

- REMOÇÃO DE COBRE DE ÁGUAS CONTAMINADAS PELA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ELETRODIÁLISE.

Matheus Viriato Evangelista⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia.

Giovanna Zanetti Donegá⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia.

Laís Ribeiro Pampanini⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia.

Mayara Teixeira da Silva⁽⁴⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Alagoas. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia. Doutoranda em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia.

Miriam Maria de Resende⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Uberlândia. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Professora de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia.

Endereço⁽¹⁾: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica - Uberlândia – MG – CEP: 38.400-902 – Brasil – e-mail: matheus.evangelista@ufu.br

RESUMO

A contaminação da água por compostos metálicos é um problema ambiental mundial. As concentrações de metais estão amplamente relacionadas a valores bioquímicos que são utilizados no diagnóstico de doenças devido à toxicidade ambiental. Diante do pressuposto, quantidades excessivas de Cu acima do limite permitido para descarte de efluentes de 1,0 ppm (1 mg/L) causam toxicidade a todos os organismos vivos. Assim, várias técnicas foram investigadas para o tratamento de sistemas de água e solo contaminados com metais. Em vista de a técnica de eletrodialise ter várias vantagens sobre a precipitação seletiva convencional e a extração por solvente, este trabalho visa a remoção de Cobre por águas contaminadas pela aplicação da técnica de eletrodialise. Este é um processo de separação em que íons com cargas diferentes são transportadas através das membranas de troca iônica quando um potencial elétrico é aplicado entre um ânodo e um cátodo. Portanto, verificou-se a eficiência da remoção de Cu, cuja condição ótima de operação encontrada foi de 41,4 V e 0,11 A por 120 minutos e remoção alcançada foi de 100%.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos, Remoção de metais, Toxicidade, Técnica eletrodialise.

INTRODUÇÃO

Com o crescimento de demandas e indústrias o descarte de resíduos é uma fonte forte de contaminação com metais pesados e esses chegam a rios e córregos por meio do escoamento de resíduos não regulamentados. Devido a toxicidade dos metais, dependendo de suas concentrações no corpo humano podem acarretar alguns diagnósticos médicos como o mal funcionamento de órgãos ou mais severos como disfunções musculares, físicas e neurológicas (Takamura et al., 1994; GUNTHER, 1999).

O cobre (Cu) é um elemento potencialmente tóxico encontrado no solo e nos sistemas hídricos e sua extração é por meio de processos como hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos. O cobre possui 3 estados de oxidação (+1, +2, +3) sendo esses combinados com outros elementos, o mais comum é o estado de oxidação +2 (Rodrigues; Silva; Guerra, 2010). O padrão de lançamento de um efluente com cobre na natureza é 1,0 mg/L de acordo com o CONAMA.

Como uma técnica de separação moderna, a eletrodialise tem sido amplamente utilizada nas áreas de purificação de soluções biológicas, desmineralização de misturas de alimentação e tratamento de águas residuais (Moura et al., 2014). A eletrodialise tem várias vantagens sobre a precipitação seletiva convencional e a extração por solvente, como produção mínima de resíduos, baixo gasto de energia e menor consumo de

produtos químicos (Chan et al.,2022). A eletrodialise é um processo de separação no qual íons com cargas diferentes são transportados através das membranas de troca iônica quando um potencial elétrico é aplicado entre um ânodo e um cátodo. Uma célula de eletrodialise consiste em uma série de membranas de troca aniônica (AEMs) e membranas de troca catiônica (CEMs) dispostas alternadamente entre os eletrodos (Gmar e Chagnes, 2019). Sob a influência de um potencial elétrico, os ânions migram em direção ao ânodo através dos AEMs e são retidos pelos CEMs. Da mesma forma, os cátions migram para o cátodo através dos CEMs e são retidos pelos AEMs. Como resultado, há um aumento da concentração de íons nos compartimentos concentrados, ao mesmo tempo em que ocorre uma depleção nos compartimentos diluídos (Gmar e Chagnes, 2019).

