromo em efluente, após pré-tratamento em biorreator anaeróbio visando à remoção de cromo (VI) presente nos rejeitos permitiram a obtenção das seguintes conclusões:

- A máxima corrente que deve ser aplicada na unidade de eletrodialise é 0,03 A, o que fornece uma densidade de corrente limite de $0,0005 \text{ A.cm}^{-2}$. Valores de corrente elétrica superiores a 0,03 A reduzem a eficiência do processo devido à provável ocorrência da polarização por concentração das membranas.
- A vazão de operação selecionada foi de 20-60-60 L/h para o eletrólito, solução diluída e solução concentrada, respectivamente, respeitando uma margem de 25% a menos em relação ao limite estabelecido pelo fabricante da PCCell.
- Definiu-se trabalhar com água destilada como solução concentrada, uma vez que ela apresenta alta extração percentual de cromo (99%), valores intermediários de retenção do metal nas membranas (43%) e adição à solução concentrada (57%).
- O eletrólito é a solução responsável por manter a diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos, mas ela é inerte ao processo de remoção de cromo (VI) do efluente estudado.
- Em todos os ensaios com aplicação de corrente a maior parte do cromo hexavalente ficou retida nas membranas, entretanto uma pequena parcela desse íon é transferida para a solução concentrada conforme o *fouling* da membrana aumenta.
- Foi verificado que quanto maior a concentração de cromo hexavalente na solução, menor o pH desta. Na unidade de eletrodialise não ocorreu a redução do cromo (VI) para cromo (III), ou seja, a concentração de Cr (III) no meio

analisado foi zero, o que garantiu que todo cromo hexavalente que entrou no sistema saiu na forma de Cr (VI).

- Em relação à extração percentual de cromo hexavalente, a eletrodialise consegue em pouco mais de uma hora de operação atingir mais de 99% de efetiva remoção.
- Quando foi aplicada corrente elétrica ao sistema em uma avaliação preliminar, a solução de alimentação atingiu uma concentração dentro do limite legal estabelecido pela Resolução CONAMA de 2011, ou seja, inferior a 0,1 mg/L. Em contrapartida, no ensaio em que não houve aplicação de corrente, após o mesmo tempo de operação, a solução de alimentação atingiu uma concentração de aproximadamente 9 mg/L.
- Sem a aplicação de corrente elétrica não ocorreu migração dos íons para a solução concentrada e eletrólito, ou seja, todo o cromo hexavalente que foi removido da alimentação foi retido pelas membranas. Quando a eletrodialise ocorreu com presença elétrica, percebeu-se que a corrente atuou como um agente de limpeza das membranas, o que garantiu que elas não ficassem completamente saturadas durante o período de tempo observado.
- Nos experimentos realizados com cromo trivalente pode-se observar que todo metal que entrou na alimentação foi retido pelas membranas, nos ensaios com e sem aplicação de corrente elétrica. Isso aconteceu provavelmente porque as membranas catiônicas estavam completamente limpas, o que lhes confere um alto poder de adsorção.
- Quando as membranas aniônicas estavam completamente saturadas foi percebida uma queda na vazão do tanque de alimentação.
- A saturação da membrana e a extração percentual de cromo da solução de alimentação são grandezas inversamente proporcionais, ou seja, quando a extração percentual começa a cair existe um indício de que as membranas estão atingindo seu limite de saturação.
- A concentração de cromo (VI) na solução concentrada afeta a eficiência da eletrodialise. Neste trabalho, a saturação ocorreu em 570 mg/L de Cr (VI), sendo que após esse limite já não existia mais mobilidade iônica entre as soluções mesmo com as membranas limpas.

- A resistência ao empilhamento e a corrente elétrica são inversamente proporcionais, sendo que a maior resistência de empilhamento para as membranas limpas foi de 2,1 Ohm.m².
- O rendimento columbiométrico é diretamente proporcional à concentração de cromo hexavalente, sendo $\eta=0,36$ o maior valor encontrado.
- A limpeza das membranas é mais efetiva quando a quantidade de cromo retido pelas membrana é menor, sendo que a maior eficiência em relação a limpeza química foi de 88%.

