

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VAZÃO NA UNIDADE DE ELETRODIÁLISE

C. S. L. dos SANTOS¹, M. V. FIRMINO¹, M. M. de RESENDE¹ e V. L. CARDOSO¹.

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: mresende@feq.ufu.br

RESUMO – A eletrodialise é um processo de separação que utiliza membranas e potencial elétrico para remoção de íons de efluentes contaminados e tem se destacado devido às inúmeras vantagens frente às outras técnicas como, por exemplo, a não precipitação dos íons na forma de hidróxidos metálicos. Mesmo assim, um parâmetro conhecido por densidade de corrente limite merece bastante atenção por reduzir consideravelmente a eficiência do processo através de um fenômeno conhecido por polarização por concentração das membranas. Este trabalho teve por objetivo determinar a máxima corrente a ser utilizada na unidade sem que ocorra a polarização das membranas de troca iônica; bem como avaliar a influência das vazões de eletrólito, solução diluída e solução concentrada na eficiência do processo para a remoção do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Foi utilizada uma unidade experimental com três tanques de armazenagem e uma célula eletrolítica PCCell ED 64 0 02 com dois compartimentos. As soluções foram água destilada, solução de dicromato de potássio em várias concentrações e solução Na_2SO_4 0,25 M. De acordo com os resultados encontrados, a máxima densidade da corrente limite a ser utilizada é aproximadamente 0,03A e as melhores vazões para operação da unidade é 20-60-60 e 60-60-60 L/h, considerando uma margem de segurança de 25% para menos.

1. INTRODUÇÃO

A escassez de água e a necessidade cada vez maior de reutilização da mesma, acopladas com normas e leis ambientais cada vez mais rígidas, têm despertado o interesse mundial em pesquisas que busquem como objetivo principal tratar resíduos industriais para que os mesmos possam ser descartados no meio ambiente de acordo com a legislação ambiental. A indústria de couro é uma das que possui um elevado potencial poluidor devido ao grande uso do cromo, o qual se apresenta em grandes quantidades no resíduo do processo. Esse metal também é empregado em vários setores produtivos como, por exemplo, em siderúrgicas, metalúrgicas, indústrias têxteis, de galvanoplastia e tintas, usinas nucleares, preservação de madeira, dentre outros.

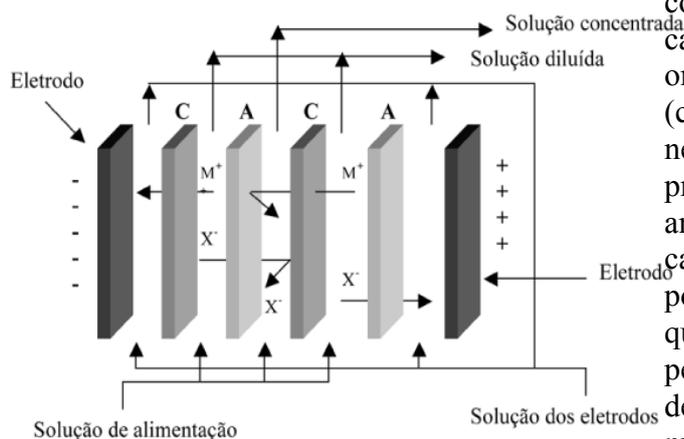
Sabe-se que os tratamentos de águas geradas em processos industriais são complexos, pois é necessário que eles sejam específicos e que ocorram, preferencialmente, próximos aos pontos de contaminação. Surge então uma demanda por novas tecnologias limpas objetivando aperfeiçoar a descontaminação de efluentes como, por exemplo, a eletrodialise.

1.1. Eletrodiálise

De acordo com Galuchi (2010), a eletrodiálise é um processo de separação que utiliza membranas e potencial elétrico. A unidade elementar dessa é o par de células que consiste na justaposição de uma membrana catiônica, um espaçador da alimentação, uma membrana aniônica e um espaçador de água. As membranas trocadoras de íons são compostas por uma matriz polimérica contendo íons fixados em sua estrutura (cargas negativas nas catiônicas e positivas nas aniônicas) e geralmente são planas.

No equipamento, os pares de células são colocados um após o outro, como em uma pilha, sendo a ordem de colocação dos pares dentro do empilhamento que permite a separação dos íons da solução diluída para a solução concentrada. Os eletrodos são colocados nas extremidades do empilhamento. Nos compartimentos dos eletrodos circula uma solução salina (eletrólito), mas a mesma não se mistura com as outras duas. Um esquema simplificado é apresentado na Figura 1.