OBJETIVOS

Neste estudo será verificada a eficiência da remoção de Cu utilizando a técnica de eletrodialise, além disso será determinada sua condição de operação ideal, para que o rejeito possa se enquadrar nas leis sanitárias vigentes, e possíveis fatores que afetam o desempenho do tratamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento empregado foi baseado no trabalho de Santos (2016). Inicialmente, foram preparadas três soluções de operação: Concentrada (água deionizada), diluída (0,0016 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e eletrolítica (0,26 M de Na_2SO_4) conforme observado na Tabela 1. O volume utilizado foi de 2 L em cada e em todas as soluções utilizou-se água deionizada.

Tabela 1 - Composições das soluções utilizadas

SOLUÇÃO	SUBSTÂNCIA	QUANTIDADE
CONCENTRADA	Água deionizada	2L
DILUÍDA	Sulfato de Cobre penta hidratado	0,395g/L
ELETROLÍTICA	Sulfato de Sódio	37,3 g/L

Posteriormente, as soluções foram alocadas em seus devidos reservatórios no equipamento de eletrodialise, o qual utiliza a célula eletrolítica PCCell ED 64 0 02, como observado na Figura 1. Dentro da célula são utilizadas 10 membranas aniônicas do tipo PC-SA, 9 membranas catiônicas do tipo PC-SK, 2 membranas catiônicas do tipo PC-SC, 10 espaçadores concentrados, 10 espaçadores diluídos e 2 espaçadores brancos.

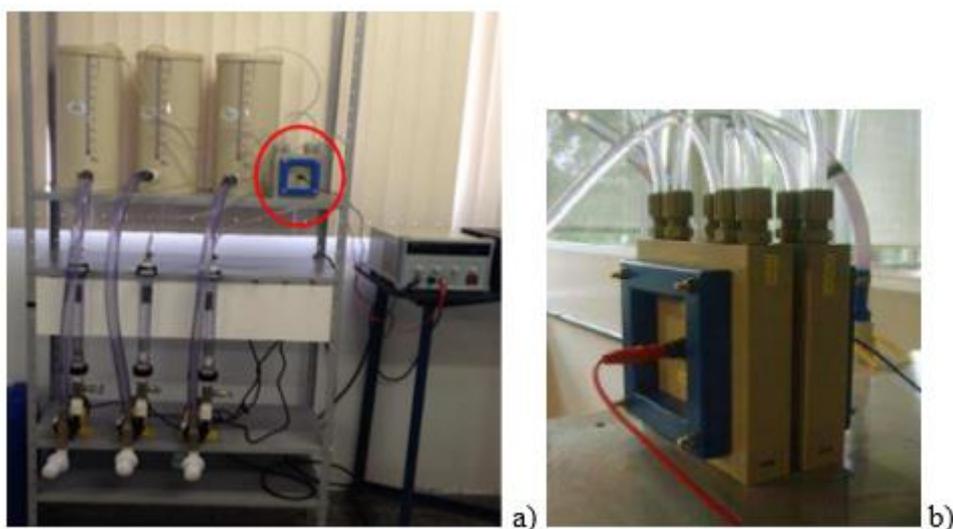


Figura 1 - a) Unidade de eletrodialise; b) Célula PCCell ED 64 0 02

Inicialmente determinou-se qual seria a corrente de operação do processo de tratamento, para isso foi realizado um experimento de corrente limite, na qual a corrente de operação seria calculada. Nessa etapa a célula é

submetida a uma variação de potencial elétrico, com aumento constante de 0,2 V e é observado o comportamento da corrente elétrica. De posse dessas informações é gerado um gráfico de corrente limite, em que a abscissa é dada pelo inverso da corrente média lida e a ordenada é dada pela resistência (voltagem dividida pela corrente). A corrente limite é encontrada no ponto de menor resistência, ou seja, o mínimo do gráfico e a corrente de operação equivale a 80% desse valor limite.

A vazão do sistema durante os experimentos de corrente limite e eletrodialise foi mantida constante em 40 L/h para as três vazões de trabalho (diluído, concentrado e eletrólito).

O tempo adotado para o tratamento foi de 4h e 30min, sendo coletadas amostras de 20 mL dos 3 tanques a cada 15 minutos. Foram analisados pH, condutividade e concentração de Cu, sendo esta última analisada realizada sem espectrofotômetro de absorção atômica de chamas AA-7000- Shimadzu.

