

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**LABORATÓRIO DE ENGENHARIA ELETROQUÍMICA**

**REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO CR III PROVENIENTE  
DO PROCESSO DE TANAGEM PARA REUSO**

**MARIA ANGÉLICA DO SOCORRO MINÁ COSTA**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**ABRIL - 2005**

---

**REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO CR III PROVENIENTE  
DO PROCESSO DE TANAGEM PARA REUSO**

**MARIA ANGÉLICA DO SOCORRO MINÁ COSTA**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Campina Grande, como  
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química

**Área de Concentração: Operações e Processos**

**Orientadores: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar**

**Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti**

**Campina Grande - Paraíba**

**Abril / 2005**



C837r Costa, Maria Angelica do Socorro Mina  
Remocao eletroquimica do CR III proveniente do processo  
de tanagem para reuso / Maria Angelica do Socorro Mina  
Costa. - Campina Grande, 2005.  
69 f. : il. color.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias  
e Tecnologia.

1. Cromo 2. Curtimento 3. Reuso 4. Eletroquimica 5.  
Dissertacao I. Vilar, Eudesio Oliveira II. Cavalcanti,  
Eliane Bezerra III. Universidade Federal de Campina Grande  
- Campina Grande (PB) IV. Titulo

CDU 661.875.2(043)

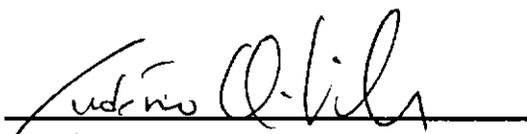
**REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DO CR III PROVENIENTE  
DO PROCESSO DE TANAGEM PARA REUSO**

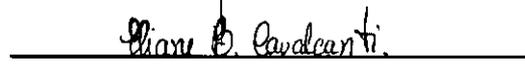
**MARIA ANGÉLICA DO SOCORRO MINÁ COSTA**

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de  
**MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

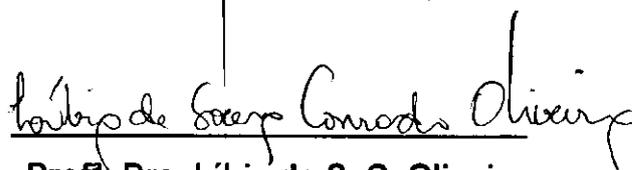
Especialidade Engenharia de Operações e Processos e aprovada em sua  
forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
no dia 25 de Abril de 2005.

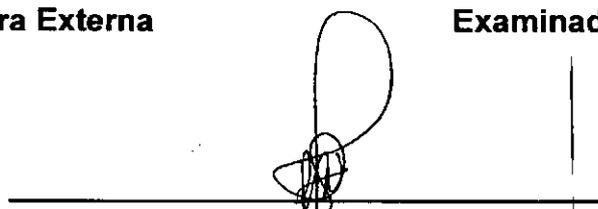
**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar  
Orientador

  
Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti  
Orientadora

  
Profª. Dra. Flora Nelly B. de Nahui  
Examinadora Externa

  
Profª. Dra. Líbia de S. C. Oliveira  
Examinadora Externa

  
Prof. Dr. Flávio L. Honorato da Silva  
Examinador Interno

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu a vida e me permitiu chegar ao fim deste caminho.

Aos meus Orientadores, Prof. Dr. Carlos Roberto de Brito e Prof. Dr. Paulo Roberto de Brito, pelas valiosas sugestões e orientações durante o desenvolvimento desta dissertação.

A Eng.ª Química e Química, Patrícia Maria, pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento desta dissertação.

Por Laboratório de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, e em especial ao Eng.º Paulo Roberto de Brito, pelas facilidades neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Manoel de Jesus, Diretor do Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelas facilidades neste trabalho.

A Secretária do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Prof.ª Patrícia da Silva, pelo carinho e atenção durante todo o curso.

Ao Centro de Tecnologia de Materiais e do Catapáso Aluminado, pelo apoio e especial atenção durante o desenvolvimento desta dissertação.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus pais  
João Batista e M<sup>a</sup> José,  
Aos meus irmãos,

Ofereço.

## ÍNDICE

### RESUMO

### ABSTRACT

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO .....	01
2 - JUSTIFICATIVA .....	02
3 - OBJETIVOS .....	04
3.1 - Objetivo Geral .....	04
3.2 - Objetivos Específicos .....	04

### CAPÍTULO II

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	06
2.1 - Indústria de Curtume .....	06
2.2 - Processo de Curtimento ao Cromo .....	07
2.3 - Cromo .....	08
2.4 - A Presença do Cromo no Tratamento do Efluente Gerado na Indústria de Curtume .....	09
2.5 - Recuperação e Reutilização do Cromo .....	10
2.5.1 - <i>Reciclagem do Banho Residual de Curtimento</i> .....	11
2.5.2 - <i>Tecnologia de Separação Por                 Membrana de Ultrafiltração</i> .....	11
2.6 - A Engenharia Eletroquímica .....	13
2.7 - Tecnologia Eletroquímica .....	14
2.7.1 - <i>Processos Envolvendo Elementos Metálicos</i> .....	16
2.7.2 - <i>Eletrodeposição de Metais</i> .....	17
2.7.2.1 - <i>Eletrodeposição do Metal Cromo</i> .....	18
2.8 - Precipitação de Hidróxidos Metálicos .....	20

2.8.1 - Precipitação Química do Cromo sob a Forma de Hidróxido de Cromo III [Cr(OH) <sub>3</sub> ] Oriundo do Processo de Curtimento de Peles .....	20
2.9 - Reator Eletroquímico Utilizado .....	21
2.9.1 - Modelo da Variação da Concentração em Função do Tempo .....	23
2.9.2 - Rendimento Faradico .....	28
2.9.3 - Produtividade Específica do Reator .....	30
2.9.4 - Velocidade Espacial Normalizada .....	32
2.9.5 - Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) .....	33
2.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	34
2.11 - Energia Dispersiva de Raios - X (EDX) .....	35
<b><u>CAPÍTULO III</u></b>	
3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1 - Preparação do Banho Eletrolítico .....	36
3.2 - Determinação Preliminar de Densidades de Corrente, Vazões e Tempo de Operação .....	37
3.3 - Planejamento Experimental .....	38
3.4 - Reator Eletroquímico .....	40
3.4.1 - Características do Reator Eletroquímico .....	40
3.4.2 - Eletrodos .....	40
3.4.3 - Modo Operacional do Reator Eletroquímico .....	41
3.4.4 - Determinação das Concentrações de Cromo .....	43
3.4.5 - Determinação da Eficiência de Remoção e da Produtividade do Reator .....	45
<b><u>CAPÍTULO IV</u></b>	
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	46
4.1 - Caracterização por MEV e EDX .....	46
4.2 - Análise do Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	51
4.2.1 - Verificação dos Efeitos das Variáveis Independentes Sobre as Respostas .....	51

**CAPÍTULO V**

5 - CONCLUSÕES PRELIMINARES ..... 62

**CAPÍTULO VI**

6 - PERSPECTIVAS ..... 63

**CAPÍTULO VII**

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 65

**ANEXO**

Resultados Experimentais

## RESUMO

O presente trabalho está voltado para a contribuição de tornar a atividade do curtume um processo ecologicamente viável no tratamento adequado para remoção do cromo como metal pesado. Foi analisado a eficiência da remoção por processo eletroquímico, do íon cromo presente no banho eletrolítico que corresponde ao permeado oriundo da ultrafiltração do banho residual de curtimento da indústria coureira. Para isto foi utilizado um reator de película descendente operando galvanostaticamente, constituído de um cátodo de níquel e ânodo de DSA®. Neste trabalho, foi estudado a melhor eficiência de remoção do íon cromo, para diferentes densidades de correntes, vazões volumétricas de alimentação e tempos de operação do processo. O melhor resultado obtido para a eficiência de remoção do cromo, 34,34%, foi para uma densidade de corrente de  $2,0 \text{ A.dm}^{-2}$ , vazão volumétrica de  $500 \text{ l.h}^{-1}$  e tempo de operação do reator de 4 horas.

## ABSTRACT

The present work is directed to making the tanning bath of skins in an ecological and adequate sustainable process in the chrome removal, as a heavy metal. The efficiency of chromium removal was analyzed through the electrochemical process; the chrome ion presented in the soil was originated from the ultra absorption of the infiltration of the tanning bath residue from the Tanning Industry. A Falling film cell operating under galvan static control, consisting of a nickel cathode and a DSA® anode, was used in this process. In this work, the best efficiency of the chrome ion removal was studied, for the different current densities, flow rate alimentation and process time operation. The best result obtained for the chrome removal efficiency, 34, 34%, was at a current density of  $2.0 \text{ A.dm}^{-2}$ , flow rate of  $500 \text{ l.h}^{-1}$  and operation time of 4 hours.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Esquema da proposta de recuperação e reutilização do cromo .....	04
Figura 02 - Esquema da vista lateral do reator .....	22
Figura 03 - Esquema da vista superior do reator .....	22
Figura 04 - Esquema de recirculação do eletrólito no reator Eletroquímico .....	23
Figura 05 - Célula de vidro com três compartimentos .....	37
Figura 06 - Reator Eletroquímico de Película Descendente .....	40
Figura 07 - Ânodo Dimensionalmente Estável e Sentido do Escoamento Estudado .....	41
Figura 08 - Sistema hidráulico e eletroquímico .....	42
Figura 09 - Eletrodo de níquel antes do processo eletroquímico .....	43
Figura 10 - Ânodo durante o processo eletroquímico .....	43
Figura 11 - Eletrodo de níquel após o processo eletroquímico .....	43
Figura 12 - Protótipo de Ultrafiltração .....	44
Figura 13 - Eletrodo de níquel após o processo eletroquímico utilizando o banho real .....	44
Figura 14 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 1.....	47
Figura 15 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 2 .....	48
Figura 16 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 3 .....	49
Figura 17 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 4 .....	50
Figura 18 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 1.....	47
Figura 19 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 2 .....	48
Figura 20 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 3 .....	49
Figura 21 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 4 .....	50
Figura 22 - Valores observados versus o resíduo para a resposta % de remoção do cromo .....	52
Figura 23 - Valores observados versus valores preditos para a resposta % de remoção do cromo .....	54

Figura 24 - Superfície de resposta da eficiência de remoção do cromo em função do tempo e densidade para uma vazão volumétrica ( $Q_v$ ) de 500 l/h .....	55
Figura 25 - Superfície de resposta da eficiência de remoção do cromo em função do tempo e da vazão volumétrica para uma densidade ( $i$ ) de 2,0 A.dm <sup>-2</sup> .....	56
Figura 26 - Superfície de resposta da eficiência de remoção do cromo em função da vazão volumétrica e da densidade para um tempo de operação do reator de 4h .....	57
Figura 27 - Variação da concentração normalizada linearizada em função do tempo de operação .....	58
Figura 28 - Eficiência média faradaica em função do tempo .....	60
Figura 29 - Esquema do processo de deposição/precipitação do cromo .....	61
Figura 30 - Esquema das condições mais favoráveis Obtidas no desenvolvimento experimental estudado .....	63
Figura 31 - (a), (b) e (c) - Esquema de possíveis deslocamentos numa operação evolucionária .....	64

## ANEXO

Figura A1 - Variação da concentração normalizada em função do tempo de operação do reator de 2 horas	
Figura A2 - Variação da concentração normalizada em função do tempo de operação do reator de 4 horas	
Figura A3 - Variação da concentração normalizada em função do tempo de operação do reator de 3 horas	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Velocidade Espacial Normalizada para diferentes tipos de células aplicadas em escala laboratorial e industrial.....	33
Tabela 02 - Matriz de Planejamento Fatorial $2^3 + 02$ experimentos no ponto central.....	39
Tabela 03 - Valores Codificados e Reais das Variáveis de Entrada.....	39
Tabela 04 - Composição de cada elemento, em percentual, detectado no EDX.....	51
Tabela 05 - Resultados dos ensaios obtidos do planejamento fatorial $2^3$ ..	51
Tabela 06 - Análise da variância (ANOVA) para remoção do cromo, através do processo de precipitação/deposição, obtidos no reator de película descendente .....	53
Tabela 08 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada.....	53

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Omega$ -	Área da seção do reator
<b>a</b> -	Área da superfície do eletrodo por unidade de comprimento
$A_{\min}$ -	Área mínima do eletrodo
$\bar{k}$ -	Coefficiente médio de transferência de matéria
L -	Comprimento do eletrodo
$C_{\text{elet}}$ -	Concentração do cromo no eletrodo
$C_0, C_S(t)$ -	Concentrações do íon no tempo inicial e no instante t
<b>F</b> -	Constante de Faraday
<b>S</b> -	Distância entre as placas
<b>E</b> -	Eficiência de remoção
SHE -	Eletrodo padrão de hidrogênio
EDX -	Energia Dispersiva de Raios - X
<b>I</b> -	Intensidade de corrente
$I_d$ -	Intensidade de corrente limite difusional
<b>B</b> -	Largura do eletrodo
$M_{\text{exp}}$ -	Massa experimental
$M_{\text{mol}}$ -	Massa molar
$M_T$ -	Massa teórica
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>n</b> -	Número de eletrólitos envolvidos na reação eletroquímica
pH -	Potencial hidrogeniônico
<b>P</b> -	Produtividade do reator
$\eta_{\text{inst}}$ -	Rendimento de corrente
$\bar{\eta}(t)$ -	Rendimento Faradaico médio no instante t
$X_A$ -	Taxa de conversão
<b>t</b> -	Tempo de operação do reator
$\tau_T$ -	Tempo de residência no reator
$Q_V$ -	Vazão volumétrica do eletrólito
$V_{Sn}$ -	Velocidade espacial normalizada
$V_T$ -	Volume do eletrólito a ser tratado no reator
$V_B$ -	Volume do eletrólito a ser tratado no reservatório
$V_R$ -	Volume do reator

## CAPITULO I

### 1 - INTRODUÇÃO

A tecnologia de processamento do couro com sais de cromo em escala industrial iniciou em 1884, 26 anos depois de descobertas as propriedades curtentes dos compostos de cromo. O curtimento ao sal de cromo começou a ser usado muito lentamente pelos curtidores, mais de forma constante, HERNANDEZ (1995).

A introdução do íon cromo como agente curtente foi de grande importância para o setor industrial de curtumes. Em 1858, mostrou-se a importância de se curtir com sais de cromo trivalente, mas só em 1884, se deu a aplicação da técnica com o processo desenvolvido em dois banhos. Em 1893, foi obtida a patente 495028 nos E.U.A., para curtimento em um só banho, método usado até hoje. Com a introdução do íon cromo no processo de curtimento houve uma mudança radical no processo de fabricação do couro, obtendo-se praticidade de execução do processo, custo competitivo, variedade dos artigos produzidos, controle de tecnologia desenvolvida e principalmente uma versatilidade para a produção e inovação dos mais diversos artigos tradicionais da moda, VIEIRA *et al.* (2000).

Em 1959, os sais de cromo foram usados sem serem previamente dissolvidos e, finalmente, em 1966, aparecem os sais de cromo autobasificantes. Depois desta data, houve muitos desenvolvimentos novos, mais quase todos eles com a única finalidade de evitar a poluição, até mesmo em alguns casos às expensas da qualidade, custo, produtividade, tempo, etc.

A opinião geral entre os curtidores técnicos e cientistas era de que o íon cromo era o agente curtente quase perfeito, até a década de setenta. O problema com os agentes curtentes de sal de cromo era o seu baixo esgotamento: somente uma parte dos sais de cromo, aproximadamente 60-70% do íon cromo inicial, usado no processo de curtimento reagia com as peles, isto é, era descarregado entre 30-40% do cromo ofertado ao processo no efluente. Nesta década, o cromo foi listado entre os metais que deveriam ter sua descarga regulamentada, HERNANDEZ (1995).

Normalmente a concentração de ion cromo ainda contida no banho de curtimento é enviado para uma planta de depuração, onde este banho passa por um tratamento físico-químico ocorrendo remoção de cromo e posteriormente o descarte em forma de lodo sólido, produzindo poluição ambiental e causando desta forma crescente preocupação com relação ao meio ambiente.

A redução do impacto ambiental causada pelo processo de curtimento ao cromo pode ser conseguida através da reutilização do banho de curtimento, recuperação e reutilização do cromo através dos seguintes processos: reutilização direta do banho de curtimento; precipitação na forma de hidróxido utilizando álcalis; separação dos compostos de cromo por meio de eletrodialise e técnicas de separação por membranas, VIEIRA *et al.* (2001).

Durante o processo de curtimento utilizando o cromo precipitado na forma de hidróxidos, utiliza-se o mínimo de cromo, entretanto ainda há muito cromo no efluente para cumprir a Legislação, HERNANDEZ (1995).

Estudos mostram que a aplicação da tecnologia de separação por membrana utilizada na recuperação e reutilização do banho de curtimento ainda apresenta teores de cromo, presente no permeado a ser lançados nas estações de tratamento, acima do permissível pela Legislação, VIEIRA *et al.* (2001).

## 2 - JUSTIFICATIVA

Antigamente o homem extraia, produzia e consumia desordenadamente sem se preocupar em manter a integridade dos recursos naturais, pensando que os mesmos eram inesgotáveis. Atualmente, uma nova postura é assumida gradativamente pelo homem, denotando uma nova consciência da importância e necessidade da prevenção e proteção ao meio ambiente. Esse notável avanço no equacionamento da questão ambiental demonstra que o progresso humano pode ser compatível com a natureza, da qual o homem é parte indissociável. Trata-se do exercício efetivo do conceito de Desenvolvimento Sustentável.

A indústria coureira é uma alternativa para a disposição de couros e peles gerados pelos abates de animais, onde desempenha um importante

papel social quando prevê uma utilização econômica para estes materiais. Todavia, esta indústria é tida como uma grande poluidora do meio ambiente devido aos poluentes contidos nos resíduos líquidos e sólidos gerados no processo produtivo.

Apesar das novidades em insumos, processos e controle de efluentes, sempre com os olhos voltados para as legislações ambientais, o vilão dos curtumes continua sendo o cromo, que se caracteriza pelo seu elevado grau de toxidez, devendo o mesmo ser submetido a um tratamento adequado antes do seu despejo em corpos receptores. Embora na valência 3 não ocorram maiores restrições, o mesmo não acontece na valência 6, devido às propriedades supostamente cancerígenas, CASTRO (2003). De acordo com a legislação ambiental vigente no Brasil, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão lançar direta ou indiretamente em corpos de água 0,5 ppm de Cromo Total, CONAMA (2005).