Em geral, concluiu-se que a eletrodialise é uma técnica promissora para o tratamento de efluentes contaminados com cromo (VI). A corrente elétrica aplicada ao sistema consegue promover uma limpeza parcial das membranas, o que permite que mais experimentos possam acontecer na unidade antes da limpeza. Neste trabalho foi possível tratar 162 litros de efluentes contaminados (com e sem o uso de corrente elétrica na ED) e ter como resíduo final apenas 4 litros de solução contaminada com cromo, ou seja, aproximadamente 2,5% do volume total tratado. Como não ocorreu a redução do Cr (VI) para Cr (III) dentro da unidade de eletrodialise, existe a possibilidade de recuperar o cromo na forma do ânion dicromato presente nesses 4 litros de solução contaminada, o que possibilitaria seu emprego em vários setores produtivos como, por exemplo, curtumes e galvanoplastia.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS

Ao término desta dissertação avaliou-se a necessidade de apontar algumas perspectivas para trabalhos futuros:

1. Avaliar a eficiência da ED usando meio sintético com a presença simultânea de cromo (VI) e cromo (III) nas condições de saturação do biorreator anaeróbio estudado por CRISOSTOMO et al. (2016).
2. Calcular o consumo energético do processo.
3. Avaliar a qualidade do efluente ao final da eletrodialise, verificando se o mesmo está mais próximo de água para reuso ou água potável.
4. Estudar a eletrodialise em diferentes temperaturas e pH.
5. Utilizar diferentes configurações de células eletrolíticas, por exemplo, de quatro compartimentos.
6. Testar diferentes tipos de membranas no processo de eletrodialise.
7. Avaliar a remoção de outros metais pesados.
8. Realizar a recuperação, por precipitação química ou outra metodologia qualquer, da solução concentrada residual e analisar as características dos cristais de hidróxido de cromo formado, bem como sua aplicabilidade.
9. Estudar a melhor maneira de descartar as membranas após a sua vida útil, uma vez que essas vão estar contaminadas com cromo (VI).

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, L.V; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Uso da eletrodialise na eliminação de Ca^{2+} e Mg^{2+} e sua influência na reologia de dispersões de argilas bentoníticas da Paraíba. Março 2005.
- AMOOZEGAR, M. A., GHASEMI, A., RAZAVI, M. R. E NADDAF, S., Evaluation of hexavalent chromium reduction by chromate-resistant moderately halophile, *Nesterenkonia* sp. strain MF2, *Process Biochemistry* 42, 1475–1479, 2007.
- AQUINO, S. F. Formation of soluble microbial products (SMP) in anaerobic reactors during stress condition. Tese de doutorado. Imperial College of Science Technology and Medicine, Londres, 2004.
- ARFSTEN, D, P; AYLWARD, L,L; KARCH, N,J; Imunotoxicology of environmental and occupational metals. London: Taylor & Francis, p. 63-92, 1998.
- ARRUDA, M.E.B. Estudo do Transporte de Íons Complexos com Cianeto utilizando a Técnica de Eletrodialise. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre.UFRGS. 2003.
- ATSDR – Agency for Toxic Substance and Disease Registry. Toxicological Profile for Chromium. USA 2000. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp7.pdf>>. Acessado em: 05 junho 2015.
- AUDINOS, R. Liquid waste concentration by electrodialyses. In Li, N.N.; Calo, J. M. (Ed.) Separation and purification technology, Marcel Decker, 229-301, 1992.
- AWWA. Water Quality and Treatment. Fourth Edition. McGraw-Hill, Inc., New York, 1990.
- BARTSCH, R.A., Douglas Way J. (Eds.), Chemical separations with liquid membranes, American Chemical Society, Washington, 1996. pp. 19–56.
- BIRKETT, J. D. Electrodialysis. In: BERKOWITZ, J. B. (Eletrodialise.) Unit operations for treatment of hazardous industrial wastes. New Jersey: Noyes Data Co., 1978.
- BRAILE, P.M e CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias. CETESB, 1993.
- BRUNI, J. C. A água e a vida. Revista Tempo Social, São Paulo, 1994.
- BUSSAB, W.Q. Moretten, P. Estatística Básica. São Paulo: Editora Atual, 1985.
- CAMARGO, F.A.O., OKEKE, B.C., BENTO, F.M., FRANKENBERGER, W.T. Diversity of chromium-resistant bacteria isolated from soils contaminated with dichromate, *Appl. Soil Ecol.* 29, 193–202, 2005.
- CARVALHO, B. A. Glossário de Saneamento e Ecologia. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1981.

- CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes, 2 ed. São Paulo: Engenho editora, 2012.
- CHEUNG, K. H.; GU, J.-D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 59, 8–15, 2007.
- CONAMA, Resolução Nº 357/2008, Ministério do meio ambiente, capítulo 4, artigo 34, & 5. In: www.mma.gov.br/conama, acessado em 18/08/2015.
- CONAMA, Resolução Nº 430/2011, Ministério do meio ambiente, capítulo 4, artigo 34, & 5. In: www.mma.gov.br/conama, acessado em 02/09/2015.
- COTTON, F.A E WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry, A comprehensive text*. 5ª edição, John Wiley and Sons, New York, 1999.
- COWAN, D.A.; BROWN, J.H. Effect of turbulence on limiting current in electrodialysis cells. *Industrial and engineering chemistry*, 51, 12, p. 1445-1448, 1959.
- CRISOSTOMO, C. A. B. et al. Joint Assessment of Bioreduction of Chromium(VI) and of Removals of Both Total Chromium and Total Organic Carbon (TOC) in Sequential Hybrid Bioreactors. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, n. 2, p. 1-14, 2016.
- DALCIN, M, G. Redução de cromo hexavalente em filtro biológico de fluxo contínuo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia ,Uberlândia, MG, 98 pag, 2009.
- DALLA COSTA, R. F. Emprego da Técnica de Eletrodíálise na Remoção e Concentração de Cromo em Solução Aquosa Ácida. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre. UFRGS. 1996.
- DALLA COSTA R. F.; RODRIGUES, M.A.S.; FERREIRA, J.Z., Transport of trivalent and hexavalent chromium through different ion-selective membranes in acidic aqueous media, *Separation Science and Technology*, 33(8), p.1135-1143, 1998.
- DERMOU, E., VELISSARIOU, A., XENOS, D. VAYENAS, D.V. Biological chromium (VI) reduction using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials B126*, p.78–85, 2005.
- DUBEY, C. S.; SAHOO, B. K.; NAYAK, N. R. Chromium (VI) in waters in parts of Sukinda Chromite Valley and health hazards, Orissa, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 67, n.4, p. 541-548, 2001.
- FAVARON, R. Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação de zinco, cobre, chumbo, níquel, estanho e cromo em águas de efluentes de indústrias de galvanoplastia. Campinas, 2004. Tese Doutorado em Ciências - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- FORNARI, M.M.T.; PALÁCIO, M.S.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES ,A.N.; SILVA JR, F.G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEROS, D.E.G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering*, v.151, p.59-65, January 2009.
- GALUCHI, THALES PIRES DIAS. Dissertação de mestrado “Montagem e Caracterização de unidade de eletrodíálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas”. São Paulo- Setembro, 2010.
- GEANKOPLIS, J.C. *Transport Processes and Separation Process Principles*, 2003.