A remoção dos metais foi calculada pela relação entre a diferença da concentração final e a concentração inicial do metal sobre a concentração inicial e multiplicado por 100 para obter o resultado em %.

A análise de correlação entre as variáveis foi realizada utilizando um programa elaborado na linguagem Phyton.

RESULTADOS OBTIDOS OU ESPERADOS

A partir dos dados coletados no experimento para a determinação da corrente limite foi obtida a Figura 2. Observou-se que o mínimo do gráfico ocorreu no ponto (7,14; 370) que corresponde aos valores limites de 51,8 V e 0,14 A. Com esses valores foi calculado o ponto de operação da eletrodialise, o qual corresponde a 80% do valor da corrente limite e voltagem limite, deste modo, as condições de operação foram 41,4 V e 0,11 A.

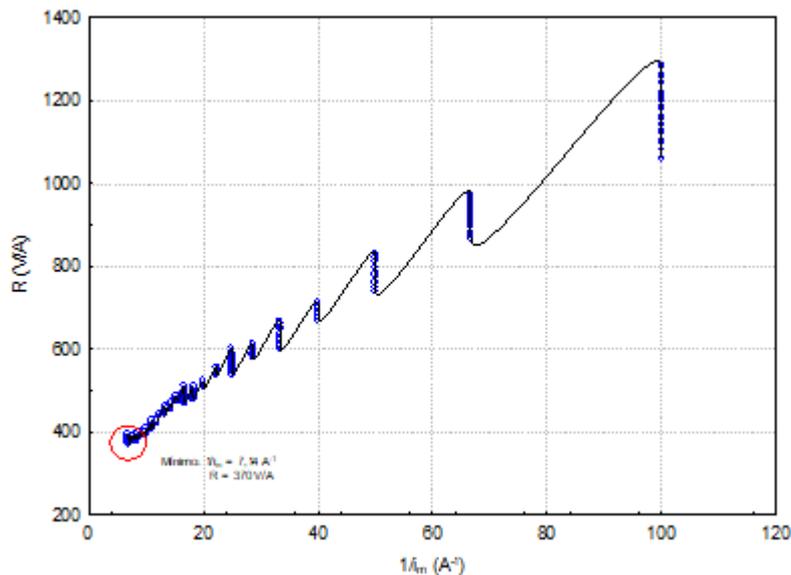


Figura 2 - Resistência (voltagem dividida pela corrente) em função do inverso da corrente média lida para determinação da Corrente limite do Cu

Na Figura 3 pode ser observado o comportamento das concentrações de cobre nas soluções do eletrólito, diluído e concentrado. Durante o experimento de remoção de cobre, notou-se que com 15 minutos o valor da concentração de cobre na solução diluída diminuiu e levou a uma remoção de 94% do metal, como visto na Figura 4.

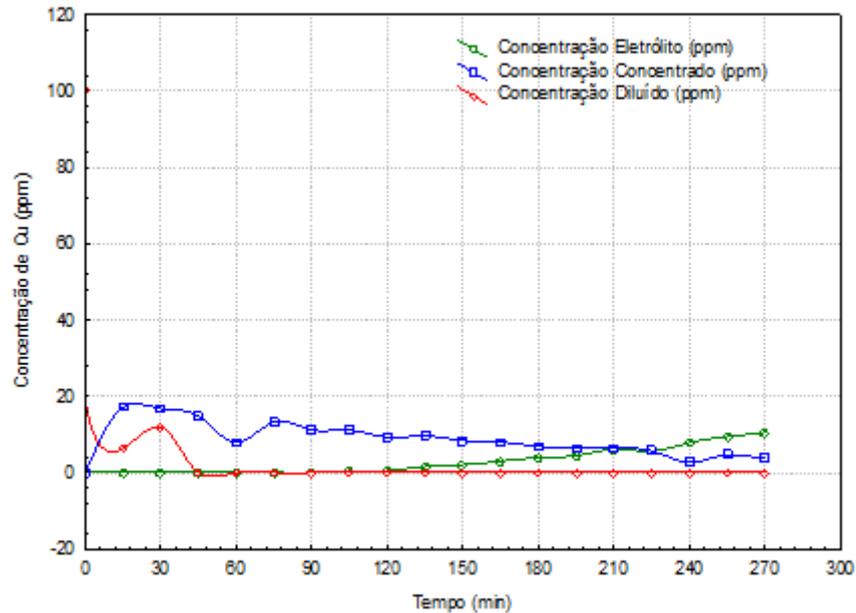


Figura 3 – Concentrações de cobre nas soluções do eletrólito, diluído e concentrado durante a realização dos estudos de remoção na unidade de eletrodialise

