

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE LIMITE E AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE EFLUENTES SINTÉTICOS CONTAMINADOS ATRAVÉS DE UMA CÉLULA DE ELETRODIÁLISE COM E SEM A APLICAÇÃO DE CORRENTE

C.S.L. SANTOS^{1*}, M.V. FIRMINO¹, M.M. RESENDE¹, V.L. CARDOSO¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
*e-mail: camilalamanes@gmail.com

RESUMO

A eletrodiálise é um processo de separação eletroquímica onde os íons são removidos da solução diluída através de membranas de troca iônica por meio de uma voltagem de corrente direta. Um parâmetro conhecido por densidade de corrente limite pode reduzir consideravelmente a eficiência desse 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 iônicas; bem como avaliar a remoção de Cr (VI) de soluções sintéticas que simulam a concentração de cromo presente em efluentes industriais, com e sem aplicação de corrente. 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 Na₂SO₄ 0,25 M.. De acordo com os resultados encontrados, a máxima densidade da corrente limite a ser utilizada é aproximadamente 0,03 A e, em relação à remoção do íon Cr₂O₇²⁻ que contém o cromo na forma Cr⁶⁺ pode-se notar que tanto com a aplicação de corrente como sem a aplicação de corrente o sistema de eletrodiálise é eficiente, mas com aplicação de corrente o tempo necessário para atingir os limites legais de lançamento em corpo hídrico é menor. Além disso, observou-se que a corrente pode ser utilizada como um fator de limpeza das membranas iônicas.

1 INTRODUÇÃO

A grande utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. Frente aos diversos problemas ambientais que já estão sendo enfrentados atualmente devido à falta d'água, fez se necessário o estudo de novas tecnologias para o reaproveitamento das águas residuais. Esse novo enfoque, baseado

nos princípios de desenvolvimento sustentável, exige o uso de técnicas que minimizam a geração de resíduos na fonte, adaptando, deste modo, o comportamento das indústrias aos dos ecossistemas naturais.

A eletrodiálise (ED) surge, então, como uma tecnologia que têm 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, p.13). Além disso, íons metálicos podem ser recuperados diretamente para reuso sem transformações químicas. (RODRIGUES, 1999, p.659; DALLA COSTA, 1998, p.1135). Trata-se de um processo de separação por membranas no qual íons são transportados de uma solução para outra através de membranas íons seletivas por influência de um campo elétrico, fazendo com que duas novas soluções se formem: uma mais diluída e outra mais concentrada que a original. Na eletrodialise as membranas íon-seletivas são dispostas alternadamente em uma montagem tipo filtro-prensa, de maneira a formar canais entre as membranas por onde circula a solução a ser tratada. (RAUTENBACH, 1988, p.333; GERING, 1988, p. 2231) 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 de migração os ânions passam pela membrana aniônica, mas são barrados pela membrana catiônica. Um comportamento semelhante, porém inverso acontece com os cátions. A Figura 1 mostra uma representação esquemática com três pares de membranas.

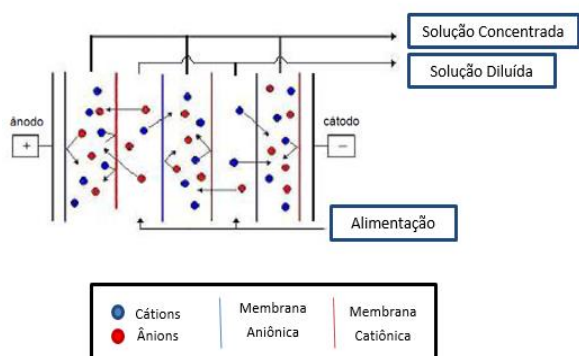


Figura 1- Representação esquemática de eletrodialise com três pares de membranas.
Fonte: Amado (2006).

