

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS PARA REMOÇÃO DO CROMO
HEXAVALENTE EM ÁGUAS INDUSTRIAIS**

¹Jacqueline Cristina de Oliveira Araujo; ¹Gabriela Cordeiro da Silva

²André Augusto Gutierrez Fernandes Beati

Universidade São Francisco

jacquelineoliveira90@hotmail.com

¹Aluno do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Swift

²Professor Orientador Dr.

Resumo. Resíduos contaminados com íons cromo concedem grandes danos ao meio ambiente devido à ação mutagênica e acumulativa do íon. No entanto, sabe-se que a forma hexavalente é a mais agressiva e tóxica, enquanto a forma trivalente se apresenta com menor toxicidade. Desta forma, as indústrias têm sido levadas a aderir processos que visam a menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos seus efluentes industriais. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a teoria de três estudos para remoção do cromo hexavalente de águas industriais, como de curtume e galvanoplastia. As técnicas utilizadas foram eletrocoagulação com eletrodo denominado Cleanit[®] EC, adsorção com cinza de casca de arroz (CCA) e redução química para cromo trivalente com peróxido de hidrogênio seguida de precipitação do seu hidróxido, respectivamente. Os parâmetros avaliados foram concentração, tempo, custo e descarte.

Palavras-chave: metais pesados, métodos de tratamentos, efluentes industriais.

Introdução

Nos últimos tempos, a falta de água tem sido uma questão cada vez mais preocupante, este bem natural escreve história, forma culturas e hábitos, define a ocupação de territórios, extingue e dá vida às espécies e determina o futuro das gerações. Sem a água o planeta não teria se transformado em ambiente apropriado para a vida. (Bacci et al, 2008). A água é um mineral composto por elementos químicos, sendo assim, segundo Brown et al. (2005) os elementos químicos são essências para vida, dentre eles destacam-se, oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. São necessários também os elementos em microquantidades, vanádio, ferro, níquel, cobre, manganês e cromo.

Dentre esses metais destaca-se o cromo. De acordo com Godoy R. (2014), o cromo foi descoberto em 1797 por Louis Nicholas Vauquelin, sendo obtido através da redução do trióxido de cromo, apresentando como características resistência à oxidação, desgaste e atrito. Os compostos de cromo são utilizados na indústria em diversas aplicações, como: na fabricação de ligas metálicas, galvanoplastia, estruturas da construção civil, tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas.

É considerado um metal pesado por seu número atômico ser maior que 20. (Fonseca et al. 2015). Os estados de oxidação mais comum são cromo (II), cromo (III) e cromo (VI), aparecendo na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. A forma metálica não é encontrada livre na natureza, mas obtida após o processamento industrial do minério de cromita. (Peruzzo et al, 2003)

O cromo está presente em pequenas quantidades no organismo. Segundo Freitas (2006), este elemento realiza funções no organismo humano, atuando na manutenção do metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, porém, em concentração elevada e com estado de oxidação

maior que três, se torna altamente tóxico, cancerígeno para a saúde e perigoso ao equilíbrio ambiental.

A qualidade da água pode ser afetada por diversas atividades humanas, sejam domésticas, comerciais ou industriais. Para Fonseca et al. (2015), a contaminação da água por metais pesados é um dos problemas mais graves de poluição ambiental atualmente. O descarte de efluentes industriais deve respeitar a Resolução Conama N° 20, de 18 de junho de 1986, onde se estabelece o Valor Máximo Permitido (VMP) de cromo hexavalente 0,05 mg/L e 0,5 mg/L de cromo trivalente.

Estudos vêm sendo realizados para tratamento de efluentes contendo este íon, devido à preocupação com o meio ambiente. Assim como o efluente pode ser caracterizado de acordo com as suas propriedades físicas, químicas ou biológicas, os processos de tratamento que podem vir a ser utilizados também são classificados de acordo com esses mesmos princípios. A Figura 1 apresenta um esquema representativo de alguns exemplos que podem ser utilizados para o processo de tratamentos para efluentes.

Figura 1 – Esquema representativo dos processos de tratamento. (Fonte: Barros. 2015)



Neste contexto, foram escolhidos três processos para a remoção do cromo hexavalente em efluentes, que são a eletrocoagulação, adsorção e redução química. Tais formas apresentam múltiplas aplicações nas indústrias de galvanoplastia, que fazem o revestimento de peças metálicas com cromo, protegendo da corrosão, e indústrias de curtumes, com o processamento de couro curtido ao cromo.

Este levantamento bibliográfico tem por intuito ser uma referência para estas indústrias que buscam melhoria no processo de tratamento de efluentes contaminados por cromo VI, de maneira eficiente, baixo custo, respeitando as legislações aplicáveis aos resíduos, desde a sua produção até o destino final com o intuito de diminuir o impacto negativo na saúde humana, bem como no ambiente.

Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) é uma técnica eletroquímica para tratamento de efluentes aquosos em que a adequação dos parâmetros operacionais para diferentes tipos de efluentes vem sendo pesquisada em escala de laboratório nos últimos anos. (Avellar et al, 2015)

Embora seja uma técnica conhecida, ainda não se tem um domínio dos princípios envolvidos, a principal causa desta situação é que a eletrocoagulação é um processo que fica na interseção de três tecnologias fundamentais: eletroquímica, coagulação e flotação. (Gonzales et al, 2010)

A adoção de energia elétrica na EC proveniente de fontes renováveis alternativas (energias solar e eólica, por exemplo), tornaria a técnica ainda mais aperfeiçoada com os

TRABALHO DE GRADUAÇÃO - ENGENHARIAS

princípios da Química Verde. Na última década, diversos parâmetros inerentes à técnica de EC, como o material e configuração dos eletrodos, distância intereletrodo, pH inicial, voltagem, densidade de corrente, condutividade e tempo de eletrólise, foram otimizados para o tratamento específico de efluentes provenientes de indústrias.