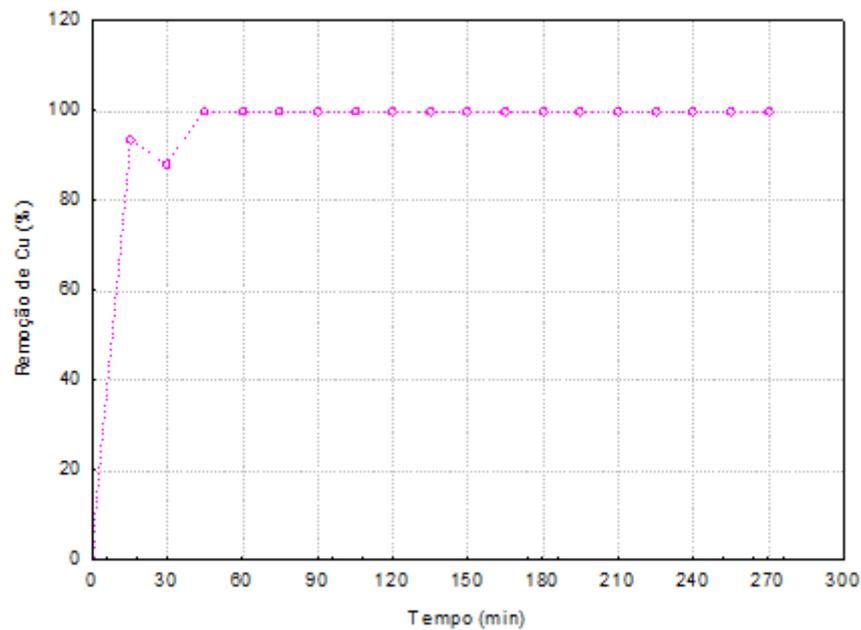


Figura 4 - Remoção de cobre na solução diluído durante o tratamento de eletrodialise

Também foi avaliado o comportamento do pH, Figura 5, e notou-se que o pH do eletrólito e concentrado tiveram comportamentos inversos, enquanto o diluído permaneceu constante. Como forma de investigar se o fenômeno estava sendo influenciado pela concentração de cobre, foram feitas análises de correlação utilizando a matriz de correlação programada em linguagem computacional Python. Os resultados dessas correlações podem ser avaliados nas Figuras 6, 7 e 8 para o eletrólito, diluído e concentrado, respectivamente.