Apesar de a eletrodialise 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 teve por objetivo determinar a máxima corrente a ser utilizada na unidade sem que ocorra a polarização das membranas de troca iônica; bem como verificar a eficiência do método de eletrodialise na remoção do íon $Cr_2O_7^{2-}$, que contém o íon cromo na valência +6, de soluções sintéticas que simulam efluentes industriais contaminados, com e sem aplicação de corrente elétrica na célula de eletrodialise.

2. MATERIAL 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.

Foi adquirida uma unidade de 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.

Essa célula consiste de uma câmara aniônica, uma câmara catiônica e uma pilha de membranas entre elas.

Os experimentos 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 todos os tanques 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.

Em todos os experimentos 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 as membranas e/ou 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.

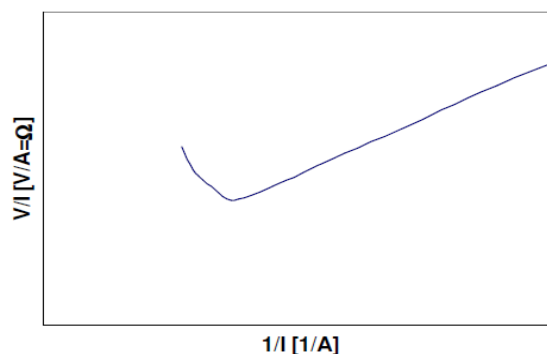


Figura 3- Curva proposta por Cowan & Brown, 1959.

Fonte: Cowan & Brown (1959).

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

2.2. Avaliação da Remoção do Íon $Cr_2O_7^{2-}$ Usando Eletrodiálise

As soluções sintéticas simuladas continham dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) na quantidade adequada para atingir a concentração desejada de cromo hexavalente na forma do íon $Cr_2O_7^{2-}$ (100 mg/L), ou seja, para encontrar a massa de $K_2Cr_2O_7$ necessária multiplicou-se essa concentração pelo fator 2,83. Em seguida, o dicromato de potássio foi diluído no meio sintético em g.L⁻¹: NH_4Cl 1,0; K_2HPO_4 0,5; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,001; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,2; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,001; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ 6,0 e Levedura residual 0,5, simulando, assim, um efluente industrial contaminado com cromo.

O sistema utilizado é o mesmo mostrado na Figura 2. Os três tanques A, B e C foram alimentados com dois litros de eletrólito, solução diluída e solução concentrada, respectivamente. A solução

diluída é aquela que se deseja retirar os íons cromo. Assim, foram feitos dois experimentos, sendo que em ambos a concentração da solução diluída foi igual a 100 mg/L, a solução concentrada água destilada e o eletrólito uma solução de Na_2SO_4 0,25 M, sendo a diferença entre eles a presença ou ausência de corrente elétrica na unidade experimental. 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 a voltagem da fonte de 16 V no experimento em que se aplicou corrente.

Para a determinação da concentração das espécies iônicas na solução diluída, concentrada e no eletrólito, foram coletadas alíquotas em intervalos de 5 em 5 minutos por aproximadamente uma hora.

As amostras coletadas após o sistema de eletrodialise foram quantificadas em relação à concentração de cromo hexavalente, que foi determinada pelo método colorimétrico com difenilcarbazida conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater- APHA (2005).

Tabela 1- Eletrólito, solução diluída e solução concentrada utilizada em cada experimento para determinação da densidade de corrente limite.

Experimento	Eletrólito	Sol. Diluída	Sol. Concentrada	Volume
1	Na_2SO_4 0,25 M	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	Água destilada	2 L de cada solução
2	Na_2SO_4 0,25 M	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	2 L de cada solução
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (150 mg/L Cr^{6+})	2 L de cada solução

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 experimento 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.

O ponto de mínimo da Figura 5 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, ou seja, valores de corrente superiores a esse valor podem ocasionar a polarização das membranas e diminuir a eficiência do processo.