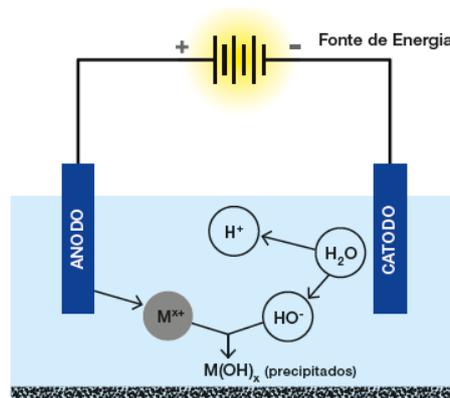
Diversos estudos descrevem as condições ótimas para a EC de efluentes naturais ou artificiais, inclusive solução lixiviada de solo contaminado, e águas poluídas de rios, contendo espécies químicas potencialmente danosas ao meio ambiente, como arsênio, fluoreto, fosfato, sulfetos, boro, nitrato, zinco, cobre, cromo, níquel, cádmio, e chumbo. Além da eficiência na remoção de substâncias dissolvidas ou emulsionadas, a EC vem sendo empregada na remoção de sólidos em suspensão ou de partículas coloidais, como argilas em geral, encontradas em efluentes de mineradoras, ou em efluentes originários de indústrias de processamento de mármore. A EC é muitas vezes referida na literatura como sinônimo de eletrofloculação ou eletroflotação; alternativamente, alguns autores empregam a expressão EC/flotação com os termos associados. (Avellar et al, 2015)

A eletrocoagulação é produzida por reações de oxidação e redução com a dissolução anódica do ferro e a produção de hidróxidos através da hidrólise da água, formando hidróxidos metálicos gelatinosos que desestabilizam e agregam as partículas, em suspensão no meio aquoso promovendo a remoção dos poluentes por eletroflotação. (Theodoro et al, 2011). Esta técnica utiliza eletrodos de pó de ferro prensado porosos, que tem capacidade de remover múltiplos contaminantes de efluentes.

Estes contaminantes incluem múltiplos metais pesados como Cr^{+6} , orgânicos, fluoreto, arsênio, isótopos radioativos e até mesmo patógenos. As unidades funcionais dos eletrodos são partículas de ferro altamente porosas combinadas com componentes funcionais específicos. Ele separa e remove contaminantes da água. Nenhum subproduto perigoso é produzido ou liberado durante o processo e não são necessários aditivos químicos. A tecnologia pode ser aplicada a uma ampla variedade de tratamento de água e efluentes.

É uma técnica simples e efetiva para remover diversos metais pesados, metalóides, substâncias orgânicas, amônia, nitratos, fosfatos etc. de água contaminada. O processo é realizado por meio da aplicação de uma corrente elétrica através de eletrodos metálicos submersos na água, que não necessita ajuste de pH. Quando a eletricidade passa através dos eletrodos, íons de metal são liberados a partir do ânodo de sacrifício e combinam-se com os íons de hidróxido produzidos no cátodo. Isto resulta na formação de hidróxidos de metais poliméricos, que são excelentes coagulantes. Esses coagulantes capturam e removem os contaminantes presentes na água formando no fundo um sedimento que pode ser retirado por decantação. O conceito básico de eletrocoagulação está esquematicamente representado na Figura 2.

Figura 2 – Esquema do mecanismo de processo de eletrocoagulação. “M” é o metal e “x” é o estado de oxidação do metal. (Fonte: Höganäs, 2016).



TRABALHO DE GRADUAÇÃO - ENGENHARIAS

Nos mecanismos associados ao processo de eletrocoagulação, utilizando o ferro como material constituinte dos eletrodos ocorre às reações conforme as equações de 1 a 6 abaixo. (Mella, 2013)

Ânodo



Cátodo



Reação de oxidação do ferro



Reação global



Como pode ser visto, na Equação 1, ocorre uma redução. O ferro é dissolvido com água e oxigênio formando hidróxido de ferro III e hidrogênio. Na Equação 2, ocorre uma oxidação. Na Equação 3, ocorre uma redução, a água é eletrolisada. Na Equação 4, o ferro perde dois elétrons e sofre a oxidação. As Equações 5 e 6 apresentam a reação global balanceada do processo. O $\text{Fe}(\text{OH})_2$ formado fica no meio aquoso como uma suspensão gelatinosa, que pode remover poluentes do efluente por complexação ou por atração eletrostática, seguida de coagulação. O H_2 produzido como resultado da reação redox, pode remover orgânicos dissolvidos ou qualquer material em suspensão por flotação. (Lima, 2010)

Os íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila, formando os compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo da densidade dos mesmos. O agente coagulante é gradualmente liberado quando uma diferença de potencial é aplicada nos eletrodos metálicos. À medida que o ânodo de sacrifício se corrói, os cátions ativos são liberados para a solução.

Define-se eletrocoagulação como um processo que consiste em criar hidróxidos metálicos nas águas residuárias por eletrodissolução de ânodos solúveis, geralmente feitos de ferro ou alumínio.

Cleanit[®] EC foi desenvolvido e patenteado pela Höganäs, líder mundial em produção de pó de ferro. É uma tecnologia inovadora de eletrocoagulação, 100% verde, remove eficientemente múltiplos contaminantes como metais pesados, da água e de efluentes, enquanto diminui o consumo de energia e os custos de operação.