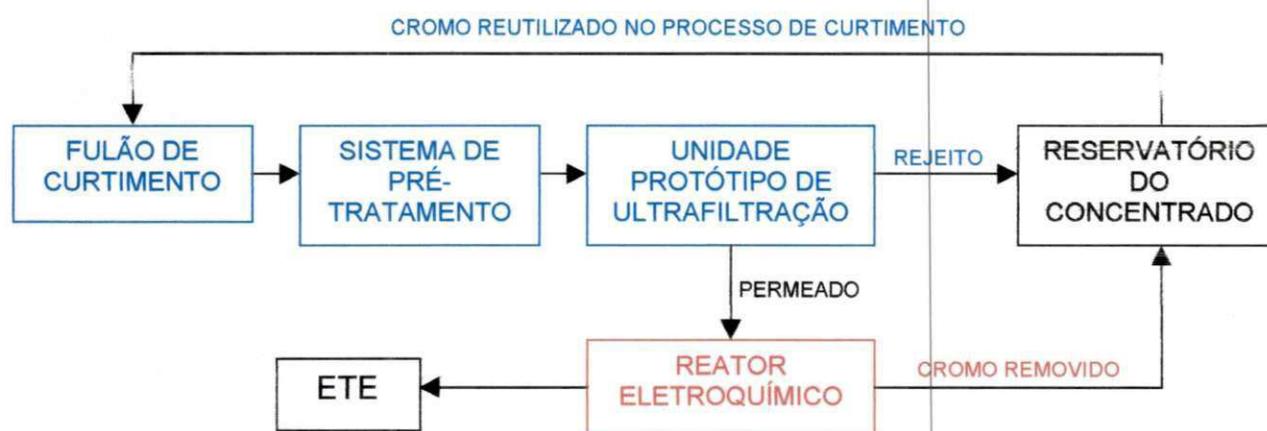
O tratamento do resíduo industrial nos curtumes tem três gerações tecnológicas. A primeira dos anos 70 consistia em atacar quimicamente os agentes poluentes numa lagoa de estabilização. Na segunda, os técnicos desenvolveram um sistema de lodo ativado, onde a matéria orgânica e demais substâncias entram em reação formando a cadeia alimentar de bactérias pelas quais são consumidas. Na terceira geração, a mais recente, busca-se a diminuição do uso de produtos poluentes, reciclagem, melhoria dos processos, esgotamento maior dos sais de cromo e eliminação do cromo no recurtimento, CASTRO (2003).

Pensando nesta terceira geração, este estudo utilizando-se do processo eletroquímico, poderá fornecer condições favoráveis para recuperação do cromo trivalente reciclando-o no processo de curtimento e minimizando desta forma, o teor deste metal pesado nas estações de tratamento e consequentemente no meio ambiente.

### 3 - OBJETIVOS

#### 3.1 - Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade da aplicação do processo eletroquímico na recuperação do cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) contido no permeado oriundo da ultrafiltração do banho residual de curtimento, para uma posterior reutilização deste cromo, juntamente com o concentrado da ultrafiltração, no processo de curtimento, prevenindo desta forma a poluição gerada por este metal pesado, utilizado no processo das indústrias coureiras, conforme Figura 01.



Etapa já realizada pelo Projeto desenvolvido no CTCC Albano Franco;

Etapa a ser realizada durante o desenvolvimento experimental.

Figura 01 - Esquema da proposta de recuperação e reutilização do cromo.

#### 2.2 - Objetivos Específicos

- Sintetizar o permeado a partir de resultados obtidos de estudos utilizando a tecnologia de separação por membrana de ultrafiltração para remoção de cromo, e dados práticos obtidos no setor produtivo do curtume do CTCC/SENAI-PB;

- Recuperar o cromo do permeado sintetizado, através do processo eletroquímico, utilizando um reator de película descendente com eletrodo de níquel plano e um ânodo DSA expandido plano (®De Nora );
- Determinar as condições operacionais adequadas do reator de película descendente, a partir dos seguintes parâmetros operacionais: vazão volumétrica ( $l.h^{-1}$ ), densidade de corrente ( $A.m^{-2}$ ) e tempo de operação do reator, tendo como variável resposta a eficiência de remoção do cromo;
- Estudar a produtividade específica do reator, verificando a viabilidade de sua aplicação.

## CAPITULO II

### **2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 - Indústria de Curtume**

O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de couro, com o maior rebanho comercial de bovinos do mundo, um plantel de 160 milhões de cabeças, e uma taxa de abate anual de 19%, ou seja, 32 milhões de animais, MINAS GERAIS (2004). Para cada tonelada de animal abatido, em cada um dos Curtumes, são gerados de 20 a 40m<sup>3</sup> de efluentes industriais por unidade produtiva, CLAAS e MAIA (1994).

As Indústrias de Curtume estão localizadas na sua maioria na Região Sul e Sudeste do Brasil, CICB (1992). A região Nordeste destaca-se pelo processamento de peles caprinas e ovinas e é um emergente potencial fornecedor de matéria-prima que impulsiona o setor brasileiro. Nesta Região os curtumes são compostos de empreendimentos de todos os portes, os quais utilizam processos que variam desde o extremamente rudimentar ao já dotado de tecnologias modernas, NEVES (1996).

A matéria-prima básica do curtume é o couro em pele do animal, cuja origem são os rebanhos de bovinos (principal fonte), ovinos e caprinos. O fornecedor desta matéria-prima é a indústria de carne, formada pelos frigoríficos e matadouros.

Em seu processo produtivo, mais de 70% das Indústrias de Curtume, empregam sais de cromo na etapa de curtimento, a qual é responsável pela produção do couro no estado wet-blue, e que a partir do crescimento das exportações de calçados, houve a necessidade de oferta de couros na forma de wet-blue e, conseqüentemente maior volume de resíduo líquido contendo cromo, CICB (1992).

As exportações brasileiras de couro trouxeram US\$ 122 milhões para o Brasil em março de 2004, apresentando um crescimento de 56% no faturamento em relação ao mesmo mês de 2003. O destino dos couros,

prossegue a tendência de compra maior dos países asiáticos, a exemplo da China, Hong Kong e Taiwan, CTCCA (2004).

## 2.2 - Processo de Curtimento ao Cromo

O processo de curtimento de couros é, à parte de ser um processo industrial, uma arte na qual os responsáveis pela empresa empregam "seus" processos, muitas vezes adaptados às suas convicções pessoais. Da mesma forma, o "lay out" e equipamentos variam de curtume a curtume, bem como sua capacidade de produção e produto final. Portanto, apesar de algumas similaridades básicas, não existe um conceito básico ou universal definitivo para o processo de curtimento.

Devido a essas variações na tecnologia utilizada, são verificadas variações, por exemplo, no consumo de água.

Além das variações devido às escolhas pessoais de tecnologias, já referidas, uma divergência ainda maior é causada pela necessidade de satisfazer às especificações e características do produto final a ser obtido. Todavia, o curtimento ao cromo é o processo mais utilizado pelas Indústrias Coureiras, tendo em vista as três características primordiais que fazem deste insumo químico o mais importante agente curtente, que são: seu custo, sua fácil aplicação e sua versatilidade.

A definição mais simples de curtimento é que se trata de um processo que consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível, ou seja, transformar a pele em couro por meio de um agente curtente.

Os produtos utilizados como curtentes são:

- Produtos Inorgânicos:
  - sais de cromo;
  - sais de zircônio;
  - sais de alumínio;
  - sais de ferro.

- Produtos Orgânicos:
  - curtentes vegetais;
  - curtentes sintéticos;
  - aldeídos;
  - parafinas sulfocloradas.

Dentre os produtos orgânicos são largamente utilizados os extratos tanantes vegetais e dos produtos inorgânicos os sais de cromo ocupam lugar de destaque entre os curtentes, CLAAS E MAIA (1994).

### 2.3 - Cromo

O cromo é um elemento natural que se encontra em rochas, animais, plantas, solo e gases vulcânicos. Está presente no meio ambiente em diferentes formas. As formas mais comuns são cromo (0), o cromo (III) e cromo (VI).

O cromo metálico, que é a forma de cromo (0), é produzido geralmente por processos industriais, dentre estes na fabricação de aço, ASTDR (2004).

O cromo trivalente se apresenta na forma natural no meio ambiente e apesar da sua estabilidade final no mesmo, a presença deste no solo afeta a vida dos microrganismos, das plantas e dos animais, e existe o perigo de sua conversão para a forma hexavalente, GERMANN (1985) e GUTERRES (1996).

Existe muita polêmica sobre os efeitos do cromo na natureza, com colocações muito variadas feitas por renomados profissionais, alguns dos quais chegando a afirmar que na forma trivalente o cromo é inofensivo ao meio ambiente. No entanto, existem registros médicos de ocorrência de problemas de saúde em operários de curtume, que são atribuídos aos contatos com o sulfato de cromo usado no processo de curtimento das peles.

Muitas autoridades sanitárias, ecologistas e profissionais de saúde são categóricos em afirmar as propriedades cumulativas do cromo nos organismos vivos, causando muitos males, sobretudo o câncer, FERRARI (1998).

A ocorrência natural dos sais hexavalente, os cromatos, é muito rara, de modo que quando estão presentes na água, devem originar-se da poluição dos despejos industriais. Os sais de cromo hexavalente são largamente usados nas operações de piquelagem e cromagem de metais, corantes, explosivos, cerâmica, papel, etc., e estão presentes nas águas residuárias dessas indústrias. A dose tóxica para o homem seria de 0,5 mg de bicromato de potássio. Não se conhece ainda a quantidade de íon cromato que pode ser ingerida a longo prazo sem consequências adversas, BRAILE E CAVALCANTI (1979).

Até que as pesquisas possam oferecer conclusões definitivas, não há alternativas que não seja tratar e dispor o cromo como perigoso, de acordo com as normas adequadas, FERRARI (1998).

#### **2.4 - A presença do Cromo no Tratamento do Efluente Gerado na Indústria de Curtume**

A presença de alta concentração de cromo trivalente no efluente gerado pela indústria de curtume, exige a remoção do mesmo através de sistemas de tratamentos adequados, dentre estes o mais comumente utilizado é o tratamento físico-químico, através da operação de ajuste de pH, coagulação e decantação, onde o cromo trivalente se precipita sob a forma de hidróxido de cromo III -  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Durante o processo de precipitação, se faz necessário um controle muito rígido no tanque de acerto de pH, devendo operar-se na faixa de 8,0 a 8,5, o que resulta numa faixa muito estreita do coagulante. Como resultado deste processo de precipitação do cromo, tem-se como problema subsequente a presença de elevadas concentrações de cromo no lodo oriundo do sistema de tratamento físico-químico, que é o "lodo primário", inviabilizando qualquer possível utilização do mesmo, CLAAS E MAIA (1994).

O lodo primário oriundo do tratamento de efluentes pode ser acondicionado em recipientes, ao abrigo de intempérie, insolação e outros agentes que possam romper o recipiente e espalhar o resíduo na natureza; pode ir para incineradores ou ser disposto em aterros sanitários adequados. O responsável por este resíduo obriga-se a esses cuidados que são supervisionados e inspecionados pelas autoridades periodicamente. Os altos

custos, decorrentes do armazenamento e/ou da incineração, induzem a procedimentos inadequados, como o descarte deste resíduo sólido em locais impróprios. Deve-se considerar, também, que nem todos os Estados possuem os mecanismos técnicos adequados para aconselhar e *fiscalizar* o funcionamento de empresas que utilizam o cromo em seus processos, GIANNETTI *et al.* (2001).

## 2.5 - Recuperação e Reutilização do Cromo

A minimização do impacto ambiental causado pelo processo de curtimento ao cromo pode ser conseguida através de alto esgotamento do cromo no couro e da recuperação e reutilização do cromo através dos seguintes processos: reutilização direta do banho de curtimento; precipitação como hidróxido utilizando álcalis; técnicas de separação por membranas e separação dos compostos de cromo por meio do processo eletroquímico, VIEIRA *et al.* (2001).

Segundo JOST (1989), as técnicas de curtimento ao cromo com alto esgotamento, apesar do aumento no grau de fixação do cromo entre 80 e 85% (onde normalmente o grau de fixação do cromo no couro é de 60-70%), não se mostraram, até o momento economicamente vantajosas, além de confirmar que grandes quantidades de cromo são despejados no efluente, não permitindo obter os níveis exigidos pela legislação ambiental, isto é, o cromo não utilizado é ainda responsável por um expressivo teor desse metal no efluente final incompatível com a legislação ambiental vigente.

A busca de alternativas para aumentar o grau de fixação do cromo no couro e aplicar a reciclagem do cromo residual é mais do que justificada, diante das restrições impostas pela legislação ambiental e pela questão econômica.

A recuperação e reutilização do cromo nos banhos residuais de curtimento representam uma vantagem econômica e ao mesmo tempo reduz a descarga de cromo. Em muitos países se estabeleceu um limite de 2 mg.L<sup>-1</sup> de cromo nos efluentes. No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, através da resolução nº 357 de 17/03/05, estabelece um parâmetro de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> para o cromo total a ser lançado em cursos de água, VLIET (1993).

### 2.5.1 - Reciclagem do Banho Residual de Curtimento

O reciclo do banho residual de curtimento consiste na recuperação do banho residual propriamente dito ou da precipitação do cromo deste banho, para uso no curtimento de peles de lotes seguintes.

As reciclagens dos banhos residuais de curtimento podem ser realizados de maneira direta, onde o banho utilizado no processo contendo cromo retorna ao mesmo por via direta, e de maneira indireta, no qual se faz a concentração do cromo por precipitação na forma de hidróxido, em que podem ser usados os seguintes agentes alcalinos:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e uma posterior redissolução para a forma de sulfato de cromo na basicidade adequada ao curtimento. Deve-se ter uma grande atenção em não comprometer a qualidade do couro, ao aplicar a reciclagem direta do banho residual contendo cromo, uma vez que o mesmo não passa por nenhum tratamento prévio, TRATEF (1998).

### 2.5.2 - Tecnologia de Separação Por Membrana de Ultrafiltração

O tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias através da tecnologia de separação por membrana foi descoberto a partir dos anos 60, quando foram desenvolvidas membranas de acetato de celulose para a osmose reversa, e algumas das aplicações desta tecnologia incluem dessalinização, abrandamento, remoção de matéria orgânica natural, remoção de pesticida, micropoluentes orgânicos e metálicos, e remoção de nitratos. Desde então, muitos processos têm sido propostos não somente para a dessalinização (osmose reversa), mas também no campo da ultrafiltração e microfiltração, HOFMAN *et al.* (1994).

Segundo ALOY e DONIKIAN (1992), a ultrafiltração de banhos residuais de curtimento tem sido objeto de numerosas experiências piloto. Até hoje, já foram tratados por esta técnica os banhos de caleiro, de desengraxante, de curtimento ao cromo e ao vegetal, e de tingimento. No que se refere a aplicação desta técnica ao banho residual de curtimento ao cromo, a mesma é utilizada para fins de uso na melhoria da qualidade do cromo reciclado ou dos métodos de recuperação de cromo. Em termos de aplicação industrial pode-se

citar como exemplo a indústria Gordon-Choisy em Montreal, situada no Canadá que utilizou a tecnologia de ultrafiltração em seu processo industrial, no ano de 1982.

Atualmente e em escala mundial, a tecnologia de separação por membrana através do contínuo aperfeiçoamento das membranas, vem sendo estudada como alternativa, para fins de uso na melhoria da qualidade do cromo reciclado ou dos métodos de recuperação do cromo, CLAAS E MAIA (1994).

NETZSCH (1999), indica que as membranas cerâmicas são adequadas para trabalhar com banhos oriundos da indústria de curtume, e afirma que dentre as vantagens apresentadas pelas membranas cerâmicas pode-se citar:

- Maior vida útil;
- Maior resistência a temperaturas elevadas;
- Maior resistência a solventes;
- Maior resistência a ácidos;
- Maior estabilidade mecânica;
- Resistência para esterilização a vapor;
- Possibilidade de limpeza sanitária;
- Maior resistência à pressão;
- Ciclos de filtração mais longos;
- Qualidade constante do produto filtrado;
- Etapa única de filtração, eliminando-se coadjuvantes;
- Alta seletividade quanto a separação dos componentes.

VIEIRA *et al.* (2001), aplicaram a tecnologia de separação por membrana cerâmica de ultrafiltração, no banho residual de curtimento para ser reutilizado no processo de curtimento. Neste trabalho, foi estudado as melhores condições de operação do sistema para aplicação desta tecnologia, através do estudo de parâmetros operacionais, tais como: velocidade de filtração tangencial e pressão aplicada, obtendo uma redução do cromo no permeado da ultrafiltração da ordem de 45,46%. Foi observado neste estudo que apesar do resultado alcançado o teor deste metal pesado, ainda não se enquadra dentro da Legislação Ambiental para ser lançado em corpos receptores. Neste

trabalho o permeado foi direcionado à estação de tratamento de efluentes do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco - SENAI/PB, local onde foi desenvolvido o estudo, onde a remoção final do cromo foi feita pelo tratamento físico-químico tradicional (precipitação do cromo sob a forma de hidróxido de cromo III). Nestas condições, obteve-se como problema subsequente a presença de elevadas concentrações de cromo no lodo primário, o que inviabiliza qualquer possível utilização do mesmo, acarretando problemas na sua disposição final.

## 2.6 - A Engenharia Eletroquímica

Sabe-se que a Engenharia Eletroquímica surgiu por volta de 1970, como uma derivação da Engenharia Química. Naquela época sentia-se a necessidade de tratar eletroliticamente as soluções diluídas, por exemplo, a partir de uma dissolução química (lixiviação) de minerais pobres, os conhecimentos competentes, relacionados ao fluxo de fluidos e a modelização de reatores catalíticos com meios porosos, se revelam úteis para estudar e descrever o comportamento de Eletrodos Porosos Percolados (E.P.P.).

Na década de 70, usava-se em laboratórios universitários de estudos o método eletroquímico para determinar coeficientes de transferência de matéria. Na mesma época se buscava meios para aumentar a produtividade das células de eletrólises, onde foram propostos métodos gerais logo aplicados a cada caso particular.

Graças ao conceito de Fenômenos de Transporte, dentro da Engenharia Química, aplicado a três propriedades extensivas: matéria, energia (principalmente térmica) e a quantidade de movimento, pode-se construir uma base analítica, de caráter comum e global: as Operações Unitárias, que surgem como consequência da grande expansão da indústria petroquímica. Esta nova metodologia, introduzida na Engenharia Química, se estendeu a outros campos, dando origem assim a outra série de Engenharias, tais como: Biomédica, Bioquímica, Eletroquímica, Metalúrgica, Agroalimentícia, de Meio Ambiente, etc., todas voltadas para os problemas causados pelas transformações químicas e físicas da matéria. E assim, pouco a pouco, foi sendo desenvolvido e organizado um conjunto de conhecimentos aplicáveis a

todos os processos, industriais ou não, que envolvessem essas transformações.

Atualmente, as terminologias aplicadas as transformações da matéria, daria a entender que só os processos químicos estariam envolvidos, quando na realidade, existem muitos casos onde os aspectos físicos que dão mais lugar as transformações que a troca, têm uma importância dominante. Por esta razão seria, talvez, conveniente e a fim de generalizar, definir o caráter físico-químico das transformações, e defini-lo como Engenharia dos Processos de Transformação Físico-Química. Desta forma a Engenharia Eletroquímica pode ter relação e aplicar-se, por exemplo, a Engenharia Bioquímica, Biomédica, Química, de Meio Ambiente, Metalúrgica, e vice-versa, e é simplesmente um dos diversos setores de aplicação da Engenharia dos Processos de Transformação Físico-Química - EPTFQ, COEURET (1992).

## **2.7 - Tecnologia Eletroquímica**

Os primeiros estudos eletroquímicos datam de 1786 e foram realizados por Galvani. Ele observou que uma perna de rã "movia-se" quando a ela se aplicava uma diferença de potencial elétrico. Um dos pólos do elemento de descarga elétrica era fixado no nervo e o outro no músculo. Galvani imaginava que o sistema formava um capacitor, descarregando a sua eletricidade na perna.

Tempos depois, Volta verificou que o tecido da perna permitia a passagem da eletricidade, explicando o fenômeno. Nessa época, já eram conhecidos os condutores metálicos e, portanto, o novo condutor foi reconhecido como sendo um condutor eletrolítico. Entretanto, a maior descoberta de Volta foi a pilha voltaica em 1796, formada por chumbo e prata imersos em um eletrólito.

Em 1800, foi descoberto por Nicholson & Carlisle a eletrólise da água, envolvendo a liberação de hidrogênio e oxigênio, e logo após, em 1805, Grotthuss propôs o mecanismo de salto protônico para condução de eletricidade em soluções ácidas.

Finalmente em 1835 surgiram as Leis de Faraday, que continuam sendo válidas até hoje, visto sua estreita relação com a estrutura fundamental da matéria.