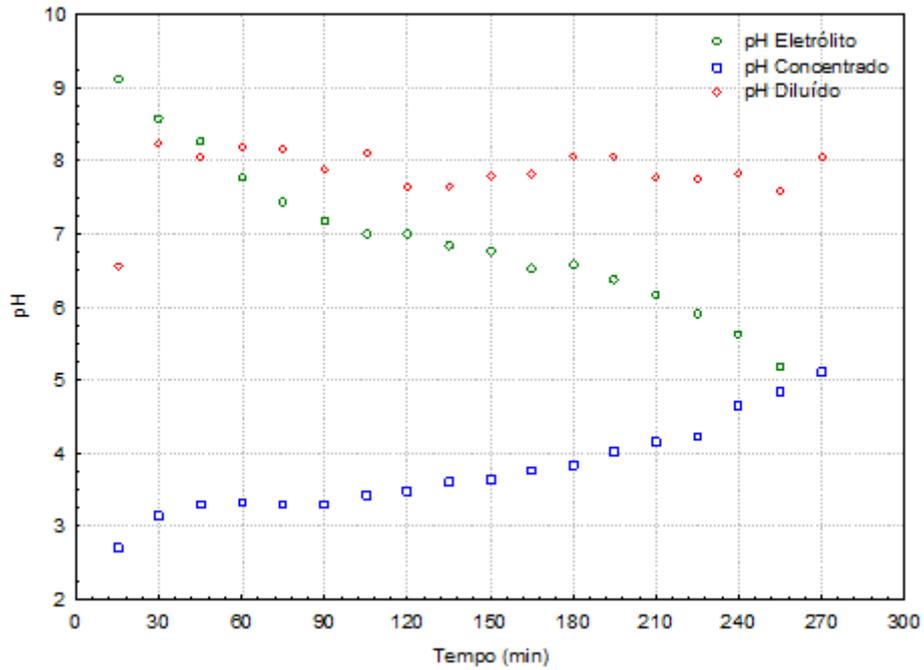


Figura 5 – Comportamento do pH das soluções de eletrólito, concentrado e diluído

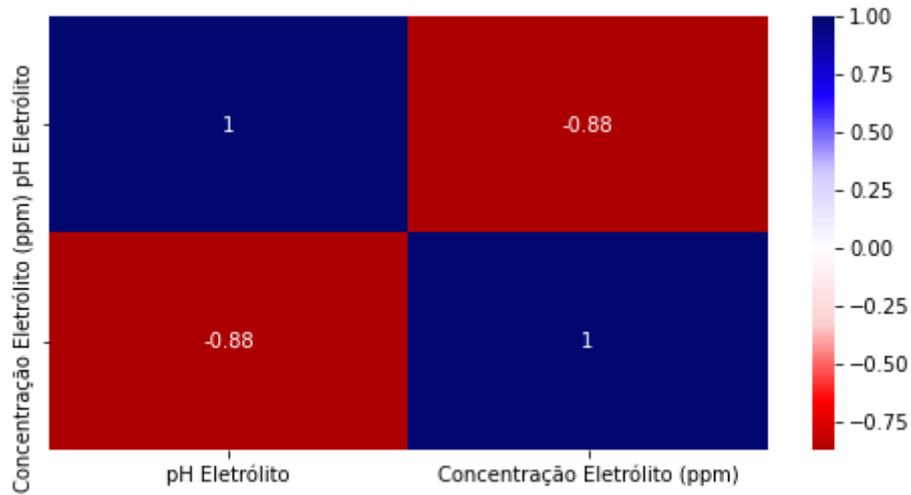


Figura 6 – Matriz correlação da concentração de cobre e do pH no Eletrólito

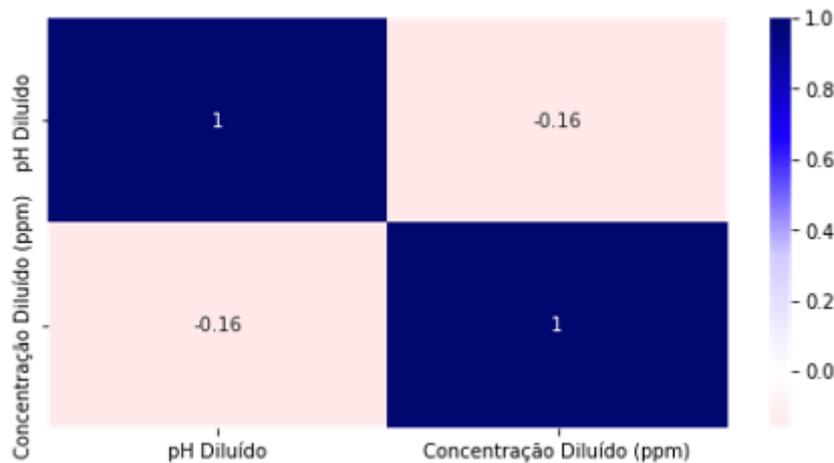


Figura 7 – Matriz correlação da concentração de cobre e pH na solução diluída

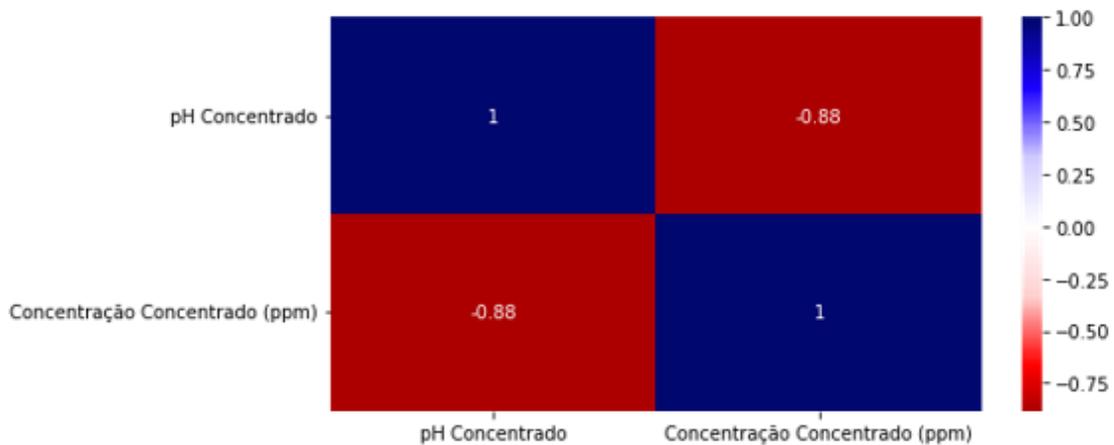


Figura 8 – Matriz correlação da concentração de cobre e pH na solução concentrada

ANÁLISE DE RESULTADOS

A queda na concentração de cobre na solução diluída está relacionada ao depósito de cobre na superfície das membranas e à passagem do metal para a solução concentrada (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Devido a essa constante obstrução na malha das membranas, o sistema teve aumentos na pressão interna, o que provocou pequenas reduções nas vazões de entrada na célula (diluída e concentrada). Deste modo, foi necessário ajustar constantemente vazão, de forma que se mantivesse a condição de 40 L/h nas correntes concentrada e diluída (BRIZOLA, 2022). Outro aspecto analisado na Figura 3 foi que a remoção de cobre no sistema permanece eficiente até 120 minutos, pois após esse período a concentração de cobre na solução do eletrólito começa a aumentar, indicando que as membranas de troca iônica se saturaram. Esse fenômeno acaba gerando uma maior resistência para o fluxo mássico das correntes concentrada e diluída, sendo estes direcionados para as membranas de troca eletrolítica, aumentando assim a quantidade de cobre no eletrólito (MENNUCCI, 2008).