Adsorção

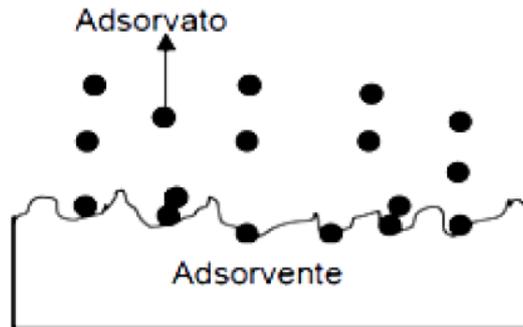
A adsorção é um fenômeno físico-químico conhecido desde o século XVIII, sendo reconhecida como elemento fundamental em muitos processos físicos, biológicos e químicos

TRABALHO DE GRADUAÇÃO - ENGENHARIAS

que ocorrem na natureza. Envolve o acúmulo na interfase, ou seja, a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo ocorre em uma interface entre duas fases, formada por um sistema líquido-líquido, gás-sólido, gás-líquido ou sólido-líquido. (Silva 2005)

Estudam-se adsorventes (Figura 3), por ser um fenômeno físico-químico que gera grande interesse devido as suas múltiplas aplicações nas indústrias, e que possam retirar metais pesados de águas industriais como o cromo hexavalente.

Figura 3 – Representação de adsorção (Fonte: Franco et al. 2015).



É uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções.

Este fenômeno depende muito do sólido que será usado como adsorvente. O número de moléculas que podem acumular sobre a superfície depende de vários fatores. Uma vez que, em geral, o processo é reversível, uma baixa concentração no fluido cobrirá a superfície do adsorvente apenas até o ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida é igual à que reina no fluido. Assegurada uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até se terem acumulado sobre a superfície várias camadas de moléculas, talvez cinco ou seis. Se a superfície existir em poros estreitos, nesse caso o número máximo de camadas pode estar restringido pelas dimensões do próprio poro. Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros.

Outro fator que tem ajudado a desenvolver e tornar a adsorção um processo vantajoso, é a demanda por novas tecnologias mais econômicas para controle de impacto ambiental. A adsorção também é uma das principais etapas na catálise heterogênea, pois é através da formação de novas estruturas, resultantes da adsorção das moléculas do meio sobre o catalisador, que ocorrem as modificações nos mecanismos de reação que levam a reações de menores energias de ativação.

Dentro do fenômeno da adsorção podemos distinguir duas diferentes classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: física e química. (Guelfi 2007)

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos

funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. (Nascimento et al. 2014)

Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado durante muitos anos no tratamento de efluentes industriais. É considerado um oxidante versátil, podendo ser convertido em radicais hidroxilas através da catálise na presença ou ausência de irradiação. O H₂O₂, apresenta-se como uma solução clara, incolor, e pode ser misturado com água em qualquer proporção. Alguns estudos avaliaram que o peróxido de hidrogênio pode atuar como agente oxidante ou como redutor, no tratamento de efluentes, contendo cromo ou cianeto, por exemplo. (Ruas 2008).

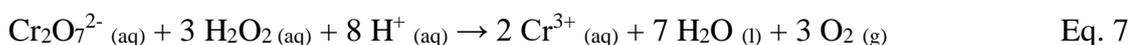
Entre as aplicações envolvidas com o uso do peróxido de hidrogênio na forma isolada, tem-se controle de odores - oxidação de sulfeto de hidrogênio; controle da corrosão - destruição de cloro residual e componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos; redução da demanda química e bioquímica de oxigênio - oxidação de poluentes orgânicos; oxidação de componentes inorgânicos - cianetos, NO_x /SO_x, nitritos, hidrazinas, etc.; oxidação de componentes orgânicos - hidrólise de formaldeído, carboidratos, componentes nitrogenados etc., destruição de fenóis, pesticidas, solventes, plastificantes, entre outros; controle de bioprocessos - desinfecção, inibição de crescimento de bactérias etc. Na forma combinada pode ser empregado em procedimentos de floculação e/ou precipitação - oxidação de complexos metálicos e incremento do desempenho de floculantes inorgânicos; tratamento de bio-processos - desinfecção, fonte de oxigênio dissolvido etc. (Mattos et al, 2003)

Redução é o ganho de elétrons por uma espécie química, caracterizado pela diminuição do número de oxidação. A espécie química que provoca a redução de um elemento é chamada de agente redutor, que é uma espécie que doa elétrons isto é, sofre oxidação.

O peróxido de hidrogênio, em relação ao cromo, atua como agente redutor em soluções ácidas e como oxidante em neutras e/ou básicas. A redução em solução aquosa, com o peróxido deve ser em pH 1, com uso de HCl, para que seja economizado o consumo durante a decomposição.

O peróxido de hidrogênio é uma substância não contaminante, pois seus produtos de decomposição são água e oxigênio somente. (Reis et al, 2001)

A reação entre o peróxido e o cromo (VI) é a seguinte:



O peróxido em solução neutra re-oxida o Cr (III), por isso há a necessidade antes da precipitação, destruir o excesso de peróxido que não reagiu.