O objetivo fundamental da eletroquímica é o estudo de sistemas capazes de empregar trabalho útil elétrico a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho útil elétrico (eletrólise) e, sendo a condição de eletricidade a característica intrínseca dos materiais participantes, é apropriado considerar um sistema eletroquímico composto por, no mínimo, dois condutores eletrônicos (chamados de eletrodos) separados por um condutor eletrolítico, TICIANELLE e GONZALEZ (1998).

JUTTNER *et al.* (2000), apresentam as seguintes vantagens dos processos eletroquímicos:

**1 - Versatilidade** - oxidação direta ou indireta, separação de fase, concentração ou diluição, aplicabilidade a uma variedade de meios e poluentes nos gases, líquidos e sólidos, e o tratamento de pequenos a grandes volumes, de micro litros até milhões de litros.

**2 - Eficiência de Energia** - os processos eletroquímicos têm geralmente exigências de uma temperatura mais baixa do que seus equivalentes não eletroquímicos. Os eletrodos e as células podem ser projetados para minimizar as perdas causadas pela distribuição de corrente, pela queda de tensão e por reações paralelas.

**3 - Facilidade à Automação** - as variáveis inerentes do sistema de processos eletroquímicos, por exemplo, potencial de eletrodo e corrente da célula, são particularmente apropriadas para facilitar a automação dos processos.

**4 - Eficiência de Custo** - as construções de células e o equipamento periférico são geralmente simples e se projetados corretamente, possuem baixo custo.

Apesar dessas vantagens, as reações eletroquímicas são de natureza heterogênea, ou seja, as reações ocorrem entre um condutor eletrônico (o eletrodo) e um meio que conduz o íon (eletrólito). Isto implica que o desempenho dos processos eletroquímicos podem sofrer pelas limitações de transferência de massa e pelo tamanho da área específica do eletrodo. Um outro ponto crucial é a estabilidade química dos componentes da célula no contato com o meio agressivo, a estabilidade e atividade a longo prazo do material do eletrodo.

Existe uma grande diversidade de processos industriais que utilizam a tecnologia eletroquímica. Os exemplos mais importantes são a eletrólise da água para produção de hidrogênio, o da salmora para produção de cloro/soda, a da acrilonitrila para produção de adiponitrila (um intermediário na produção do nylon 66), TICIANELLE e GONZALEZ (1998).

Nas últimas décadas, grande parte da população mundial aliado ao crescimento industrial estão voltados à proteção ambiental, uma vez que esta se transformou em fator crucial no desenvolvimento de processos e geração de produtos, e seus requisitos terão que estar voltados ao comprometimento com o desenvolvimento sustentável. Neste contexto, a eletroquímica pode ser vista como um grande passo para a prevenção de problemas de poluição ambiental. Suas estratégias de tratamento incluem também o controle do desperdício, e o desenvolvimento de novos processos ou produtos com efeitos menos prejudiciais.

### 2.7.1 - Processos Envolvendo Elementos Metálicos

A redução de íons metálicos tem sido explorada em diversos processos eletroquímicos relacionados com a produção industrial de metais e com o tratamento de superfícies. Os casos mais importantes são a extração de elementos metálicos a partir de seus minérios naturais, sua purificação após a redissolução e a decoração ou a proteção de peças metálicas quanto à corrosão, por recobrimento com elementos mais nobres. A reação pode ser simbolizada por:



Esta reação pode ocorrer em meio aquoso, meio não-aquoso ou em sais fundidos. Na extração de metais, em muitos casos, esta reação é promovida por meio de um agente redutor químico como por exemplo o hidrogênio e o carbono. Porém, quase sempre o método eletroquímico pode ser utilizado. A escolha é feita considerando os requerimentos de pureza do material produzido, já que o método eletroquímico, produz elementos com maior pureza.

### 2.7.2 - Eletrodeposição de Metais

A deposição de metais pode ser feita por mergulho em metal fundido, condensação de vapor metálico, vaporização metálica e eletrodeposição. Destas coberturas, interessam particularmente as obtidas por eletrodeposição, também chamadas revestimentos galvânicos.

A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes para a produção comercial de películas protetoras. As coberturas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes do que as obtidas por metal fundido, menos porosas do que as vaporizadas, e de maior pureza. O método permite facilmente o controle da espessura da camada depositada.

Os princípios fundamentais do processo são bem conhecidos. Na operação de eletrodeposição, a peça a ser tratada é considerada o cátodo de uma célula eletrolítica que contém uma solução conhecida como banho de deposição. Esta possui íons do metal que se deseja depositar.

O ânodo desta célula é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (como grafite), insolúvel no banho nas condições atuantes. A operação de deposição é efetuada pela passagem de uma corrente através da célula, onde a fonte da força eletromotriz poderá ser uma bateria ou um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada retificada.

Devido à diferença de potencial, íons metálicos entram na solução por dissolução do ânodo e, assim como os íons metálicos do eletrólito em solução, movem-se na direção do cátodo, sobre o qual são depositados em estado metálico.

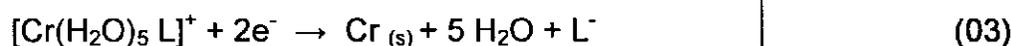
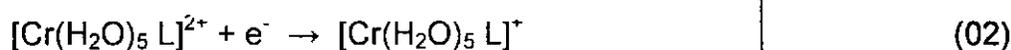
De acordo com a Lei de Faraday da eletrólise, o número de moles reagidos das espécies iônicas aos respectivos pesos equivalentes e a quantidade de eletricidade durante a eletrólise, é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução. Desde que no cátodo íons de hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é, melhor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição.

A operação satisfatória de um banho de deposição requer o controle de, no mínimo, três variáveis, a saber: composição química do banho, temperatura do banho e densidade de corrente catódica. Essas variáveis exercem influência direta sobre o caráter do depósito e estão relacionadas entre si de tal forma que se uma delas for alterada dever-se-á alterar as outras, TICIANELLE e GONZALEZ (1998).

#### 2.7.2.1 - Eletrodeposição do Metal Cromo

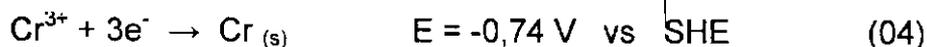
Muitos pesquisadores vêm desenvolvendo estudos voltados para a questão da eletrodeposição do cromo (com posterior remoção), associados a diferentes tipos de eletrólitos, onde vários parâmetros (concentração do cromo, efeito da temperatura, densidade de corrente, pH do eletrólito, etc), decisivos à eletrodeposição deste metal foram avaliados.

SONG e CHIN (2002), estudaram a eletrodeposição do cromo III na presença dos agentes complementares de formiato de amônia e acetato de sódio. Os resultados indicaram que o mecanismo de eletrodeposição se apresenta em duas etapas:



onde  $\text{L}^-$  representa o ligante [formiato] $^-$  ou [acetato] $^-$ . Eles verificaram que o processo global é controlado pela primeira etapa.

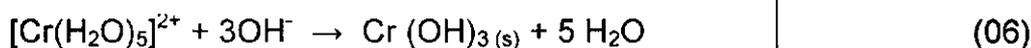
A reação final de redução do  $\text{Cr}^{3+}$  é:



Paralela a esta reação, ocorre a produção eletroquímica do gás hidrogênio no cátodo.



Devido a produção do hidrogênio, o pH da solução próximo ao cátodo é alcalina, ou seja, diferente do pH ácido que ocorre no seio da solução, ocorrendo assim uma precipitação do cromo na forma de hidróxido proveniente da sua forma complexa de cromo:



Forma-se assim uma película sobre o cátodo, que reduz a eficiência de corrente. Este fenômeno foi observado por, BERGENSTOF NIELSEN *et al.* (1997), HOWARTH and PLETCHER (1998).

DRELA *et al.* (1989), estudaram a eletrodeposição do cromo III utilizando diferentes tipos de eletrólitos: sulfato, cloreto e perclorato na presença de ácido fórmico, onde foram avaliados parâmetros operacionais como: tempo de eletrólise, densidade de corrente e pH do eletrólito. As variáveis de resposta estudadas foram a eficiência de corrente e a remoção do cromo. Eles concluíram que os melhores resultados foram obtidos no eletrólito contendo cloreto com uma eficiência de corrente de 30%, para uma densidade de corrente situada entre 4-10 A.dm<sup>-2</sup>. Eles concluíram também que uma pequena quantidade (traços) de tiuréia chega a diminuir a eficiência de deposição para soluções de elevado pH e densidade de corrente mais baixa.

O aumento da eficiência de corrente na eletrodeposição do cromo de eletrólitos contendo Cl<sup>-</sup>, foi percebido por FANG *et al.* (1992). Eles estudaram os efeitos da ativação de haletos na eletrodeposição do cromo. As pontes complexas formadas por F<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> sob a forma de [Cr<sup>3+</sup> - X - Cr<sup>3+</sup> ]<sup>++</sup> favoreceram a passagem do elétron para fora da camada de filme formada.

Em eletrólitos contendo cromo III e glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), McDOUGALL *et al.* (1997), verificaram que a melhor condição de deposição do metal encontra-se em uma densidade de corrente de  $90 \text{ A.dm}^{-2}$  para uma concentração de cloreto de cromo da ordem de  $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

## 2.8 - Precipitação de Hidróxidos Metálicos

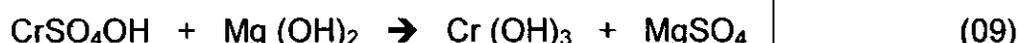
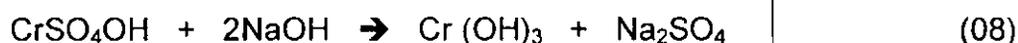
O princípio do produto de solubilidade também pode ser aplicado à formação de precipitados de hidróxidos metálicos. Os precipitados só se formarão se as concentrações dos íons metálicos e hidroxilas forem momentaneamente superiores àquelas permitidas pelo produto de solubilidade. Como a concentração dos íons metálicos, nas amostras reais, não apresenta grande variação, recai sobre a concentração dos íons hidroxila o papel decisivo pela formação de tais precipitados. Visto que, em soluções aquosas, o produto das concentrações de íons hidrogênio e íons hidroxila é rigorosamente constante, a formação de um precipitado de hidróxido metálico depende principalmente do pH da solução, VOGEL (1981).

### 2.8.1 - Precipitação Química do Cromo sob a Forma de Hidróxido de Cromo III [ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ] Oriundo do Processo de Curtimento de Peles

Durante o processo de precipitação do cromo sob a forma de hidróxido de cromo III, podem ser usados os hidróxidos de cálcio [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], de sódio (NaOH) e de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), bem como óxido de magnésio (MgO) e bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

A precipitação do cromo dos banhos residuais de curtimento ocorre sob a forma de um precipitado de aspecto gelatinoso e cor verde azulada quando esses banhos são tratados com hidróxido de cálcio, sódio ou magnésio.

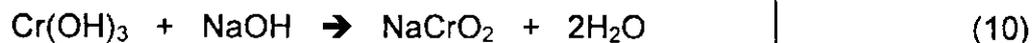
As reações com os álcalis citados são as seguintes:



O hidróxido de cromo III ou hidróxido cromoso, quando precipitado recentemente, reage facilmente com ácidos, formando sais crômicos.

A reação de precipitação do cromo ocorre entre pH 8,0 e 8,5, sendo que os valores menores ainda encontra-se cromo em solução e a valores maiores (acima de 9,0) ocorrerá a formação de "cromito" ( $\text{CrO}_2$ ), que é solúvel.

A reação de formação do cromito é a seguinte:



A separação do precipitado do hidróxido de cromo pode ser realizada por decantação, através de decantadores, ou por filtração (através de filtro prensa), CLAAS e MAIA (1994).

Devido a complexidade das reações química que envolvem o processo de curtimento propriamente dito, ainda não está claramente compreendida a análise teórica da precipitação química, HONAICK (1989) e CLAAS e MAIA (1994).

## 2.9 - Reator Eletroquímico Utilizado

LEGRAND (1983), estudou um reator eletroquímico de película descendente (ver Figuras 02 e 03), que emprega o princípio de escoamento do eletrólito por gravidade, entre uma superfície de metal expandido, que desempenha o papel do anodo, para remoção do cobre de soluções diluídas, o qual atende a um duplo interesse: remediar em parte o esgotamento dos recursos em matérias-primas metálicas e obter uma ação de proteção ambiental.

Durante o seu estudo, pode-se observar uma associação entre a Engenharia Eletroquímica e a Mecânica dos Fluido, onde tal associação confere ao reator um certo número de vantagens, tais como:

- Formação de uma película de eletrólito, permitindo assim uma minimização da queda ohmica e assim o tratamento de soluções pouco condutoras;
- Possibilidade aos gases eventualmente produzidos no eletrodo, de escapar diretamente para atmosfera;

- Simplicidade de realização e de funcionamento (escoamento por simples gravidade).

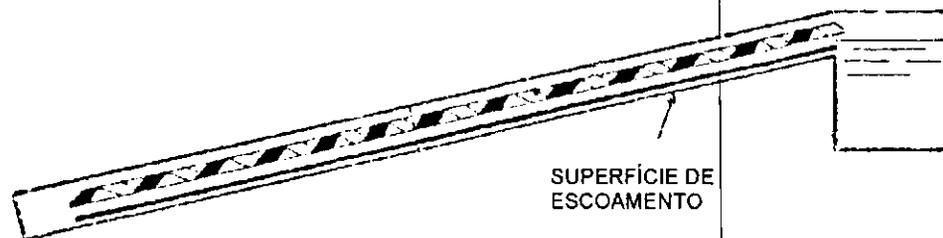


Figura 02 - Esquema da vista lateral do reator

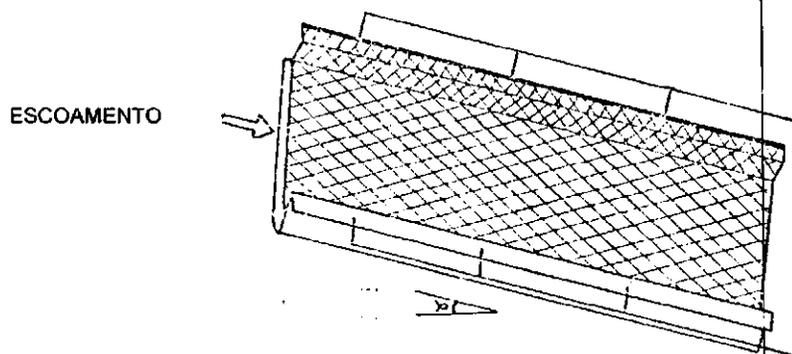


Figura 03 - Esquema da vista superior do reator

Na recuperação eletrolítica de metais, a partir de soluções diluídas, a difusão de espécies reagindo isoladamente, causa possíveis limitações da produtividade do reator eletroquímico, onde deve-se igualmente ter em conta os seguintes fenômenos:

- A superfície dos eletrodos é continuamente renovada e a medida exata da superfície de transferência é dificilmente acessível. O depósito metálico tem por efeito aumentar a aspereza do eletrodo, que provoca um aumento da superfície ativa e do coeficiente de transferência de matéria;
- A solução eletrolítica é continuamente reciclada no reator eletroquímico que funciona em circuito fechado, a concentração de deposição/precipitação do metal que reage sobre o eletrodo evolui com o tempo.

LEGRAND (1983), conclui em seu estudo que os resultados obtidos, nas condições estudadas, apresentaram-se bastante satisfatórios, onde pode-se verificar que o reator pode ser aplicado ("scale-up") a uma planta industrial, para recuperação de metais pesados presentes em soluções diluídas pouco condutoras, e conseqüentemente traria dois resultados de bastante relevância que seria o controle da sua toxicidade no meio ambiente e economia no que diz respeito ao seu preço e consumo.

### 2.9.1 - Modelo da Variação da Concentração em Função do Tempo

LEGRAND (1983) afirma que a determinação do modelo da variação da concentração em função do tempo, é feita a partir das seguintes hipóteses:

- O reator de película descendente possui um escoamento pistão ideal;
- O reservatório do eletrólito é perfeitamente agitado;
- O transporte dos íons reativos no reator é determinado pela equação de difusão-convecção. Esta aproximação é satisfatória quando a migração elétrica é desprezível, isto é, quando o eletrólito suporte está em quantidade suficiente;
- O coeficiente de transferência de matéria é constante no reator;
- A temperatura e as propriedades físicas do eletrólito são constantes no tempo e no espaço.

O modelo do processo de eletrodeposição do cromo é definido pelo esquema abaixo:

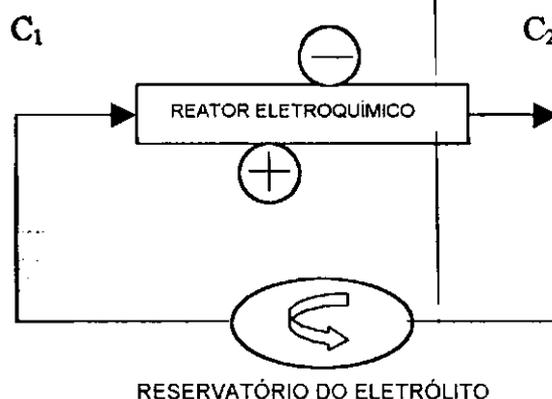


Figura 04 - Esquema de recirculação do eletrólito no reator eletroquímico

O balanço diferencial de matéria sobre um elemento do reator de comprimento  $dx$  é descrito da seguinte forma:

$$\Omega \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + Q_v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{nF} \frac{\partial I}{\partial x} = 0 \quad (i)$$

Onde:

$$\frac{\partial I}{\partial x} = nF \bar{k} a C(x,t) \quad (ii)$$

onde:  $\Omega$  = Área da seção do reator;

$Q_v$  = Vazão volumétrica do eletrólito;

$n$  = Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

$F$  = Constante de Faraday (96500 C/eq);

$a$  = Área da superfície do eletrodo por unidade de comprimento;

$\bar{k}$  = Coeficiente médio de transferência de matéria.

WALKER e WRAGG citados por LEGRAND (1983) obtiveram um modelo simplificado desprezando o termo  $\partial C/\partial t$ , isto quando o volume  $V_R$  do reator é muito menor comparado ao volume de alimentação do reservatório (volume que está sendo tratado).

Desta forma, substituindo (ii) em (i) e  $\partial C/\partial t \rightarrow 0$ , tem-se:

$$\Omega \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + Q_v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{nF} nF \bar{k} a C(x,t) = 0$$

$$Q_v \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + \bar{k} a C(x,t) = 0 \quad (iii)$$

Integrando (iii) entre os limites  $x=0$  e  $x=L$ , obtém-se:

$$C_L(t) = C_S(t) \cdot \exp\left(\frac{-\bar{k} a L}{Q_v}\right) \quad (iv)$$

Onde:  $\bar{k}$  = Coeficiente de transferência de matéria;

$a$  = Área da superfície do eletrodo por unidade de comprimento;

$L$  = Comprimento do eletrodo;

$Q_v$  = Vazão volumétrica do eletrólito.