- GENDERS, J. D.; WEINBERG, N. L. *Electrochemistry for a Cleaner Environment*. Nova York: The Electrosynthesis Company Inc., 1992.
- GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Use of Electrodialysis to Remove Heavy Metals from Water. *Separation Science and Technology*, 23, n.14&15, p.2231-2267, 1988.
- GÓMEZ, J.R.O.; *Tecnologías sostenibles. Revalorización de efluentes industriales mediante tecnologías de electromembrana*. *Revista Mensual de Gestión Ambiental*, 3, p.13-25, 1999.
- GRADY, C. P. L. Biodegradation: its measurement and microbiological basis. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, p. 660-674, 1985.
- GROMBONI, C. F.; DONATI, G. L.; MATOS, W. O.; NEVES, E. F. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of metabisulfite and a commercial steel wool for removing chromium(VI) from wastewater. *Environmental chemistry letters*. V.8, n.1, p. 73-77, 2010.
- HAYASHI, A, M. *Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas*. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 209 p.
- HILLERT, M. ICME (INTERNATIONAL COUNCIL ON METALS AND THE ENVIRONMENT). Newsletter, Vol. 5, No. 4. Ottawa, Canada. 1997. In: http://www.icmm.com/industry_questdetail.php?rcd=4, acessado em 16/07/2015.
- HOINACK, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. *Manual Básico de Processamento do Couro*. Porto Alegre, PADCT/CNPq/SENAI/RS, 1994.
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E; WIBERG, N. "Chromium". *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (em German). 91–100 ed. Walter de Gruyter, p. 1081–1095, 1985.
- HSDB – HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Copper. In: TOMES CPSTM SYSTEM. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Englewood: Micromedex, CD-ROM, 2000.
- IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Diretoria de Qualidade Ambiental, 2008.
- JACKSON, C.; COOKE, B.A; WOODHALL, B.J. Diaphragms and electrolytes. In: Kuhn, A.T. (Ed.) *Industrial electrochemical processes*. Amsterdam: Elsevier, Cap.15, 1971. p.575-597.
- JOST, P. T. Tratamento de efluentes de curtume. *Confederação Nacional da indústria*, p. 181; 1996.
- JUCÁ, S.C.S; CARVALHO, P.C.M. Dimensionamento de uma planta de eletrodialise acionada por sistema fotovoltaico autônomo. In *Anais do 5º Encontro de Energia no Meio Rural Campinas (SP)*, 2004.
- KATAOKA, A. P. A. G. Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microrganismos isolados de “landfarming”. Tese de Doutorado – Instituto de Biociências, Unesp – Rio Claro, 2001.
- KOPARAL A.SAVA; OUTVEREN, U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v.89 n.1 p. 83-94, january. 2002.

- LEITE, M. A. Análise e aporte da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plânctons e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana, SP. 2002. Tese (doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- LELES, D. M. A, Uso de Biofiltros para remoção de cromo (VI). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- LELES, D. M. A; LEMOS, D. A.; FILHO, U. C; ROMANIELO, L., L.; RESEDE, M. M.; CARDOSO, V. L. Evaluation of the bioremoval of Cr(VI) and TOC in biofilters under continuous operation using response surface methodology. Springer, Biodegradation Vol. 23, p. 441–454, 2012. DOI: 10.1007/s10532-011-9523-8.
- MARDER, L. Emprego da Técnica de Eletrodialise no Tratamento de Soluções contendo Cádmio e Cianeto. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre. UFRGS. 2002.
- MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. Química Nova. São Carlos, vol.31, n.6, p. 1450-1454, 2008.
- MONTEIRO, M, I, C., FRAGA, I, C, S., Y, DE OLIVEIRA, A, V., N, M, M., RIBEIRO, S, H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV–visible spectrophotometric methods. Talanta 58, p.629-633, 2002.
- MOREIRA, MV; TEIXEIRA, RC. Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 242p, 2003.
- MOTA, J. S. Eco-eficiência: avaliação de sustentabilidade de industria do couro no MS. 2001. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) - UnB, Brasília. 2001.
- MOURA, A. A.O.; TERRA, N.M; BORGES, W.S.; COSTA, E.J.X.; CARDOSO, V.L.; RESENDE, M.M. Influence of an electromagnetic field on the bioreduction of chromium (VI) using a mixed culture of microorganisms. Environmental Progress & Sustainable Energy; Vol.34, No.1. 2014. DOI: 10.1002/ep.11960.
- NAYLOR, T. de V., Polymer membranes: materials, structures and separation performance, v.8, n. 5, The Smart Chemical Company, 1996.
- NETO, L, G, L. Tratamento de esgoto urbano em reator híbrido operado em bateladas sequenciais (RHBS) submetido a variações de cargas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 115 pag, 2009.
- NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separations Technology – Principles and Applications. Amsterdam: Elsevier, 718p, 1995.
- NRIAGU, J.O. Historical Perspectives in J.O.NRIAGU e E.NIEBOER, Chromium in the Natural and Human Environments, Advances in Enviromental Science and Technology, 20, p.1-19, 1988.
- Operation & Maintenance Instruction-Electrodialysis Cell Unit PCCell ED 64 0 02. Maio, 2012.
- PAL, A., PAUL, A. K., 2005. Aerobic chromate reduction by chromate-resistant bacteria isolated from serpentine soil, Microbiol. Res., 159, 347–354.