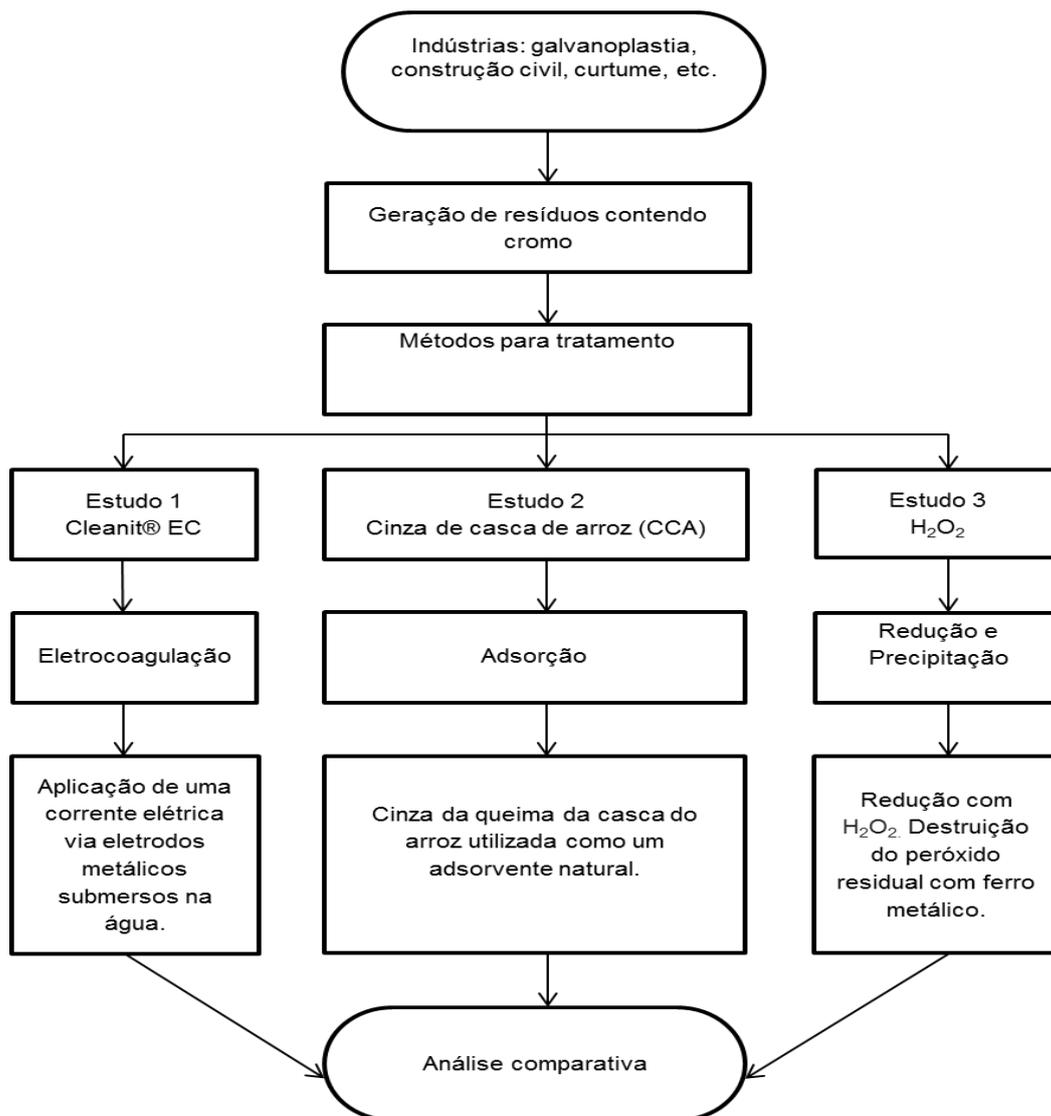
De acordo com a Equação 8, acrescenta-se ferro metálico para destruir o peróxido de hidrogênio residual e reduzir algum cromo (VI) que não reagiu. A precipitação ocorre com a mudança do pH da solução para dentro da faixa de 8,0 e 9,0. Isso pode ser feito com a adição, por exemplo, de hidróxido de sódio (NaOH).

Metodologia

A metodologia se baseou na escolha de três técnicas de tratamentos de efluentes. A eletrocoagulação, que é uma tecnologia que se obtém a passagem de eletricidade pela água desestabilizando a solução e coagulando o contaminante. A adsorção, uma operação unitária utilizando a cinza de casca de arroz como adsorvente natural, e por fim, a redução química, com adição de peróxido de hidrogênio.

Foi realizado a comparação dessas técnicas aplicadas, com o intuito de verificar a eficácia, e melhor técnica para o tratamento de cromo hexavalente. Sendo assim, a Figura 4 é composta pelo fluxograma representativo das metodologias utilizadas.

Figura 4 – Fluxograma representativo



Foi realizado um levantamento bibliográfico sobre as formas de tratamento de efluentes industriais contendo cromo hexavalente. Desta forma, foram escolhidos três estudos envolvendo técnicas diferentes para remoção de cromo hexavalente em águas industriais, como eletrocoagulação, adsorção e redução química.

TRABALHO DE GRADUAÇÃO - ENGENHARIAS

De acordo com a Figura 4, a forma de tratamento do Estudo 1 é a eletrocoagulação que utiliza o eletrodo denominado Cleanit[®] EC. Este eletrodo é responsável pela remoção do cromo aplicando uma corrente elétrica via eletrodos de ferro que submersos no efluente contaminado ocorrem o processo. No Estudo 2, com a queima da casca de arroz se obtém a cinza, que faz a remoção através do processo de adsorção, atuando como um adsorvente natural. O Estudo 3 utiliza peróxido de hidrogênio, onde este faz uma redução química seguida de uma destruição do peróxido residual com ferro onde gera precipitados.

Com esses dados, foi elaborada uma análise comparativa do comportamento destes estudos ao fazer a remoção do Cr⁶⁺ no efluente.

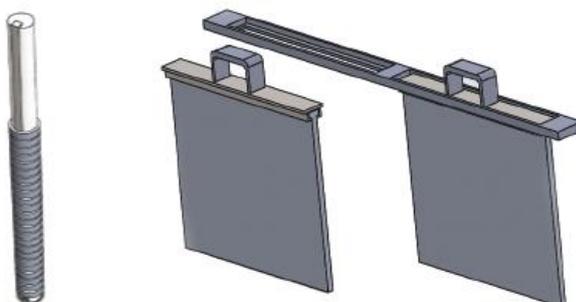
Resultados e discussão

De acordo com as técnicas escolhidas, foi levantado os procedimentos e resultados de cada estudo.