O balanço de matéria do metal contido no eletrólito perfeitamente agitado é descrito no regime transiente da seguinte forma:

Entra – Sai = Reage

$$\left\{ \underbrace{Q_v C_1}_{\text{Convecção}} - \underbrace{D \left( \frac{dC_1}{dx} \right)_x}_{\text{Difusão}} \right\} - \left\{ Q_v (C_1 + dC_1) - D \left( \frac{dC_1}{dx} \right)_{x+dx} \right\} = \frac{i_x A_E}{n.F} \quad (v)$$

Onde  $i_x$  é a densidade de corrente sobre o elemento da área,  $A_E dx$

$$-Q_v \frac{dC}{dx} + D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{i_x A_E}{n.F} \quad (vi)$$

A transferência de massa devido a difusão longitudinal pode ser ignorada, então:

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{i_x A_E}{n.F.Q_v} \quad (vii)$$

$$\int_0^L \frac{dC}{dx} = -\frac{A_E}{n.F.Q_v} \int_0^L i_x dx \quad (viii)$$

$$I_L = -A_E.L.i_L \quad (ix)$$

$$Q_v = V_{\text{média}} \times B \times S \quad (x)$$

Onde:  $V_{\text{média}}$  = Velocidade média

$B$  = Largura do eletrodo

$S$  = Distância entre as placas

$L$  = Comprimento do eletrodo

$$A_E = B.L/L = B$$

Da Equação 3, temos:

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{i_x B}{n.F.v_{m\u00e9dia}.B.S} = -\frac{i_x}{n.F.v_{m\u00e9dia}S} \quad (xi)$$

Quando a reação é rápida, a densidade de corrente pode ser escrita em termos de coeficiente local de transferência de massa:

$$i_x = n.F.\bar{k}(C - C_{elet}) \quad (xii)$$

Onde:  $C_{elet}$  = Concentração do cromo no eletrodo

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{\bar{k}A_E(C - C_{elet})}{Q_v} \quad \text{Equação de Projeto, } C_{elet}=0 \quad (xiii)$$

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{\bar{k} A_E C}{Q_v} \quad (xiv)$$

$$\int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C} = -\frac{A_E L}{Q_v} \int_0^L \bar{k} dx \quad (xv)$$

$$-Q_v \ln \frac{C_S}{C_0} = A_E.L.\bar{k} \quad (xvi)$$

$$A = \frac{Q_v}{\bar{k}} \ln \frac{C_S}{C_0} \quad (xvii)$$

$$\ln \frac{C_S}{C_0} = -\frac{A\bar{k}}{Q_v}, \quad A=A_E.L \quad (xviii)$$

$$C_S = C_0 \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_v}\right) \quad (xix)$$

$$X_A = \frac{C_0 - C_S}{C_0} = 1 - \frac{C_S}{C_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_v}\right) \quad (xx)$$

O balanço de massa no tanque de mistura:

$$C_S = C_0 + \tau_T \frac{dC_S}{dt}, \quad \tau_T = \frac{V_T}{Q_v} \quad (xxi)$$

Onde:  $\tau_T$  = Tempo de residência no reator de mistura

$V_T$  = Volume do eletrólito a ser tratado no reator

Substituindo a eq. 13 ne eq.15, temos:

$$C_S + \tau_T \frac{dC_S}{dt} = C_S \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right) \quad (\text{xxii})$$

$$1 + \frac{\tau_T}{C_S} \frac{dC_S}{dt} = \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right) \quad (\text{xxiii})$$

$$\frac{\tau_T}{dt} \frac{dC_S}{C_S} = \left( \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right) - 1 \right) \quad (\text{xxiv})$$

$$\tau_T \int_{C_0}^{C_S} \frac{dC_S}{C_S} = \left( \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right) - 1 \right) \int_0^t dt \quad (\text{xxv})$$

$$\ln \frac{C_S}{C_0} = \frac{t}{\tau_T} \left[ \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right) - 1 \right] \quad (\text{xxvi})$$

$$\frac{C_S}{C_0} = \exp\left[ \frac{t}{\tau_T} \left( \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right) - 1 \right) \right] \quad (\text{xxvii})$$

$$C_S = C_0 \exp\left(-\left(1 - \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right)\right) \frac{t}{\tau_T}\right) \quad (\text{xxviii})$$

Esta Equação que descreve o comportamento em um ciclo fechado em um reator pistão.

Substituindo a Equação ( xix ) na Equação ( xxi ), temos:

$$\frac{C_S}{C_0} = \exp \frac{-X_A t}{\tau_T} \quad (\text{xxix})$$

Quando o tempo de residência por passagem no reator é pequeno, a taxa de conversão  $X_A$  pode ser escrito sobre a forma do desenvolvimento limitado na 1° ordem.

$$X_A = 1 - \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}\right) \cong \frac{\bar{k} A_E L}{Q_V}, \text{ onde} \quad (\text{xxx})$$

$$\frac{C_s}{C_0} = \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L t}{V_T}\right) \quad (\text{xxxix})$$

Onde:  $A_E.L = a =$  Área da superfície do eletrodo por unidade de comprimento.

Esta Equação ( xxxix ) descreve o comportamento no sistema.

### 2.9.2 - *Rendimento Faradaico*

Em um processo potencioestático, trabalha-se na densidade de corrente limite. No processo galvanostático, a densidade de corrente que se opera é maior que  $i_L$ , ocorrendo assim reações paralelas, como evolução de  $H_2$ , diminuindo assim a eficiência faradaica. Outra razão da redução da eficiência poderia ser a dissolução química do cromo em um meio ácido quando a concentração do metal é na ordem de ppm.

$$\eta(t) = \frac{\text{Massa do metal removida em } t}{\text{Massa Teórica assumida de uma eficiência de 100\%}} = \frac{(C_0 - C_s(t))V_B n F}{I t M_{mol}} \quad (\text{xxxix})$$

$n$  - nº de elétrons que participam da reação

$F$  - Constante de Faraday, As/mol

$M_{mol}$  - Massa molar, g/mol

$C_0, C_s$  - Concentrações do íon no tempo inicial e no instante  $t$ , g/m<sup>3</sup>

$I$  - Intensidade de corrente, A

$V_B$  - Volume do eletrólito a ser tratado no reservatório, m<sup>3</sup>

Como por definição a Lei de Faraday permite determinar a massa de um metal teoricamente depositada, e essa massa teórica ( $M_T$ ) corresponde a um rendimento de 100%, temos que:

$$M_T = \frac{M_{mol} \times I \times t}{F \times n} \quad (\text{xxxix})$$

Onde:

$t$  = tempo em segundos

A massa experimental é definida por:

$$M_{\text{exp}} = M_{\text{mol}} \times V_B \times (C_0 - C_S(t)) \quad (\text{xxxiv})$$

Como o rendimento médio faradaico pode ser definido por:

$$\bar{\eta}(t) = \frac{M(t)}{M_T} \quad (\text{xxxv})$$

Então:

$$\bar{\eta}(t) = \frac{V_B \times (C_0 - C_S) \times n \times F}{I \times t} \quad (\text{xxxvi})$$

Como:

$$t = \frac{\tau_T}{X_A} \ln \frac{C_0}{C_S} \quad (\text{xxxvii})$$

Onde:  $\tau_T$  - Tempo de residência no reator de mistura

temos que:

$$\eta(t) = \frac{V_T \cdot n \cdot F}{I \cdot \tau_T} \left( \frac{C_0 - C_S}{\ln \left( \frac{C_0}{C_S} \right)} \right) \left( \frac{C_0 - C_S}{C_0} \right) \quad (\text{xxxviii})$$

$$\eta(t) = \frac{n \cdot F \cdot X_A \cdot Q_v}{I} \frac{(C_0 - C_S(t))}{\ln \left( \frac{C_0}{C_S(t)} \right)} \quad (\text{xxxix})$$

Para um valor de  $C_S(t)$  dado, somente a corrente limite difusional ( $I_d$ ) é utilizada para recuperar o metal, a fração complementar é aplicada para as reações secundárias.

Para qualquer condição hidrodinâmica dada, o coeficiente médio de transferência de massa é constante, e a intensidade de corrente limite difusional ( $I_d$ ) é igual a:

$$I_d = \bar{K} \times n \times F \times C_s(t) \times A \quad (\text{xL})$$

Sabemos por definição que o rendimento médio faradaico é:

$$\bar{\eta}(t) = \frac{\int_0^t \eta_{inst.} \times I \times dt}{\int_0^t I \times dt} \quad (\text{xLi})$$

A intensidade de corrente sendo constante, temos que:

$$\bar{\eta}(t) \cdot \int_0^t I \cdot dt = \int_0^t \eta_{inst.} \cdot I \cdot dt \quad (\text{xLii})$$

$$\bar{\eta}(t) \cdot t = \int_0^t \eta_{inst.} \cdot dt \quad (\text{xLiii})$$

$$\bar{\eta}(t) \cdot t = \int_0^t \eta_{inst.} \cdot dt \quad (\text{xLiv})$$

$$t \cdot \frac{d\bar{\eta}(t)}{dt} + \bar{\eta}(t) \frac{dt}{dt} = \eta_{inst} \quad (\text{xLv})$$

Para uma intensidade de corrente constante chegamos a seguinte expressão:

$$\eta_{inst} = \bar{\eta}(t) + t \frac{d\bar{\eta}(t)}{dt} \quad (\text{xLvi})$$

### 2.9.3 - Produtividade Específica do Reator

O desenvolvimento da pesquisa no domínio da Engenharia Eletroquímica é traduzido, em particular, na concepção e no estudo de novos tipos de células de eletrólise (ou reatores eletroquímicos).

É evidente que cada um dos novos reatores apresentam vantagens e desvantagens. Suas qualidades podem estar ligadas a suas próprias concepções, no domínio de utilização ao qual eles serão destinados. Um critério de performance admitido, principalmente para o tratamento de soluções diluídas, é a produtividade específica  $P$  (ou volumétrica) por unidade de tempo ("space-time-yield"). Esta produtividade  $P$  se escreve da seguinte forma:

$$P = \frac{Q_v M_{mol} C_S}{V} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\bar{k} a V}{Q_v} \right] \right\} \quad (xLvii)$$

para um reator pistão e

$$P = \frac{Q_v M_{mol} C_S}{V} \left\{ 1 - \frac{1}{\frac{\bar{k} a V}{Q_v}} \right\} \quad (xLviii)$$

para um reator agitado. Onde  $Q_v$  = vazão volumétrica do eletrólito,  $M_{mol}$  = massa molar do produto reagente,  $C_S$  = concentração da espécie reagente na entrada do reator,  $V$  = volume do reator,  $\bar{k}$  = coeficiente médio de transferência de massa e  $a$  = área da superfície do eletrodo. Independente do reator considerado, os meios de aumentar a produtividade específica são dois:

1. Aumentar a superfície específica- pode ser obtido expondo os eletrodos mais compactos possível (reator tipo filtro-prensa), utilizando eletrodo poroso ou eletrodos à superfície desenvolvida;
2. Aumentando a razão  $\bar{k}_d/Q_v$ . Em geral, um aumento da vazão se traduz por uma redução de  $\bar{k}_d/Q_v$  para uma dada geometria de reator. Temos então interesse de dissociar a vazão do eletrólito a tratar e o aumento do  $\bar{k}_d$ . Isto pode ser obtido por diversos meios:
  - ✓ Utilizando promotores de turbulência
  - ✓ Rotação de um eletrodo, etc.

Nos últimos anos mais de 100 reatores eletroquímicos foram descritos na literatura. Podemos classificar-los em cinco categorias:

1. Escoamento entre eletrodos planos e paralelos;
2. Escoamento radial entre eletrodos planos e paralelos (com ou sem rotação);
3. Escoamento axial ou tangencial entre os eletrodos coaxiais e cilíndricos;
4. Escoamento através de eletrodos constituídos por leito monopolar fixo ou fluidizado;
5. Escoamento através de eletrodos constituídos por leito bipolar fixo ou fluidizado, LEGRAND (1983).

#### 2.9.4 - Velocidade Espacial Normalizada

KREYSA citado por LEGRAND (1983), definiram a partir da produtividade específica, um novo critério que permite classificar as células de tratamento das soluções diluídas, conforme Tabela 01 apresentada a seguir. Este novo critério denominado velocidade espacial normalizada ( $V_{sn}$ ), exprime a capacidade de tratamento do reator expressa em litros de solução por volume do reator, no qual a concentração de impurezas pode ser reduzida de 90% da concentração inicial durante uma hora num reator de um litro. Esta velocidade escreve-se sob a forma:

$$\bar{v}_{sn} = \frac{3,6 \times 10^7 \times I \times \eta_{inst}}{(C_0 - C_s) \times V_R \times n \times F} \times \log_{10} \left( \frac{C_0}{C_s} \right) \quad (\text{xLix})$$

Onde: I = corrente de eletrólise (A);

$\eta_{inst}$  = rendimento instantâneo de corrente;

$V_R$  = volume do reator ( $\text{cm}^3$ );

$C_0, C_s$  = concentrações do íon metálico de entrada e de saída ( $\text{mole}/\text{cm}^3$ );

n = número de elétrons que participam da reação;

F = constante de Faraday (96500 C/eq).

O critério de velocidade espacial normalizada é interessante, porque pode ser aplicável a qualquer tratamento de soluções diluídas; por outro lado, quando aplicado a processos eletroquímicos deve-se levar em conta a densidade de corrente e por conseguinte o tempo necessário para se obter uma dada recuperação.

A Tabela 01, LEGRAND (1983), mostra o resultado da velocidade espacial normalizada para diferentes reatores eletroquímicos empregados no tratamento de soluções diluídas.

Tabela 01 - Velocidade Espacial Normalizada para diferentes tipos de células aplicadas em escala laboratorial e industrial

TIPO DE CÉLULA	Vsn (l/l.h)	ESCALA
ECO-CELL	20	INDUSTRIAL
SWISS ROLL CELL (AXIAL)	20	LABORATORIO
SWISS ROLL CELL (RADIAL)	12	LABORATORIO
CÉLULA COM ELECTRODO POROSO	0,9	LABORATORIO
CÉLULA COM LEITO FIXO	28	INDUSTRIAL
CÉLULA COM LEITO FLUIDIZADO	30	INDUSTRIAL
CÉLULA COM LEITO FIXO ROTATIVO	250	LABORATORIO
CÉLULA COM TUBO ROTATIVO	0,4	INDUSTRIAL
REATOR DE PELÍCULA DESCENDENTE	6 - 10	LABORATORIO

#### 2.9.5 - Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

Segundo BEER (1966), os ânodos dimensionalmente estáveis foram desenvolvidos por Beer em meados da década de 60. Estes ânodos consistem de uma mistura de óxidos (como por exemplo:  $\text{RuO}_2$ ;  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{IrO}_2$ ;  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) preparados usualmente por decomposição térmica dos respectivos precursores, depositados sobre um suporte de metal (Titânio, Tântalo, Nióbio). As propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas favoráveis estimulam sua imediata adoção pela indústria de cloro-álcali. Estes eletrodos existem há quase cinco décadas, entretanto, a natureza das suas propriedades electrocatalíticas, bem como a relação das suas propriedades eletroquímicas com sua microestrutura e propriedades físico-químicas não estão completamente desvendadas. GOMES (2001) afirma que estes eletrodos,

entretanto, exibem performance muito pobre quando usado como ânodos na evolução de oxigênio. Mesmo assim, em soluções de cloreto propõe que, com uma camada apropriada, um novo ADE será criado para evolução de oxigênio.

Segundo GOMES (2001), os eletrodos revestidos de misturas de óxidos condutores, A.D.E., são controlados por uma camada eletroquimicamente ativa, depositada sobre uma base metálica. A camada é geralmente uma mistura binária de óxidos, onde uma é condutora e outra inerte. A forma geral, depois é  $Me/AO_x-BO_y$  onde Me é a base metálica,  $AO_x$  o óxido condutor e  $BO_y$  o óxido inerte da camada. O óxido condutor tem uma boa atividade catalítica em relação à reação desejada, e uma boa resistência química e eletroquímica a corrosão; o óxido não-condutor segue-se uma maior dispersão do catalisador, protege a base metálica de corrosão e fortalece a coesão da camada.

A composição da camada e a taxa entre o óxido condutor e inerte influenciam fortemente a morfologia, a estrutura, a atividade e o tempo de operação e, o comportamento eletroquímico do eletrodo. Este é portanto, uma necessidade fundamental para saber a composição exata da camada, antes de ir para interpretações sobre a correlação entre estrutura e performance.

## 2.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes ao feixe de elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução e à grande profundidade de foco, resultando em imagens com aparências tridimensional. O MEV consiste basicamente de uma coluna ótica-eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia (20 kV) é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre a superfície da

amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar, KESTENBCH e BOTTA FILHO (1994).

A interpretação da imagem na MEV é direta, pois geralmente é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra.

### **2.11 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)**

Essa técnica é geralmente usada acoplada a MEV. O EDX consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra removendo elétrons da camada interna do átomo, fazendo com que o elétron da camada externa salte para ocupar a posição do elétron removido, resultando em uma emissão de energia característica do elemento analisado. Os raios-X são analisados e o número obtido é graficado como uma função de energia de raios-X. As posições dos picos dão informações sobre os átomos presentes, quando o fator de sensibilidade é corrigido obtêm-se informações quantitativas sobre os átomos presentes na amostra, BOCKRIS e KHAN (1993).

### CAPÍTULO III

#### **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

Para realização dos experimentos deste estudo foi utilizado um reator de película descendente com eletrodo de níquel como cátodo e um ânodo - ADE expandido e plano. O banho eletrolítico estudado, permeado oriundo da ultrafiltração do banho residual de curtimento, foi sintetizado no curtume escola do CTCC Albano Franco - SENAI/PB, a partir dos resultados obtidos de estudos realizados por VIEIRA *et al.* (2000), onde foi utilizada a tecnologia de separação por membrana de ultrafiltração para recuperação do cromo contido no banho residual de curtimento oriundo da indústria coureira, e de informações técnicas fornecidas pelo Tecnólogo Químico em Couros e Tanantes do CTCC Albano Franco.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Engenharia Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química da UFCG, onde foram feitos os seguintes estudos: determinação preliminar de densidades de corrente, vazão volumétrica e tempo de operação, utilizados como variáveis de entrada no sistema de planejamento fatorial de experimentos; caracterização do precipitado/depósito no eletrodo de níquel; determinação da densidade de corrente, vazão volumétrica e tempo de operação a serem aplicados no reator eletroquímico; e determinação da concentração de cromo recuperado, após o processo eletroquímico.

##### **3.1 - Preparação do Banho Eletrolítico**

O banho eletrolítico foi sintetizado com a seguinte composição sobre o volume de banho preparado ( 8 litros):

- 4% de cloreto de sódio (NaCl) - 320g para cada 8 litros;
- 0,15% de ácido fórmico (HCOOH) - 1:10 - 12 ml para cada 8 litros;
- 0,45% de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) - 1:20 - 16 ml para cada 8 litros;
- 1,8% de bicarbonato de sódio (NaOHCO<sub>3</sub>) - 57,6g para cada 8 litros;

- 0,01% de um fungicida (Busan 30L) - Tiocianametiltio Benzotiazol, TCMTB - 0,8 ml para cada 8 litros,
- 12,5 g de sulfato monobásico de cromo ( $\text{CrOHSO}_4$ ) - 100g para cada 8 litros.

A quantidade de sulfato monobásico de cromo foi calculada considerando que deveria se ter um banho sintetizado com  $2,0 \text{ g.L}^{-1}$  de cromo. Na sua composição o produto comercial apresenta 26% de pureza. O pH do banho eletrolítico foi ajustado com ácido sulfúrico durante a preparação do mesmo de acordo com o processo industrial. O pH desejado do banho eletrolítico foi controlado em uma faixa de 3,8 - 4,0.

### 3.2 - Determinação Preliminar de Densidades de Corrente, Vazões Volumétricas e Tempo de Operação

Inicialmente foram realizados experimentos a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) em uma célula de vidro com três eletrodos: eletrodo de referência (Sulfato de Mercúrio -  $\text{HgSO}_4$ ); eletrodo de trabalho (Placa de Níquel  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ) e contra-eletrodo (Placa de DSA<sup>®</sup> De Nora Expandida -  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ), para determinação de valores de densidades de corrente a serem utilizados no sistema de planejamento experimental - ver Figura 05.