- PROENÇA, M.P. Desenvolvimento de membranas íon seletivas com poliestireno sulfonado e polianilina dopada para aplicação em eletrodialise. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2009.
- RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. Membrane processes: Electrodialysis. Austrália: John Wiley & Sons, 1988.
- ROCZANSKI, A. O., Recuperação da água de retenção do processo de eletrodeposição de ouro por eletrodialise, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.
- RODRIGUES, M.A.S; BERNARDES A.M.; FERREIRA J.Z, The Application of Electrodialysis on the Treatment of Effluents with Hexavalent Chromium, In: The Mineral, Metals and Material Society, Proceedings of the Anual Meeting 28/02-04/03/99, p.659-672, San Diego - Califórnia- USA.
- RODRIGUES, M.A.S.; AMADO, F.D.R; XAVIER, J.L.N.; STREIT, K. F.; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J.Z. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. *Jornaul of Cleaner Production* 16 (2008), p. 605-611.
- SALUM, A. Estudo da permeação de cobalto e separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com cyanex 272, pela técnica de membranas líquidas surfatantes. Belo Horizonte, 1998. 258f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica . CPGEM/UFMG,1998).
- SANT'ANNA JR., G. L. Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e aplicações. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2010.
- SATA, T. MATSUO, Y. YAMAGUCHI, T. MATSUSAKI, K., Preparation and transport properties of anion-exchange membranes containing viologen moieties as anion exchange groups in the presence or absence of photoirradiation, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93* (1997) 2553.
- SEILER, H.G., SIEGEL, H. Handbook on toxic of inorganic compounds. Marcel Dekker, Inc, p.1069, 1988.
- SEQUEIRA, C. A. C. Environmental oriented electrochemistry. New York: Elsevier Science B. V. 1994. 718p.
- SHI, T.; WANG, Z.; LIU, Y, JIA, S e CHANGMING, D., Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 900–906.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Série cadernos de referência ambiental, V.5. Salvador, 2001.
- SINGH, R.; KUMAR, A.; KIRROLIA, A.; KUMAR, R.; YADAV, N.; BISHNOI, N. R.; LOHCHAB, R. K. Removal of sulphate, COD and Cr (VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study, *Bioresour. Technol.* 102, 677–682, 2011.
- SOUZA, C. F. Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos: obtenção de dados e aplicação no desenvolvimento de um modelo dinâmico de simulação da produção de biogás. 2001. 140 f. Tese (Doutorado em Produção Animal) Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2001.

- SOUZA, Nair Rodrigues. Dissertação de mestrado: “Avaliação da formação de piromorfita em solos contaminados com Pb através de espectroscopia no infravermelho.” Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP. Março, 2005.
- STERN, R, M. Chromium compounds production and occupational exposure. Glostrup: The Danish Welding Institute, 1982.
- STRATHMANN, H. Synthetic membranes and their preparation. In: PORTER, M.C. (Ed.) Handbook of industrial membrane technology. New Jersey: Noyes Publications, 1990.
- STREIT, K. F. Estudo da aplicação da técnica de eletrodialise no tratamento de efluentes de curtumes. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2006.
- STREIT, K. F. Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtime: nanofiltração e eletrodialise. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2011.
- SUZUKI, T.; MIYATA, N.; HORISTU, H.; KAWAI, K.; TAKAMIZAWA, K.; TAI, Y.; OKAZAKI, M., NAD(P)H-dependent chromium (VI) reductase of *Pseudomonas* ambigua G-1: a Cr (V) intermediate is formed during the reduction of Cr (VI) to Cr (III). *Journal of Bacteriology* 174, 5340-5345. 1992.
- TAKY, M.; POURCELLY, G.; LEBON, F.; GAVACH, C. Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 336, p. 171–194, 1992.
- TANAKA, Y. Concentration polarization in ion membrane electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, v. 57, p. 217-235, 1991.
- TERRA, N, M. Aplicação de campo magnético em reator tubular com recirculação de biomassa na remoção biológica de cromo (VI). Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.
- THEODORO, Paulo Sergio. Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluente da indústria galvânica. Tese de mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010.
- THORNTON, I. Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions. International Council on Metals and the Environment. Ottawa, Canada, 1995.
- VALERDI-PÉREZ, R.; LÓPEZ-RODRIGUES, M.; IBANEZ-MENGUAL, J.A. Characterizing an electrodialysis reversal pilot plant. *Desalination*, v. 137, p. 199-206, 2001
- VÁSQUEZ-GARZÓN, M.L.; BONOTTO, G.; MARDER, L.; ZOPPAS FERREIRA, J.; BERNARDES, A.M. Transport properties of tartrate ions through an anion-exchange membrane. *Desalination*, p. 10062-10066, 2010.
- VIEIRA, P. A., VIEIRA, R. B., DE FRANÇA, F. P., CARDOSO, V. L. Biodegradation of effluent contaminated with diesel fuel and gasoline. *Journal Hazard. Mat.* V. 140, p. 52-59, 2007.
- VOLESKY B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*; 59: p. 203-216, 1995.