Figura 1-Representação do processo de eletrodiálise. (Amorim *et.al*, 2005).



Quando um campo elétrico é aplicado entre os eletrodos, o ânodo fica com carga positiva e o cátodo fica com carga negativa. O campo elétrico aplicado origina a migração dos íons positivos (cátions) para o cátodo e dos íons negativos (ânions) para o ânodo. Durante o processo os ânions passam pela membrana aniônica, mas são barrados pela membrana catiônica. Um comportamento semelhante, porém inverso, acontece com os cátions A quantidade de carga elétrica transportada pelos íons é proporcional à concentração de cada espécie na solução e nas membranas.

Apesar da eletrodiálise ter significativas vantagens sobre outras técnicas de remoção de contaminantes, a polarização por concentração das membranas de troca iônica pode reduzir significativamente a eficiência desse processo. Esse fenômeno ocorre devido à escassez de íons na superfície da membrana, o que provoca um aumento brusco na queda de tensão na região da camada limite. A densidade de corrente limite (i_{lim}) é o parâmetro utilizado para o monitoramento dos íons na superfície da membrana, pois ela ocorre quando a concentração de íons na superfície das membranas do lado da alimentação tende a zero. Estudos prévios já mostraram que quanto maior a turbulência, menor será a polarização, que é um efeito indesejado por reduzir a eficiência do processo.

Este trabalho tem por objetivo determinar a máxima corrente a ser utilizada na unidade sem que ocorra a polarização das membranas de troca iônica; bem como avaliar a influência das vazões de eletrólito, da solução diluída e da solução concentrada na eficiência do processo de eletrodiálise para a remoção do íon $Cr_2O_7^{2-}$ de determinada solução.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Determinação da Densidade de Corrente Limite

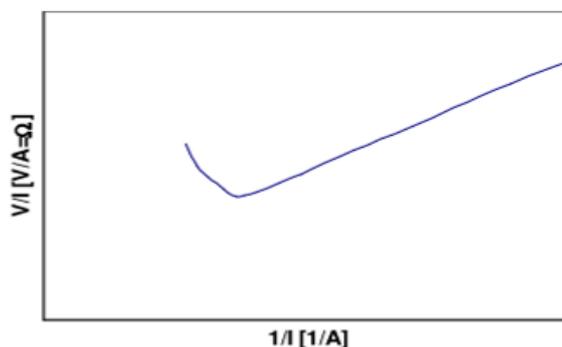
O método utilizado para determinar a densidade da corrente limite foi o desenvolvido por Cowan e Brown em 1959. Recomenda-se para maior eficiência do processo aplicar um valor máximo de 80% de i_{lim} , o que garante estar na região ôhmica do processo.

Os testes foram realizados na unidade mostrada na Figura 2. Os tanques A, B e C são os reservatórios de eletrólito, solução diluída e solução concentrada, respectivamente. A fonte utilizada tem uma voltagem mínima de 0,00 e máxima de 60,00 V. Foram aplicados potenciais elétricos (V) nas células eletrolíticas e medidos valores de corrente elétrica (I). O potencial foi aumentado em passos de 0,2 V e aguardou-se a estabilização para leitura de corrente; a vazão manteve-se constante em 20 L/h. Em seguida, foi feito o gráfico de V/I ($V/A=\Omega$) por $1/I$ (A^{-1}), como na Figura 3, onde a inflexão da curva indica a i_{lim}

Figura 2-Unidade experimental.



Figura 3-Curva de Cowan & Brown, 1989.



Soluções utilizadas: Em todos os testes realizados, as soluções diluídas eram compostas por dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), variando-se apenas as concentrações. Desejava-se a remoção do íon $Cr_2O_7^{2-}$ dessa para a solução concentrada, devendo o eletrólito atuar apenas como um “inerte” necessário para manutenção dos potenciais nos eletrodos. Para encontrar a massa de dicromato responsável por determinada concentração de cromo hexavalente, multiplicou-se a concentração desejada de cromo pelo fator 2,83.

A Tabela 1 mostra as soluções utilizadas em cada teste, sendo o líquido utilizado para dissolução dos sólidos água destilada.

Tabela 1-Eletrólito, solução diluída e solução concentrada utilizada em cada teste.