Figura 05 - Célula de vidro com três compartimentos

Tomando-se como base o estudo realizado por DRELA *et al.* (1989), que utilizou como eletrólito o sulfato de cromo na presença de ácido fórmico, o qual se aproxima um pouco do nosso estudo, resolveu-se então utilizar inicialmente as melhores densidades de correntes encontradas por DRELA *et al.* (1989), que situavam-se na faixa de 2,5 -3,7 A.dm<sup>-2</sup>, para um pH de 4,0, sendo este um pH próximo ao do eletrólito oriundo do banho de curtimento utilizado em nosso estudo. As densidades de correntes foram aplicadas em uma de vidro de três compartimentos com o auxílio de uma fonte EMG 18134, 30V e 10A. Através das análises qualitativas feitas no precipitado/depósito formado na placa do eletrodo de níquel, foram escolhidos os valores de densidades de corrente para o planejamento experimental.

As análises qualitativas foram feitas pela visualização da predominância da cor azul esverdeada do precipitado/depósito na superfície do eletrodo de níquel, o que caracteriza a presença de cromo.

Foi feita uma caracterização do precipitado/depósito obtido do eletrólito que apresentava pH 4,0 e onde foi aplicado uma densidade de corrente de 2,5 A.dm<sup>-2</sup>, para avaliação da morfologia da superfície e sua composição química, através de uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).

Os valores utilizados para as outras variáveis independentes: vazão volumétrica e tempo de operação, foram determinados através de experimentos preliminares no reator em estudo, onde avaliou-se as vazões volumétricas mínimas e máximas de escoamento do eletrólito, entre os eletrodos, favoráveis a reação eletroquímica de precipitação/deposição do cromo, ou seja, condição na qual as duas placas estão cobertas pelo eletrólito.

### 3.3 - Planejamento Experimental

Estudos preliminares de otimização foram realizados utilizando-se o sistema de planejamento fatorial linear com 2 experimentos no ponto central, totalizando 10 experimentos, através da matriz de planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, BARROS NETO *et al.* (1996), apresentada na Tabela 02.

As variáveis independentes de entrada utilizadas neste estudo foram a densidade de corrente, vazão volumétrica e tempo de operação do reator, e

seus valores codificados e reais estão apresentados na Tabela 03. A variável de saída (resposta) foi a eficiência de remoção de cromo.

Os experimentos foram realizados através de sorteio, para realizar a aleatoriedade dos experimentos tentando evitar o erro sistemático. Para análise da regressão dos dados experimentais, foi utilizado o software Statistica 5.0.

Tabela 02 - Matriz de Planejamento Fatorial  $2^3 + 02$  experimentos no ponto central

ENSAIO	VAZÃO VOLUMÉTRICA (Qv)	DENSIDADE DE CORRENTE (i)	TEMPO (t)
01	-	-	-
02	+	-	-
03	-	+	-
04	+	+	-
05	-	-	+
06	+	-	+
07	-	+	+
08	+	+	+
09	0	0	0
10	0	0	0

Tabela 03 - Valores Codificados e Reais das Variáveis de Entrada

VARIÁVEL	NÍVEL (-)	NÍVEL (0)	NÍVEL (+)
Vazão Volumétrica ( $l.h^{-1}$ )	300	400	500
Densidade de Corrente ( $A.dm^{-2}$ )	1,0	1,5	2,0
Tempo (h)	2,0	3,0	4,0

### 3.4 - Reator Eletroquímico

#### 3.4.1 - Características do Reator Eletroquímico

Os estudos de remoção do cromo foram realizados em um reator de película descendente em escala laboratorial, apresentado na Figura 06, o qual apresenta uma largura de 11 cm, comprimento de 46 cm e uma capacidade de  $2,52 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ . O volume da solução tratada foi de 8 litros.

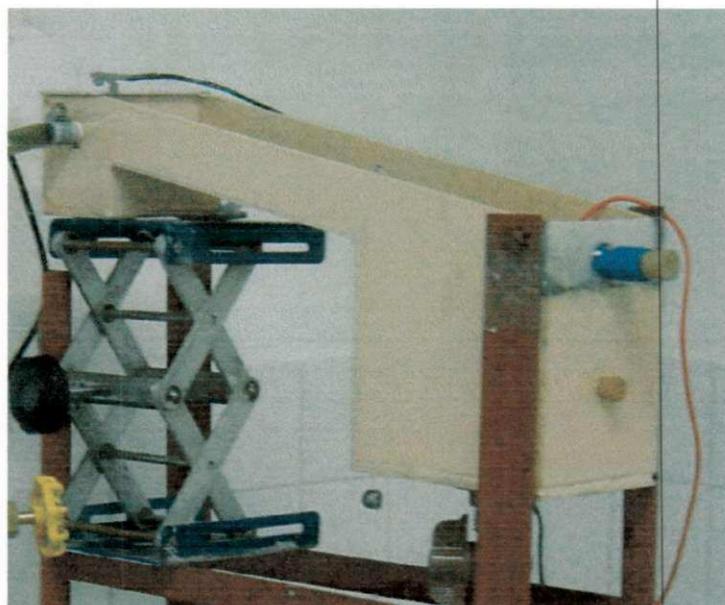


Figura 06 - Reator Eletroquímico de Película Descendente

Com base no estudo realizado por LEGRAND (1983), foi fixado um ângulo de inclinação para o escoamento do eletrólito no reator de  $10^\circ$ , mantendo-se uma distância de 1 mm entre os eletrodos.

#### 3.4.2 - Eletrodos

Como material catódico utilizou-se uma placa plana de níquel com superfície geométrica de  $251,85 \text{ cm}^2$ . Para o ânodo dimensionalmente estável expandido plano utilizado neste estudo (<sup>®</sup> De Nora), assumiu-se a

mesma área geométrica do cátodo, ou seja,  $251,85 \text{ cm}^2$ , e encontra-se situado a uma distância constante e igual a 1 mm da superfície de escoamento.

O escoamento do eletrólito sobre a superfície anódica se deu perpendicular a maior dimensão dos ligamentos da mesma (ver Figura 07).

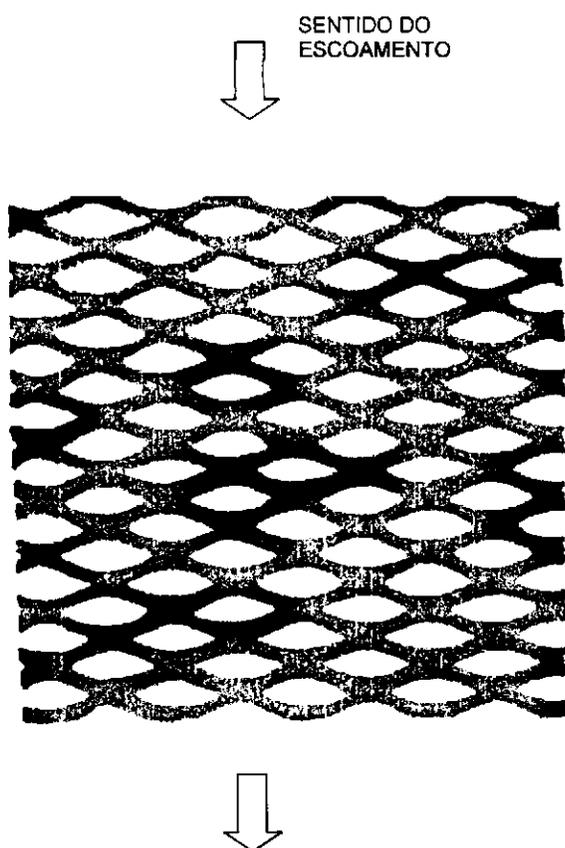


Figura 07 - Ânodo Dimensionalmente Estável e Sentido do Escoamento Estudado

### 3.4.3 - Modo Operacional do Reator Eletroquímico

A operação do reator constitui-se na recirculação contínua do eletrólito no reator, onde a corrente aplicada aos eletrodos conduz a uma redução progressiva do cromo presente no eletrólito, através do processo de precipitação/deposição (ver Figura 08).

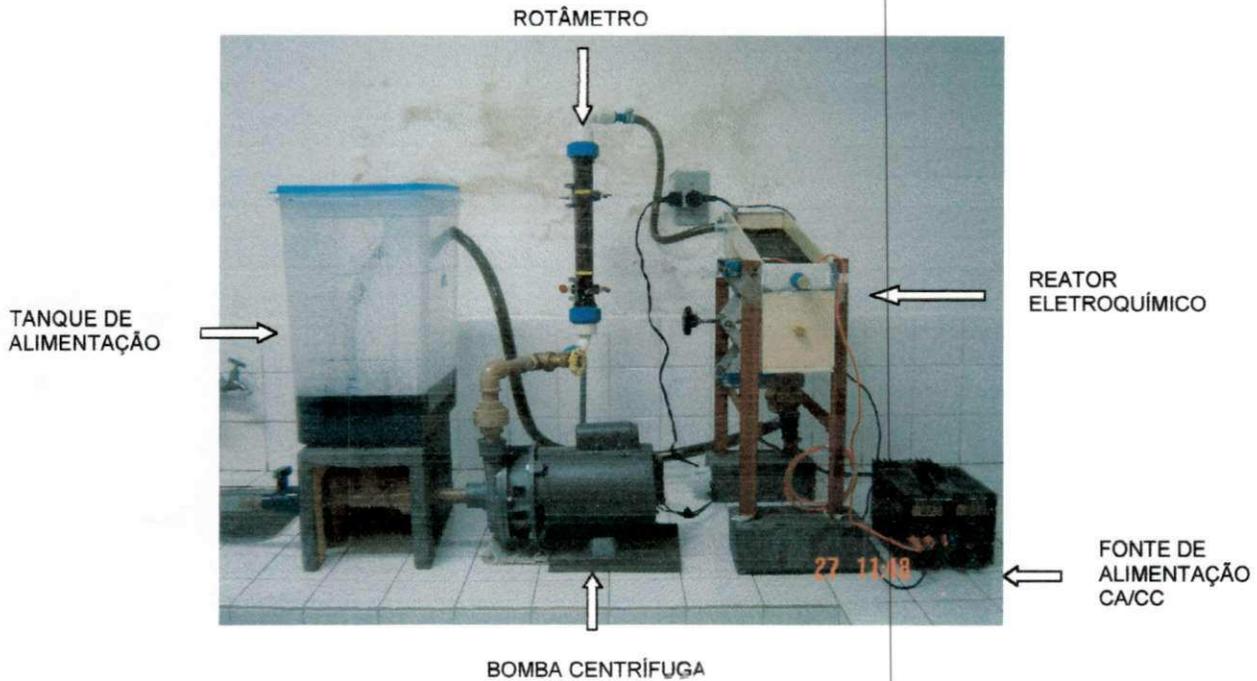
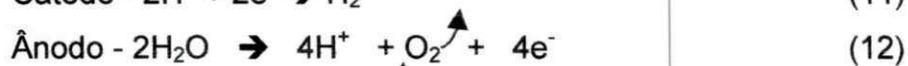


Figura 08 - Sistema hidráulico e eletroquímico

A densidade de corrente aplicada ao cátodo foi mantida constante (que corresponde ao funcionamento na prática industrial - controle galvanostático) por uma alimentação estabilizada por uma fonte Modelo EMG 18134, 30V e 10A e, sua intensidade foi determinada por um amperímetro.

Durante os experimentos observou-se a presença de bolhas de gás geradas pelo processo eletrolítico devido a intensidade da corrente empregada entre os eletrodos ter sido ligeiramente superior a intensidade da corrente limite de difusão.

A seguir são apresentadas as reações de produção de gás devido a decomposição eletrolítica da água e do cloreto presente no processo:



### 3.4.4 - Determinação das Concentrações de Cromo

As determinações das concentrações de cromo, antes, durante e após o processo eletroquímico (ver Figuras 09, 10 e 11), foram realizadas através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro fabricado pela GBC e modelo 908 AA.

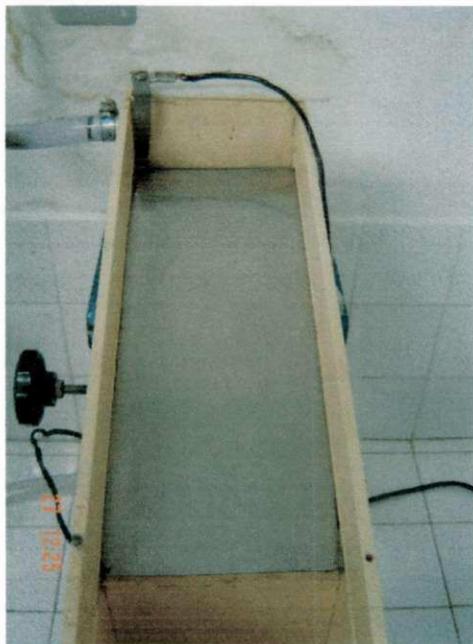


Figura 09 - Eletrodo de níquel antes do processo eletroquímico



Figura 10 - Ânodo durante o processo eletroquímico

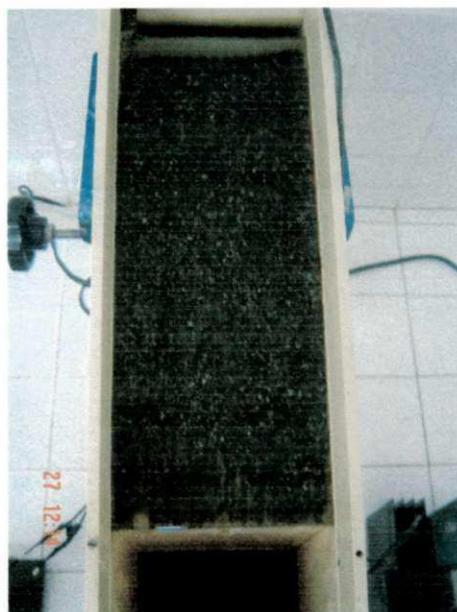


Figura 11 - Eletrodo de níquel após o processo eletroquímico

Foi também realizado um ensaio com o banho eletrolítico real após o mesmo ter sido submetido a tecnologia de ultrafiltração (ver Figura 12). A Figura 13 mostra o eletrodo de níquel após o processo eletroquímico utilizando o banho real, onde as condições operacionais aplicadas foram as obtidas com melhor resultado da análise estatística em percentagem de remoção do cromo. Porém os resultados analíticos ainda não foram efetuados devido a problemas ocorridos com o equipamento utilizado na determinação da concentração do íon cromo.



Figura 12 - Protótipo de Ultrafiltração



Figura 13 - Eletrodo de níquel após o processo eletroquímico utilizando o banho real

### 3.4.5 - Determinação da Eficiência de Remoção e da Produtividade do Reator

A eficiência de remoção do cromo foi determinada a partir das concentrações iniciais e finais obtidas após realização dos ensaios eletroquímicos, através da Equação ( xxii ):

$$E = \frac{C_E - C_S}{C_E} \times 100 \quad (L)$$

Onde:  $C_E$ ,  $C_S$  = concentrações de entrada e de saída, respectivamente ( $g/m^3$ ).

A quantidade de cromo recuperado do eletrólito, por unidade de tempo e por unidade de volume do sistema, é um sinônimo da viabilidade econômica de implantação do sistema estudado. Após a determinação da concentração de cromo obtido foi calculado de acordo com a Equação ( xxiii ) a produtividade específica do reator. A capacidade de tratamento do reator expressa em litros de solução por volume do reator, foi calculada a partir da Equação (xxi) que determina a velocidade espacial normalizada.

$$P = Q_V \times \frac{C_E - C_S}{V_R} \quad (Li)$$

Onde:  $P$  = produtividade específica do reator [ $g.(h.m^3)^{-1}$ ];

$C_E$ ,  $C_S$  = concentrações de entrada e de saída ( $g. m^{-3}$ );

$V_R$  = volume do reator ( $m^3$ );

$Q_V$  = vazão volumétrica ( $m^3.h^{-1}$ ).

## CAPÍTULO IV

### **4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos experimentos realizados no estudo da remoção do cromo contido em um banho eletrolítico, sintetizado a partir da composição química do permeado oriundo da ultrafiltração do banho residual de curtimento (ver Figura 01).

#### **4.1 - Caracterização por MEV e EDX**

A partir do estudo preliminar da densidade de corrente a ser aplicada, foi escolhido o depósito mais significativo para análise do MEV/EDX.

A morfologia do precipitado/depósito foi analisado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada em 04 (quatro) diferentes pontos no eletrodo de níquel, resultando em imagens com aparência tridimensional apresentadas nas Figuras 14-17. Onde pode-se observar microrachaduras devido a uma maior predominância da formação de precipitados sob a forma de óxidos no eletrodo. Pode-se também observar na Figura 15 a formação de depósitos de cromo, caracterizados pela ausência de oxigênio e uma geometria diferente da apresentada pelo precipitado.

Através da técnica de energia dispersiva de raios - X (EDX) acoplada ao MEV, possibilitou-se a observação do espectro inteiro de raio-x de modo simultâneo, o que permitiu uma análise da composição química principal do precipitado/depósito apresentados nas Figuras 18-21.

A Tabela 04 apresenta o percentual representativo de cada elemento presente na composição química do precipitado/depósito, onde pode-se observar que as presenças de Níquel, Ferro e Manganês, provém da própria liga de Níquel.

Pelos percentuais significativos de Oxigênio e Cromo, pode-se supor a formação de óxidos de cromo no precipitado formado, tais como:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrOHSO}_4$ , entre outros.