Segundo a resolução do CONAMA de 2011 a quantidade máxima de cobre permitida para descarte de efluentes é de 1,0 ppm (1 mg/L), equivalentes a 1% da quantidade de cobre inicial. Avaliando o comportamento da remoção de cobre da solução diluída, Figura 4, esse valor é alcançado em 45 minutos, sendo nos primeiros 15 minutos alcançada uma remoção de 94%. Isso pode indicar que é possível tratar maiores volumes desse efluente ou um efluente com concentrações mais altas do metal usando as mesmas condições do sistema.

Avaliando o comportamento do pH, na Figura 5, a solução do eletrólito teve um decréscimo ao longo do tempo, indicando uma maior presença de cátions, os quais poderiam estar relacionados ao aumento de cobre na solução conforme observado na Figura 3. Essa suposição pode ser comprovada através do resultado da matriz de correlação, onde notou-se que as variáveis pH e concentração possuíam uma forte correlação inversa. Determinou-se o tipo de correlação pelo resultado da correlação ser negativo, indicando uma correlação inversa, onde os aumentos em uma variável implicam na diminuição da outra. No caso da intensidade, ela foi estabelecida por meio do valor da correlação, o qual foi maior que 0,7, denotando uma correlação forte, na qual os menores incrementos em uma das variáveis já são refletidos na outra. Essa mesma linha de raciocínio pode ser aplicada à solução concentrada, porém, ela apresentou uma correlação do tipo direta. A solução diluída foi a única que não possuiu correlações, mas ressalta-se que devido a remoção de cobre dela ter ocorrido em 45 minutos, a variação significativa de pH teria ocorrido nesse intervalo. Após esse período a solução teria entrado em equilíbrio, de modo que ao utilizar os dados para a correlação o todo não conseguiu representar os fenômenos iniciais.