Estudo 1

Segundo a Höganäs, os eletrodos Cleanit[®] EC foram testados dentro de um tanque com vazão de 27 m³/h com efluente contaminado por cromo com concentração de 3875 mg/L vindo da produção de curtume. Foi aplicado aos eletrodos uma densidade de corrente de 100 A/m². Após 30 minutos retirou uma alíquota e através de uma espectrometria de absorção atômica obteve-se 0,01mg/L de Cr (III) e não sendo detectado um residual de Cr (VI). O desenho dos eletrodos tem a forma conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 – Eletrodos (Fonte: Höganäs, 2016).

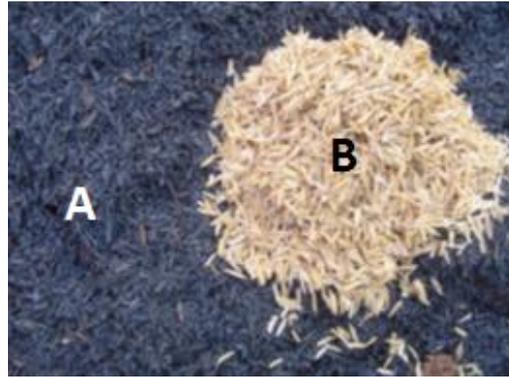


Eletrodo cilíndrico com componentes condutores no formato de haste e anel para unidades de tratamento menores (à esquerda); Chapas de eletrodos para unidades de tratamento maiores (à direita).

Estudo 2

Segundo os autores Kieling, et al (2009), os experimentos foram realizados das seguintes maneiras, a CCA foi encaminhada para a segregação que foi realizada por agitação com peneiras (1,2 mm e 0,6 mm) durante 5 minutos, após isto destinada ao processo de moagem, pois com isso se consegue uma melhor área superficial (26530 m²/kg). Em laboratório foi preparado uma solução sintética padrão de cromo VI de 25 mg de dicromato de potássio, que foi previamente seco em estufa, para 1 litro (25 ppm) de água deionizada. Desta solução foi retirado 10 mL e adicionada 100 mg de CCA para se realizar a adsorção durante 4 horas, em pH 1 ajustado com HCl. Após este tempo, foi feito uma análise com espectrofotômetro para saber a concentração final de cromo na solução após adsorção.

Figura 6 – Cinzas (A) e cascas de arroz (B) (Fonte: Auto Informe, 2017).



O segundo método para comparação, utiliza dessa técnica para remover a geração de resíduos como o íon cromo hexavalente das águas. A cinza de casca de arroz (CCA) é usado como produto de baixo custo onde anteriormente se obtém a casca de arroz para esta passar por uma calcinação e se obter a cinza.

A matéria prima é a casca de arroz, com isso se obtém a cinza (Figura 6), que é um resíduo gerado a partir do processo de proveito de arroz. Ele é um material fibroso composto na maior parte de celulose, lignina e resíduo orgânico. Ao se utilizar a cinza obtida, a partir da combustão da caldeira de uma empresa que utiliza a casca de arroz como combustível, pode-se obter este subproduto que é rico em sílica, tornando-o também utilizado para outros fins, como no caso da adsorção de cromo em águas contaminadas. (Fonseca et al. 2016)

No caso a cinza de casca de arroz (CCA), vem sendo usado como adsorvente para este fim, por ser uma matéria barata e de fácil acesso, pois ela é gerada em grandes quantidades no sul do Brasil, através do processo da queima da casca de arroz onde gera aproveitamento energético para as produtoras de beneficiamento de arroz. A CCA é um material insolúvel em água, demonstra uma estabilidade química, tem alta resistência e possui uma estrutura granular e porosa, expõe ser um bom material adsorvente para o tratamento de metais pesados para efluentes, mas antes a cinza passa por uma segregação, para separar possíveis resíduos que esteja no meio desta cinza, depois moída para se obter uma maior área superficial para uma melhor adsorção. Alguns estudos na literatura sugerem que CCA carregada de metais pesados seja incorporada em matrizes de cimento e concreto. (Kieling, 2009)

Estudo 3

Para este estudo o autor Reis et al (2001), propôs a redução química. Foi utilizado 500 mg/L dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em um béquer de 1 litro equipado com agitador mecânico, com uma bureta acoplada para dosagem do peróxido de hidrogênio e um eletrodo de vidro para controlar o pH, temperatura ambiente.

Com a adição de 9,8 mL de 2 a 5% de peróxido de hidrogênio, observava-se que a solução quase que instantaneamente passava de uma coloração alaranjada para azulada, devido à formação do peroxo-complexo de cromo. Em seguida, adicionava-se 80 g de massa de ferro para destruir o peróxido de hidrogênio residual por um período de tempo que variou de 2 a 15 minutos, com agitação. Optou-se por pregos de pequena dimensão (1,6 cm por 0,1 cm) e área superficial razoavelmente elevada ($4,6 \text{ cm}^2/\text{g}$). Adicionava-se hidróxido de sódio a 15% até pH = 8 a 9, para promover a precipitação do hidróxido de cromo. (Fonte: Reis et al, 2001)

Com os resultados obtidos dos três estudos, foi desenvolvida a Tabela 1.