VON SPERLING MARCOS. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 3^a ed., Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005, 452 p.

WANG, Y.; SHEN, H. Modeling Cr (VI) reduction by pure bacterial cultures, Water Res. 31 (4) 727–732, 1997.

APÊNDICE A

Para a construção da curva de calibração, os valores concentração de cromo (VI) escolhidos e os valores de absorbância estão apresentados na Tabela a seguir:

| Concentração [µg/mL] | Absorbância média |
|----------------------|-------------------|
| 0,0 | 0,000 |
| 0,1 | 0,082 |
| 0,2 | 0,164 |
| 0,3 | 0,247 |
| 0,4 | 0,329 |
| 0,5 | 0,413 |
| 0,6 | 0,488 |
| 0,7 | 0,573 |
| 0,8 | 0,646 |
| 0,9 | 0,721 |
| 1,0 | 0,797 |

Utilizou-se o valor de absorbância média uma vez que as leituras dessa variável foram feitas em triplicata.

A Figura A mostra o ajuste obtido para a curva de calibração, e a Equação correspondente está representada abaixo:

$$Concentração_{Cr(VI)} = 1,2382 * Absorbância \left[\frac{g}{L} \right]$$

O coeficiente de determinação dessa Equação foi 99,98%. Segundo Bussab (1985), o coeficiente de determinação fornece a medida da eficiência (ou da qualidade) do ajuste do modelo, ou seja, indica o quanto a variação de y (variação total) é explicada pelo modelo de regressão ajustado. Logo, mais de 99% da concentração de Cr (VI) em solução é explicada pelo valor da absorbância, ou seja, conhecendo-se a absorbância é possível se ter uma boa estimativa da concentração de cromo hexavalente.

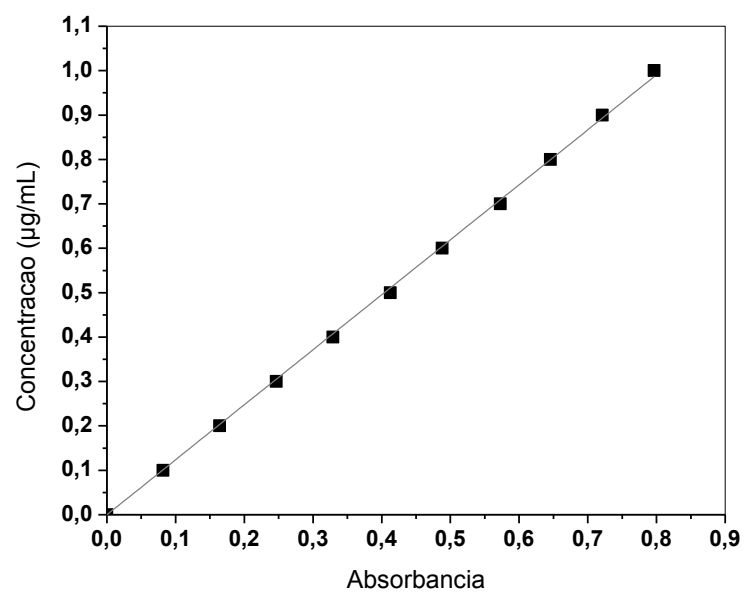


Figura A- Ajuste para a curva de calibração.