CONCLUSÕES

Com este estudo foi possível verificar a eficiência da remoção de Cu utilizando a técnica de eletrodiálise, sendo a condição ótima de operação encontrada em 41,4 V e 0,11 A por 120 minutos, cuja remoção alcançada foi de 100%. Observou-se ainda que o metal removido se alojou majoritariamente na superfície das membranas, gerando pequenas variações na vazão do sistema que poderiam reduzir a eficiência do tratamento, sendo estas contornadas por meio de ajustes nas vazões de entrada das soluções. Também foram notadas correlações fortes entre a concentração de cobre na solução e o pH, sendo a correlação do eletrólito do tipo inversa e a do concentrado direta. Na solução diluída não foi observada essa correlação devido à remoção dos metais ter ocorrido nos minutos iniciais. Isso fez com que a tendência dos dados utilizados no cálculo não conseguisse representar esse momento inicial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRIZOLA, Leandro Machado. **Balço de massa de um sistema de tratamento convencional e eletrodiálise para dessalinização de água salobra**. 2022. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2022. Disponível em: TEDE: Balço de massa de um sistema de tratamento convencional e eletrodiálise para dessalinização de água salobra (uepg.br). Acesso em: 28 jan. 2023.
2. CHAN, Ka Ho; MALIK, Monu; AZIMI, Gisele. Separação de lítio, níquel, manganês e cobalto de resíduos de baterias de íons de lítio usando eletrodiálise. **Recursos, Conservação e Reciclagem**, v. 178, p. 106076, 2022
3. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. **Resolução nº 430, 13 de Maio de 2011**. Ministério do Meio Ambiente.
4. HALBERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: Processos de Separação por Membranas - Google Livros. Acesso em: 28 jan. 2023.
5. GALUCHI, Thales Pires Dias. **Montagem e caracterização de unidade de eletrodiálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: Microsoft Word - DissertacaoFinal_corrigida-Guar_1_.doc (usp.br). Acesso em: 28 jan. 2023.
6. GMAR, Soumaya; CHAGNES, Alexandre. Avanços recentes em eletrodiálise para recuperação de lítio de recursos primários e secundários. **Hidrometalurgia**, v. 189, p. 105124, 2019
7. GUNTHER, W. M. R. Área contaminada por disposição inadequada de resíduos industriais de galvanoplastia. In: congresso brasileiro de engenharia sanitária e amb, 20., 1999. Anais do CBESA. [S. l.]: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1999. p. 2655–2664. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/266492210>. Acesso em: 30 jan. 2023.
8. LEME, Amanda Alves. **Toxicidade comparada dos metais pesados, arsênio, cádmio, chumbo, cromo e níquel, sobre parâmetros reprodutivos de camundongos machos adultos após exposição aguda**. 2019. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019. Disponível em: TOXICIDADE COMPARADA DOS METAIS PESADOS, ARSÊNIO, CÁDMIO, CHUMBO, CROMO E NÍQUEL, SOBRE PARÂMETROS REPRODUTIVOS DE CAMUNDONGOS MACHOS ADULTOS APÓS EXPOSIÇÃO AGUDA (ufv.br). Acesso em: 29 jan. 2023.

9. MENNUCCI, Marina Martins. Investigação da corrosão do cobre quando exposto a eletrólitos finos contendo íons cloretos. Disponível em: [INVESTIGACAO-DA-CORROSAO-DO-COBRE-QUANDO-EXPOSTO-A-ELETROLITOS-FINOS-CONTENDO-IONS-CLORETOS.pdf](#) (researchgate.net). Acesso em: 28 jan. 2023.
10. RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Cobre. Química nova na escola. Volume 34, ago. 2012, Nº 3, p. 161. Disponível em: [10-EQ-37-10.pdf](#) (sbq.org.br). Acesso em: 29 jan. 2023.
11. SANTOS, Camila S. L. dos. **Aplicação do processo de eletrodialise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbico**. 2016. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2016. Disponível em: [Aplicação do processo de eletrodialise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbico](#) (readcube.com). Acesso em: 28 jan. 2023
12. TAKAMURA, Kazuyuki e cols. Avaliação da carcinogenicidade e toxicidade crônica associada a implantes ortopédicos em camundongos. **Journal of biomedical materials research** , v. 28, n. 5, pág. 583-589, 1994.
13. ZAMBELLI, B.; UVERSKY, V. N.; CIURLI, S. Ni impact on human health: An intrinsic disorder perspective. **Bio. et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics**, [s. l.], v. 1864, n. 12, p. 1714–1731, 2016.