Tabela 1 – Dados levantados dos 3 estudos

CONDIÇÕES	ESTUDO 1	ESTUDO 2	ESTUDO 3
TEMPO PARA OBTER Cr (VI) TRATADO	30 minutos	240 minutos	10 minutos
CONCENTRAÇÃO DE CROMO NO EFLUENTE	3875 mg/L	25 mg/L	500 mg/L
VOLUME DE EFLUENTE TESTADO	27000 L/h	0,01 L	0,5 L
TIPO DE EFLUENTE USADO NOS TESTES	Efluente indústria de curtume	Sol. Sintética de dicromato de potássio	Sol. Sintética de dicromato de potássio
PH DO EFLUENTE APÓS TRATAMENTO	3,53	1,0	1,0
RESÍDUO GERADO	Lodo contaminado com Cr VI	CCA carregada com Cr ⁺⁶	Hidróxido de cromo precipitado
DESTINO (RESÍDUO)	Contêineres – aterros	Encaminhado para matriz de cimento	Contêineres – aterros
QUANTIDADE	150 g Cleanit® EC, para cada 1000 L tratado	10 g/L CCA	9,8 mL/L H ₂ O ₂
CUSTO TOTAL (\$/L)	R\$ 17,50 o kg de Cleanit® EC	R\$ 82.000,00	R\$ 26.300,00

Segundo a literatura fornecida pela empresa multinacional sueca Höganäs, que possui uma fábrica localizada em Mogi das Cruzes (SP), os eletrodos formam coagulantes eficazes, devido às características dos pós metálicos. Os eletrodos Cleanit® EC possuem área superficial elevada em relação ao volume. Como resultado, a eficiência de ionização é maior, fazendo com que o processo de eletrocoagulação seja rápido e eficiente em termos energéticos.

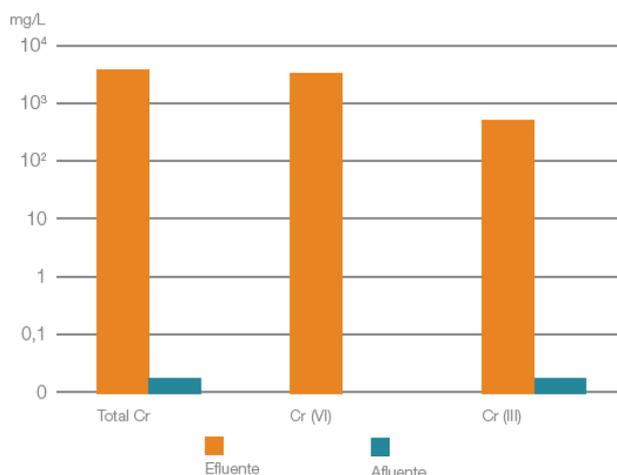
A Tabela 2 apresenta os resultados com características das águas residuais analisadas pela Höganäs, que demonstra ser efetivo para altas concentrações de contaminantes.

Tabela 2 – Características do afluente de águas residuais (Fonte: Höganäs, 2016).

PARÂMETROS	VALOR
Cromo total (mg/L)	3.875
Cromo hexavalente (mg/L)	3.390
Cromo trivalente (mg/L)	485
pH	3,53
Condutividade (mS/cm)	6,20

A seguir, na Figura 7 apresenta os resultados do estudo. Após o tratamento, o cromo hexavalente foi reduzido a não detectável e o cromo trivalente ficou abaixo de 0,01 mg/L na água tratada.

Figura 7 – Concentrações de espécies de cromo em afluentes e efluentes da unidade Cleanit® EC (Fonte: Höganäs, 2016).



Com informações obtidas, pode-se saber que com 150 g de Cleanit® EC é possível tratar um volume de 1000 litros, onde o custo é de R\$ 17,50 por kilo.

Comparando e interagindo com os dados da Tabela 1, foi feito uma comparação dos estudos dentro de uma simulação literária, para um tanque fechado de 10 m³ de efluente com concentração inicial de 1000 mg/L de cromo VI, de uma indústria de curtume. A tabela abaixo demonstra a simulação literária dentro dos parâmetros selecionados que foram: velocidade, eficiência, concentração e custos.

Tabela 3 – Comparativo dos parâmetros entre os métodos e as simulações.

Estudo 1	Método	Simulação
Velocidade ($\frac{\text{mg/L}}{\text{min}}$)	129,2	33,3
Eficiência (%)	99,9	99,9
Concentração (mg/L)	0,01	0,00258
Custo (R\$)	17,50	26,25
Estudo 2		
Velocidade ($\frac{\text{mg/L}}{\text{min}}$)	0,10	4,16
Eficiência (%)	99,9	99,9
Concentração (mg/L)	0,002	0,8
Custo (R\$)	0,25 (Kg)	25,00
Estudo 3		
Velocidade ($\frac{\text{mg/L}}{\text{min}}$)	50	100
Eficiência (%)	99,9	99,9
Concentração (mg/L)	0,02	0,04
Custo (R\$)	1,30	26,400.00

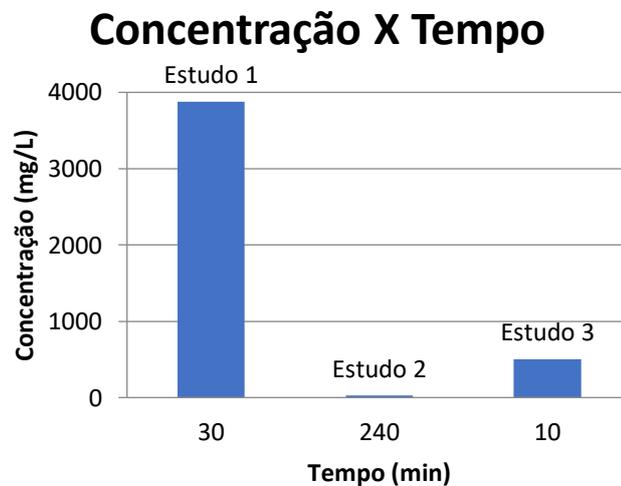
Com a Tabela 3 foi obtido os valores da velocidade média para a coluna dos métodos utilizando a concentração inicial fornecida pelo tempo gasto para se fazer o tratamento, e para a simulação utilizou a concentração simulada pelo tempo gasto de cada método. A eficiência foi encontrada utilizando a concentração inicial menos a final, fornecida pelo método, por