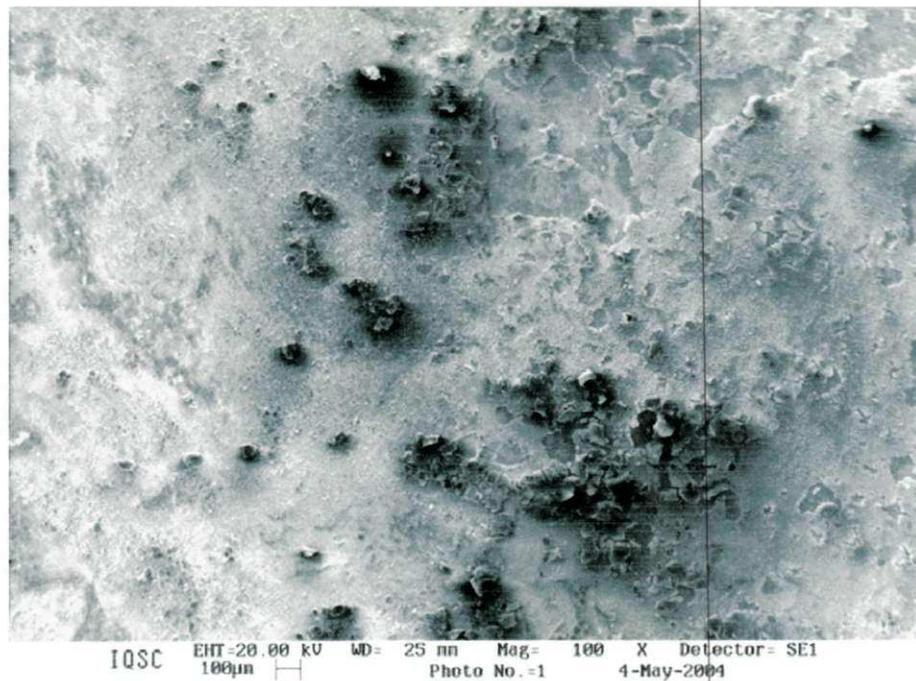


Figura 14 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 1

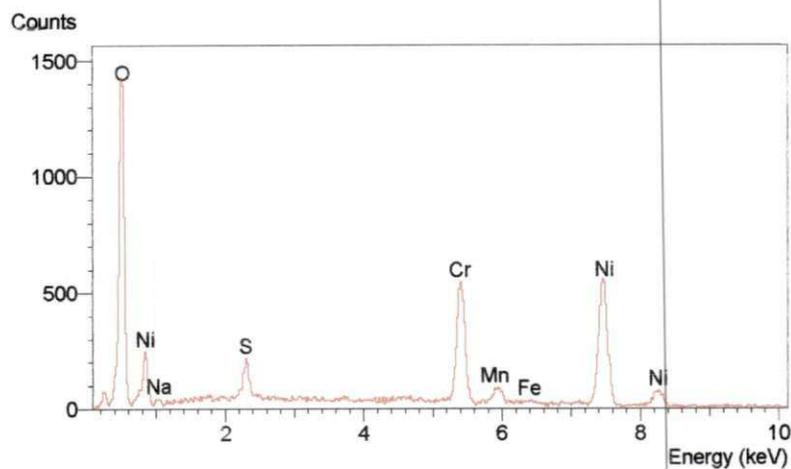


Figura 18 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 1

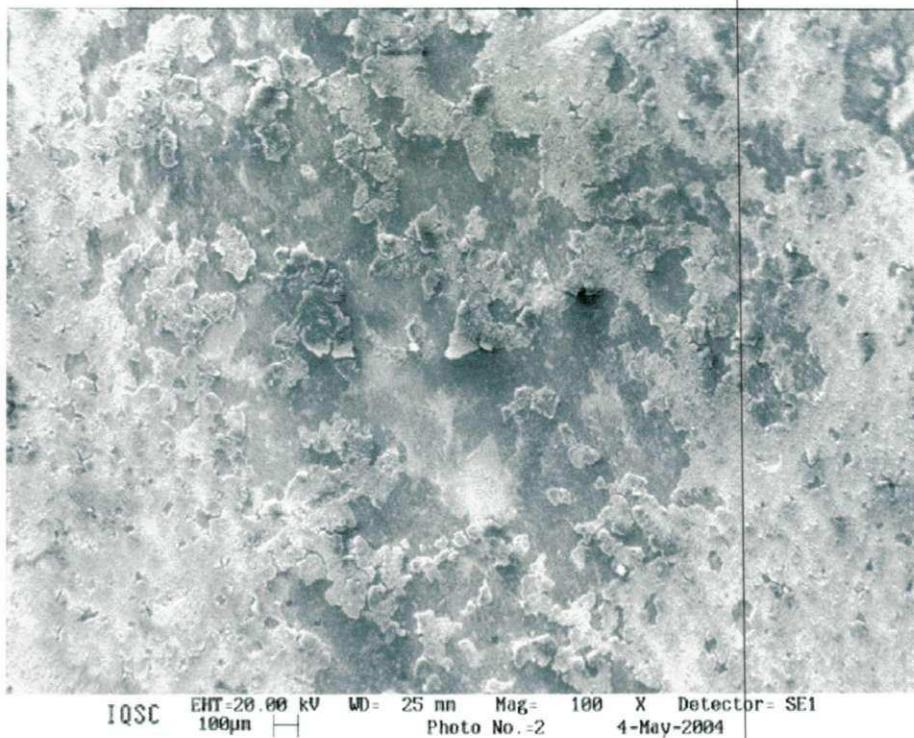


Figura 15 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 2

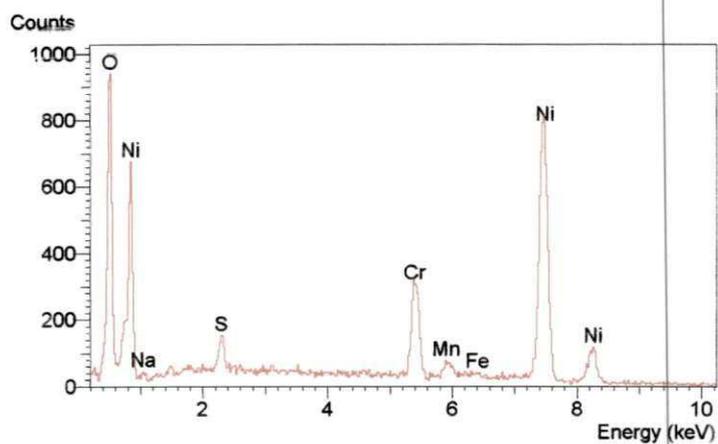


Figura 19 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 2

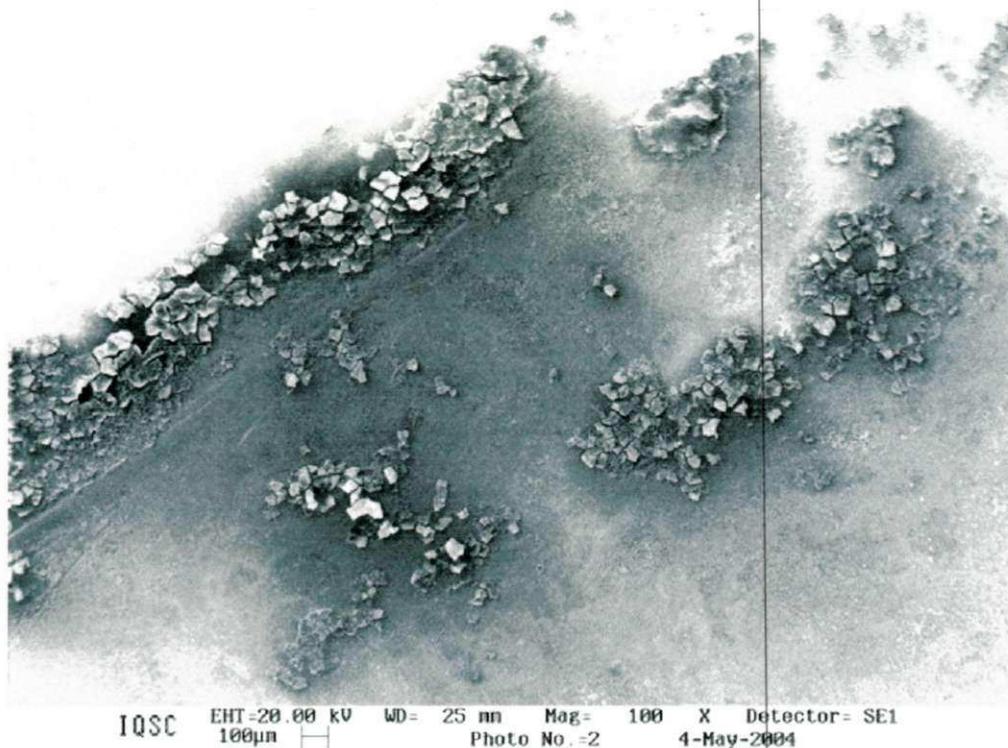


Figura 16 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 3

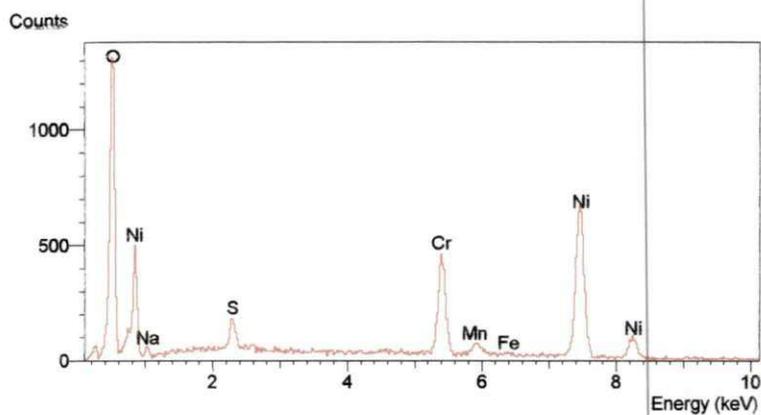


Figura 20 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 3

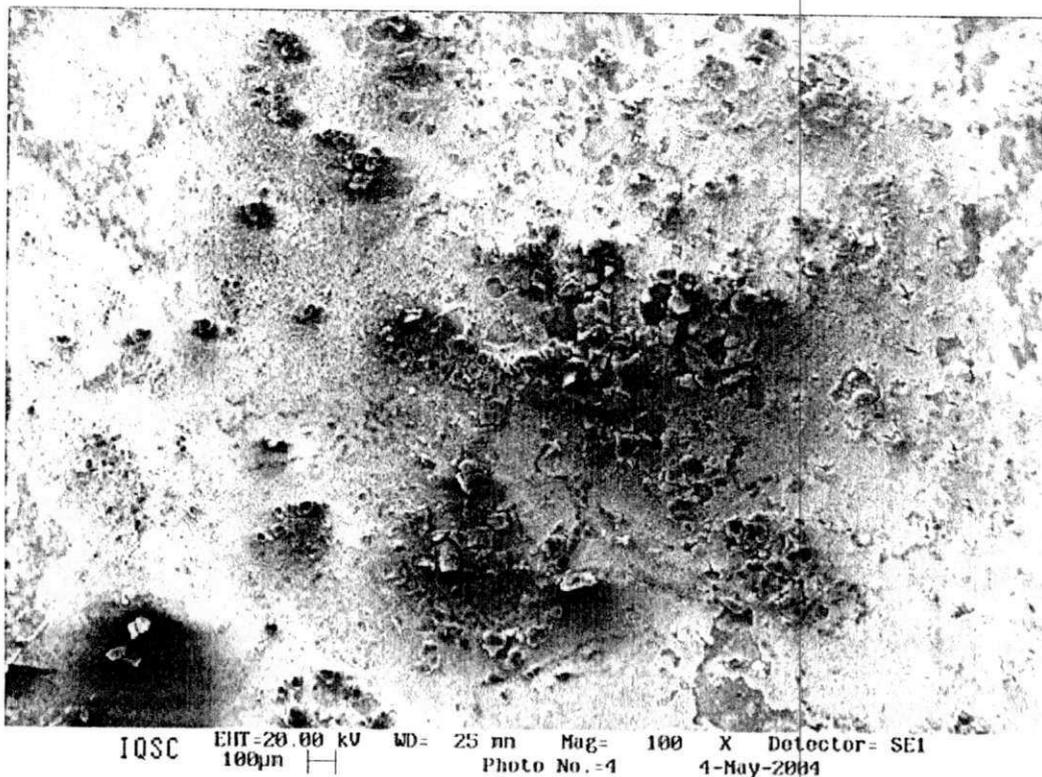


Figura 17 - MEV da superfície do eletrodo referente ao ponto 4

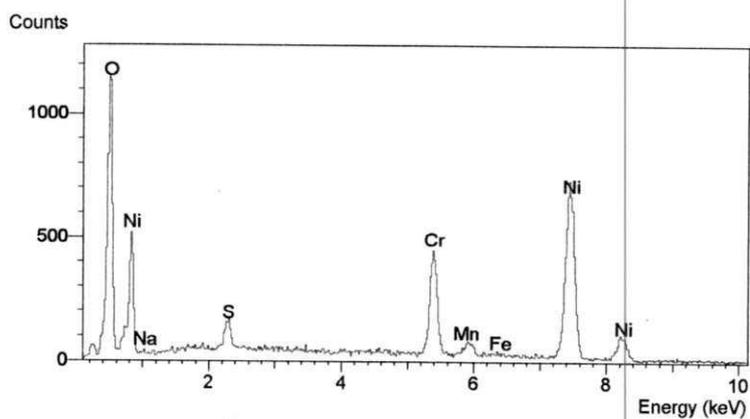


Figura 21 - Espectro de EDX do eletrodo referente ao ponto 4

Tabela 04 - Composição de cada elemento, em percentual, detectado no EDX

ELEMENTO	PONTO 1 (%)	PONTO 2 (%)	PONTO 3 (%)	PONTO 4 (%)
Oxigênio	16,58	0	10,92	9,12
Sódio	1,19	1,5	1,86	1,4
Enxôfre	3,03	2,18	2,61	2,51
Cromo	23,99	13,54	18,81	18,11
Manganês	0	0,20	0	0,13
Ferro	0,63	0,42	0,47	0,23
Níquel	54,62	82,45	65,35	68,49

#### 4.2 - Análise do Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>

A Tabela 05 apresenta a matriz de planejamento com seus ensaios listados na chamada *ordem padrão* relativo as variáveis codificadas e reais (variáveis de entrada) e suas respectivas respostas (variáveis de saída), onde a mesma foi originada a partir dos resultados experimentais obtido conforme Anexo.

Tabela 05 - Resultados dos ensaios obtidos do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

ENSAIO	VAZÃO (l.h <sup>-1</sup> )	DENSIDADE DE CORRENTE (A.dm <sup>-2</sup> )	TEMPO (h)	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)
01 (07)	300 (-)	1,0 (-)	2 (-)	10,20
02 (04)	500 (+)	1,0 (-)	2 (-)	12,41
03 (01)	300 (-)	2,0 (+)	2 (-)	18,93
04 (09)	500 (+)	2,0 (+)	2 (-)	12,45
05 (03)	300 (-)	1,0 (-)	4 (+)	26,06
06 (06)	500 (+)	1,0 (-)	4 (+)	24,87
07 (10)	300 (-)	2,0 (+)	4 (+)	24,74
08 (08)	500 (+)	2,0 (+)	4 (+)	34,34
09 (02)	400 (0)	1,5 (0)	3 (0)	23,32
10 (10)	400(0)	1,5(0)	3(0)	21,86

\* O número entre parênteses depois da ordem padrão dos ensaios é a ordem de realização aleatória dos mesmos.

##### 4.2.1 - Verificação da Influência das Variáveis Independentes Sobre a Resposta

Para realização da avaliação quantitativa da influência das variáveis consideradas importantes sobre a remoção do cromo (resposta de interesse do

sistema), utilizou-se do programa STATISTIC 5.0, onde pode-se observar através da Figura 22 o resíduo em função dos valores observados. Nesta Figura a distribuição aleatória dos resultados obtidos permite utilizar o teste F e, através da análise de variância (ANOVA) foi feita a verificação estatística do modelo obtido pela regressão dos dados experimentais.

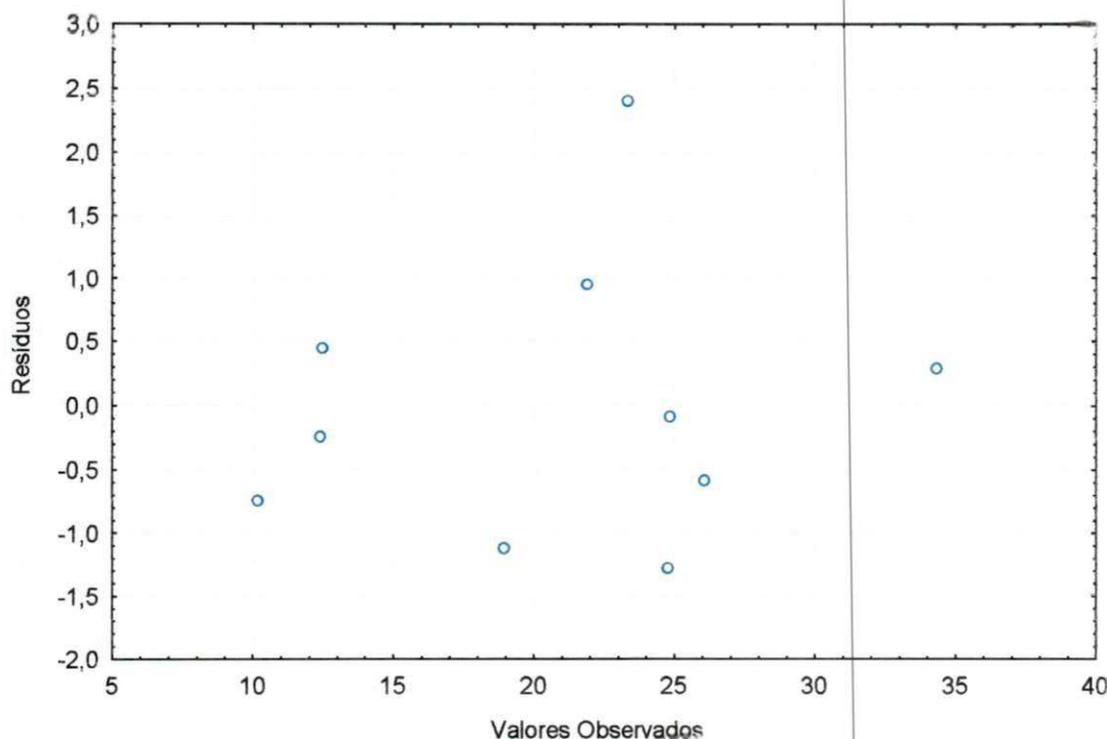


Figura 22 - Valores observados versus o resíduo para a resposta % de remoção do cromo.

A Tabela 06 apresenta os dados da análise da variância (ANOVA) para a resposta de interesse, e seus parâmetros estatísticos: percentagem de variância explicada, coeficiente de correlação, teste F calculado, teste F tabelado com 95% de confiança e a razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado; foram calculados a partir das variáveis de entrada e da resposta de interesse.

Tabela 06 - Análise da variância (ANOVA) para remoção do cromo através do processo de precipitação/deposição, obtidos no reator de película descendente

ANÁLISE ESTATÍSTICA	REMOÇÃO DO CROMO
% de Variância Explicada	97,867
Coefficiente de Correlação	0,9893
Teste F calculado	57,35
Teste F tabelado com 95% de confiança	5,19
F calculado / F tabelado	11,05

Com base nos resultados obtidos da Tabela 06, pode-se observar que:

- ❖ A percentagem de variância explicada encontrada para remoção do cromo (97,86%) da variação total em torno da média, é explicada pela regressão, ficando apenas 2,14% com os resíduos;
- ❖ O coeficiente de correlação 0,9893 está bem próximo de 1, mostrando que os valores ajustados estão bem próximos dos valores experimentais, apresentando pequeno resíduo (ver Figura 23);
- ❖ O valor de F calculado é 11,05 vezes superior ao F tabelado, significando dizer que a equação estatística ( $L_{ij}$ ) encontrada através da regressão dos dados experimentais, não é apenas estatisticamente significativa, mas também é bem preditiva.

$$RC = 20,918 + 2,115i + 7,00t + 1,51Q_v.t + 2,43Q_v.i.t \quad (L_{ij})$$

Onde:  $Q_v$  = Vazão volumétrica, l/h;

$i$  = Densidade de corrente, A/dm<sup>2</sup>;

$t$  = Tempo de operação do reator, h.

Esta é uma equação codificada onde apresenta apenas valores significativos para predizer a resposta do sistema para outros dados que estão

dentro do limite de investigação experimental, como podemos observar através da Figura 23.