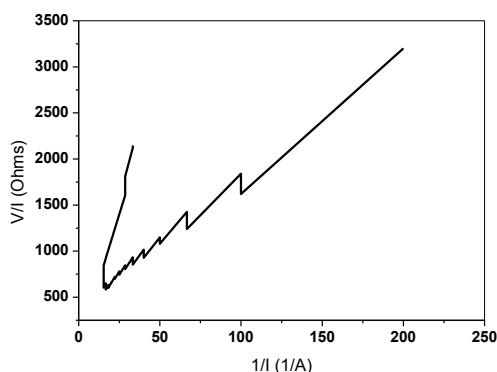


Figura 4- Determinação da densidade de corrente limite: Experimento 1.

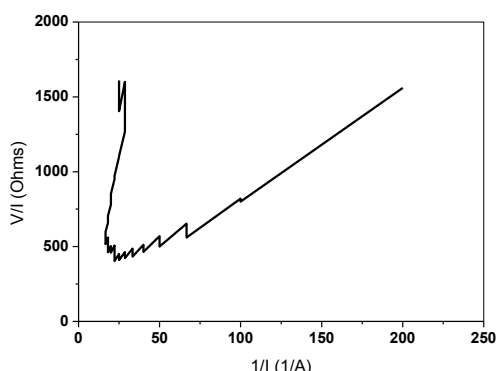


Figura 5- Determinação da densidade de corrente limite: Experimento 2.

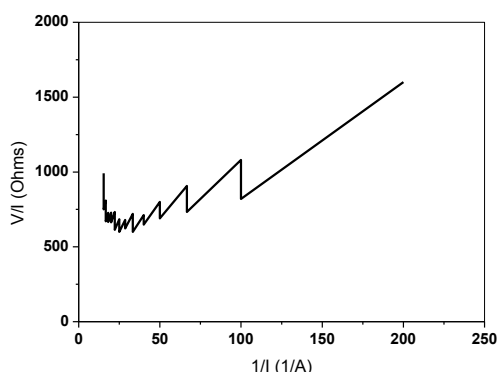


Figura 6-- Determinação da densidade de corrente limite: Experimento 3.

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.

3.2. Avaliação da Remoção do Íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Usando Eletrodiálise

De acordo com a Figura 7, quando a solução diluída é submetida ao sistema de eletrodiálise sem aplicação de corrente elétrica, ocorre uma remoção do íon Cr^{6+} bastante satisfatória, pois a solução com concentração inicial de Cr (VI) 100 mg/L atingiu uma concentração final de aproximadamente 9 mg/L em 60 minutos de operação, o que mostra que as membranas utilizadas são altamente íons seletivas. Observa-se ainda que o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que foi removido da solução diluída não migrou para a solução concentrada e/ou eletrólito, ficando estes, portanto, retidos nas membranas aniônicas. Com a aplicação de corrente elétrica na célula de eletrodiálise a concentração de cromo hexavalente (na forma do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) também reduziu significativamente. A amostra com concentração inicial de 100 mg/L atingiu 0,06 mg/L em 60 minutos de operação, ou seja, ocorreu praticamente 100 % de remoção dos íons da solução diluída.

No Brasil, segundo a Resolução CONAMA nº 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. Logo, a amostra com concentração inicial de 100 mg/L Cr^{6+} atingiu o limite legal para lançamento nos corpos hídricos

Também foi observado com aplicação de corrente elétrica um aumento na concentração de Cr (VI) na solução concentrada, que no tempo inicial era 0 mg/L e após 60 minutos, atingiu a concentração de 149 mg/L. Logo, como a concentração inicial de cromo na solução diluída era apenas 100 mg/L, foi possível concluir que possivelmente

quando se aplica a corrente elétrica a mesma quantidade de cromo que entra no sistema migra para a solução concentrada e, que em adição a isso, ocorre uma limpeza da

membrana, uma vez que houve uma remoção de 49 mg/L de cromo que estava adsorvido nas membranas aniônicas.