Teste	Eletrólito	Sol. Diluída	Sol. Concentrada	Volume
1	Na_2SO_4 0,25 M	$K_2Cr_2O_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	Água destilada	2 L de cada solução
2	Na_2SO_4 0,25 M	$K_2Cr_2O_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	$K_2Cr_2O_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	2 L de cada solução

3	$K_2Cr_2O_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	$K_2Cr_2O_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	$K_2Cr_2O_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	2 L de cada solução
---	---------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------

2.2. Avaliação das Vazões na Eficiência da Eletrodialise

Nos testes realizados, utilizou-se uma célula de eletrodialise com dois compartimentos - PCCell ED 64 0 02 contendo dez membranas aniônicas (PC SA) e onze catiônicas (PC SK), sendo ambas do tipo ED 64-002-010.

O sistema experimental utilizado foi o mesmo mostrado pela Figura 2. Em todos os experimentos, as concentrações das soluções diluída e concentrada foram 100 mg/L Cr (VI) e o eletrólito foi uma solução de Na_2SO_4 0,25 M. A voltagem da fonte manteve-se constante em 16 V e a vazão do sistema variou conforme mostra Tabela 2.

Tabela 2-Vazão do eletrólito, solução diluída e solução concentrada em cada teste.

Teste	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

As soluções diluída e concentrada continham água destilada e dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) na quantidade adequada para atingir a concentrações desejada de cromo hexavalente (100 mg/L), ou seja, para encontrar a massa de $K_2Cr_2O_7$ necessária multiplicou-se estas concentrações pelo fator 2,83.

Para a determinação da concentração das espécies iônicas na solução diluída, foram coletadas alíquotas em intervalos de 5 em 5 minutos por aproximadamente uma hora para cada vazão analisada.

Métodos analíticos: As amostras coletadas foram quantificadas em relação à concentração de cromo hexavalente pelo método colorimétrico com difenilcarbazida conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater- APHA (2005).

3. RESULTADOS

3.1. Determinação da Densidade de Corrente Limite

Comparando as Figuras 4, 5 e 6 com a Figura 3, pode-se observar que a curva que apresentou um comportamento qualitativo mais próximo do reportado na literatura foi a do teste 2, ou seja, onde a solução diluída e concentrada tinham a mesma concentração de cromo hexavalente (150 mg/L Cr) e o eletrólito era solução de Na_2SO_4 0,25 M. Isso possivelmente indica que a solução concentrada e o eletrólito influenciam na recepção dos íons da solução diluída e na eficiência do eletrodo, respectivamente. Pela Figura 6 verificou-se que quando o eletrólito é igual à solução diluída e concentrada a curva apresenta mais inflexões, o que dificulta a estimativa da densidade da corrente limite.

Figura 4-Corrente limite-teste 1.

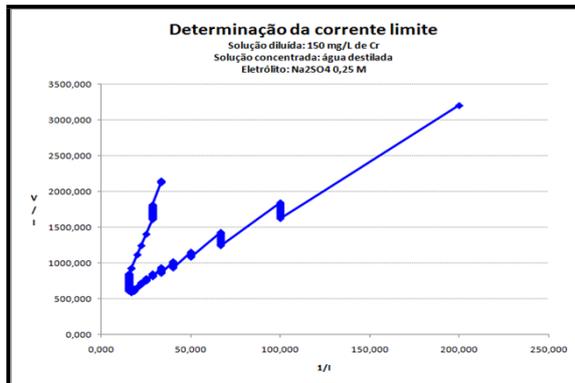


Figura 5-Corrente limite-teste 2.

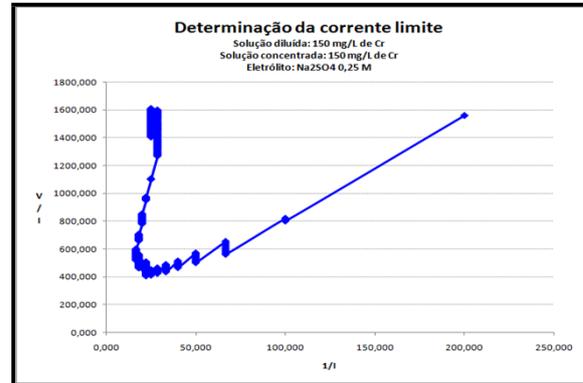
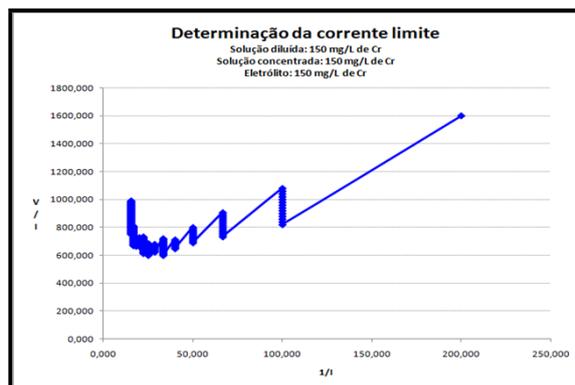


Figura 6-Corrente limite-teste 3.