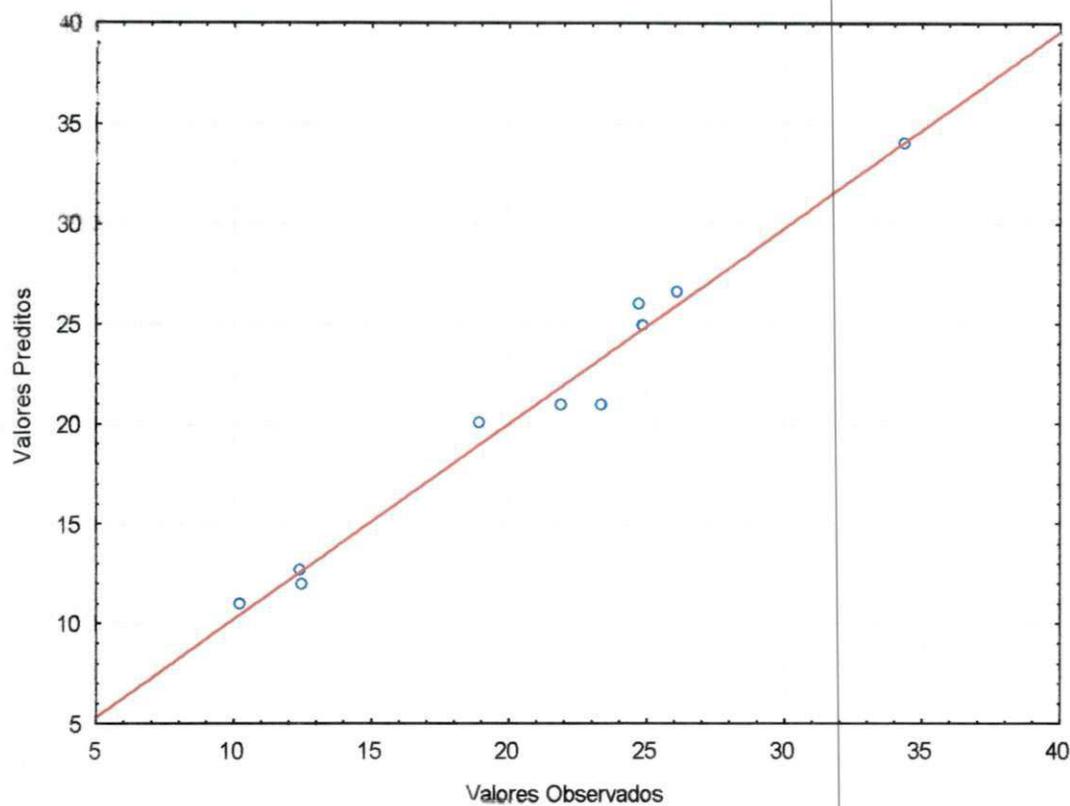


Figura 23 - Valores observados versus valores preditos para a resposta % de remoção do cromo.

Na Figura 24 é mostrada a superfície de resposta para a eficiência de remoção do cromo durante o processo eletroquímico. Pode-se observar que para baixos tempos (abaixo de 3 horas), a remoção do cromo é pouco influenciada pela densidade de corrente. Neste caso a densidade de corrente precisa ser mais intensa para provocar uma maior remoção do cromo no eletrólito. Entretanto, quando aumenta-se a densidade de corrente (acima de  $1,5 \text{ A.dm}^{-2}$ ) e diminui-se o tempo de operação do reator eletroquímico (abaixo de 3 horas), a remoção do cromo é muito pouco influenciada, o que pode ser atribuído ao fato de ocorrerem reações paralelas como por exemplo a produção de gás na superfície do eletrodo. Isto causa o desprendimento do precipitado formado, redissolvendo-o no eletrólito. Porém, verifica-se que o tempo de

operação apresenta efeito mais pronunciado do que a densidade de corrente sobre a remoção de cromo.

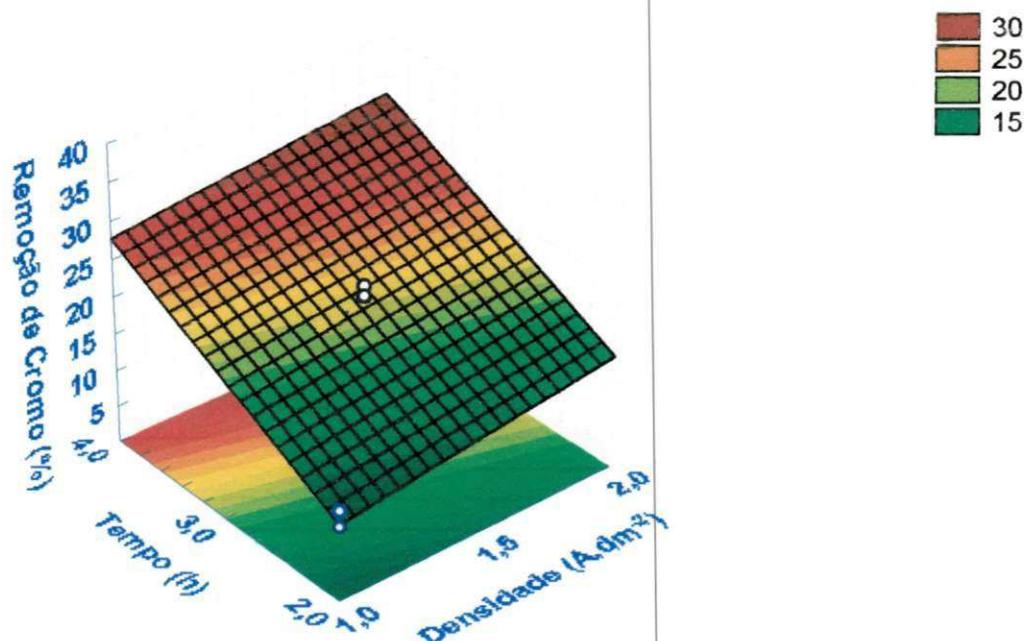


Figura 24 - Superfície de resposta da eficiência de remoção do cromo em função do tempo e densidade para uma vazão volumétrica ( $Q_v$ ) de 500 l/h.

Na Figura 25 observa-se que para tempos de operação do reator acima de 3 horas e vazões volumétricas abaixo de 400 l.h<sup>-1</sup>, a remoção de cromo é pouco influenciada, o que pode ser atribuído ao fato de possíveis formações de óxidos solúveis sobre a superfície do eletrodo que dissolvem-se e retornam ao meio eletrolítico com o passar do tempo. A melhor remoção de cromo pode ser observada com o reator operando para os maiores valores de tempos de operação e vazão volumétrica, determinadas pela faixa de trabalho.

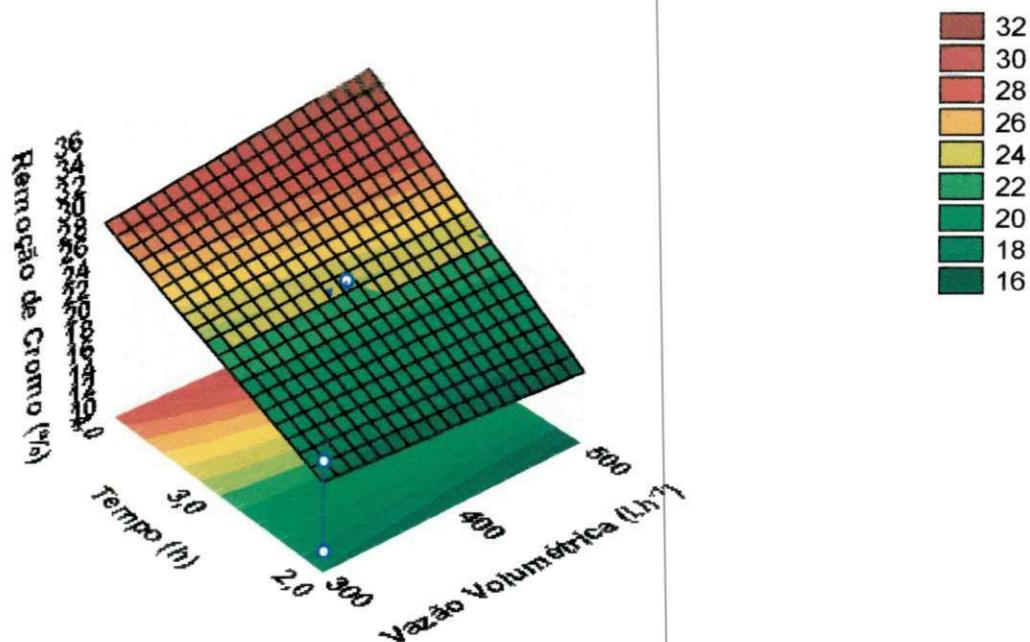


Figura 25 - Superfície de resposta da eficiência de remoção do cromo em função do tempo e da vazão volumétrica para uma densidade (i) de  $2,0 \text{ A.dm}^{-2}$ .

Na Figura 26 pode-se observar que a baixas densidades de corrente (abaixo de  $1,5 \text{ A.dm}^{-2}$ ), a remoção de cromo é pouco influenciada pelo aumento da vazão volumétrica (acima de  $400 \text{ l.h}^{-1}$ ), isto pode ser explicado devido ao fato da influência da força de arraste do fluido sobre a película do precipitado formado, retornando-o ao eletrólito. Pode-se observar também que com o aumento da densidade de corrente (acima de  $1,5 \text{ A.dm}^{-2}$ ) e baixa vazão volumétrica (abaixo de  $400 \text{ l.h}^{-1}$ ), a remoção de cromo da mesma forma é pouco influenciada, devido ao fato de uma possível produção de gás, acarretando o desprendimento do precipitado formado na superfície do eletrodo. Entretanto, verifica-se que a remoção de cromo é bastante influenciada com o reator operando com os máximos valores de densidade de corrente (acima de  $1,5 \text{ A.dm}^{-2}$ ) e vazão volumétrica (acima de  $400 \text{ l.h}^{-1}$ ) determinadas pelas faixas de trabalho.

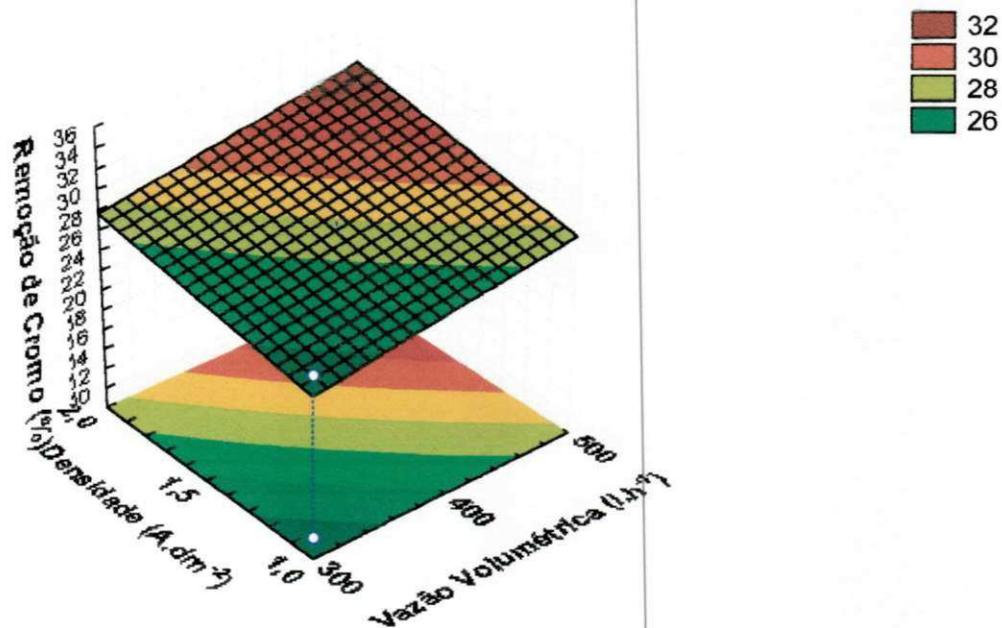


Figura 26 - Superfície de resposta da eficiência de remoção do cromo em função da vazão volumétrica e da densidade para um tempo de operação do reator de 4 h.

Conclui-se que no domínio de trabalho estudado foi obtido uma melhor remoção do cromo (34,34%) na vazão volumétrica de 500 l.h<sup>-1</sup>, densidade de corrente de 2,0 A.dm<sup>-2</sup> e tempo de operação do reator de 4 horas.

Portanto, avaliou-se o desempenho do reator estudado utilizando-se a condição em que foi obtida a melhor remoção de cromo. Esta condição representa o ensaio 8 do planejamento experimental.

A Figura 27 mostra a variação da concentração normalizada linearizada em função do tempo de operação para uma densidade de corrente definida de 2 A.dm<sup>-2</sup> e vazão volumétrica de 500 l.h<sup>-1</sup> e tempo de operação 4 horas.

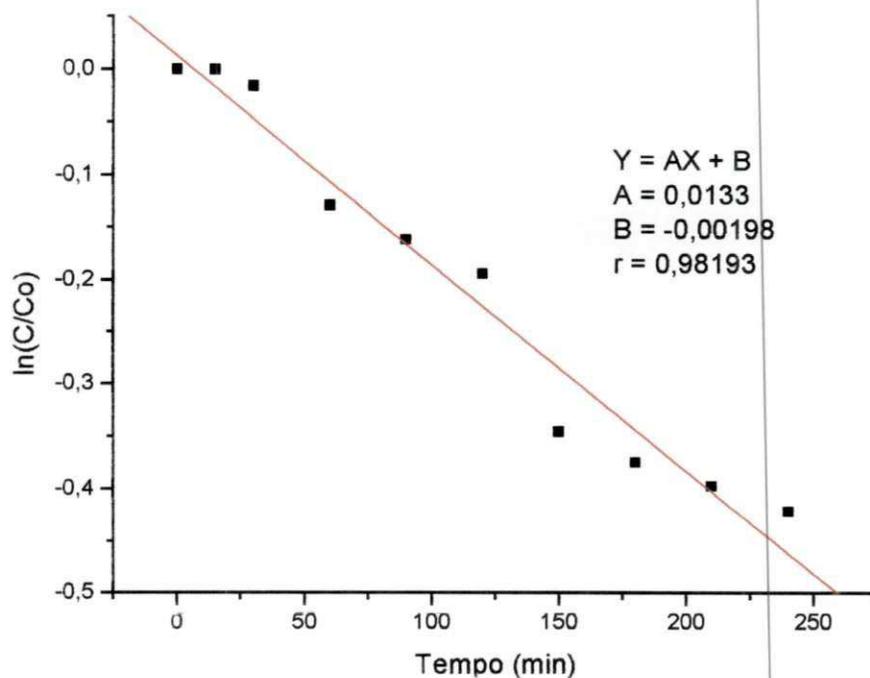


Figura 27 - Variação da concentração normalizada linearizada em função do tempo de operação.

Pode-se determinar através da Figura 27 o coeficiente médio de transferência de massa. Da Equação ( xxxi ), tem-se:

$$\frac{C_S}{C_0} = \exp\left(-\frac{\bar{k} A_E L t}{V_T}\right) \quad ( xxxi )$$

$$\ln \frac{C_S}{C_0} = \left(-\frac{\bar{k} A_E L t}{V_T}\right)$$

Sendo:  $A_E = B.L/L = B$ , temos:

$$\ln \frac{C_S}{C_0} = \left(-\frac{\bar{k} B L}{V_T}\right) \times t$$

Pela Equação da reta:  $Y = a + bx$

$$\ln C_S/C_0 = a + b.t$$

Então:

$$b = \left(\frac{-k \times B \times L}{V_T}\right) \quad , (1/\text{min})$$

Onde:

B = Largura do eletrodo (9,994 cm);

L = Comprimento do eletrodo (25,2 cm);

V<sub>T</sub> = Volume tratado do eletrólito (5,5 x 10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>).

Logo:

$$-\bar{k} = \left( \frac{-0,00198 \times 5,5 \times 10^3}{9,994 \times 25,2} \right)$$

$$\bar{k} = 4,32 \times 10^{-2} \text{ cm/min}$$

Ou seja:

$$\bar{k} = 7,2 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

Utilizando-se a Equação ( xxxix ) pode-se encontrar a variação da eficiência média faradaica em função do tempo, conforme mostra a Figura 28.

$$\bar{\eta}(t) = \frac{n.F.X_A Q_v (C_0 - C_s(t))}{I \ln\left(\frac{C_0}{C_s(t)}\right)} \quad (\text{ xxxix })$$

Onde: n = 3

F = 96500 C/eq

X<sub>a</sub> = 0,3434

Q<sub>v</sub> = 1,39 x 10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>/s

I = 504 A

## CAPÍTULO V

### 5 - CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento deste estudo pode-se concluir que:

- Através do MEV acoplado ao EDX, verificou-se que ocorreu uma maior formação de precipitados de óxidos na superfície do eletrodo do que a eletrodeposição do cromo metálico;
- A análise da variância (ANOVA) mostrou que a equação estatística encontrada através da regressão dos dados experimentais, não é apenas estatisticamente significativa, mas também é bem preditiva;
- Com o reator operando em maiores tempos e baixas vazões volumétricas, pode ocorrer a dissolução de possíveis óxidos solúveis formados;
- Um aumento na densidade de corrente quando o reator está operando a baixas vazões volumétricas, pode acarretar numa produção de gás diminuindo assim a eficiência de remoção do cromo;
- A maior eficiência de remoção do cromo (34,34% para  $C_E = 1560$  e  $C_S = 1024,3$ ) foi obtida empregando-se a vazão volumétrica de  $500 \text{ l.h}^{-1}$ , tempo de operação do reator de 4h e densidade de corrente de  $2,0 \text{ A.dm}^{-2}$ ;
- A diferença de eficiência de corrente (75,2%) não utilizada para deposição do íon cromo, favoreceu a formação de reações de precipitação do cromo, as quais refletiram numa alta produtividade do reator, que é definida pela quantidade de íon cromo removido durante o processo e formação de reações paralelas (a exemplo da produção de gás).

## CAPÍTULO VI

### 6.0 - PERSPECTIVAS

O desenvolvimento experimental estudado obteve resultados satisfatórios em escala de laboratório, apresentando suas condições mais favoráveis no nível +1 para o tempo de operação do reator, densidade de corrente e vazão volumétrica, como representado na Figura 30. Para aplicar-se um estudo em escala piloto, e em função dos melhores resultados obtidos em escala de laboratório, propõe-se aplicar as condições possíveis de deslocamento como demonstrado na Figura 31, sempre tomando como referência o ponto B que foi a condição mais favorável no estudo realizado, objetivando desta forma não apenas extrair o metal pesado cromo do banho residual de curtimento, gerado pelo processo produtivo de curtume, para posterior reutilização do mesmo no processo de fabricação do couro, mas também obter informações de como o processo eletroquímico poderá ser melhorado.

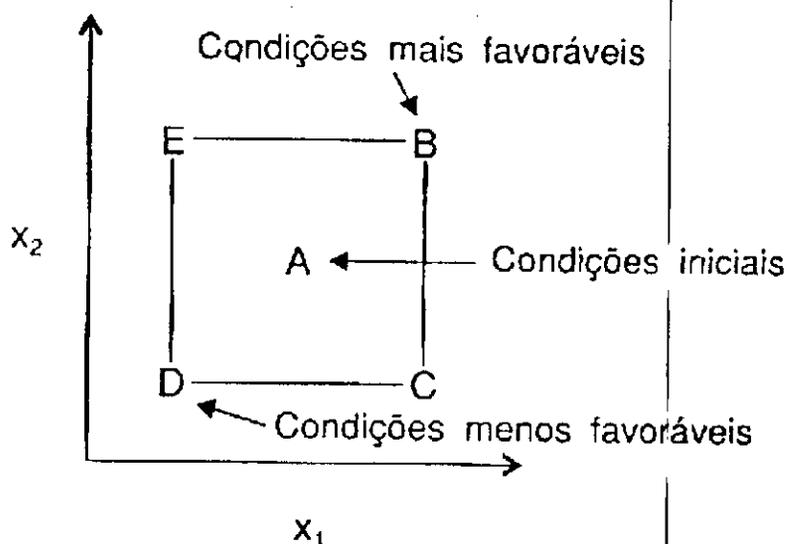


Figura 30 - Esquema das condições mais favoráveis obtidas no desenvolvimento experimental estudado.

Fonte: BARROS NETO *et al.* (1996).