TRABALHO DE GRADUAÇÃO - ENGENHARIAS

concentração inicial multiplicado por cem para se obter em porcentagem. A concentração final foi retirada de cada metodologia e para a simulação foi feito comparando a concentração inicial do método com sua concentração final multiplicado pela concentração da simulação. O custo dos estudos foi calculado para o método utilizando os dados fornecidos dentro de quanto foi utilizado para fazer a reação, juntamente com o preço pesquisados dos principais equipamentos envolvidos, e para a simulação da mesma forma, segundo o volume simulado.

- Velocidade média: $\frac{\text{concentração}}{\text{tempo de tratamento}}$
- Eficiência de remoção: $RE \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$
- Custos estudo 1: cada um quilograma de eletrodo custa dezessete reais e cinquenta centavos o quilograma.
- Custos estudo 2: o quilograma de CCA custa vinte e cinco centavos o quilograma.
- Custos estudo 3: o litro de peróxido de hidrogênio custa setenta reais.

Figura 8 – Comparação da concentração *versus* tempo dos estudos.



Avaliando a Figura 8, pode-se dizer que o Estudo 1 consegue diminuir a concentração de cromo hexavalente de 3875 mg/L para 0,01 mg/L em 30 minutos. O Estudo 2 demonstra levar um tempo elevado para conseguir remover em pouca concentração e o Estudo 3 mostra que seu tempo pode levar o mesmo se sua concentração for elevada para o mesmo do primeiro estudo, porém são usadas técnicas diferentes para a remoção do cromo do efluente.

Os resultados obtidos pelo Estudo 2, foi de 0,002 mg/L de remoção de cromo hexavalente no efluente após 4 horas de contato entre CCA e efluente contaminado, onde há a necessidade de ajuste de pH, formando ao final CCA carregada com o íon contaminante, gerando no final um custo aproximado de R\$ 82.000,00 para ser implantando utilizando todo material e condições para a realização do processo.

O terceiro estudo obteve uma remoção do Cr^{6+} de 0,02 mg/L após 10 minutos numa concentração de 500 mg/L. Para este processo, deve ser gerado um custo aproximado de R\$ 26.300,00. Apesar de sua concentração e volume se encaixar como um método quimicamente rápido, e utilizar ferro metálico, é eficiente para baixas concentrações.

Pensando no meio ambiente, e na questão final de tratamento, aonde os resíduos são gerados, teve o interesse de verificar a destinação final dos resíduos dos respectivos estudos. Nos Estudos 1 e 3 o descarte é direcionado para contêineres e encaminhados para aterros.

TRABALHO DE GRADUAÇÃO - ENGENHARIAS

Conforme Tashima et al (2011), a CCA não possui nenhuma destinação específica, e pode ser aplicada para diversas atividades.

O Estudo 1 por se utilizar da eletrocoagulação ao se aplicar uma corrente elétrica sobre os eletrodos, demonstra ser um meio que no momento da reação, não se cessara por falta de agente químicos, como acontece no caso da adsorção que no momento em que toda a área superficial do adsorvente for preenchida a adsorção será parada pois todo o material adsorvente já completou seu preenchimento e da mesma forma para uma reação como com o uso do peróxido de hidrogênio que após todas as etapas da reação ela cessará e não continuará fazendo o processo de redução para uma remoção do íon contaminante sobre o efluente. Com essa análise e os dados levantados de cada estudo, define-se a EC o método mais viável para remoção do cromo VI.

Tabela 4 – Parâmetros selecionados do estudo 1

Dados – simulação	Estudo 1
Velocidade ($\frac{mg/L}{min}$)	33,3
Eficiência (%)	99,9
Concentração (mg/L)	0,00258
Custo (R\$)	26,25

A Tabela 4 traz somente os resultados da simulação para o Estudo 1, onde esses dados mostram que a eletrocoagulação é o tipo de tratamento mais indicado, conforme os parâmetros selecionados.

Conclusões

Ao fazer uma comparação dos estudos é possível chegar a uma conclusão que ao se aplicar uma eletrocoagulação utilizando os eletrodos Cleanit[®] EC, com as informações obtidas, o respectivo conseguiria remover efetivamente todo o íon poluente do efluente, pois trata-se de usar a vantagem expressiva do processo de não haver necessidade da adição de um aditivo químico que auxilie na floculação, assim como não há necessidade de adição de reagentes químicos para o controle do pH, para aumentar o rendimento do processo e conseguir flocos de maior qualidade, evitando assim a possibilidade de uma contaminação secundária causada por esses agentes químicos, sabendo assim que a eletrocoagulação gera uma menor quantidade de resíduo e que esse é mais fácil de realizar uma destinação final. Possibilitando sua separação do efluente limpo apenas por técnicas convencionais de separação sólido-líquido como a decantação, demonstrando-se assim obter uma menor quantidade de sedimentos, onde ao final pode ser destinado a aterros estando assim dentro das normas e com um descarte ambientalmente correto.