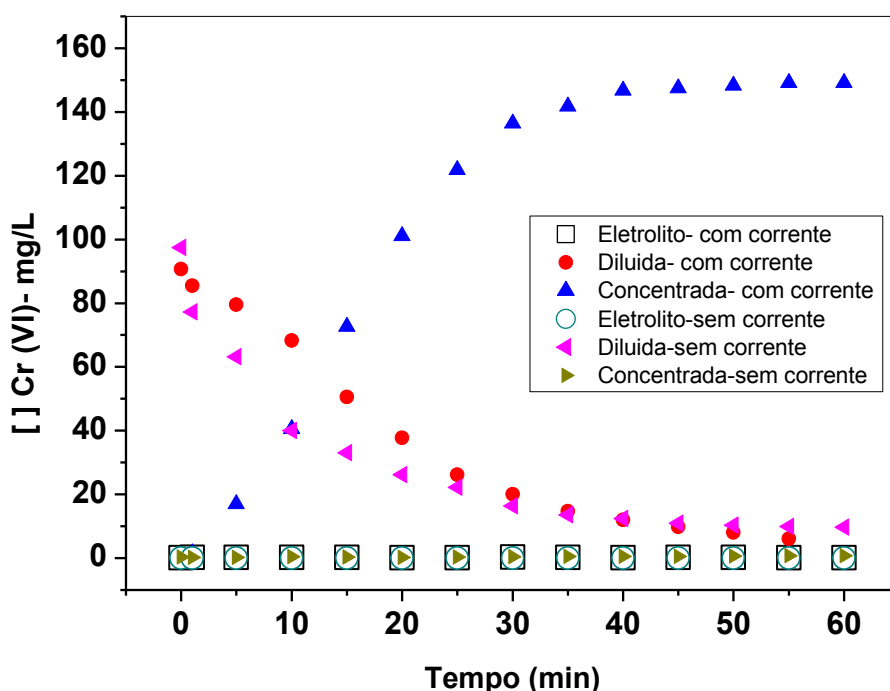


Figura 7-Remoção do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

4. CONCLUSÕES

Verificou-se que 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.

O estudo também permitiu verificar que a técnica de eletrodialise é eficiente para remoção do cromo hexavalente mesmo sem aplicação de corrente elétrica, sendo necessário um tempo superior a 60 minutos para atingir os limites legais para lançamento em corpos hídricos de acordo com a legislação. Em contrapartida, quando se aplica corrente elétrica na unidade de eletrodialise, a solução diluída consegue atingir os limites legais para lançamento, além de ocorrer uma

limpeza das membranas através da migração do cromo adsorvido nas membranas para a solução concentrada.

Como continuação desse trabalho, pretende-se realizar experimentos para verificar se existe uma concentração máxima para a solução concentrada para que a troca iônica não perca eficiência (com e sem aplicação de corrente) e qual a maneira mais adequada de se realizar a limpeza das membranas.

REFERÊNCIAS

AMADO, F. D. R. **Produção e aplicação de Membranas com polímeros Convencionais e Polianilina para uso em eletrodialise no**

tratamento de efluentes industriais. Tese de Doutorado, UFRGS, 2006.

APHA, Standard Methods for the examination of water & wastewater, 3500-Cr B. Colorimetric Method, Washington, D.C, p.3-66, 2005.

BRANDÃO, C. A. **Remoção de cromo (VI) e carbono orgânico total em biorreatores híbridos sequenciais.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

CONAMA, Resolução N° 357/2005, Ministério do meio ambiente, capítulo 4, artigo 34, &5. In: www.mma.gov.br/conama, acessado em 25/05/2015.

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.

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.

GERING, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Use of Electrodialysis to Remove Heavy Metals from Water. Separation Science and Technology, v.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.

Operation & Maintenance Instruction- Electrodialysis Cell Unit PCCell ED 64 0 02. Maio, 2012.

RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. **Membrane processes.** John Wiley & Sons. Cap.11: Electrodialysis, p.333-362, 1988

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 Annual Meeting 28/02-04/03/99, p.659-672, San Diego - Califórnia- USA.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFU, FEQUI, CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.