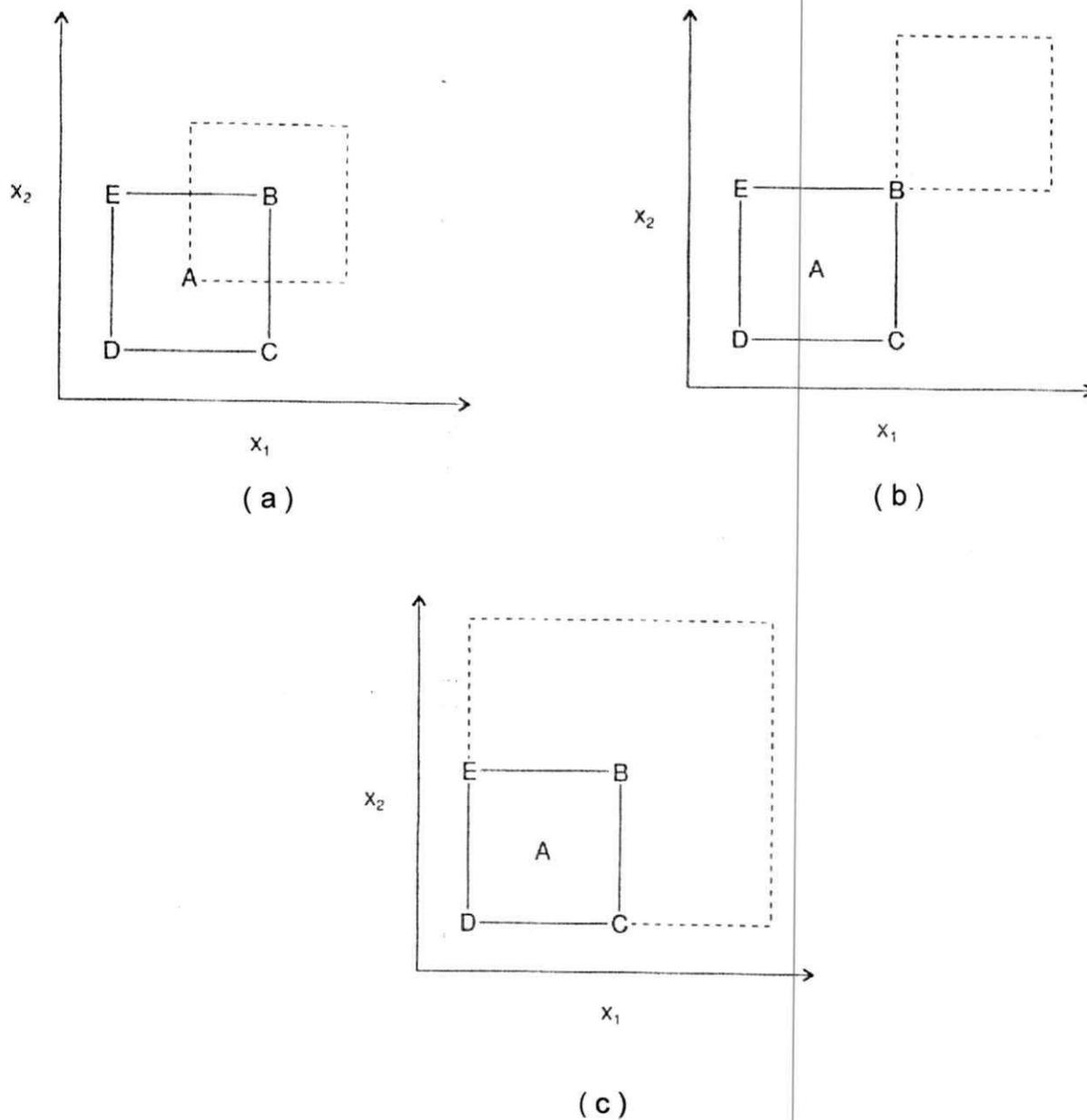


Figura 31 - (a), (b) e (c) - Esquema de possíveis deslocamentos numa operação evolucionária

Fonte: BARROS NETO *et al.* (1996).

**CAPÍTULO VII****7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ATSDR - AGÊNCIA PARA SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E REGISTROS DE ENFERMIDADES. **Cromo**. Disponível em: [http://astdr.cdc.gov/cs/toxfaqs/cs\\_tfacts7.html](http://astdr.cdc.gov/cs/toxfaqs/cs_tfacts7.html)  
Acesso em: 24 de maio de 2004.

ALOY, M. e DONIKIAN, S., **A Ultrafiltração de Banhos Residuais de Curtimento**, Revista Couro, ABQTIC, Estância Velha, set, p. 50-51, 1992.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E., **Planejamento e Otimização de Experimentos**, Editora da Unicamp, São Paulo - SP, 1996.

BEER, H. B., Neth. Pat, Appl., 216 (1957) 199. US. Pat. 3 236 756 (1966).

BERGENSTOF NIELSEN, C. N; LEISNER, P. and HORSEWELL, A., **On texture Formation of Chromium Electrodeposits**, Journal of Applied Electrochemistry 28, 141-150, Junho, 1997.

BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M., **"Surface Electrochemistry"**, Plenum Press, N. Y., 1993.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A., **Manual Básico de Resíduos Industriais de Couro**, 18ª Edição, CETESB, São Paulo - SP, 1979.

CASTRO, F., **Curtumes Aderem à Onda Ecológica**, Revista Química e Derivados, nº 420, Outubro de 2003, Editora QD.

CICB, CENTRO DAS INDÚSTRIA DE CURTUMES DO BRASIL - **Diagnóstico da Indústria Brasileira de Curtumes**, Projeto Couro Brasil, Fockink Consultores Associados, Porto Alegre - RS, 1992.

CLAAS, I.C. e MAIA, R.A.M., **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume**, SENAI - Porto Alegre - RS 644p, 1994.

COEURET, F. **Introdução a Engenharia Eletroquímica**, Ed. Reverte, S.A. – 1992 – Espanha.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução Nº 357**, 58-63, 17 de Março de 2005.

CTCCA - CENTRO TECNOLÓGICO DO COURO, CALÇADO E AFINS, **Março Confirma Aumento de Exportação de Wet-Blue**, Artigo Técnico Publicado na Home-Page do Centro Tecnológico do Couro Calçados e Afins. Disponível em: [http://ctcca.locaweb.com.br/index.php?idiomas\\_id=1&acao=noticias&noticias\\_id=147](http://ctcca.locaweb.com.br/index.php?idiomas_id=1&acao=noticias&noticias_id=147), Acesso em: 27 de maio de 2004.

DRELA, I.; SZYNKARCZUK, J. and KUBICKI, J., **Electrodeposition of Chromium from Cr (III) Electrolytes in the Presence of Formic Acid**, Journal of Applied Electrochemistry 19, 933-936, February, 1989.

FANG, J. L.; WU, N., J. and WANG, Z., W., **Activation Effect of Halides on Chromium Electrodeposition from Chromic Acid Baths**, Journal of Applied Electrochemistry 23, 495-499, Julho, 1992.

FERRARI, W., **Por que Reciclar Cromo?**, Revista do Couro, Ano XVIII, Nº131, Dezembro, 1998.

GERMANN, H. P., **Chrome Tannage from the Viewpoint of Ecology**. Journal of the Society of Leather Technologist and Chemists, v. 79, p. 82-85, (1985).

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B.; BINILLA, S. H. e VENDRAMETO, O., **Nosso Cromo de Cada Dia**, Revista de Graduação em Engenharia Química, Ano IV, nº8, Jul-Dez 2001, ISSN 1516-5469, São Paulo - SP.

LEGRAND, J., *Mise en oeuvre écoulements de Taylor-Couette-Poiseuille et de Ruissellement Plan Dans des Réacteurs Electrochimiques de Conception Nouvelle*", Tese apresentada à Devant L'Université de Rennes - U.E.R École Nationale Supérieure de Chimie, França, 1983.

MINAS GERAIS, *Investindo em Minas Gerais. Principais Setores - Couro*, <http://www.indi.mg.gov.br/perfil/setores/couro.html>, disponível em 18/11/2004.

McDOUGALL, J.; EL-SHARIF, M. and MA, S., *Chromium Electrodeposition Using a Chromium (III) Glycine Complex*, Journal of Applied Electrochemistry 28, Dezembro, 1997.

NETZSCH SISTEMAS DE FILTRAÇÃO, *Filtração Tangencial*, São Paulo - SP, 1999.

NEVES, J.M.B., *Acordo de Cooperação Técnica Visando a Absorção, Adaptação e Transferência Tecnológica para as Pequenas e Médias Indústrias de Curtumes do Nordeste Brasileiro*, Projeto desenvolvido pelo Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco - CTCC/SENAI-PB e a Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande - PB, Abril-1996.

SONG, Y. B. and CHIN, D. T., *Current Efficiency and Polarization Behavior of Trivalent Chromium Electrodeposition Process*, Electrochimica Acta 48, 349-356, October, 2002.

TICIANELLI, E. A; GONZALEZ, E. R., *"Eletroquímica"*, Editora da Universidade de São Paulo – 1998 – Brasil.

TRATEF, *Relatório Técnico Referente a um Estudo Técnico para Implantação de Precipitação de Cromo*, Novo Hamburgo - RS, 1998.

VIEIRA, M. F. A.; COSTA, M. A. S. M.; BRITO, A. L. F.; GOLDFARB, J.; CAMPOS, A. M. B.; SANTOS, D. L. e BASTOS, S. A., *Reutilização do Banho*

**Residual de Curtimento, Utilizando Tecnologia de Separação por Membrana**, CD-Room do 21º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, II-120, Set. 2001.

VIEIRA, M. F. A.; COSTA, M. A. S. M.; BRITO, A. L. F.; GOLDFARB, J.; CAMPOS, A. M. B.; SANTOS, D. L. e BASTOS, S. A., **Relatório Técnico do Convênio Banco do Nordeste/SENAI-PB, Referente ao Projeto "Recuperação e Reutilização de Sais de Cromo Provenientes do Processo de Curtimento Através da Tecnologia de Separação por Membrana"**, Campina Grande-PB, Jan. 2000.

VIEIRA, M. F. A.; COSTA, M. A. S. M.; BRITO, A. L. F.; GOLDFARB, J.; CAMPOS, A. M. B.; SANTOS, D. L. e BASTOS, S. A., **Curtimento ao Cromo com Separação por Membranas de Ultrafiltração**, Revista do Couro, Ano XXV, Nº 147, Mar/Abr 2001, págs. 38-43.

VLIET, V. M., **A Reciclagem Do Cromo como Agente de Curtimento**, Revista do Couro, ABQTIC, Estância Velha, Ago-Set, p. 73-75, 1993.

VOGEL, A., **Química Analítica Qualitativa**, Editora Mestre Jou, São Paulo-SP, 1981.

## Resultados Experimentais Obtidos

Amostra	Resultados			
	Ensaio 1 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm	Ensaio 2 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm	Ensaio 3 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm	Ensaio 4 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm
0 minuto	1.732,83	2.010,50	1.936,38	2.175,75
15 minutos	1.681,25	1.932,60	1.829,88	2.109,80
30 minutos	1.665,10	1.842,10	1.684,05	2.048,50
60 minutos	1.607,83	1.817,12	1.673,88	2.021,30
90 minutos	1.569,90	1.804,90	1.673,60	1.944,15
120 minutos	1.556,05	1.760,95	1.569,85	1.905,10

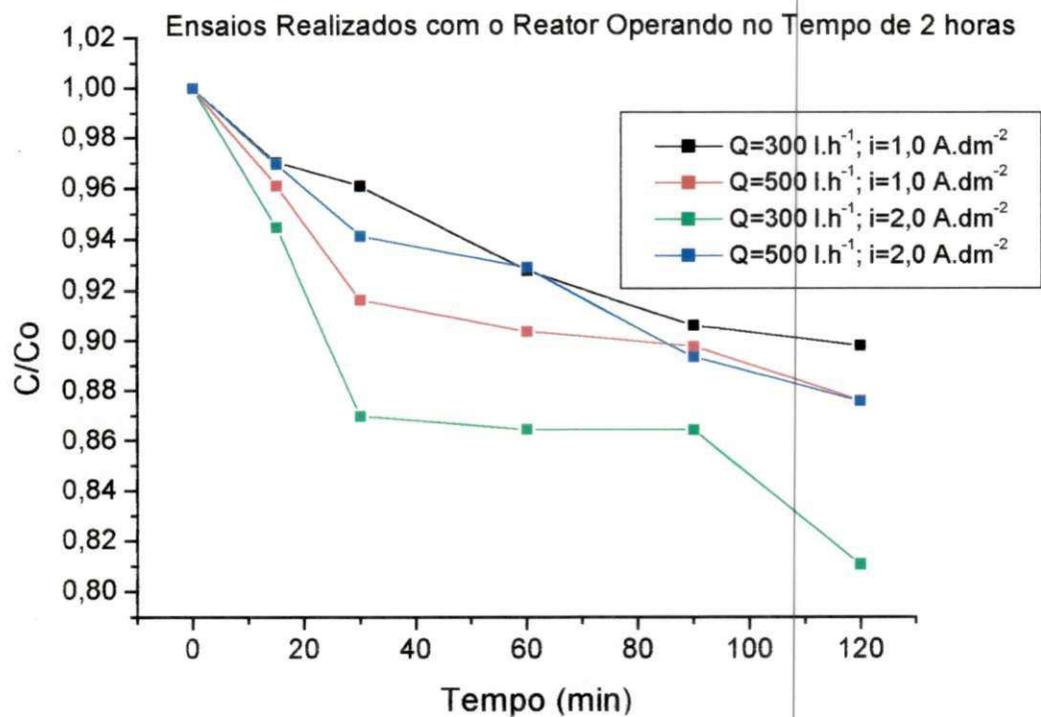


Figura A1 - Variação da concentração normalizada em função do tempo de operação do reator de 2 horas.

Amostra	Resultados			
	Ensaio 5 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm	Ensaio 6 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm	Ensaio 7 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm	Ensaio 8 [Cr <sup>3+</sup> ] / ppm
0 minuto	1.872,48	2.307,70	2.062,50	1.560,00
15 minutos	1.802,10	2.206,40	1.981,20	1.559,70
30 minutos	1.787,13	2.196,70	1.913,20	1.536,60
60 minutos	1.770,90	2.139,80	1.888,90	1.372,40
90 minutos	1.687,60	2.093,40	1.867,60	1.329,20
120 minutos	1.662,85	2.018,00	1.840,10	1.286,00
150 minutos	1.651,75	1.938,50	1.706,50	1.105,10
180 minutos	1.444,43	1.916,10	1.694,70	1.073,80
210 minutos	1.432,60	1.813,00	1.596,80	1.049,10
240 minutos	1.384,45	1.733,80	1.553,00	1.024,30

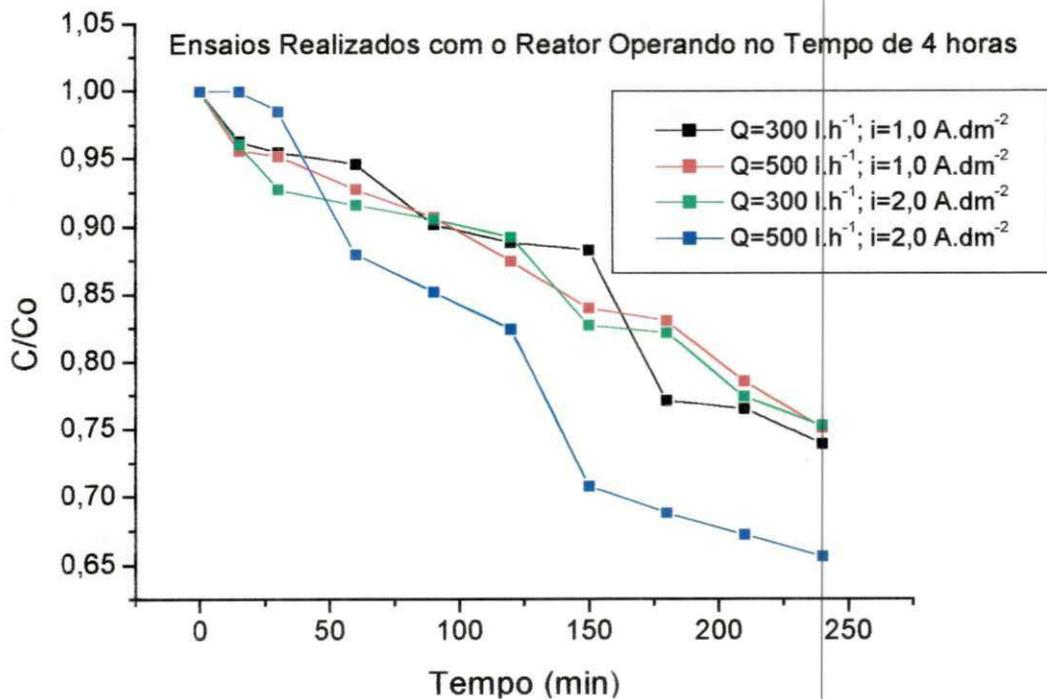


Figura A2 - Variação da concentração normalizada em função do tempo de operação do reator de 4 horas.

Amostra	Resultados	
	Ensaio 9 [ Cr <sup>3+</sup> ] / ppm	Ensaio 10 [ Cr <sup>3+</sup> ] / ppm
0 minuto	1.988,15	1.899,25
15 minutos	1.860,90	1.827,0
30 minutos	1.803,05	1.739,75
60 minutos	1.783,55	1.713,75
90 minutos	1.719,40	1.641,5
120 minutos	1.717,73	1.551,0
150 minutos	1.683,33	1.538,5
180 minutos	1.524,55	1.484,0

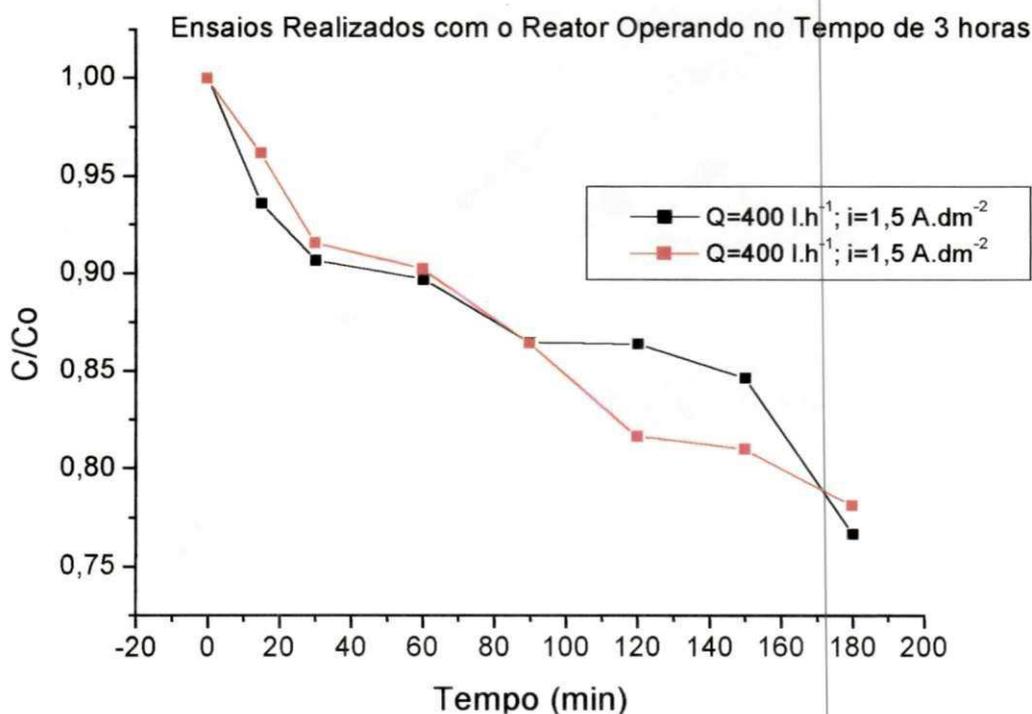


Figura A3 - Variação da concentração normalizada em função do tempo de operação do reator de 3 horas.