O ponto de mínimo da Figura 6 é $V/I=400$ e $1/I=25$, o que fornece uma voltagem de 16 V e uma corrente de 0,04 A. Considerando para i_{lim} 80% da corrente encontrada, é possível afirmar que a densidade da corrente limite máxima é aproximadamente 0,03 A.

3.2. Avaliação das Vazões na Eficiência da Eletrodialise

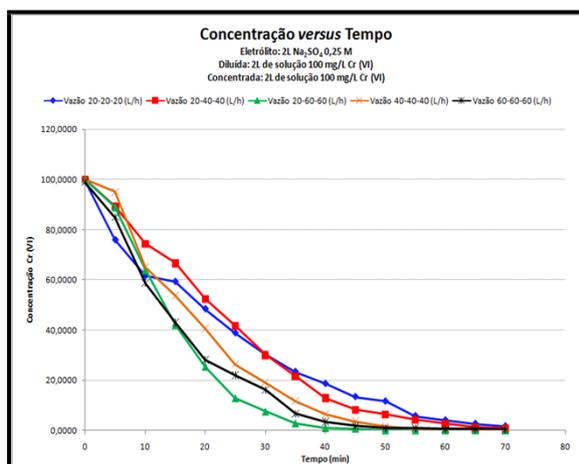
A Figura 7 traz a variação da concentração de cromo (VI) com o tempo para todas as vazões estudadas. Pode-se observar que as vazões 20-60-60, 40-40-40 e 60-60-60 L/h conseguem remover o cromo da solução diluída em um intervalo de tempo menor que as vazões 20-20-20 e 20-40-40 L/h.

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 ou superiores a esses comprovadamente reduzem a vida útil e a eficiência das membranas. Em relação à vazão do eletrólito, a recomendação é que sua vazão não seja maior que das soluções diluída e concentrada.

As melhores vazões para operação da unidade é 20-60-60 e 60-60-60 L/h. Pode-se observar que nessas condições ambas as curvas apresentam um comportamento decrescente homogêneo e praticamente se sobrepõem uma à outra, podendo ser os desvios existentes entre as mesmas associados ao próprio experimento laboratorial. Nessas condições tem-se a melhor remoção de cromo da solução diluída e 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 eletrodialise

Figura 7-Variação da concentração de Cr (VI) com o tempo para todas as vazões estudadas.



Optou-se por trabalhar com um tempo de aproximadamente 50 minutos de operação para atingir o limite máximo de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios, mas em condições não extremas, 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° 397 de 2005, os limites máximos de lançamento de Cr (VI) e Cr (III) em rios são de 0,1 e 1 mg/L, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

- A corrente máxima a que o sistema pode ser submetido sem que ocorra a polarização das membranas de troca iônica é 0,03 A, e uma voltagem de aproximadamente 16 V.
- Maiores vazões de eletrólito, solução diluída e concentrada apresentam um menor tempo para remoção de Cr (VI) e, conseqüentemente, atingem os limites legais para lançamento dos efluentes nos rios mais rápido. Para uma margem de segurança de 25% a menos em relação ao limite estabelecido pelo fabricante da célula eletrolítica, as melhores vazões foram 20-60-60 e 60-60-60 L/h

5. REFERÊNCIAS

- 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 Ca²⁺ e Mg²⁺ e sua influência na reologia de dispersões de argilas bentoníticas da Paraíba*. Março 2005.
- APHA, *Standard Methods for the examination of water & wastewater*, 3500-Cr B. Colorimetric Method, Washington, D.C, p.3-66, 2005
- CONAMA, *Resolução N° 357/2005, Ministério do meio ambiente*, capítulo 4, artigo 34, &5. In: www.mma.gov.br/conama, acessado em 12/02/2015.
- COWAN, D.A.; BROWN, J.H. *Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells*. Industrial Engineering Chemistry Research, [S.l], v.51, p.1445, 1959.
- GALUCHI, T.P. D. Dissertação de mestrado “*Montagem e Caracterização de unidade de eletrodialise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas*”. São Paulo-Setembro, 2010.