A CCA necessita de vários processamentos para se chegar a um material que possa ser usado em tratamento de efluente, acarretando assim uma longa duração de preparo e tempo para conseguir ao final uma remoção do Cr⁶⁺, gerando um alto custo. Apesar do reaproveitamento, aparenta não ser o melhor recomendado para remover o contaminante sobre efluentes industriais, pois para a simulação, ao se elevar a concentração do efluente contaminado e em elevado volume este procedimento demonstra que geraria um grande custo, aproximadamente R\$ 82.000,00, entre solução e equipamentos necessários, e tempo, pois de acordo com a Tabela 1 que o seu tempo é elevado, porém a sua destinação é utilizada na construção civil que pode ser de fácil acesso, sem prejudicar o meio ambiente.

TRABALHO DE GRADUAÇÃO - ENGENHARIAS

Ao utilizar peróxido de hidrogênio ele gera água e oxigênio ao final da reação para remoção do Cr^{6+} do efluente, porém necessita de ajuste de pH e utilização de NaOH para a precipitação, gerando uma necessidade de dosar mais produtos químicos, assim ele remove o íon poluente mas acaba demorando muito ao se aplicar em grandes volumes com grandes concentrações demonstrando assim não ser um método viável para grande escala. Pelo fato do peróxido de hidrogênio não gerar contaminantes, é gerado precipitados onde também tem seu destino para aterros e um custo um pouco elevado por se fazer necessário a utilização de produtos químicos adicionais como o uso de H_2O_2 , HCl e NaOH. Gerando um custo de aproximado de R\$ 26.300,00 para esta simulação.

Conclui-se que é necessário um maior investimento das indústrias no tratamento de seus resíduos, pois existem alternativas para o tratamento de cromo hexavalente em águas industriais, embora o estudo nesse segmento esteja em constantes pesquisas de novas alternativas viáveis. Com isso, perante a simulação, o Estudo 1 demonstra ter uma metodologia eficiente e de fácil manuseio para altas concentrações. Os Estudos 2 e 3 também são eficientes para baixas concentrações e pequenas escalas.

Referências Bibliográficas

AUTO INFORME – **Pirelli usa casca de arroz na produção de pneus** – Revista virtual, 2017.

AVELLAR I.G.J.; COTTA T.A.P.G.; NEDER A.V.F.; - **Aplicação de Eletrocoagulação na Remoção de Fosfatos em Efluente Doméstico Artificial Preparado a Partir de Bebida Refrigerante - Um Experimento para Graduação** – Revista Virtual de Química, 2015.

BACCI, D. C.; PATACA E. M.; - **Educação para a água**. Dossiê água. Vol.22. No. 63. São Paulo: 2008.

BARROS, V. V. S.; - **Desenvolvimento de um sistema de eletrocoagulação para remoção de matéria coloidal de efluente real procedente de estação de tratamento de água industrial** – Trabalho de conclusão de curso para obtenção de título de bacharel em química tecnológica, 2015.

BROWN, T. L.; LEMAY H.; EUGENE Jr.; BURSTEN B. E.; BURDGE J. R.; **Química: a ciência central**, 9ª edição Ed Pearson 2005 São Paulo.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR C.; TEDESCO M. J.; – **Redução química e biológica do cromo hexavalente aplicado ao solo**, 2001.

FONSECA, H. C.; FONSECA S. C; PEREIRA C. A. F. – **Uso da cinza da casca de arroz na adsorção de cromo hexavalente** – Revista Brasileira de ciências agrárias, 2016.

FRANCO, C. C.; CASTRO M. M.; WALTER M. E. - **Estudos das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do centro universitário de Belo Horizonte** - Exacta, 2015.

GODOY, R. F.; - **Remediação de Cromo Hexavalente Utilizando Polissulfeto de Cálcio** – Estudo de Caso: Rio de Janeiro, 2014.

GONZALES L.G.V.; TOREM M.L. – **O efeito de dois diferentes anodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos sintéticos**, 2010

GUELFY L.R. - **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**, 2007

HÖGANÄS BRASIL – **Cleanit® EC para tratamento de efluentes**, 2016.

KIELING, A. G.; MORAES C. A. M.; BREHM F. A. – **Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente** – Estudos tecnológicos, Vol. 5, No 3, 2009.

LIMA C. M. R. – **Aplicabilidade da eletrocoagulação, eletrocoagulação seguida de reativo de fenton e eletrofenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário** – Vitória, 2010.

MATTOS I. L.; SHIRAISHI K. A.; BRAZ A. D.; FERNANDES J. R. – **Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação** – Quim. Nova. Vol. 26, 2003.

MELLA B. – **Remoção de banhos residuais de curtimento através da precipitação química e eletrocoagulação** – Dissertação de mestrado, 2013.

NASCIMENTO R.F.; LIMA A.C.A.; VIDAL C.B.; MELO D.Q.; RAULINO G.S.C. - **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**, 2014.

PERUZZO F. M.; CANTO E. L. – **Química na abordagem do cotidiano**. 3. ed. São Paulo: Moderna, 2003.

REIS, M. X.; TEIXEIRA L. A. – **Remoção de cromo de efluentes por redução com peróxido de hidrogênio e precipitação de hidrogênio** – VI SHMMT I XVIII ENTMME. 2001.

RUAS D.B. – **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento do reator anaeróbio em efluentes de industrias de celulose kraft branqueada** – Dissertação de mestrado, 2008.

SILVA A.T. - **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**, 2005.

TASHIMA M.M.; SOUSA L.C.; AKASAKI J.L.; SILVA E.J.; MELGES J. L. P.; BERNABEU J.J.P. – **Reaproveitamento da cinza de casca de arroz na construção civil** – Tese de doutorado, 2011.

THEODORO P.S.; QUIÑONES F.R.E.; MÓDENES A.N.; THEODORO J.D.P. - **Aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica para a remoção de cobre** – Encontro Internacional de Produção Científica, 2011.